

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE PROCESSAMENTO
DE LAPIDAÇÃO DE VIDRO SODO-CÁLCICOS NAS PROPRIEDADES
FÍSICAS E MECÂNICAS DE CERÂMICA VERMELHA

PÂMELA DE FARIA BUSCH

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Fevereiro – 2016

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE PROCESSAMENTO DE
LAPIDAÇÃO DE VIDRO SODO-CÁLCICOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E
MECÂNICAS DE CERÂMICA VERMELHA

PÂMELA DE FARIA BUSCH

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Fevereiro – 2016

“EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE PROCESSAMENTO DE
LAPIDAÇÃO DE VIDRO SODO-CÁLCICOS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E
MECÂNICAS DE CERÂMICA VERMELHA”

PÂMELA DE FARIA BUSCH

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Aprovada em 25 de fevereiro de 2016

Comissão examinadora:

Prof.^a Mônica Manhães Ribeiro (DSc. Eng. e Ciências dos Materiais) – IFF

Prof.^a Márcia Giardinieri de Azevedo (DSc. Eng. Química) – UENF/ CCT/ LAMAV

Prof. Angelus Giuseppe P. da Silva (DSc. Ciências Técnicas)– UENF/ CCT/ LAMAV

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira – (DSc. Eng. e Ciências dos Materiais) UENF/ CCT/ LAMAV (Orientador)

DEDICATÓRIA

As minhas avós, Sirene e Margarida.

“Aqueles que amamos nunca morrem, apenas partem antes de nós.” (Amado Nervo)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que direcionou meu caminho e me deu forças para completar mais essa etapa.

A CAPES pelos recursos financeiros que permitiu a dedicação a este trabalho.

Ao meu orientador, Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira por me dar a oportunidade de ser sua aluna durante esses dois anos, pelo conhecimento que dividiu comigo e pela boa vontade em me ajudar a desenvolver este trabalho.

Agradeço aos membros da banca que gentilmente aceitaram o convite, Dra. Mônica Manhães, Dra. Márcia Giardinieri e ao Dr. Angelus Silva.

A minha família, principalmente aos meus pais Otávio e Andreina Busch pelo amor, apoio incondicional, pelo total suporte e incentivo em todos os momentos. Ao meu amado irmão Luis Otávio Busch pelo amor, amizade e cuidado comigo. Aos meus tios e primos sempre dispostos a me alegrarem nos momentos difíceis. Ao meu avô Frederico Busch, exemplo de força e as minhas avós, a quem dedico este trabalho, que olham por mim “lá de cima”: Sirene Busch e Maria Margarida Faria.

Agradeço também a Juliana Licurgo, minha “co orientadora”, pela boa vontade, paciência, e ajuda desde o primeiro dia de laboratório!

Ao Dr. Eduardo Atem pela imensa paciência durante todo o tempo em que estive fazendo os ensaios mecânicos. Obrigada pelos ensinamentos e pela amizade. Ao Fernando pela boa vontade nos ensaios mecânicos e pelas dicas sempre pertinentes sobre vários assuntos de engenharia. Agradeço ao Dr. Jonas Alexandre por se dispor sempre pro que foi necessário. Ao Jucimar pela incansável ajuda durante as tentativas de conformação dos corpos de prova e pelas análises.

Agradeço ao Giulio Altoé pela paciência e ajuda com a estatística de Weibull, gráficos e outros. Agradeço aos colegas de laboratório, em especial: Lucas Barbosa, meu amigo e professor para todos os momentos de desespero e dúvidas, Lucas Amaral, Micaela Nicolite, Geovana Girondi e André Abílio.

Aos técnicos, Michel, Sílvio, Vanusa, Milton e Zulmira pelos ensaios realizados. Agradeço ao Jonas Brito pelo carinho de sempre e pelas análises de MEV.

Agradeço a Laíssa Esposti, amiga da vida e de laboratório pelos sábados, domingos e noites que passamos trabalhando juntas, pelos gráficos e pela compreensão nos piores momentos.

As amigas que o LAMAV me proporcionou: Tarcília Amaral, Thais Cunha, Kelly Freitas, Katia Isabel, Renata Aquino, sem vocês os dias no laboratório não seriam os mesmos.

Agradeço aos meus vizinhos e amigos Diu Bertolini e Gláucia Michelle pelos cafés e todos os momentos de companhia, descontração e também pelos conselhos e dicas acadêmicas.

Agradeço aos amigos de sempre: Brunna Xavier, Viviane Gomes, Afonso Azevedo, Mirna Lúcio, Nayara Seabra, Alan Tardin e o “Grupinho”, melhor grupo de amigos que alguém poderia ter! Pelo apoio e amizade incondicional. Ao amigo Felipe Martins por estar sempre disposto a me ouvir, acalmar e me ajudar a ver sempre tudo mais simples.

Enfim, agradeço a cada um que direta ou indiretamente contribuiu para meu crescimento e desenvolvimento deste trabalho, **muito obrigada!**

Sumário

CAPÍTULO 1: Introdução	1
CAPÍTULO 2: Objetivos	2
CAPÍTULO 3: Justificativa	3
CAPÍTULO 4: Revisão de Literatura	4
4.1. Resíduos Sólidos	4
4.2. Reciclagem de Resíduos Sólidos	8
4.3. Vidros	10
4.3.1. Definição e características	10
4.3.2. Estrutura dos vidros	10
4.3.3. Propriedades dos Vidros	12
4.3.4. Tipos de vidro	16
4.3.5. Resíduo Viminis	18
4.4. Indústria Cerâmica	20
4.5. Argila	23
4.6. Utilização de resíduos sólidos em Cerâmica	25
4.7. Incorporação de resíduos de vidro em Cerâmica Vermelha	26
CAPÍTULO 5: Materiais e Métodos	33
5.1. Matérias primas	35
5.2. Teste Laboratorial	36
5.2.1. Beneficiamento das Matérias-Primas	36
5.2.2. Caracterização das Matérias-Primas	36
5.3. Análise Química	37
5.3.1. Fluorescência de Raio X (FRX)	37
5.4. Análise Mineralógica	37
5.4.1. Difração de Raio X	37

5.5. Análises térmicas	37
5.5.1. Análise dilatométrica óptica.....	37
5.5.2. Análise térmica diferencial.....	38
5.6. Análise Física	38
5.6.1. Peneiramento e Sedimentação por gravimetria	38
5.7. Análise Morfológica	39
5.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	39
5.8. Preparação das formulações.....	39
5.8.1. Plasticidade	39
5.9. Processamento dos corpos de prova	40
5.10. Ensaio físicos e mecânicos dos corpos de prova	41
5.10.1. Densidade aparente a seco.....	41
5.10.2. Densidade relativa.....	41
5.10.3. Retração linear da queima	42
5.10.4. Absorção de água	42
5.10.5. Tensão de Ruptura à flexão	43
5.11. Estatística de Weibull	44
5.12. Análise Microestrutural	45
5.12.1. Microscopia óptica (MO).....	45
5.12.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
CAPITULO 6 – Resultados e Discussão	46
6.1. Análise Química (FRX).....	46
6.2. Análise Mineralógica (DRX)	47
6.3. Análise Térmica.....	48
6.3.1. Dilatometria Óptica	48
6.3.2. Análise Térmica Diferencial.....	50
6.4. Análise Física - Granulométrica	50
6.5. Análise Morfológica (MEV)	52

6.6. Propriedades físicas das massas formuladas	52
6.6.1. Plasticidade	52
6.6.2. Densidade Aparente a Seco.....	54
6.6.3. Densidade Relativa	55
6.7. Propriedades mecânicas das cerâmicas queimadas	56
6.7.1. Retração linear de queima	57
6.7.2. Absorção de água	58
6.7.3. Tensão de ruptura à flexão.....	60
6.8. Estatística de Weibull	61
6.9. Análise Microestrutural.....	65
6.9.1. Microscopia Óptica (MO).....	65
6.9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
CAPÍTULO 7: Conclusões.....	73
Referências Bibliográficas	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo infinito do Vidro.....	9
Figura 2: Unidade básica da rede de sílica.....	11
Figura 3: Comparativo entre a sílica cristalina e a não cristalina.....	11
Figura 4: Funções relativas dos óxidos no vidro.....	13
Figura 5: Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros.....	15
Figura 6: Fluxograma do processo de obtenção do resíduo de lapidação do vidro sodocálcico.....	19
Figura 7: A) Chapas de vidro plano. B) Maquinário que lapida dois lados da chapa ao mesmo tempo.....	19
Figura 8: A) grupo tetraédrico; B) folha tetraédrica; C) grupo octaédrico; e D) folha octaédrica.....	24
Figura 9: modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila: A) 1:1; e B) 2:1.....	24
Figura 10: A) Retração de queima das amostras de 0, 5 e 10% de vidro queimadas a 900, 950 e 1000°C. B) Densidade Aparente das amostras de 0, 5 e 10% de vidro queimadas a 900, 950 e 1000°C. C) Compressão das amostras de 0, 5 e 10% de vidro queimadas a 900, 950 e 1000°C D) Porosidade Aparente das amostras de 0, 5 e 10% de vidro queimadas a 900, 950 e 1000°C.....	27
Figura 11: Micrografias feitas por microscópio eletrônico de varredura das cerâmicas com 30% de vidro e queimadas nas três temperaturas.....	28
Figura 12: Micrografias feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura das cerâmicas com 15%, 30% e 45% de vidro, queimadas a 1100°C.....	29
Figura 13: Retração linear da queima das amostras com os pós de vidro.....	30
Figura 14: Absorção de água das amostras com pós de vidro alfa e beta.....	30
Figura 15: Resistência a flexão das amostras com pós de vidro alfa e beta.....	31
Figura 16: Fluxograma representativo das etapas realizadas neste trabalho.....	34
Figura 17: Argila caulínica branca de Silva Jardim (RJ).....	35

Figura 18: Resíduo bruto da etapa de lapidação do vidro proveniente da empresa Viminás.....	35
Figura 19: Etapas após secagem do resíduo: destorroamento e peneiramento.....	36
Figura 20: A)-Prensa e matriz. B) Corpos de prova antes da secagem. C) Tamanho do corpo de prova.....	41
Figura 21: Ensaio de absorção de água.....	43
Figura 22: Ensaio de Tensão de Ruptura a flexão.....	43
Figura 23: Difrátograma de raio X da argila de Silva Jardim (RJ).....	47
Figura 24: Difrátograma de raio X do resíduo de vidro.....	48
Figura 25: Resultado de dilatométrica óptica do resíduo de vidro.....	49
Figura 26: Curvas de ATD/ATG/DTG da argila branca de Silva Jardim (RJ).....	50
Figura 27: Distribuição de tamanho de partícula da argila branca de Silva Jardim (RJ).....	51
Figura 28: Distribuição de tamanho do resíduo de vidro.....	51
Figura 29: MEV do resíduo de vidro.....	52
Figura 30: MEV do resíduo de vidro com EDS.....	52
Figura 31: Prognóstico de extrusão das composições.....	54
Figura 32: Gráfico de densidade aparente a seco das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.....	55
Figura 33: Gráfico da densidade aparente das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.....	56
Figura 34: Corpos de prova das composições 0, 10, 20 e 30%, respectivamente, queimados a temperatura de 850°C.....	56
Figura 35: Corpos de prova das composições 0, 10, 20 e 30%, respectivamente, queimados a temperatura de 1000°C.....	57
Figura 36: Gráfico de retração linear de queima das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.....	58
Figura 37: Gráfico de absorção de água das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.....	59

Figura 38: Gráficos de tensão de ruptura à flexão de 4 pontos das composições de 0, 10, 20 e 30% em função das temperaturas de queima.....	61
Figura 39: Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 0% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima.....	63
Figura 40: Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 10% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima.....	64
Figura 41: Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 20% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima.....	64
Figura 42: Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 30% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima.....	65
Figura 43: Micrografias ópticas das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 850°C.....	66
Figura 44: Micrografias ópticas das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 950°C.....	67
Figura 45: Micrografias ópticas das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 1050°C.....	68
Figura 46: Micrografias ópticas em preto e branco das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 950°C.....	69
Figura 47: Micrografias ópticas em preto e branco das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 1050°C.....	69
Figura 48: Micrografias de argila pura e composição 30% para as temperaturas de 850 e 1050°C após ataque químico.....	71
Figura 49: MEV das cerâmicas da composição 30% para as temperaturas de 850, 950 e 1000°C.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Tipos de resíduos e seu tempo de decomposição.....	5
Tabela II: Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso).....	32
Tabela III: Composição química da argila branca de Silva Jardim (RJ).....	46
Tabela IV - Composição química do resíduo de vidro (% em peso).....	47
Tabela V – Síntese do resultado da dilatométrica ótica do resíduo de vidro.....	49
Tabela VI – Dados do ensaio de Atterberg para as massas utilizadas (em %).....	53
Tabela VII – Dados do Módulo de Weibull para as massas utilizadas (em%).....	61
Tabela VIII– Dados da Resistência Característica para as massas utilizadas (em %) %).....	62

RESUMO

BUSCH P. F. Efeito da Incorporação de Resíduo do Processamento de Lapidação de Vidro sodo-cálcico nas Propriedades Físicas e Mecânicas de Cerâmica Vermelha, 2016 Dissertação (Mestrado) Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

Com o aumento da demanda de produtos, os recursos naturais foram mais explorados, acarretando maior geração de resíduos. Dentre estes resíduos, encontra-se o vidro que é totalmente reciclável, porém, quando descartado em lugares impróprios pode ficar acumulado durante várias gerações. A indústria cerâmica vem sendo uma alternativa para o reaproveitamento de resíduos, pois além de diminuir a extração de materiais naturais não renováveis, também possibilita a diminuição de custos com a redução do gasto energético além de uma melhora na qualidade do produto final. Refletindo assim um equilíbrio entre conservação de recursos naturais e o consumo. O presente trabalho tem por objetivo avaliar as alterações nas propriedades físicas e mecânicas da cerâmica, utilizando a incorporação de resíduo proveniente da etapa de lapidação do vidro. Corpos de prova cerâmicos foram preparados com incorporações de 0, 10, 20 e 30% de resíduo. As amostras foram obtidas por prensagem, secas a temperatura ambiente e queimadas em 850, 900, 950, 1000 e 1050°C em forno de laboratório. Foram determinadas propriedades tais como plasticidade, densidade aparente a seco, densidade relativa, absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão. Os resultados obtidos demonstraram que a concentração de 10% a temperatura de queima de 1050°C se mostrou mais indicada, melhorando as propriedades da cerâmica.

Palavras chave: Cerâmica, Resíduo de Vidro, Incorporação.

ABSTRACT

BUSCH P. F. Effect of incorporation of waste originating from soda-lime glass stoning in the physical and mechanical properties of red ceramic, 2016
Dissertation (master) Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

With the increase of the products demand, the natural resources have been further explored causing an increase in the byproducts generation. Among these byproducts, there are the glass based ones which are totally recyclable, however, when discarded in inappropriate places they can be accumulated over several generations. The Ceramic Industry has been turning into an alternative for byproducts reuse, since it not only diminishes the non-renewable natural materials extraction but also allows both a decrease in cost through the energetic expenditure reduction and an improvement in quality of the final product. This way, reflecting a well-balanced relationship between conservation of natural resources and consumption. This study aims to assess the changes in both the physical and the mechanical properties of the analysed ceramic, caused due to the incorporation of waste from the glass polishing step. Ceramic specimens were prepared using waste glass incorporation of 0, 10, 20 and 30%. The specimens were obtained through pressing, then dried in room temperature and then fired in 850, 900, 950, 1000 and 1050°C in a laboratory oven. Properties such as plasticity, dry bulk density, relative density, water absorption, linear shrinkage and flexural strength were determined. The results showed that the concentration of 10% fired to 1050°C was more indicated, since the ceramic properties were improved.

Key words: Ceramic, waste glass, Incorporation.

CAPÍTULO 1: Introdução

O crescimento populacional gerou um aumento da sociedade consumista e com isso, a necessidade de avanços tecnológicos tanto das indústrias como da ciência no intuito de suprir a população, acarretando uma maior extração de matérias-primas. Após o fim da vida útil dos bens de consumo, estes seriam descartados de volta ao meio ambiente. Com tamanha exploração e desperdício desses recursos, tornou-se indispensável a busca por um ciclo fechado no qual a matéria-prima seja reciclada e reutilizada no mesmo processo de produção ou também de outros bens (ANTÔNIO, 2012).

Um dos setores da indústria que vem sendo uma alternativa para a incorporação de resíduos como forma de diminuir os impactos ao meio ambiente é a chamada cerâmica vermelha ou tradicional. Vários autores (LORYUENYOUNG et al., 2009, CALDAS et al., 2012; ZHANG, 2013, entre outros) vêm estudando o emprego do resíduo de vidro na indústria de cerâmica vermelha.

Dentre os resíduos gerados, encontra-se o vidro, que é um material totalmente reciclável, porém, quando descartado em lugares impróprios, pode ficar acumulado durante várias gerações, já que o acúmulo de grande quantidade desse material não é incorporado à natureza (CAVALCANTI et al., 2010).

A prática mais comum adotada pelos municípios é o aterramento dos resíduos, entretanto esta ocupa uma grande área que se localiza geralmente próximo a grandes centros urbanos, o que impossibilita qualquer aproveitamento de materiais recicláveis (ROSSINI et al., 2014).

Ademais, o resíduo utilizado neste trabalho é proveniente da etapa de lapidação das chapas de vidro, na qual a água é de fundamental importância, e sua reutilização é essencial tanto ecologicamente como financeiramente. Além de reduzir o impacto ambiental, o reaproveitamento desse resíduo pode contribuir para a diminuição de custos de produção e também para a qualidade dos produtos finais da indústria cerâmica (CAVALCANTI et al., 2010).

CAPÍTULO 2: Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar as alterações no processamento e nas propriedades físicas e mecânicas bem como na microestrutura de cerâmica vermelha incorporada com resíduo proveniente da etapa de lapidação do vidro.

Os objetivos específicos deste projeto são:

- Realizar a caracterização química, morfológica e térmica do resíduo de vidro;
- Caracterizar mecânica e fisicamente os corpos cerâmicos por meio de ensaios de densidade aparente a seco, densidade relativa, absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão.
- Analisar a microestrutura das peças cerâmicas.
- Identificar a quantidade ideal do resíduo a ser incorporado em função do efeito na trabalhabilidade/plasticidade da massa argilosa;

CAPÍTULO 3: Justificativa

A principal justificativa deste projeto é a possibilidade de melhoria da qualidade da cerâmica com a utilização de resíduo de vidro sodo-cálcico, além da possibilidade de conferir um destino ambientalmente correto para este resíduo.

O tema é de extrema importância devido ao fato de que no Brasil os resíduos de vidro não são todos reciclados e a interação entre o resíduo e a massa cerâmica pode evidenciar além de ganhos em propriedades tecnológicas, melhoria na qualidade final do produto.

Além do mais, utilizando-se da reciclagem, é possível reduzir o volume de matéria-prima natural extraída, das emissões de poluentes e o consumo de energia, refletindo em conservação de recursos naturais.

Na etapa de queima da cerâmica, a formação do fluxo viscoso do vidro pode contribuir para a redução da porosidade, podendo, desta forma, reduzir a absorção de água e aumentar a resistência mecânica. O efeito do resíduo na microestrutura sinterizada é de grande importância para o controle das propriedades mecânicas e físicas dos corpos cerâmicos.

CAPÍTULO 4: Revisão de Literatura

4.1. Resíduos Sólidos

De acordo com a ABNT (2004), os resíduos sólidos podem estar no estado sólido e semi-sólido, sendo originados da atividade doméstica, comercial, agrícola, hospitalar, industrial, de serviços e de varrição.

Ainda segundo a norma são classificados quanto a sua periculosidade, tanto para a saúde pública como para o meio ambiente em:

- Resíduos classe I - Perigosos;
- Resíduos classe II – Não perigosos;
 - Resíduos classe II A – Não inertes.
 - Resíduos classe II B – Inertes.

Os resíduos de Classe I são aqueles que demonstram periculosidade conforme as características a seguir: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade e outros.

Resíduos de Classe II A são não inertes, apresentando as seguintes propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade e solubilidade em água.

Os resíduos de Classe II B são resíduos inertes que quando submetidos a testes, nenhum dos seus constituintes se solubiliza em concentrações maiores do que os padrões.

Pode-se citar como exemplo de resíduos sólidos: papéis, plásticos, vidros, metais, resíduos orgânicos, de serviços de saúde, radioativos e outros (Cultura Mix, 2013). Cada tipo de resíduo apresenta um tempo estimado de decomposição no meio ambiente (Tabela I).

Tabela I: Tipos de resíduos e seu tempo de decomposição (Adaptado de Tocchetto, 2005)

Tipos de Resíduos	Tempo de Decomposição
Embalagens de Papel	De 1 a 4 meses
Cascas de Frutas	3 meses
Pontas de Cigarro	2 anos
Latas de Alumínio	De 100 a 500 anos
Sacos e copos plásticos	De 200 a 450 anos
Pneus	600 anos
Garrafas e Fracos de Vidro	1 milhão de anos

Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE, 2008), os vazadouros a céu aberto (também chamados de lixões) são o destino final dos resíduos sólidos de 50,8% dos municípios brasileiros, e se configuram como cenários reconhecidamente inadequados de destinação.

Devido ao grande volume e às dificuldades de destinação final, os resíduos sólidos se tornaram uma preocupação mundial, podendo gerar custos adicionais, além de problemas ambientais, quando depositados em lixões ou aterros sanitários. Esses resíduos podem causar degradação do solo, contaminação do lençol freático, dos mananciais e inclusive do ar (VITORINO et al., 2009).

Com isso, houve a necessidade de tratamento destes resíduos, que podem ocorrer a partir de reações térmicas, biológicas, químicas ou físicas e serão citados a seguir:

1-Tratamentos térmicos: este tipo de tratamento tem por objetivo reduzir o volume e a geração de produtos sólidos e efluentes tóxicos e destruir os componentes orgânicos. Estes processos podem ser divididos em três grupos:

Pirólise: É a decomposição química da matéria orgânica que ocorre através do calor, temperatura em torno de 900°C na ausência de oxigênio. O balanço energético é positivo, produzindo mais energia do que consumindo. A principal aplicação da pirólise é o tratamento do lixo. Por ser energeticamente auto-sustentável, desperta atenção e fascínio do ponto de vista prático e científico. Os resíduos que alimentam o reator pirolítico podem ser provenientes do processamento de plásticos, industrial e do lixo doméstico (LIMA, 1991 apud TOCCHETTO, 2005).

Gaseificação: Os processos de gaseificação envolvem reações entre o carbono e o oxigênio formando CO₂, CO, CH₄ e H₂, originando uma mistura gasosa de poder calorífico baixo, além de um efluente líquido contendo matéria orgânica e um resíduo sólido. Esta técnica é de grande eficiência na redução significativa do volume de alguns tipos de resíduos (TOCCHETTO, 2005).

Incineração: É uma forma de tratamento que consiste na decomposição térmica a temperaturas maiores que 1000°C. O material reage pela presença de oxigênio, sofrendo a combustão e destruição de compostos orgânicos alterando sua natureza física, química e biológica. Este processo tem como objetivo reduzir o volume de resíduos, algumas vezes, inertizando-os na forma de cinzas além de gerar energia (resíduos combustíveis) (TOCCHETTO, 2005).

Outras formas de gerenciamento de resíduos sólidos são:

A) **Co-processamento:** É a técnica utilizada para a incorporação de resíduos no processo de fabricação de clínquer. Seu aproveitamento resulta na destruição térmica eficiente e segura, tanto sob o ponto de vista operacional como também ambiental. O coprocessamento aplica-se a resíduos substitutos de matérias-primas e de combustíveis (TOCCHETTO, 2005).

B) **Plasma térmico:** O plasma é produzido através da passagem de gás por um arco elétrico. Este gás se torna ionizado (chamado de plasma) e condutor de eletricidade. É um gás de altas temperaturas, chegando até a 50.000°C também conhecido como o quarto estado da matéria. É utilizado em processos industriais desde a metalurgia até produção de novos materiais e também no tratamento de resíduos potencialmente perigosos (TOCCHETTO, 2005).

2- **Tratamentos biológicos:** são tratamentos que consistem na utilização de microorganismos vivos (que são desenvolvidos em condições bem definidas) para destruir ou estabilizar tanto contaminantes orgânicos como inorgânicos. A degradação dos resíduos pode ser feita em meio anaeróbio ou aeróbio (TOCCHETTO, 2005).

Landfarming: Utiliza microorganismos para degradar matéria orgânica, no qual os constituintes do resíduo são tratados, biodegradados, destoxificados transformados e imobilizados pela ação microbiana. Está é uma tecnologia de

remediação biológica de solos contaminados, lodos ou matéria, que sob ação dos microorganismos, se tornam inócuos para o meio ambiente (TOCCHETTO, 2005).

3- Tratamentos físicos:

Secagem e desidratação de lodos: A escolha deste método vai depender das características físicas, físico-químicas e químicas do lodo e também da disponibilidade de instalações para o processamento desse material. Os fatores determinantes nos custos serão as características do material e o volume a ser tratado ou disposto. Para secagem e desidratação de lodos, os métodos mais utilizados são: centrifugação, filtragem em filtro-prensa de placas, filtragem em filtros prensa de cinto, filtragem a vácuo e leitos de secagem. Os equipamentos mecânicos retêm as partículas sólidas através da passagem por uma superfície perfurada, na qual age uma força externa contrária ao fluxo. Na centrifugação o lodo gira rapidamente em uma cuba de parede filtrante. Nos filtros-prensa de cinto, a força é aplicada externamente aos meios filtrantes, comprimindo-os contra o lodo criando assim um fluxo através dele. Nos filtros à vácuo, a força externa é criada, reduzindo a pressão no interior de um cilindro filtrante, o que cria um fluxo através dele. Nos leitos de secagem, a desidratação vai ocorrer por evaporação e pela absorção do líquido pelo leito filtrante, sem ação de nenhuma força externa (ROCCA et al., 1993 apud TOCCHETTO, 2005).

Solidificação: É o encapsulamento de material perigoso com algum composto inerte. Existe o microencapsulamento (encapsulamento que envolve cada partícula) e o macroencapsulamento (encapsulamento em grandes blocos ou *containers* de resíduos). A estabilização consiste na imobilização de resíduos, tornando-os menos poluentes. A estabilização se refere ao tratamento dos resíduos perigosos alterando a solubilidade, mobilidade ou toxidez (TOCCHETTO, 2005).

Mesmo com várias formas de gerenciamento, grande parte dos resíduos sólidos acaba sem tratamento e depositados de maneira e em locais inadequados. De acordo com Filho e Ferreira (1995), a solução para poupar espaço nos aterros sanitários e contribuir para a economia dos recursos naturais encontra-se na reciclagem. Esta é uma forma muito interessante de gerenciamento de resíduos, transformando resíduo em insumos para indústria e gerando diversas vantagens ambientais.

4.2. Reciclagem de Resíduos Sólidos

A coleta seletiva de resíduos sólidos implica na separação dos materiais recicláveis enquanto ainda se encontram na fonte produtora, ou seja, nas fábricas, nos domicílios, nos escritórios, estabelecimentos comerciais e etc., enquanto a reciclagem consiste na reinserção de um material já utilizado para seu fim inicial. Os primeiros programas de coleta seletiva e reciclagem dos resíduos sólidos no Brasil tiveram início a partir de meados da década de 1980, como inovadoras alternativas na redução da geração dos resíduos domésticos e estímulo à reciclagem. Desde então, indústrias, empresas, comunidades organizadas e governos locais mobilizam-se e induzem à separação e classificação dos mesmos em suas fontes produtoras. Tais iniciativas representaram um grande avanço no que diz respeito aos resíduos sólidos (IBGE, 2008).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, em 2010 foi criada a Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que contém instrumentos importantes para o enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos que ocorrem devido à falta de adequação no manejo dos resíduos sólidos.

Os programas de reciclagem têm como benefícios: evitar gases de efeito estufa, poluição atmosférica (SO_2 e NO_2) e poupar espaços que seriam destinados a aterros sanitários e lixões (NASIRI E HUANG, 2008). Além de melhorar a limpeza da cidade e qualidade de vida da população em geral e gerar empregos para a população não qualificada.

Assim sendo, um destes resíduos é o vidro, que é um material 100% reciclável, como descrito na Figura 1. De acordo com o CEMPRE (2013), são produzidos em torno de 980 mil ton/ano de embalagens de vidro no Brasil. Uma parte dessas embalagens foi gerada como sobras nas fábricas, enquanto outra parte retornou através da coleta seletiva. Cerca de 45% de matéria-prima é reciclada na forma de cacos. No ano de 2010, somente 47% das embalagens de vidro foram recicladas, totalizando 470 mil ton/ano. Essa sucata pode ter várias outras finalidades, além de voltar à produção de embalagens, como ser aplicada na composição de asfalto e pavimentação de estradas, construção de sistemas de drenagem contra enchentes, produção de espuma e fibra de vidro, bijuterias e tintas refletivas.



Figura 1: Ciclo infinito do Vidro. (Adaptado de ABIVIDRO, 2012)

4.3. Vidros

4.3.1. Definição e característica

O vidro é uma substância inorgânica, amorfa e fisicamente homogênea que tem como principal constituinte a sílica ou óxido de silício e pode ser obtido a partir do resfriamento de uma massa em fusão de óxidos ou de seus derivados e misturas. Tais substâncias endurecem pelo contínuo aumento de viscosidade e atingem a condição de rigidez, mas não a cristalização (SANTOS, 2009).

De acordo com Zanotto (1989), pode-se utilizar alguns tipos de vidro em temperaturas extremas enquanto outros conservam sua forma até mesmo quando expostos a bruscas variações de temperatura sem que surjam danos, como bloquear ou conduzir a luz.

As matérias-primas utilizadas na fabricação dos vidros são diversas e a grande maioria, naturais. Podem ser citados como principais: a areia, a barrilha, o bórax, o sulfato de sódio, o calcário, o feldspato, a dolomita e outros (MAIA, 2003). Essas matérias-primas, nas quais se incluem também os cacos de vidro que são recicladas no *input* do processo, são misturadas a seco durante o processo de fabricação do vidro e selecionadas de acordo com o tipo que se pretende fabricar. Depois de selecionadas, misturadas e homogeneizadas, são levadas a um forno de fusão em que as temperaturas chegam até a 1500°C (MORAIS, 2013).

Os vidros vêm sendo utilizados durante os séculos em aplicações estruturais como janelas, embalagens, garrafas conjuntamente com utilidades domésticas como copos e taças. Com o avanço nas invenções de rádio e televisão no século XX, foram criadas inúmeras outras aplicações para o vidro, resultando em novas composições com propriedades elétricas superiores. O vidro é utilizado para construção civil e automobilística, moveis, entre outros (MATTOX, 1994).

4.3.2. Estrutura dos vidros

Os vidros têm uma estrutura amorfa e uma vasta gama de composições. Vidros a base de óxidos classificam-se como silicatos, fosfatos, boratos ou germanatos dependendo de quais óxidos formadores de vidros (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ou GeO_2) compõem sua estrutura (MATTOX, 1994).

Os vidros silicatos são compostos por redes conectadas tridimensionalmente, assim como os minerais. O tetraedro-silício-oxigênio (Figura 2) é a unidade básica formadora dessas redes, onde um átomo de silício está ligado a quatro átomos maiores de oxigênio, que se dispõem espacialmente em forma de um tetraedro (AKERMAN, 2000).

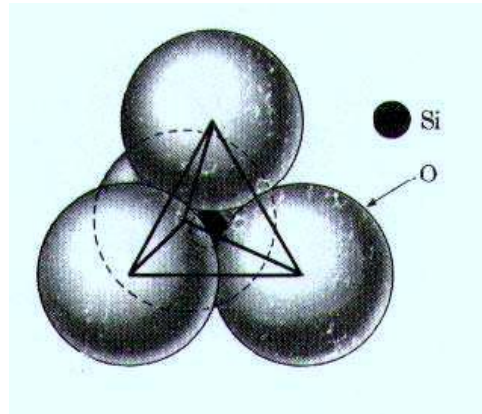


Figura 2: Unidade básica da rede de sílica (Akerman, 2000)

Os sólidos não-cristalinos são definidos como aqueles que apresentam uma rede tridimensional com ordem atômica de curto alcance. Justamente por apresentarem uma estrutura sólida desordenada, vários materiais ou substâncias são de grande importância, já que se caracterizam por solidificarem-se em um estado fundamentalmente não-cristalino (YAMAKI et al., 2002). Na Figura 3 é possível comparar as estruturas das sílicas cristalinas e não cristalinas.

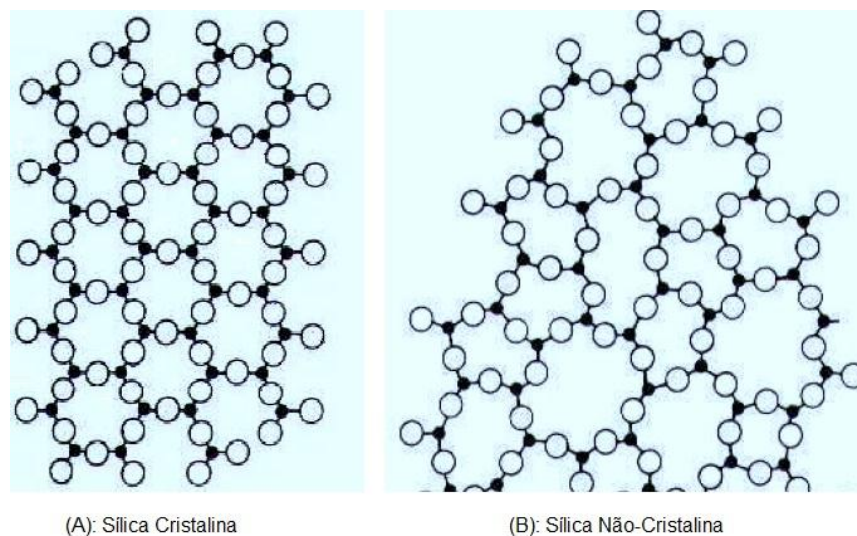


Figura 3: Comparativo entre a sílica cristalina e a não cristalina (Akerman, 2000).

Os vidros são formados basicamente pela ligação química entre elementos metálicos e não metálicos com o oxigênio, bem como alguns semi-metais que se ligam ao oxigênio como é o caso da sílica. São encontrados três tipos especiais de óxidos na composição química dos vidros (MORAIS, 2013):

Formadores de rede: Englobam óxidos que se organizam em forma de poliedros, podendo formar cadeias pela ligação com os tetraedros de silício da rede associado com a sílica vítrea.

Modificadores de rede: óxidos alcalinos e alcalinos terrosos tais como o óxido de sódio e óxido de cálcio tendem a quebrar a continuidade da rede de cadeias de poliedros da sílica, não formando poliedros na estrutura vítrea.

Intermediários ou estabilizadores: são óxidos que não podem formar vidro, mas podem substituir os íons Si^{+4} na rede, contribuindo para a estabilidade da mesma.

4.3.3. Propriedades dos Vidros

Assim como outros materiais, os vidros têm suas propriedades que dependem da sua estrutura, que resultam de sua composição química. O histórico térmico do material é outro ponto importante, pois o tempo que o vidro tem para dissipar o calor determina seu grau de relaxação estrutural, que terá influência sobre as características finais. Pode-se avaliar experimentalmente a variação das propriedades com a composição em função da concentração dos componentes para cada óxido e para cada propriedade. A relação entre as propriedades e os óxidos componentes de um dado vidro está ilustrada qualitativamente na (Figura 4). Reforçando que a soma de todos os óxidos presentes na composição do vidro deve fechar 100%, pois todos têm relação nos efeitos das propriedades (AKERMAN, 2000).

As propriedades do vidro podem ser substancialmente alteradas adicionando, por exemplo, Al_2O_3 (óxido de alumínio) para melhorar a resistência, B_2O_3 (óxido de boro) para aumentar a resistência ao choque térmico e PbO (óxido de chumbo) para melhorar a qualidade óptica (HARPER, 2001).

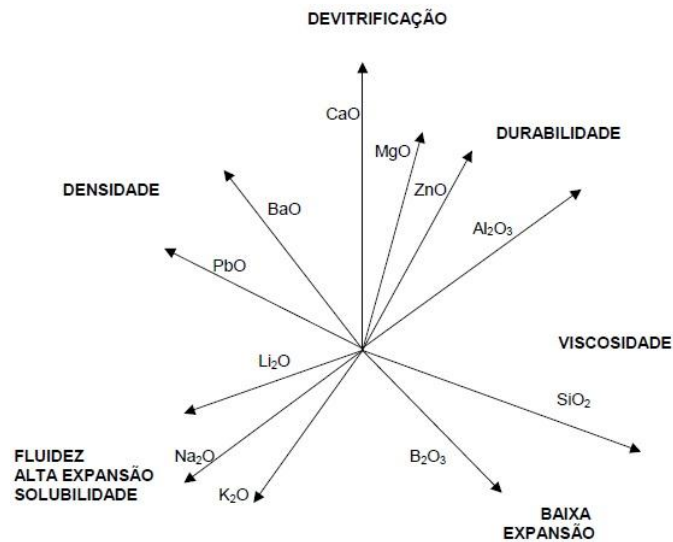


Figura 4: Funções relativas dos óxidos no vidro (Akerman, 2000).

Resistência ao choque térmico

O vidro é um mal condutor de calor, portanto oferece resistência à passagem de calor, já que se um dos lados é aquecido, demora certo tempo até que a outra face se aqueça. Ou seja: apenas um dos lados do vidro se dilata termicamente, o que gera tensões residuais de tração na superfície fria. O vidro fratura quando este valor de tensão ultrapassa seu limite de resistência. A dilatação térmica depende da composição química do vidro e é inversamente proporcional à capacidade de resistir a choques térmicos. Vidros borossilicatos possuem uma dilatação térmica menor que vidros destinados a embalagens (peças de 5 mm de espessura que resistem a 60°C de diferença de temperatura), tornando-os mais resistentes. Tais vidros são resistentes à variação de 160°C para a mesma espessura (AKERMAN, 2000).

Resistência ao ataque químico

Apesar dos vidros possuírem uma elevada durabilidade química, não se pode afirmar que são inertes a todos os tipos de solução. Todos os vidros sofrem alterações superficiais quando colocados em contato com soluções aquosas. Normalmente, os vidros são muito resistentes a soluções ácidas e atacáveis por soluções básicas, tendo o ácido fluorídrico como exceção. A resistência ao ataque hidrolítico vai depender da composição do vidro, pois ele será mais solúvel quanto mais elementos

alcalinos tiver. Vidros com alta resistência química utilizam-se de uma composição com poucos elementos alcalinos e com a adição de boro (que é um elemento formador de rede e reduz a viscosidade da sílica) para compensar a ausência de fundente. É durante a estocagem que ocorre a maior corrosão do vidro, assim sendo deve-se estocá-lo em ambientes climatizados com pouca variação de temperatura ou em locais arejados. Outra forma de aumentar a resistência química do vidro é reduzir os alcalinos da superfície, criando uma película desalcalinizada, logo, mais resistente (AKERMAN, 2000).

Propriedades Ópticas

O vidro não exibe uma estrutura cristalina, dispondo de características isotrópicas, ou seja, as propriedades independem da posição na qual são analisadas. Assim sendo, quando uma massa de vidro é homogênea e não sujeita a tensões, ela será opticamente isotrópica. Quando um feixe de luz reflete sobre uma superfície de vidro, parte da luz será refletida e o restante absorvido onde será desviado (ou refratado) devido à maior densidade do vidro. Durante a absorção da luz no vidro, há a saída do feixe pela superfície oposta, o fenômeno de reflexo e refração se repete. A relação entre a intensidade do feixe emergente e a intensidade do feixe incidente é chamada transmitância do vidro (AKERMAN, 2000).

Viscosidade

É uma das mais importantes propriedades do vidro, pois permite não só a ocorrência do estado vítreo como controla a ascensão das bolhas na fase de refinação do vidro, permitindo trabalhos como: prensagem, sopragem, laminação e estiramento. A viscosidade dos vidros depende da composição dos mesmos, podendo determinar alguns efeitos causados individualmente por cada óxido no vidro. A sílica é um vidro formador por excelência, visto que aumenta a viscosidade (MAIA, 2003).

A Figura 5 destaca as curvas do logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros sodo-cálcicos, borossilicatos, vidros de alto teor de sílica, e vidro de sílica fundida, mostrando seus pontos específicos para o processamento. A temperatura relativa ao ponto de trabalho expressa que a viscosidade do vidro está

própria para, por exemplo, a conformação, que exige aplicação mecânica de força. Enquanto temperaturas inferiores ao ponto de amolecimento ou “*softening point*” tornam o vidro mais rígido, o que impossibilita sua conformação.

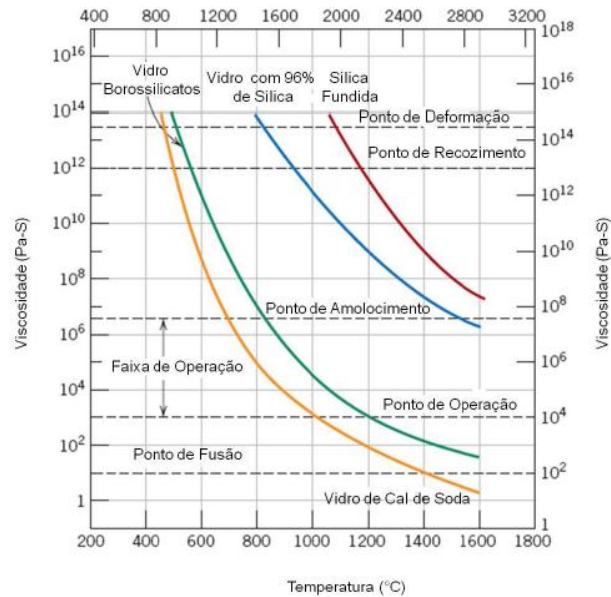


Figura 5: Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros (Callister, 2008).

Resistência Mecânica

Akerman (2000) destaca que o vidro é um material frágil, ou seja, com baixa resistência ao impacto, porém não fraco (alta resistência à ruptura). Por ser rígido e duro, o que contribui para o aumento da resistência à ruptura, pode ser utilizado em pisos, entretanto não é apropriado para aplicações sujeitas a impacto, já que não é tenaz (resistente ao impacto).

Para aumentar a resistência dos vidros, pode-se utilizar alguns métodos, entre eles o mais utilizado é a proteção da superfície de fissuras ou arranhões. Outra estratégia é utilizar uma técnica chamada têmpera, que consiste de um resfriamento controlado, em que a superfície do vidro passa a apresentar tensões compressivas, dificultando o surgimento e a propagação de uma possível trinca (MORAIS, 2013).

4.3.4. Tipos de vidro

De acordo com Akerman (2000), os vidros podem ser divididos em famílias principais que serão descritas a seguir em função da aplicação, da disponibilidade de matérias primas e do processo de produção.

1- Sílica vítrea

O vidro de sílica vítrea é preparado a partir do aquecimento de cristais de quartzo ou areia de sílica até uma temperatura de 1725°C, que está acima do ponto de fusão da sílica. Possui processo de fusão lento devido à sua natureza tridimensional, tanto para a sílica vítrea como para a cristalina. Também é possível produzir sílica vítrea através do processo de deposição de vapor, onde o tetracloreto de silício reage com oxigênio a temperaturas acima de 1500°C. Partículas de sílica se formam e se consolidam sendo coletadas em um substrato mantido a temperaturas acima de 1800°C. Devido ao baixo coeficiente de expansão térmico, os vidros de sílica vítrea são ideais para aplicações em alta tecnologia como: em espelhos astronômicos e janelas de veículos espaciais (AKERMAN, 2000).

2- Vidros ao chumbo

São utilizados há séculos na produção de peças de arte e artigos finos de mesa como taças, pois em baixas temperaturas possuem somente uma pequena alteração na viscosidade. Por ter maior índice de refração, ampliam seu brilho, podendo ser aplicado também na indústria óptica. Também são amplamente utilizados na indústria eletroeletrônica devido ao fato de que o óxido de chumbo não abaixa a resistividade elétrica como os óxidos alcalinos (AKERMAN, 2000).

3- Vidros borossilicatos

Como consequência da presença do óxido de boro como agente fluxante, os vidros borossilicatos possuem alta resistência ao choque térmico, assim sendo são empregados em produtos que podem ser levados ao forno como, por exemplo: Pyrex e Marinex. Têm grande utilidade em equipamentos de laboratório por também serem resistentes ao ataque químico (AKERMAN, 2000).

4- Vidros alumínio-borossilicatos

São vidros que apresentam óxido de alumínio em sua composição, tornando-se assim mais resistentes a altas temperaturas, produtos químicos e também são mais difíceis de serem produzidos. Tem utilidade, inclusive, em vitro-cerâmicos, tubos de combustão e fibras de reforço (AKERMAN, 2000).

5- Vidros sodo-cálcico

Os vidros sodo-cálcicos são os mais antigos e mais amplamente utilizados em tubos e bulbos de lâmpadas, janelas, potes, garrafas e frascos. São compostos de 8 a 12% de óxidos de cálcio e de 12 a 17% e óxido alcalino (principalmente de sódio). Inclui-se também uma pequena quantidade de alumina (de 0,6 a 2,5%) para aumentar a durabilidade química (AKERMAN, 2000).

4.3.5. Resíduo Viminás

O resíduo utilizado neste trabalho é proveniente do tratamento da água necessária ao processo de lapidação do vidro sodo-cálcico (vidro plano) utilizado na empresa Viminás que tem grande utilização em construção civil (Figura 7 A). O processo de lapidação é simples: o vidro cortado passa por um rebolo adiamantado mais grosso e depois por outro mais fino. Ao final do processo são aparadas as imperfeições oriundas do corte e posteriormente estas passam pelo processo de polimento, onde ocorre o arredondamento das laterais. Durante ambos os processos, lapidação e polimento, a água é utilizada para amenizar a temperatura dos rebolos (para prolongar a durabilidade das peças) e abrandar o atrito (evitando a quebra das chapas); 95% dessa água é reutilizada.

O processo de obtenção do resíduo (Figura 6) se dá da seguinte maneira: a água e o vidro desgastado (Figura 7 B) são despejados em canais que circundam o galpão de manufatura dos vidros até chegarem a tanques com bombas submersas que bombeiam a água até um reservatório. Essa água 'suja' é bombeada para um primeiro silo, onde são adicionados clarificantes e floculantes fabricados pela Piache Farmoquímica e cujas especificações seguem abaixo:

- “*Granifloc 0.1*”: 15l /dia ou 450l /mês. Clarificante alcalino de aspecto incolor, levemente amarelado.
- “*Granifloc AC*”: 10l /dia ou 300l /mês. Clarificante ácido de aspecto incolor, levemente amarelado.
- “*Polímero ZT*”: Floculante catiônico de alta solubilidade em água que aumenta a densidade das partículas promovendo decantação rápida e floculação do vidro, deixando-o de fácil remoção (PIACHE, 2014). Utiliza-se 1,6 kg por dia ou 50 kg por mês.

No silo, a água é acumulada até que transborde já não contendo os flocos de vidro. Esta água que transborda é levada para um segundo silo do qual é bombeada de volta para ser reutilizada nos galpões no processo de lapidação das chapas de vidro. O resíduo permanece no fundo por sedimentação e é sugado para um agitador, que o mantém em constante mistura para que não endureça. Aos poucos, este

material é bombeado para o filtro prensa que se localiza em uma plataforma mais alta. O material é prensado para que seja retirada a maior quantidade de água. Após a prensa, o resíduo torna-se uma torta acinzentada levemente úmida, contendo de 3% a 5% de água. Posteriormente à secagem, apresenta aspecto engessado e coloração mais clara.

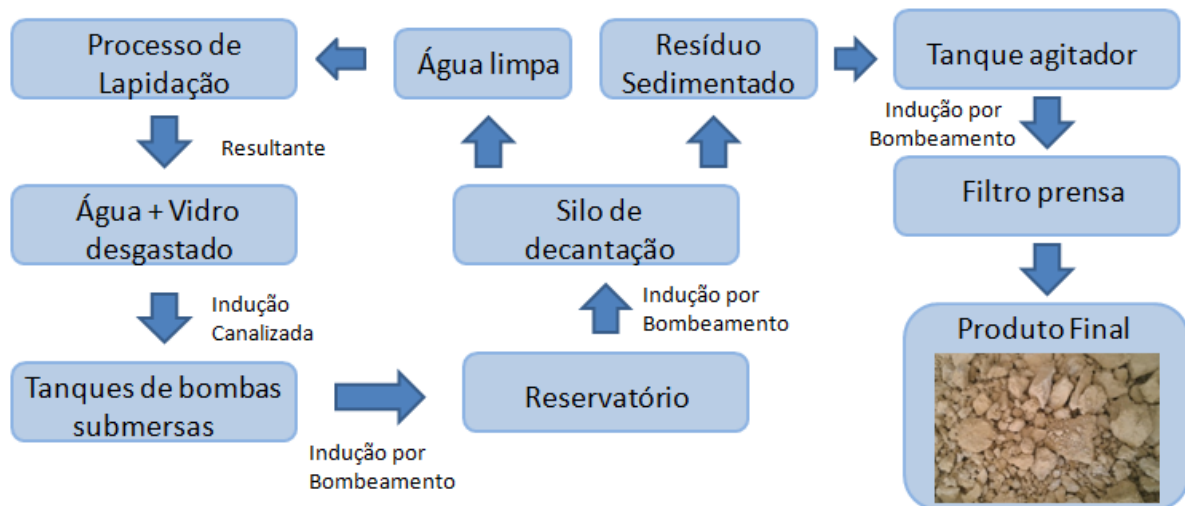


Figura 6: Fluxograma do processo de obtenção do resíduo de lapidação do vidro sodo-cálcico. (Adaptado de Antônio, 2012).

Ao dia são obtidos 290 kg do resíduo em somente uma prensagem, resultando num total de 84 toneladas ao ano. Uma parte deste material é recolhida por indústrias ceramistas para manufatura de tijolos, no entanto, muito ainda é destinado a aterros sanitários (ANTÔNIO, 2012).



Figura 7: A) Chapas de vidro plano. B) Maquinário que lapida dois lados da chapa ao mesmo tempo (Acervo Pessoal).

4.4. Indústria Cerâmica

O aumento da população mundial e o consumismo associado ao avanço tecnológico levaram as indústrias a trabalharem a todo vapor. Devido à sua importância social e econômica, as atividades industriais geraram sérios problemas, como a emissão de poluentes, geração de resíduos sólidos e o esgotamento das fontes naturais de matérias-primas (CALIMAN, 2011).

Nas últimas décadas, a indústria cerâmica vem se destacando como o setor adequado para dar destino a grandes quantidades de resíduos sólidos poluentes de diversas origens e tipos (SEGADÃES, 2006).

Por ser bastante diversificado, o setor industrial cerâmico pode ser dividido nos seguintes segmentos: materiais de revestimento, cerâmica vermelha, materiais refratários, cerâmica branca, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos, vidro cimento e cal e cerâmica de alta tecnologia (ABCERAM, 2011).

De acordo com Dondi (1997), os resíduos da indústria cerâmica foram classificados em:

- **Resíduos redutores de plasticidade:** São resíduos provenientes das indústrias de beneficiamento mineral e mineração que apresentam variações na composição química e granulometria dependendo da origem dos materiais. Foi demonstrado que os resíduos minerais compõem a maioria dos resíduos redutores de plasticidade, entretanto, outros resíduos podem se enquadrar nesse grupo. Podem ser citados como exemplo os resíduos oriundos da própria indústria cerâmica (resíduos de tijolos, revestimentos e peças com defeito) os quais em grande parte são absorvidos pela própria indústria geradora, enquanto outros são utilizados em diversas indústrias, como a cimenteira.

- **Resíduos fundentes:** São aqueles que têm como característica produzir queda na temperatura de maturação do corpo cerâmico, causando redução no consumo energético. Esses resíduos são provenientes de rejeitos da indústria metalúrgica e da lama de esmaltação das cerâmicas. Apresentam em sua composição compostos como alcalinos e alcalinos terrosos, além de sílico-aluminosos.

- **Resíduos combustíveis:** são aqueles que detêm alto teor de matéria orgânica e durante o processo de queima geram reações exotérmicas. São incluídos nesta categoria os resíduos de estação de tratamento de água, exploração de carvão, resíduos urbanos, resíduos derivados de extração e refino de petróleo, resíduos de indústria têxtil e de curtume, e da indústria de papel e madeira (DONDI et al., 1997a; DONDI et al., 1997b).

- **Cinzas:** são gerados dois tipos de cinzas a partir da combustão de carvão para a geração de energia: a cinza volante e a cinza pesada. A cinza volante possui textura mais fina, sendo conduzida pelos gases da fornalha da caldeira. Aquelas que não serão comercializadas são transferidas para estocagem em minas de carvão desativadas por meio de caminhões. De 15 a 20% das cinzas produzidas consistem de cinzas pesadas, e são aquelas que apresentam textura grosseira e sedimentam-se.

Em 2009, Vieira e Monteiro propuseram uma nova classificação sobre a incorporação de diversos resíduos sólidos dentro de cerâmica vermelha:

- **Resíduos Fundentes:** são aqueles que apresentam altas concentrações de metais alcalinos e alcalinos-terrosos (K_2O e Na_2O). Estes metais quando em reação com a alumina e a sílica, promovem a formação de fase líquida, proporcionando o aumento da densificação. São incluídas nesta categoria: resíduos de vidro, de serragem de rochas ornamentais e cinzas.

- **Resíduos Combustíveis:** em consequência da elevada concentração de matéria orgânica, os resíduos combustíveis apresentam alto poder calorífico. Incluem-se nesta categoria os resíduos derivados da extração e refino de petróleo, resíduos da indústria de papel e lama de alto forno.

- **Resíduos que afetam as propriedades cerâmicas:** são resíduos que afetam propriedades como absorção de água, retração linear e resistência mecânica das cerâmicas. São classificados nesta categoria os resíduos de mineração, o chamote, cinzas não fundentes, o lodo de estação de tratamento de água e sobras de construção e demolição.

A indústria de cerâmica vermelha compreende aqueles materiais de coloração avermelhada que são aplicados na construção civil (blocos, telhas, tijolos, lajes

elementos vazados, tubos cerâmicos e argilas expandidas) além de utensílios de uso doméstico e de adorno. Muitas vezes se enquadram lajotas neste grupo, entretanto, o mais correto é em Materiais de Revestimento (ABCERAM, 2009).

As argilas utilizadas nesses tipos de indústrias, como matéria-prima são tipicamente cauliníticas e apresentam comportamento de queima refratário. Dessa forma, para alguns produtos de elevado valor agregado, esse comportamento não permite que as propriedades requeridas sejam alcançadas (VIEIRA et al., 2004). Como alternativa para melhorar as propriedades da queima, pode-se citar: adição de fundentes e controle da densidade das peças.

4.5. Argila

De acordo com a definição clássica, a argila é estabelecida como um material natural, terroso, de granulação fina (com alto teor de partículas com diâmetro esférico equivalente menor que $2 \mu\text{m}$) e que apresenta plasticidade quando umedecido com água. Quimicamente, são materiais compostos em sua maioria por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais (Santos, 1992). Estes argilominerais têm como característica a plasticidade e apresentam grande contribuição na resistência plástica em qualquer corpo ou mistura. Possuem capacidade de realizar trocas iônicas nas quais os íons fracamente ligados (Na^+ e K^+) presentes na superfície das partículas podem ser trocados por outros na solução aquosa (SANTOS, 1992).

Segundo Grim (1953), na argila pode-se encontrar não só argilominerais como também impurezas de grãos de feldspato, mica, quartzo e outros minerais, além de matéria orgânica e sais solúveis. Os argilominerais têm propriedades que variam conforme sua estrutura e composição e são divididos em quatro grupos: caulinita, vermiculita, esmectita e mica hidratada. Os tipos de argilominerais mais comuns são formados de folhas tetraédricas de silício e octaédrica de alumínio, porém também podem se formar de magnésio e/ou ferro. Conforme é visto na (Figura 7), os grupos e as folhas tetraédricas e octaédricas (MOTTA et al., 2001). A Figura 8 mostra o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica formando uma camada 1:1, enquanto que duas folhas tetraédricas com uma octaédrica central formam uma camada 2:1.

As argilas são provenientes da decomposição de rochas ígneas primárias como feldspato, granito e pegmatito. Esta decomposição acontece com o auxílio de elevadas temperaturas, pela ação química da água, de ácidos húmicos, dióxidos de carbono, bem como gases de flúor e enxofre. As argilas podem ser consideradas residuais ou transportadas de acordo com a forma de deposição (PRACIDELLI E MELCHIADES, 1997).

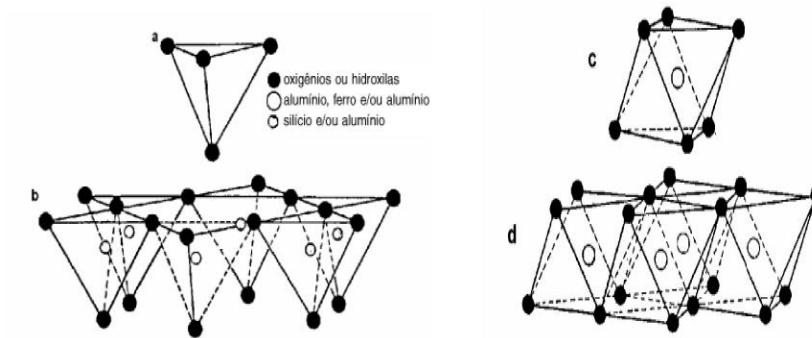


Figura 8: a) grupo tetraédrico; b) folha tetraédrica; c) grupo octaédrico; e d) folha octaédrica (Aguiar e Novais, 2001)

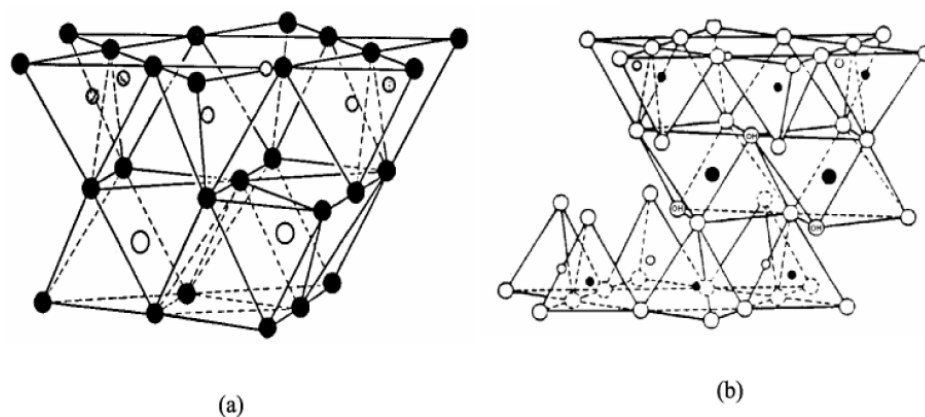


Figura 9: modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila: a) 1:1; e b) 2:1 (Aguiar e Novais, 2001).

De modo geral, pode-se dizer que as argilas ideais para a fabricação dos produtos de cerâmica vermelha devem ser de fácil desagregação, de distribuição granulométrica conveniente, adequada combinação entre materiais plásticos e não plásticos e possuir também teor de matéria orgânica que possa conferir boa resistência mecânica e plasticidade, juntamente com a granulometria, evitando assim as deformações e permitindo o manuseio das peças cruas (ZANDONADI E JORDÃO, 2002), utilizando-se a menor quantidade possível de água no processo de conformação. Com a redução da quantidade de água empregada no processo de extrusão sem prejuízo da trabalhabilidade, da plasticidade das massas cerâmicas e das propriedades cerâmicas de peças úmidas, secas e também depois da queima, há uma redução diretamente proporcional nos gastos energéticos com a secagem (CAMPOS et al., 1999).

4.6. Utilização de resíduos sólidos em Cerâmica

Os aterros industriais criados e projetados especialmente para disposição de resíduos sólidos industriais são os mais procurados pelas empresas para se livrarem de seus resíduos e conseqüentemente de multas. Alguns métodos vêm sendo aplicados com resultados importantes tanto do ponto de vista econômico como ambiental (FERNANDES et al., 2003)

Segundo Souza (2007), as indústrias cerâmicas estão entres as que mais reciclam resíduos urbanos e industriais em consequência de sua grande produção, o que facilita a incorporação dos mesmos. Assim sendo, alguns tipos de resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica.

Além disso, a incorporação de resíduos pode ainda contribuir para a redução do gasto energético na etapa de queima. Outro ponto de extrema importância é a contribuição da incorporação em quantidades significativas na redução do consumo de argilas, que é um recurso natural não-renovável (VITORINO et al., 2009).

A reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais tem sido objeto de estudo em diversas instituições de pesquisa. Os resíduos vêm sendo largamente utilizados na área de cerâmica na fabricação de novos produtos como, por exemplo, biocerâmicas. Pode-se aproveitar o potencial dos resíduos sólidos em vários aspectos como custo de disposição, tratamento, tipo e qualidade do resíduo, tecnologia e, finalmente o impacto econômico e ambiental da reciclagem (MENEZES et al., 2002).

4.7. Incorporação de resíduos de vidro em Cerâmica Vermelha

O resíduo de vidro não reciclado torna-se um grande problema na disposição de resíduos sólidos, pois é um material não biodegradável. Seu uso na indústria de construção é uma das opções mais atrativas para dificultar o desperdício, já que se pode consumir uma elevada quantidade de resíduo de vidro sem exigir que sejam muito altas as condições de qualidade (CHESNER et al., 1997). O uso do vidro reciclado reduz o uso de matérias primas, o consumo de energia e o desgaste de máquinas.

Por causa da boa compatibilidade entre a argila e os componentes do vidro sodo-cálcico que atuam como fonte de sílica bem como óxidos fundentes como sódio e potássio, a incorporação desse resíduo em cerâmica vermelha é uma alternativa factível. Há mais de 50 anos, trabalhos têm se dedicado à incorporação de vidro para emprego em cerâmica vermelha (EVERHART, 1957; SHUTT et al., 1972; YOUSSEF et al., 1998; MATTEUCCI et al., 2002; TEIXEIRA et al., 2007; DONDI et al., 2009 apud MORAIS, 2013).

Assim sendo, serão brevemente demonstrados alguns trabalhos que abordaram a incorporação de vidro na fabricação de cerâmica.

Phonphuak et al. (2016) analisaram o efeito da incorporação de resíduo de vidro em cerâmica para fabricação de tijolos em composições de 0, 5 e 10% de resíduo de vidro, queimadas a temperatura de 900, 950 e 1000°C. Os resultados demonstraram que a retração de queima (Figura 15 A) foi aumentada linearmente com o incremento da temperatura. Sendo a porosidade aberta (Figura 15 D) proporcional a absorção de água (Figura 15 C), os autores encontraram valores compatíveis para ambas as propriedades, destacando a composição de 10% como o melhor resultado. A análise de compressão (Figura 15 B) indicou, segundo os autores, que a adição de resíduos de vidro contribuiu consideravelmente para a vitrificação e para o fechamento dos poros internos pela formação de fase vítrea durante a sinterização. Com isso os autores demonstraram um significativo aumento da resistência à compressão para a incorporação de 10% de resíduos de vidro.

Os autores concluíram que a resistência à compressão aumentou com a adição de resíduos de vidro em peso enquanto a porosidade aparente e absorção de água

diminuíram, demonstrando que a porcentagem de 10% de resíduo apresentou melhores resultados, já que o resíduo é fundente e acelera o processo de densificação. A temperatura de 1000°C também apresentou melhores resultados.

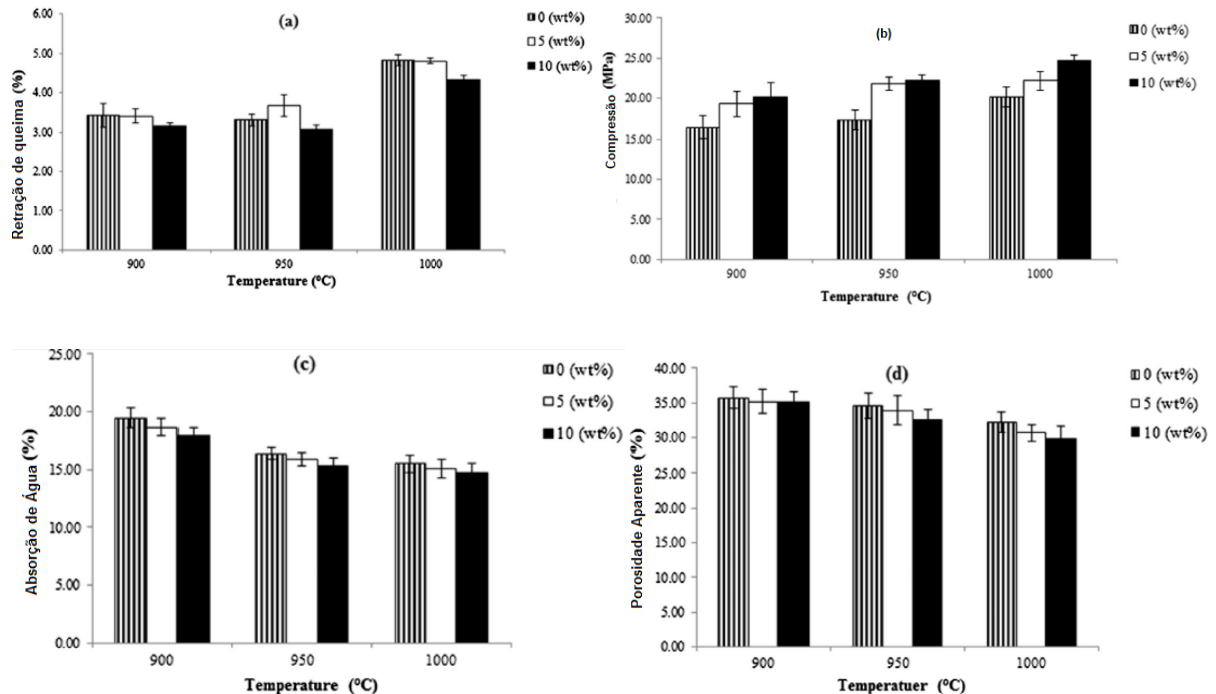


Figura 10: A) Retração de queima das amostras de 0, 5 e 10% de vidro queimadas a 900, 950 e 1000°C. B) Densidade Aparente das amostras de 0, 5 e 10% de vidro queimadas a 900, 950 e 1000°C. C) Compressão das amostras de 0, 5 e 10% de vidro queimadas a 900, 950 e 1000°C D) Porosidade Aparente das amostras de 0, 5 e 10% de vidro queimadas a 900, 950 e 1000°C.

Caldas *et al.* (2012) realizaram um trabalho de caracterização de uma massa argilosa incorporada com resíduo de vidro plano na produção de cerâmica vermelha. As misturas preparadas foram de 0; 2,5; 5 e 10% em peso de resíduo para a confecção dos corpos de prova. As temperaturas de queima foram de 850°C e 1050°C. O resíduo vítreo apresentou altos percentuais de sílica, óxido de sódio e cálcio, indicando se tratar do tipo sílica-soda-cal. Através da análise térmica, pode-se constatar que o resíduo é indicado na incorporação de produtos de alto valor agregado, assim sendo, sua utilização torna-se uma alternativa viável para incorporações em cerâmica vermelha, demonstrando ser um bom fundente. Dessa forma, podem-se obter peças com maior estabilidade dimensional.

Loryuenyong *et al.* (2009) investigaram o uso de vidro proveniente de construção civil em cerâmica utilizada para a fabricação de tijolos. Foram utilizadas 0,

15, 30 e 45% de pós de vidro incorporadas a massa. As temperaturas utilizadas na etapa de sinterização variaram de 1000°C a 1200°C. Pode-se observar nas micrografias realizadas em MEV (Figura 11) em peças cerâmicas incorporadas com 30% do resíduo que as fases do vidro se tornaram mais vitrificadas conforme a temperatura foi aumentada e gerando também a redução da porosidade total, pois as partículas de vidro se fundiram, contribuindo assim para a densificação da cerâmica.

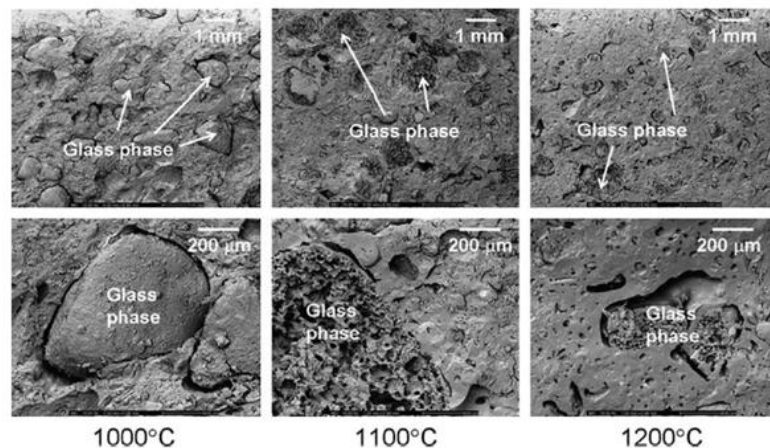


Figura 11: Micrografias feitas por microscópio eletrônico de varredura das cerâmicas com 30% de vidro e queimadas nas três temperaturas (Loryuenyong et al., 2009).

Os resultados demonstraram que nas amostras de 15 e 30% de resíduo de vidro a resistência a compressão aumento de 26 para 41 MPa, enquanto a absorção de água diminuiu de 3 para 2%. Os autores concluíram que esses resultados foram acentuados a temperatura de 1100°C, sendo assim a temperatura mais apropriada. A incorporação de 45% de resíduo de vidro não se mostrou adequada, pois o peso em vidro diminuiu enquanto tanto a porosidade aberta como a absorção de água foram aumentadas significativamente. Na Figura 12, nota-se as fases do vidro distribuídas uniformemente nos corpos cerâmicos que foram aumentadas devido à maior quantidade de vidro.

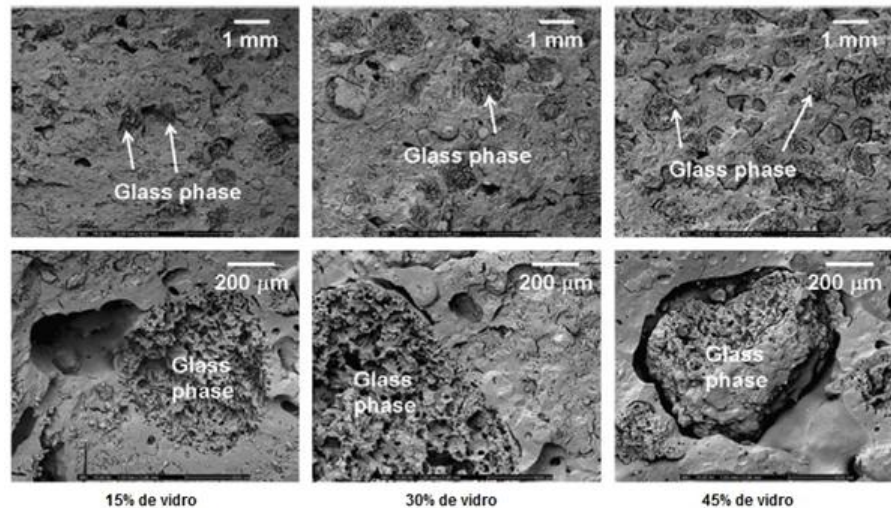


Figura 12: Micrografias feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura das cerâmicas com 15%, 30% e 45% de vidro, queimadas a 1100°C (Loryuenyong et al., 2009).

Luz e Ribeiro (2008) substituíram o feldspato por pó de vidro na produção de grés porcelanato. Foi utilizada argila caulínica da região do Vale do Paraíba (SP-Brasil) e preparadas cinco composições diferentes. Os pós das misturas foram compactados por prensagem uniaxial e com temperatura variadas entre 1000°C e 1250°C. Os autores obtiveram como conclusão que o pó de vidro se mostrou como um fundente eficiente quando utilizado como aditivo em massa cerâmica para a produção de grés porcelanato. Foram encontrados valores muito altos de porosidade em todas as amostras estudadas, e a amostra que continha 25% de feldspato e 5% de resíduo de vidro apresentou resultados melhores de retração linear, absorção de água e módulos de ruptura.

Teixeira *et al.* (2008) incorporaram o pó de vidro provenientes de garrafas de long neck em massa cerâmica utilizada na fabricação de telhas advindas do município de Presidente Epitácio (SP- Brasil). Foram preparadas quatro composições com 0, 5, 8 e 10% de pó de vidro por tamanhos de partícula alfa (de granulometria 0,088 – 0,125) e beta (0,037 – 0,088) que foram queimadas em cinco temperaturas diferentes, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C. Pode-se concluir que para temperaturas de queima mais altas que 1000°C, todas as propriedades tecnológicas da argila foram melhoradas. Essas alterações nas propriedades dependem da quantidade de resíduo de vidro, da temperatura de queima bem como do tamanho da partícula de pó de vidro. Os resultados de retração linear de queima podem ser observados pela Figura 13, onde observa-se que a 800°C, para 5, 8 e 10% de pó de vidro alfa a retração não foi alterada significativamente e para 5% de pó de vidro beta houve uma ligeira

diminuição na retração. Houve uma tendência para a retração linear com o aumento das quantidades de pós alfa e beta por causa da presença de óxidos fundentes a temperatura de 1000°C, 1100°C e 1200°C. Nas composições de 8 e 10%, foi observado um consistente aumento na retração linear para ambos os tamanhos de partículas.

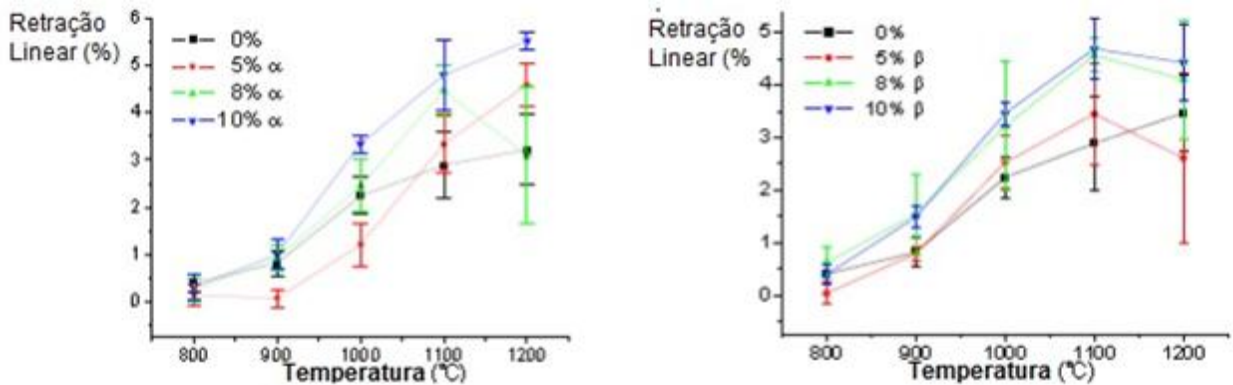


Figura 13: Retração linear da queima das amostras com os pós de vidro (alfa e beta) (TEIXEIRA *et al.*, 2008)

A absorção de água teve diminuição com o aumento da concentração de vidro e com o aumento da temperatura de queima (Figura 14). A absorção de água foi inferior a 10% em 1100°C e em 1200°C em ambas granulometrias, as amostras com 10% de incorporação apresentaram absorção de água menor que 7,5%.

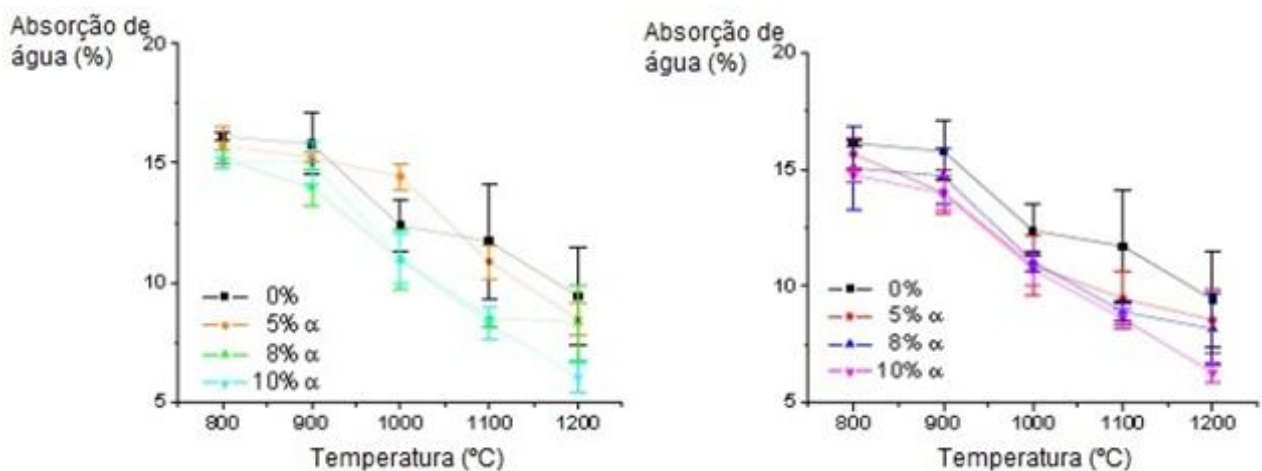


Figura 14: Absorção de água das amostras com pós de vidro alfa e beta (TEIXEIRA *et al.*, 2008)

A resistência à flexão (Figura 15) teve grande alteração nas temperaturas de 1100°C e 1200°C devido à formação da fase líquida. Este efeito foi mais acentuado para o pó de granulometria alfa. Os corpos de prova apresentaram um encurvamento, o que gerou erros e alto desvio padrão nas medições. De modo geral, os autores consideraram os melhores resultados na incorporação de 8 e 10% de pó de vidro, a temperaturas de 1100°C e 1200°C as mais adequadas com maiores benefícios na qualidade da cerâmica e a granulometria alfa, mais grosseira, apresentou evidentes melhorias.

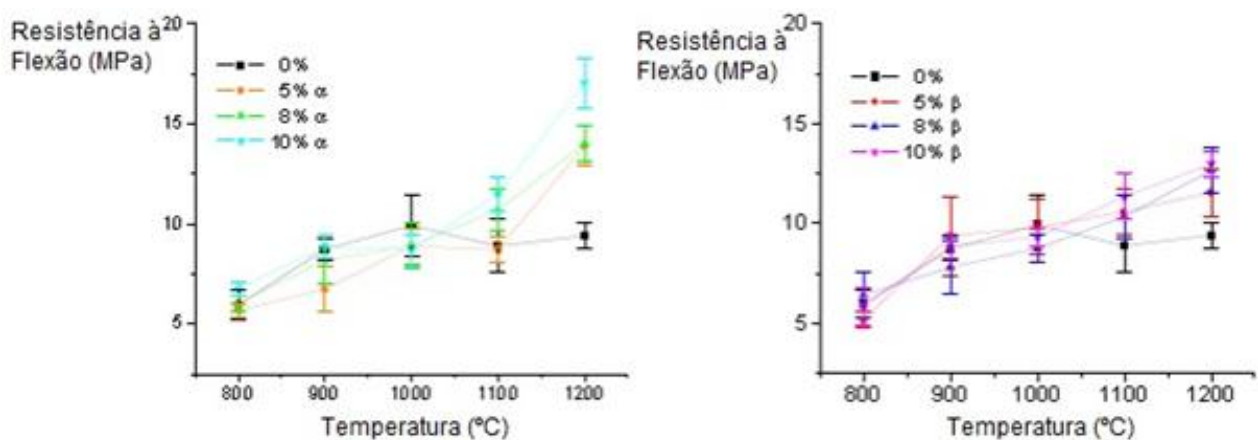


Figura 15: Resistência a flexão das amostras com pós de vidro alfa e beta (TEIXEIRA *et al.*, 2008)

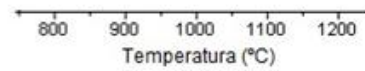
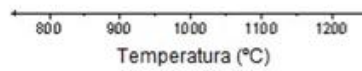
Godinho *et al.* (2005) investigaram o efeito da incorporação de diferentes tipos de vidro (vidro de embalagem - VSCE, vidro plano (de janela) – VSCP e vidro de tubo de TV a cores – VPb) sob propriedades como absorção de água, retração linear e tensão de ruptura de uma massa argilosa do município de Campos dos Goytacazes (RJ-Brasil) utilizada na fabricação de telhas. As composições apresentaram 6, 13 e 20% em peso de resíduo e sinterizadas em temperaturas de 900°C, 975°C e 1050°C. Os resultados demonstraram que tanto a tensão de ruptura a flexão como a retração de queima aumentaram com a quantidade de vidro adicionado e com a elevação da temperatura de queima, independente do tipo de vidro. A absorção de água comportou-se de maneira inversa. Entretanto, todas essas propriedades apresentaram variações de comportamento de acordo com o tipo de vidro adicionado. Os autores concluíram que não houve sinal de cristalização do vidro ou formação de fase em consequência da reação entre vidro e argila. A estrutura sinterizada e as propriedades avaliadas foram muito influenciadas pela adição de vidros. O vidro de tubo de televisão (VPb) formou fase líquida em temperaturas menores por causa dos

óxidos fundentes que são presentes em grande quantidade neste resíduo, explicando assim a maior influencia desse tipo de resíduo em algumas massas. A tabela I ilustra a composição química dos vidros que foram utilizados por Godinho *et al.* (2005).

Tabela II- Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso). (GODINHO *et al.*, 2005)

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	P.F.
VSCE	67,49	0,90	0,09	0,05	12,6	0,10	0,79	16,65	<0,01	0,51
VSCP	65,75	0,66	0,12	<0,01	12,5	3,05	0,74	16,71	<0,01	0,48
VPb	48,60	1,68	0,11	0,01	2,80	1,80	7,68	7,31	24,96	0,67

P.F.: Perda ao fogo



CAPÍTULO 5: Materiais e Métodos

São descritos os materiais utilizados neste trabalho, bem como a metodologia empregada para a caracterização das matérias-primas, elaboração dos corpos de prova, determinação dos aspectos microestruturais e das propriedades das cerâmicas produzidas.

O resíduo foi inicialmente caracterizado em sua composição química, mineralógica, física, térmica e morfológica. A identificação qualitativa da fase foi realizada por difração de raios-X. A composição química foi realizada por fluorescência de raios-X. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada por peneiramento e pelo método de sedimentação por gravimetria. O comportamento de queima do resíduo foi avaliado por ATD/TG com espectrometria de massa.

Corpos de prova cerâmicos retangulares (114,5 X 2,54 X 10mm) foram preparados com incorporações de 0, 10, 20 e 30% com o resíduo. As amostras foram obtidas por prensa, secos a temperatura ambiente e em estufa a 110°C por 24h e queimados a 850, 900, 950, 1000 e 1050°C em forno de laboratório. A taxa de aquecimento foi de 2°C/min com três horas na temperatura máxima. O resfriamento ocorreu de forma natural após o desligamento do forno.

Foram determinadas as propriedades físicas e mecânicas de interesse para a cerâmica vermelha, tais como plasticidade, densidade aparente a seco, absorção de água, retração linear e tensão de ruptura a flexão.

O fluxograma a seguir (Figura 16) descreve as etapas desenvolvidas neste trabalho.



Figura 16: Fluxograma representativo das etapas realizadas neste trabalho.

5.1. Matérias-primas

Foram utilizadas como matérias-primas: argila caulínica branca e resíduo proveniente da etapa de lapidação do vidro. Ambos foram coletados e levados ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) para a realização dos procedimentos experimentais. A massa argilosa caulínica (Figura 17), utilizada na fabricação de tijolos, é proveniente de Silva Jardim (RJ).

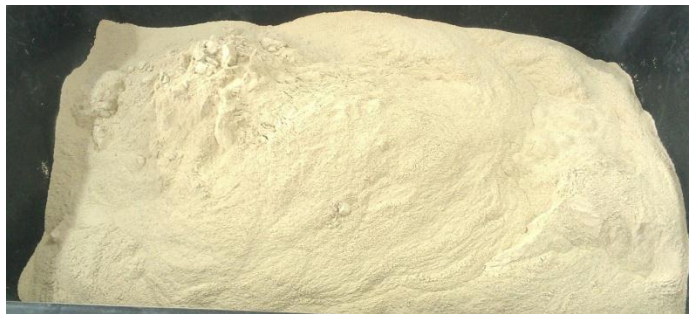


Figura 17: Argila caulínica branca de Silva Jardim (RJ) (Acervo Pessoal, 2014).

O resíduo utilizado (Figura 18) foi coletado na estação de tratamento de efluentes (ETE) instalada na Viminás, indústria beneficiadora de vidros localizada no CIVIT II, município da Serra, região metropolitana da Grande Vitória, estado do Espírito Santo, Brasil.



Figura 18: Resíduo bruto da etapa de lapidação do vidro proveniente da empresa Viminás (Arquivo Pessoal, 2014).

5.2. Teste Laboratorial

5.2.1. Beneficiamento das matérias-primas

O resíduo de vidro foi primeiramente seco em estufa de laboratório da marca QUIMIS modelo Q314M a 110°C para a retirada da água residual. Em seguida, foi destorroado e peneirado para a obtenção do pó em peneira de 42 mesh (0,355mm) como mostrado na Figura 19.



Figura 19: Etapas após secagem do resíduo: destorroamento e peneiramento (Acervo Pessoal, 2014).

A argila utilizada passou pelo mesmo processo de secagem em estufa e peneiramento em peneira de 42 mesh.

5.2.2. Caracterização das Matérias-Primas

As matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterização mineralógica, química, térmica, física e morfológica através da técnica de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial e termogravimétrica. O resíduo ainda foi submetido à caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV).

5.3. Análise Química

5.3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Através desta técnica, foi realizada a análise química semi-quantitativa tanto na argila como no resíduo de vidro. Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência de raios-X PW2400 da Philips que se encontra no departamento de Geologia da UFRJ que é munido de tubo de Rh de 3KW de potência, seis cristais analisadores e dois detetores (selado e fluxo). O *software* utilizado nas análises foi o semiQ também da Philips e que acompanha o equipamento. A perda ao fogo foi determinada através da obtenção do peso das massas antes e depois.

5.4. Análise Mineralógica

5.4.1. Difração de Raios-X

Foram utilizadas amostras do resíduo de vidro em forma de pó e de argila para identificar os minerais presentes no material. Esta técnica foi realizada no LAMAV-UENF em equipamento de modelo SHIMADZU XRD 7000 nas seguintes condições: radiação Cu K α (35 kV/40 mA) e 2θ variando de 5 a 60° passo de 0,02° e tempo de 5s por passo.

5.5. Análises térmicas

5.5.1. Análise dilatométrica óptica

Para verificar as variações dimensionais que o material sofre quando submetido a um ciclo de aquecimento definido, foi utilizado este método que consiste de variações dimensionais acompanhadas por dispositivos ópticos somente no resíduo de vidro. O ensaio foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais - LDCM/SENAI – Criciúma através de um dilatômetro óptico da marca Misura onde foi utilizada temperatura máxima de 1600°C, com taxa de aquecimento de 40°C/min. O resíduo de vidro em forma de pó foi seco em estufa 110°C e posteriormente moído em moinho anelar. Foi obtido com ajuda de um pistilo e amofariz, um material passante na peneira 115 mesh e retido na de 250 mesh. As

amostras em formato cilíndrico compactadas foram posicionadas na região central de uma base de alumina e encaminhadas para o dilatômetro.

5.5.2. Análise térmica diferencial

Esta técnica consiste em uma comparação entre a temperatura da amostra com a de um material inerte termicamente. À medida que a amostra é aquecida ou resfriada a uma velocidade constante, o valor é registrado em função do tempo. As variações de temperatura registradas foram associadas a fenômenos endotérmicos ou exotérmicos. Estas variações foram perceptíveis graficamente em forma de picos. A análise termogravimétrica (ATDTG) foi realizada em um analisador térmico da marca TA instrumentos, modelo SDT2960 no setor de polímeros do LAMAV/UENF. Foi utilizado 2g de amostra do resíduo com granulometria de 200 mesh para que as reações durante o ensaio em atmosfera oxidante (ar) com intuito de simular as condições de processamento industrial sejam facilitadas. A taxa de aquecimento de 10°C/min para agilizar o ensaio e a temperatura máxima de 1150°C.

5.6. Análise Física

5.6.1. Peneiramento e Sedimentação por gravimetria

Neste ensaio pode-se obter a curva granulométrica das matérias-primas, para que assim fosse possível estimar os percentuais correspondentes a cada fração granulométrica da argila e também do resíduo. Através da granulometria das argilas, é possível prever sua utilização para a fabricação de vários produtos de cerâmica vermelha por meio do Diagrama de Winker (Winkler, 1954). A análise granulométrica foi realizada por peneiramento e sedimentação de acordo com a norma NBR 7181 (1984) no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV-UENF) as amostras de argila e do resíduo de vidro passaram por peneiramento de 42 mesh e para a realização do ensaio, o material foi passado na peneira de 200 mesh. O procedimento se baseia na Lei de Stokes, onde a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho da partícula e viscosidade do fluido determinado por:

$$V = gd^2 \frac{(\rho - \rho_f)}{18\eta} \quad (5.1)$$

Onde: V = velocidade terminal, g = gravidade, d = diâmetro esférico equivalente, ρ = massa esférica do material, ρ_f = massa específica do fluido, η = viscosidade do meio fluido.

5.7. Análise Morfológica

5.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível analisar a morfologia do resíduo utilizando um microscópio Jeol modelo JSM 6460 LV com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado do LAMAV- UENF. Amostras do resíduo bruto foram recobertas com ouro em metalizador Shimadzu modelo IC-50 após secagem em estufa a 110°C por 24 horas. A microanálise do material foi realizada por EDS para complementar a análise topográfica e identificar os elementos químicos ou partículas de segunda fase presentes.

5.8. Preparação das formulações

Foram determinadas formulações utilizando massa argilosa com adições de 0, 10, 20 e 30% em peso de resíduo de vidro. As formulações foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas durante 20 minutos e as composições foram armazenadas em sacos plásticos fechados.

5.8.1. Plasticidade

Define-se plasticidade como a propriedade na qual ocorre uma deformação através da aplicação de uma força e essa deformação é mantida após a retirada desta força. O conhecimento da plasticidade de uma massa cerâmica é de extrema importância para a etapa de conformação de um produto cerâmico.

Através dos valores de índice de plasticidade, pode-se avaliar a adequação da matéria-prima utilizada com relação à moldagem de peças. Para a medição e caracterização da plasticidade, foi utilizado como método o Índice de plasticidade de Atterberg. Para este ensaio, foram utilizadas as massas prontas em porcentagens de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.

Método de Atterberg

Por meio deste método, foi obtida a plasticidade das massas cerâmicas de acordo com as normas da ABNT NBR-7180 (ABNT, 1884a) e ABNT NBR-6459 (ABNT, 1984b). O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

$$IP = LL - LP \quad (5.2)$$

Onde o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa pode ser moldada. O limite de liquidez (LL) é o teor de água expresso em % do peso da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa, ensaiada no aparelho de Casagrande, ao receber 25 golpes, consegue juntar os dois lados do sulco formado na massa. Estes ensaios foram feitos no LAMAV-UENF.

5.9. Processamento dos corpos de prova

As formulações preparadas foram umedecidas com 8% de água de modo a atingir o ponto plástico para a conformação por prensagem. Foram confeccionados 13 corpos de prova para cada lote. A massa foi conformada por uma prensa de laboratório por prensagem uniaxial em prensa (Figura 20 A), em uma pressão de compactação de 20 MPa. Foi utilizado neste processo uma matriz de forma retangular (114,3 x 25,4 x 10 mm) e pistões de aço. Os corpos de prova (Figura 20 B e 20 C) foram secos em estufa a 110°C por 24 horas e posteriormente queimados em forno laboratorial tipo Mufla da Maitec modelo FL 1300. As temperaturas de queima foram determinadas através da análise dos ensaios de dilatométrica óptica, tendo como base a identificação da faixa de trabalho apresentada na literatura e também em outros trabalhos científicos.

Foram confeccionados 260 corpos de prova no total e o resfriamento aconteceu apenas pelo desligamento do forno.

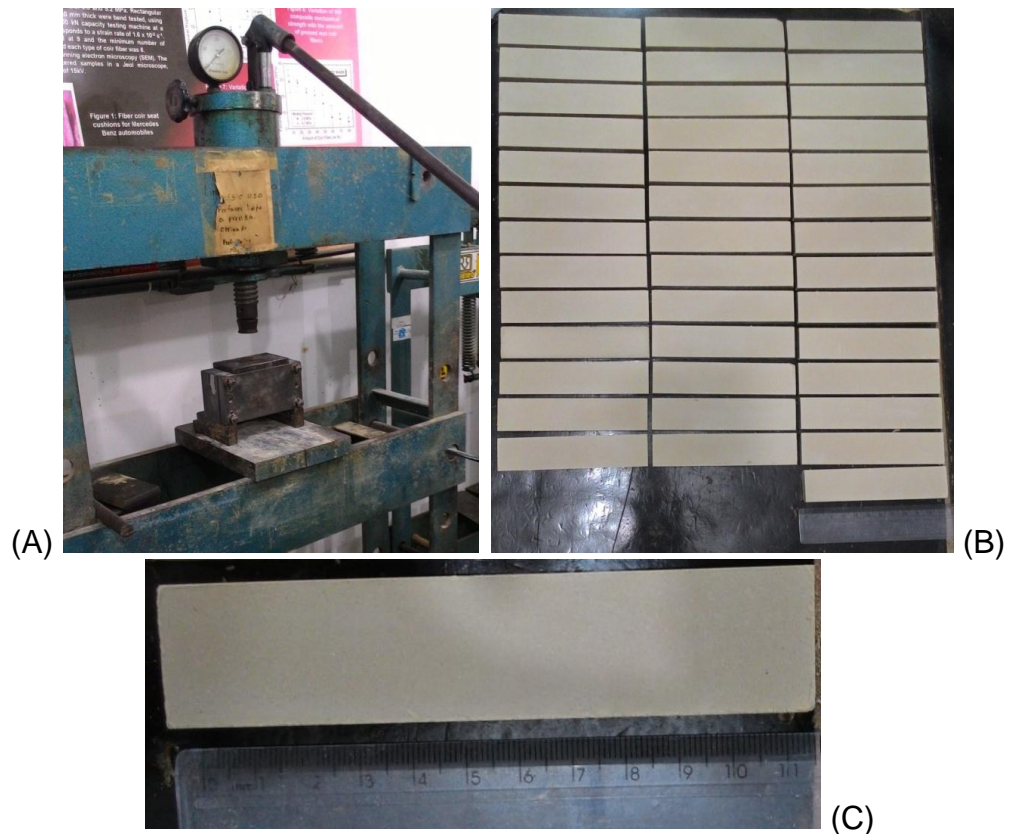


Figura 20: A)-Prensa e matriz. B) Corpos de prova antes da secagem. C) Tamanho do corpo de prova. (Acervo Pessoal, 2014)

5.10. Ensaios físicos e mecânicos dos corpos de prova

5.10.1. Densidade aparente a seco

Foram realizadas medições do comprimento dos corpos de prova utilizando um paquímetro digital da marca MITUTOYO (de resolução de +- 001 mm) e através da balança digital Shimadzu modelo S3000 (precisão de 001 g), foi determinada a massa. A densidade aparente a seco das peças foi determinada pelo método dimensional, seguindo as normas ASTM C 373-72 (1977a) calculada pela seguinte expressão:

$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m}{V} \quad (5.3)$$

onde ρ é a densidade bulk da peça seca (g/cm^3), m é a massa (g) e V é o volume (cm^3) dos corpos de prova secos.

5.10.2. Densidade relativa

A densidade relativa foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$\rho_r = \rho_{\text{paps}} / \rho_{\text{real}} \quad (5.4)$$

Onde: ρ_r é a densidade relativa da composição, ρ_{paps} é a massa específica a seco (g/cm^3) e ρ_{real} é a densidade real da composição (g/cm^3). Segundo a norma da ABNT NBR 6508, (ABNT, 1984a), foram determinados por picnometria: a densidade real da argila e do resíduo de vidro.

5.10.3. Retração linear da queima

Utilizando um paquímetro digital da marca MITUTOYO (de resolução de ± 0.01 mm), foi possível determinar as dimensões das peças secas e queimadas. Posteriormente, a retração linear das peças queimadas (R_{Lq}) foi calculada segundo as normas MB-305 (ABNT) por meio da seguinte expressão:

$$R_{Lq}(\%) = \frac{(L_s - L_q)}{L_s} 100 \quad (5.5)$$

Onde L_s e L_c representam o comprimento do corpo de prova após conformação e secagem e L_q após a queima.

5.10.4. Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi feito de acordo com as normas ASTM C373-72 (ASTM, 1977a). Os corpos de prova foram pesados, colocados em recipiente tampado com água e mantidos em água fervente por 2 horas. O resfriamento ocorreu ainda submersos em água. A água superficial foi retirada de cada peça utilizando um pano úmido e após isto, a massa foi registrada. A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a expressão a seguir:

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} 100 \quad (5.6)$$

Onde: P_u e P_s são as massas (g) das peças saturadas em água (úmidas) e secas respectivamente.



Figura 21: Ensaio de absorção de água (Acervo Pessoal, 2015).

5.10.5. Tensão de Ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão por 4 pontos (σ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b) no equipamento INSTRON 5582 (Figura 22). A carga aplicada tem velocidade de 1 mm/min. A distância entre os cutelos superiores é de 50 mm e entre os de apoio é de 90 mm. A tensão foi calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{3Pa}{bh^2} \quad (5.7)$$

Onde σ é a tensão de ruptura à flexão, (MPa); P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (N); a é a distância entre os cutelos de apoio, (mm); b é a largura do corpo de prova, (mm); e h é a espessura do corpo de prova, (mm).



Figura 22: Ensaio de Tensão de Ruptura à flexão (Acervo Pessoal, 2015).

5.11. Estatística de Weibull

Os defeitos em materiais cerâmicos podem atuar de forma a concentrar tensões e dessa forma, determinar os pontos onde se origina a fratura da peça. A resistência mecânica de um produto depende não só de sua microestrutura, como também do tamanho e distribuição dos defeitos presentes (MENEGAZZO et al., 2002).

Esta distribuição é quase sempre aleatória, gerando uma dispersão na resistência avaliada, por isso é necessário que não somente o valor médio seja considerado, mas a dispersão também, já que o comportamento do material pode não ser demonstrado apenas pelos valores individuais (MENEGAZZO et al., 2002). Assim sendo, obtém-se quantitativamente esta dispersão por meio da distribuição de Weibull (MENEGAZZO et al., 2002). O indicativo de reprodutibilidade da resistência mecânica é fornecido pelo módulo de Weibull (β), de forma que a dispersão dos valores é menor, ou seja, mais próxima da distribuição normal, quanto maior for o módulo de Weibull (DODSON, 1994).

Foram utilizadas 13 amostras, nas quais a estatística de Weibull foi aplicada. O módulo de Weibull foi determinado de acordo com as seguintes expressões:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \quad (5.8)$$

Onde F é a função *rank* mediano, uma entre diversas opções para determinação deste estimador de probabilidade (DUARTE, 2000 apud MORAIS, 2013).

$$F = \frac{j - 0,3}{n + 0,4} \quad (5.9)$$

Onde é F a probabilidade, j é ordem de falha e n é o tamanho da amostra.

O Módulo de Weibull é estabelecido como a inclinação da reta que representa melhor os pontos definidos como descrito anteriormente. No gráfico, o eixo das abscissas representa o logaritmo neperiano da propriedade em estudo, enquanto no eixo das ordenadas encontram-se os resultados da equação (MORAIS, 2013).

Onde: $x = \ln \delta$, $y = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right]$, e n é o número de amostras; $a = y_0$ (coeficiente linear da reta) e b é igual ao Módulo de Weibull. O parâmetro de escala (θ) é determinado por:

$$\theta = e^{\left(\frac{y_0}{\beta}\right)} \quad (5.10)$$

Para corpos de cerâmica vermelha, o valor de β (Módulo de Weibull) deve estar compreendido entre 5 e 15. Se β aumenta a média, μ se aproxima do parâmetro de escala θ e com isso a variância tende a zero. Quando o parâmetro de localização δ é igual zero, θ é a vida característica, isto é, θ é a tensão de ruptura característica da amostra (tratando-se de um estudo de tensão de ruptura). Isto significa que 62,3% das amostras vão romper sob tensões inferiores a θ , independente do valor do módulo de Weibull (CARVALHO, 2007).

5.12. Análise Microestrutural

As cerâmicas foram queimadas e selecionadas para avaliação microestrutural por meio de MO e MEV.

5.12.1. Microscopia óptica (MO)

As cerâmicas destinadas a análise microestrutural foram cortadas utilizando um disco diamantado. O corte dos corpos de prova foi transversal e para esta análise foi utilizado microscópio confocal Olympus modelo CGA. As amostras também foram submetidas a ataque químico com ácido fluorídrico 20% por 10 segundos a temperatura ambiente, para ataque do vidro superficial.

5.12.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície das cerâmicas queimadas foi analisada por MEV. As amostras foram preparadas de forma similar a análise de MO. Após o preparo das superfícies, as amostras foram secas e metalizadas em metalizados SHIMADZU modelo IC-50. O processo foi realizado no Laboratório de Biologia Celular e Tecidual (LBCT)- CBB-UENF.

CAPITULO 6 – Resultados e Discussão

6.1. Análise Química (FRX)

Observa-se na Tabela III que a argila é composta predominantemente de SiO_2 e Al_2O_3 que combinados formam caulinita e mica muscovita. É possível notar também a identificação do feldspato potássico (microclina) e da mica muscovita/ilita, de onde provém o alto teor de K_2O . Este óxido tem grande importância, pois contribui para formação de fase líquida, permitindo a melhor densificação do material. O teor de SiO_2 e de Al_2O_3 demonstram um significativo percentual de fração “argila”, confirmado pelo valor de perda ao fogo de 11,44%. O baixo teor de Fe_2O_3 (<3%) sugere que a utilização desta argila seja para produtos de cor clara após queima, enquanto o teor de TiO_2 pode contribuir para intensificar a cor amarela após queima. O baixo percentual de CaO e MgO é um indicativo de ausência de carbonatos (CAPITANEO et al., 2002).

Tabela III – Composição química da argila branca de Silva Jardim (RJ) (% em peso)

Componentes	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	PF	C
Argila	49,45	1,68	31,31	1,44	0,39	0,29	0,34	3,26	11,44	0,06

A Tabela IV apresenta a composição química do resíduo proveniente da etapa de lapidação do vidro. Observa-se o predomínio de SiO_2 , Na_2O , CaO respectivamente, como também descrito na literatura por Callister (2012): SiO_2 - 74%, Na_2O – 16%, CaO – 5%. O óxido de silício tem grande importância na composição da estrutura do vidro, pois são óxidos formadores de rede. Os óxidos de sódio e cálcio são modificadores de rede, os quais diminuem a viscosidade do vidro e permitem a formação de fluxo viscoso que pode auxiliar na diminuição da porosidade da cerâmica e com isso contribuir para melhora das propriedades mecânicas (em temperaturas menores que 1750°C como é descrito para a fusão da sílica). Akerman (2000), afirma que os vidros sodo-cálcicos típicos, tem porcentagens de SiO_2 – 71%; Al_2O_3 – 1%; Na_2O – 13,5%; K_2O – 0,5 MgO – 4% e CaO – 10%. Os baixos teores de alcalinos demonstram uma maior durabilidade química. O K_2O é um óxido fundente que também contribui para a fase líquida, alterando a fluidez e permitindo a retirada de bolhas e homogeneização química necessária.

Tabela IV - Composição química do resíduo de vidro (% em peso).

Componentes	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	PF
Resíduo	67,88	0,17	2,31	1,25	2,44	8,44	13,57	0,30	0,05	0,10	2,80

6.2. Análise Mineralógica (DRX)

A Figura 23, difratograma de raios-X da argila, apresenta que na argila de Silva Jardim há uma predominância de caulinita, sendo o quartzo, mica muscovita/ilita, microclina e gibsita as fases minoritárias. A caulinita é um argilomineral presente em muitas argilas empregadas para fabricação de produtos cerâmicos de construção civil. Este mineral é responsável pela plasticidade da argila, enquanto o quartzo atua como não plástico, sendo inerte a queima e se constituindo como principal impureza (VIEIRA E PINHEIRO, 2011).

A mica muscovita/ilita e a microclina, que é feldspato potássico, são minerais fontes de óxidos alcalinos e agem como fundentes. A gibsita é um hidróxido de alumínio e promove a perda ao fogo e contribui também para a refratariedade da argila (CAPITANEO et al., 2002).

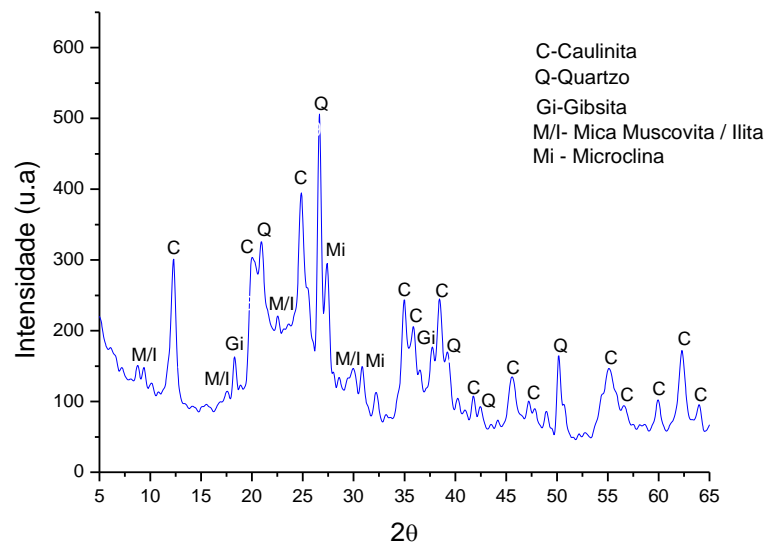


Figura 23: Difratograma de raios-X da argila de Silva Jardim (RJ)

A Figura 24 apresenta o gráfico de difratograma de raios-X do resíduo de vidro, onde se pode notar claramente ausência de fases cristalinas (picos bem definidos), contendo apenas bandas relacionadas a fase vítrea, característico de materiais amorfos. Isto é explicado devido ao processo de resfriamento rápido, característico da

produção de vidros, que garante a máxima ausência de coordenação (FILOGÔNIO et al., 2014). O gráfico demonstra uma banda amorfa entre 20 e 30°, resultante da presença de sílica, como também verificado por Phonphuak e colaboradores (2016), Mymrin e colaboradores (2016), Galvão e colaboradores (2013) e Caldas (2012).

Filogônio e colaboradores (2014) destacam que este espectro apresenta forma e posição que tendem a um valor angular aproximado ao pico principal da sílica, demonstrando que caso exista condições adequadas de temperatura e tempo, existe uma tendência a organização nessa fase cristalina devido ao elevado teor de SiO_2 .

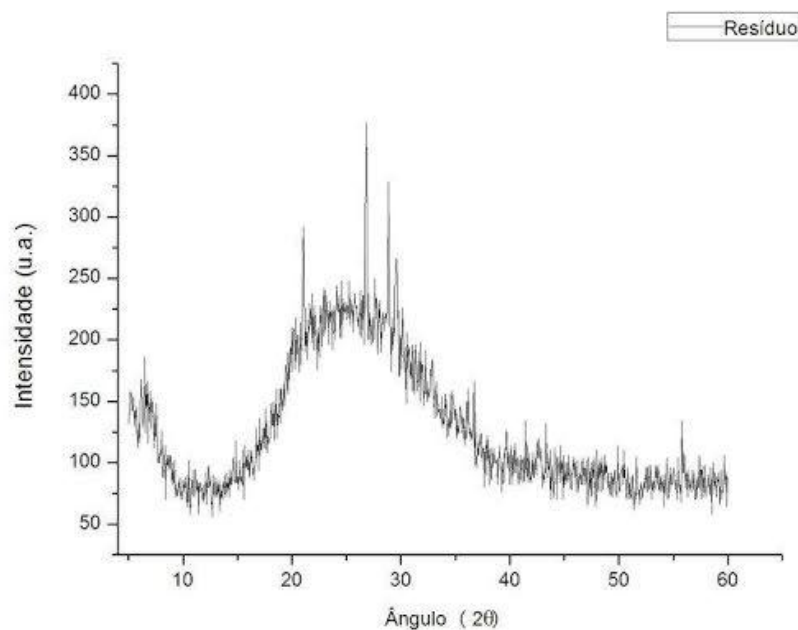


Figura 24: Difratograma de raios-X do resíduo de vidro

6.3. Análise térmica

6.3.1. Dilatometria Óptica

Na Figura 25 encontra-se o resultado do ensaio de dilatometria óptica (microscopia de estágio a quente) do resíduo de vidro. A transição vítrea ocorre a partir de 755°C, na qual o material amorfo torna-se um vidro rígido a partir de um líquido superesfriado. A temperatura de 850°C é a máxima em que o resíduo de vidro pode ser manuseado sem promover significativas alterações dimensionais (CALLISTER, 2012). A fusão, que é a etapa em que o vidro se encontra fluido o suficiente para ser considerado líquido, acontece a 1110°C como demonstrado resumidamente pela Tabela V.

Os resultados demonstram que para as temperaturas de queima utilizadas neste trabalho, 850, 900, 950, 1000 e 1050°C, o resíduo pode contribuir para preencher a porosidade das peças, através da formação de fluxo viscoso. Assim sendo, o resíduo tem potencial para auxiliar na consolidação das peças, melhorando as propriedades técnicas da cerâmica, como aumento da resistência mecânica e diminuição da absorção de água.

Pode-se afirmar também que 850°C, temperatura de amolecimento, é compatível com a produção industrial, porém esta varia entre 600 e 850 majoritariamente, em Campos dos Goytacazes (MORAIS, 2013).

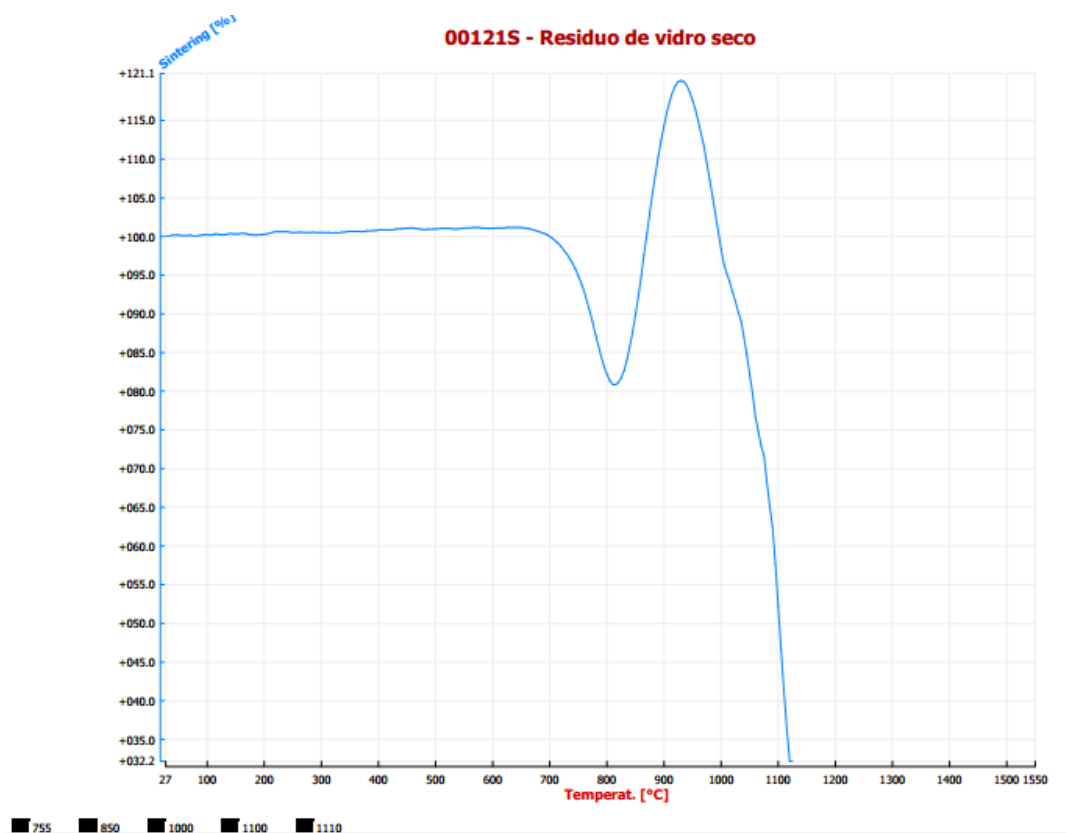


Figura 25 - Resultado da dilatométrica óptica do resíduo de vidro

Tabela V – Síntese dos resultados da dilatométrica óptica do resíduo de vidro

Parâmetros Térmicos	T(°C)
Sinterização	755
Amolecimento	850
Fusão	1110

6.3.2. Análise térmica diferencial

A Figura 26 é o gráfico com as curvas de ATD-TG-ATG da argila. Encontra-se um pico endotérmico a 66,94°C característico de perda de água livre. Na temperatura de 268,55°C é observado outro pico endotérmico, o qual está relacionado à decomposição do hidróxido de alumínio, tendo 2,154% de perda de massa. A 493,09°C ocorre uma reação endotérmica, devido à liberação de água de constituição dos minerais argilosos, com perda de massa de 8,767%, sendo um significativo percentual de fração “argila”. Finalmente, observa-se um pico exotérmico na temperatura de 981,11°C, típico da decomposição da metacaulinita e formação de novas fases (CAPITANEO, 2002).

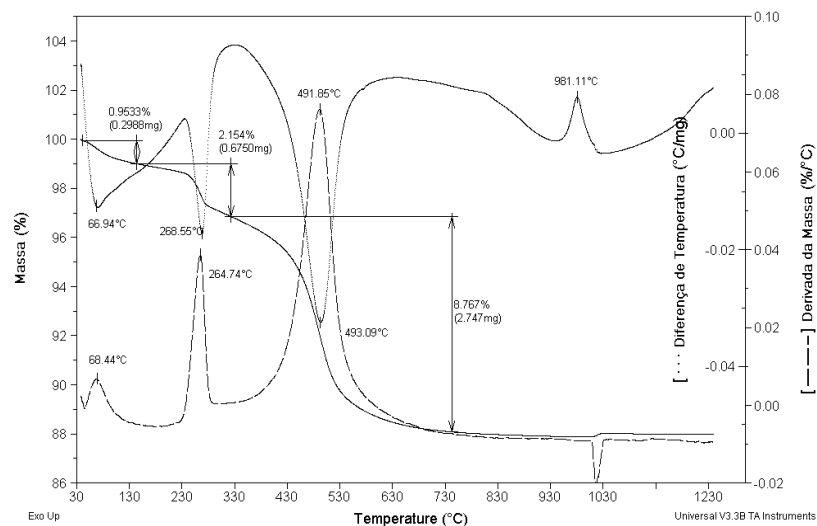


Figura 26: Curvas de ATD/ATG/DTG da argila branca de Silva Jardim (RJ).

6.4. Análise Física - Granulométrica

A Figura 27 mostra a distribuição granulométrica da argila de Silva Jardim. O percentual de “fração argila”, abaixo de 0,002mm, é de 53%. Segundo o diagrama de Winkler, este percentual é bastante significativo e considerado alto para fabricação de produtos de extrusão. Esta “fração argila” quando umidecida em água concede plasticidade à massa cerâmica. A fração de silte, que varia de 0,002 a 0,02, é de 19%. Enquanto que a fração correspondente à areia é de 28%, na qual 26% é de areia fina (0,02 a 0,2 mm) e 2% de areia grossa.

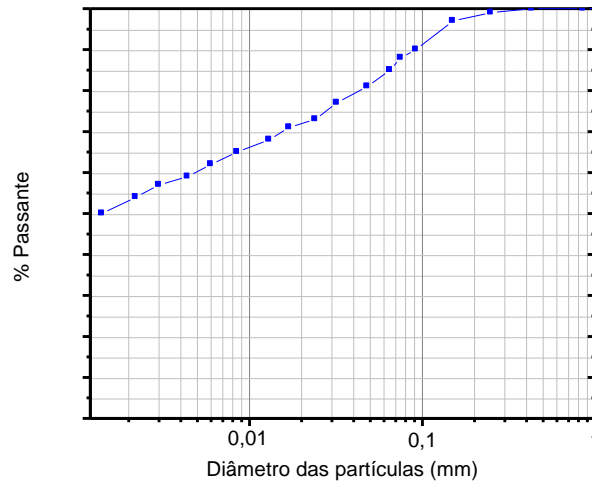


Figura 27: Distribuição de tamanho de partícula da argila branca de Silva Jardim (RJ).

A Figura 28 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula do resíduo. É possível observar que o resíduo possui uma granulometria fina com mais de 96% das partículas com tamanho inferior a 0,1 mm. O diâmetro o qual corresponde o tamanho médio dos grãos (d_{50}) é de 0,01mm. Sendo assim, este resultado é de grande importância, pois uma granulometria relativamente grosseira do vidro poderia dificultar a redução da sua viscosidade e com isso a consolidação das partículas durante a etapa de queima da cerâmica (MORAIS, 2013). Em relação ao processamento cerâmico, este é um bom resultado devido a maior reatividade do resíduo em tamanho fino, o que permite a ação como fundente, diminuindo assim possíveis aparecimentos de defeitos, conforme relatado por Licurgo, 2016.

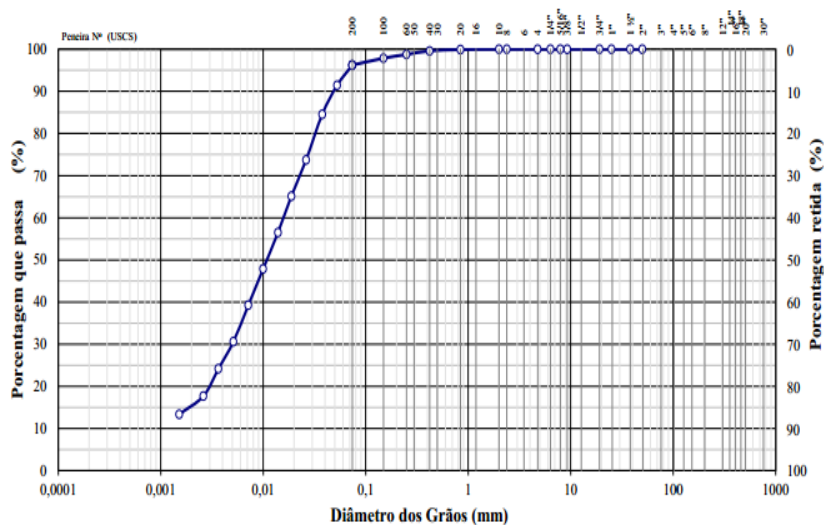


Figura 28: Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de vidro.

6.5. Análise Morfológica (MEV)

A Figura 29 apresenta duas micrografias do resíduo de vidro. Notam-se partículas irregulares e de tamanhos relativamente próximos. Na Figura 30, observa-se a micrografia da área correspondente ao mapeamento por EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios-X). Constatou-se o predomínio de Si, relacionado à constituição do vidro. No EDS também foram apresentados dois picos menores relacionados ao sódio e ao cálcio, que podem ser constatados também pelos valores da análise química. O pico de ouro está associado à metalização do material.

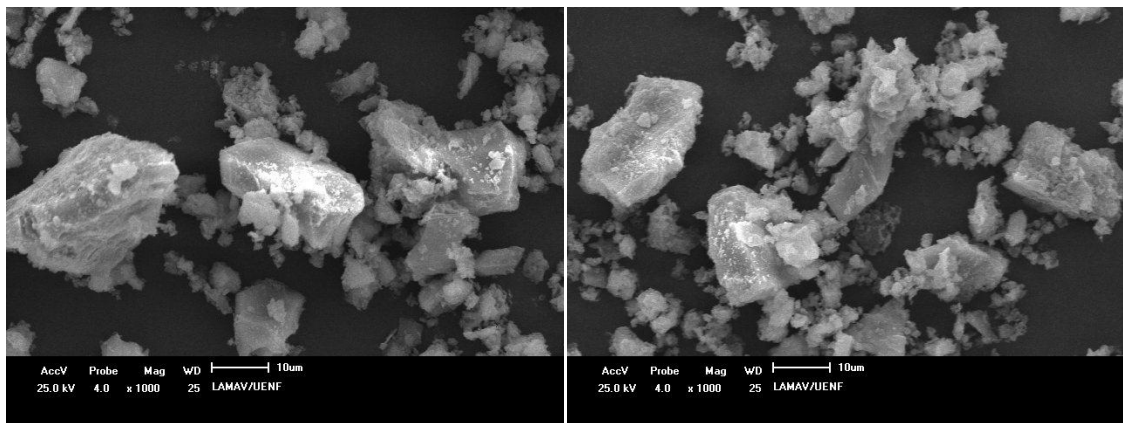


Figura 29: MEV do resíduo de vidro.

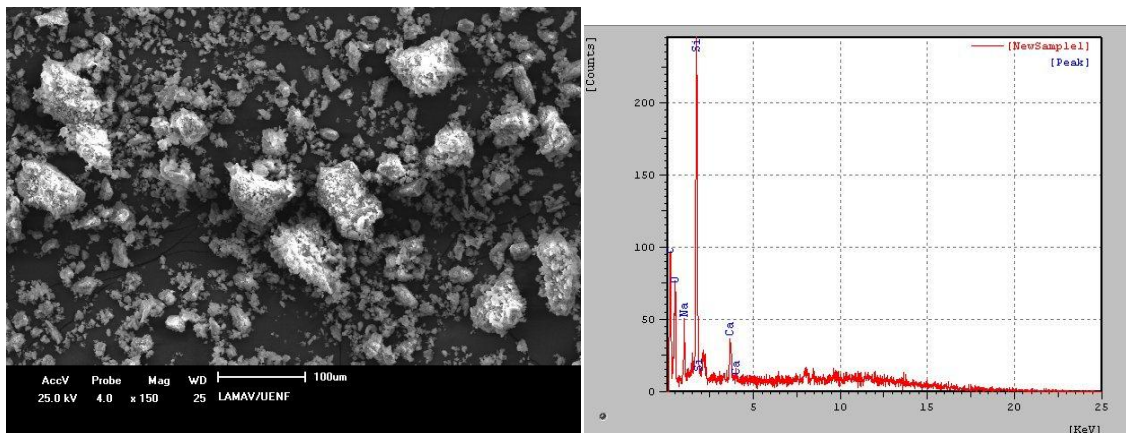


Figura 30: MEV do resíduo de vidro com EDS.

6.6. Propriedades físicas das massas formuladas

6.6.1. Plasticidade

A Tabela VI apresenta os limites de Atterberg das formulações de 0, 10, 20 e 30% em peso de resíduo de vidro.

A quantidade de água mínima que a massa cerâmica deve compreender para ser conformada é dada através do limite de plasticidade (LP). O limite de liquidez (LL) corresponde à quantidade de água máxima que a massa pode conter para que ainda seja moldável. A diferença entre LL e LP se dá pelo índice de plasticidade (IP), o qual indica a faixa de consistência de plástica.

O limite de plasticidade demonstra a quantidade mínima necessária para que uma ou mais argilas em misturas alcance a consistência ideal para sua conformação no estado plástico. Assim sendo, é um parâmetro de grande interesse tecnológico. A água adicionada atua tanto no preenchimento dos poros, chamada água intersticial, como nas lacunas entre as partículas, o que facilita a conformação das peças. Esta água entre as partículas é eliminada na etapa de secagem, sendo responsável pela retração da peça cerâmica.

Tabela VI – Dados do ensaio de Atterberg para as massas utilizadas (em %).

Formulações (% de resíduo em peso)	Limite de Liquidez (LL)	Limite de Plasticidade (LP)	Índice de Plasticidade (IP)
0	59,0%	27,0%	32,0%
10	45,2%	23,2%	22,0%
20	34,4%	24,3%	10,0%
30	34,6%	25,1%	9,5%

A Figura 31 apresenta a localização das composições utilizadas neste trabalho, em um gráfico elaborado a partir dos limites de Atterberg que indica regiões de extrusão ótima e aceitável. Os números são correspondentes a quantidade de resíduo de vidro (MARSIGLI E DONDI, 1997).

Nota-se que a argila pura está localizada dentro da região de extrusão aceitável. Isso indica que é um material que possui boa quantidade tanto de material argiloso (plástico), quanto de material não plástico, mas ainda não possui a proporção ideal. A incorporação de 10% de resíduo de vidro demonstra que a plasticidade está mais equilibrada na quantidade de materiais plásticos e não plásticos, localizando-se no ponto de extrusão ótima. Já a incorporação de 20% do resíduo na argila reduz

consideravelmente sua plasticidade, todavia, mantém-se próxima ao limite da região aceitável. A composição de 30% já demonstra uma perda maior de plasticidade, localizando-se totalmente fora da região aceitável. Neste caso, deve-se misturar a argila investigada com outra de maior plasticidade, ou seja, com maior quantidade de argilomineral.

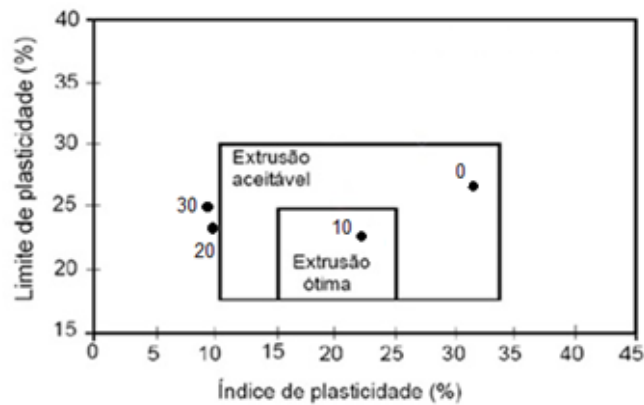


Figura 31: Prognóstico de extrusão das composições.

6.6.2. Densidade Aparente a Seco

A Figura 32 representa os valores de densidade aparente a seco das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro. Esta análise foi determinada pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança. A densidade real do resíduo de vidro é de $2,44 \text{ g/cm}^3$ enquanto da argila Silva Jardim é de $2,62 \text{ g/cm}^3$. Observa-se um grande decréscimo da densidade aparente para todas as composições em relação à argila pura. Somente por meio da densidade relativa, pode-se verificar o efeito do resíduo no empacotamento da argila, já que as matérias-primas apresentam densidades reais diferentes.

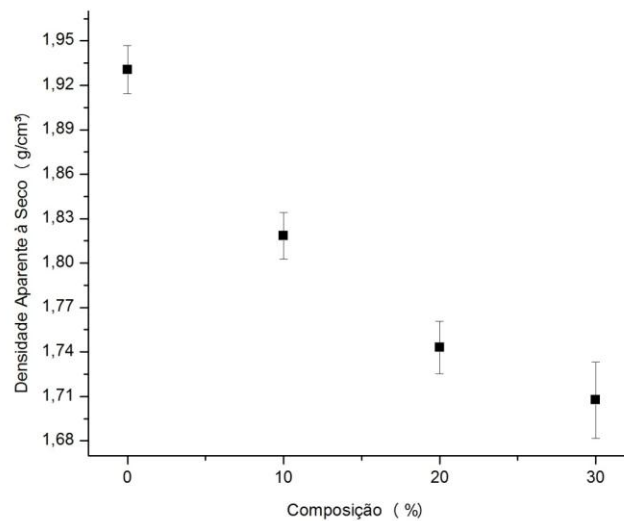


Figura 32: Gráfico de densidade aparente a seco das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.

6.6.3. Densidade Relativa

A Figura 33 representa os valores de densidade relativa das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro. Os resultados demonstram que a argila pura mantém o maior valor de densidade e este vai diminuindo conforme é acrescido o resíduo de vidro. Caldas (2012) afirma que a densidade relativa da massa depende do volume de poros intergranulares e intragranulares, ambos por unidade de volume sólido, e que incorporações maiores de resíduo de vidro provocam porosidade na cerâmica, logo, aumentando o volume dos poros e decrescendo os valores de densidade. O que explica o resultado obtido.

Pode-se dizer que o resíduo piorou o empacotamento da argila durante o processo de conformação. Isto possivelmente ocorreu devido à utilização do resíduo em forma de pó. Morais (2013), todavia, utilizou em seu trabalho o resíduo de vidro em forma de caco peneirado em 100 mesh (0,150 mm), e destacou que sua forma irregular contribuiu para a melhoria do empacotamento da argila, mantendo os valores de densidades relativas altas e constantes.

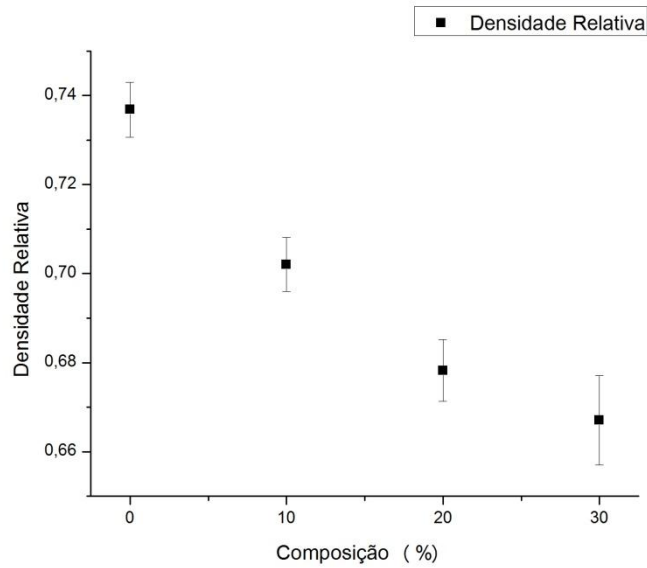


Figura 33: Gráfico da densidade aparente das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.

6.7. Propriedades mecânicas das cerâmicas queimadas

As Figuras 34 e 35 demonstram os corpos de prova queimados a temperatura de 850 e 1000°C, respectivamente. O óxido de ferro III (Fe_2O_3) é um óxido de coloração vermelha. É possível observar que por conter pouca quantidade deste óxido em sua composição química, a massa tem coloração clara, mantendo-se assim mesmo após a queima a 850°C. Quando queimada a temperaturas mais altas, como no caso de 1000°C, há uma alteração nas moléculas, produzindo mais Fe_2O_3 , o que confere coloração mais avermelhada nas peças cerâmicas.



Figura 34: Corpos de prova das composições 0, 10, 20 e 30%, respectivamente, queimados a temperatura de 850°C (Acervo Pessoal, 2015).



Figura 35: Corpos de prova das composições 0, 10, 20 e 30%, respectivamente, queimados a temperatura de 1000°C (Acervo Pessoal, 2015).

6.7.1. Retração linear de queima

A Figura 36 apresenta o comportamento de retração linear em função da temperatura de queima. Estes resultados demonstram que há um padrão crescente tanto em relação à temperatura quanto na quantidade de resíduo de vidro incorporado. Nota-se que as composições de argila pura mantiveram uma retração sem grandes variações e abaixo de 2% para quase todas as temperaturas, exceto 1050°C. Este padrão também foi constatado por Sesma (2014) e Moraes (2013), onde nas temperaturas iniciais há uma pequena variação da retração, ao passo de que nas maiores temperaturas o aumento foi abrupto, como visto para a 1050°C. A sinterização diminui a área superficial, gerando uma contração da estrutura (SESMA, 2014; MORAIS, 2013), isso explica o fato da cerâmica queimada em temperatura maior ter também uma maior retração linear como demonstrado pelos resultados obtidos.

As composições com adição de 10, 20 e 30% de resíduo também demonstraram um padrão crescente. Isto é justificado devido à redução da viscosidade do resíduo, que contribui no preenchimento dos espaços vazios entre as partículas que não se fundiram, preenchendo a porosidade aberta da peça cerâmica, o que aumenta a densificação do material (CALDAS, 2012). Desta forma, são vistos valores mais altos de retração para as peças com 30% de resíduo.

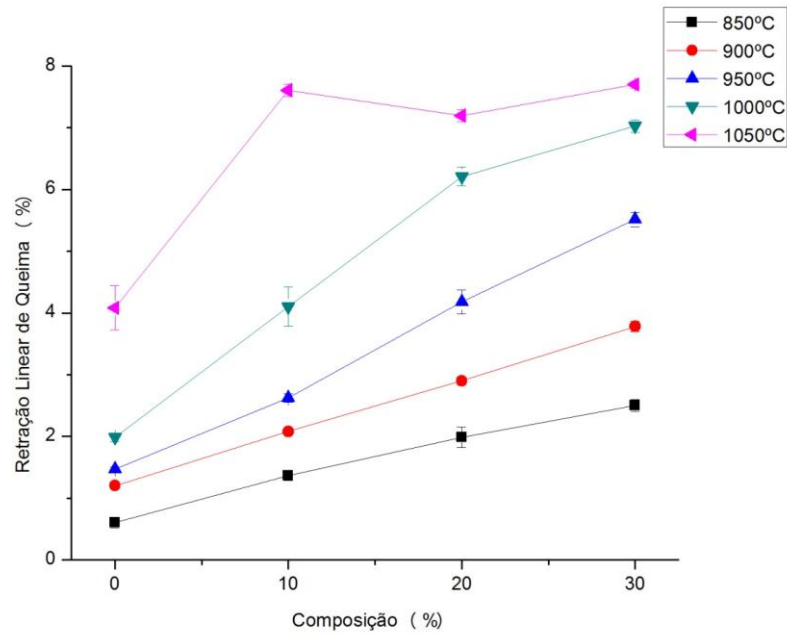


Figura 36: Gráfico de retração linear de queima das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.

6.7.2. Absorção de água

A Figura 37 apresenta os valores de absorção de água das massas queimadas de 850 a 1050°C em composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro plano. Pode-se observar que as temperaturas mais baixas, de 850 e 900°C não tiveram grandes variações, se mantendo entre 16 e 18% de absorção para todas as composições. O incremento do resíduo de vidro piorou ligeiramente a absorção de água nestas temperaturas. Estes são os maiores valores encontrados e estão dentro da norma (ABNT NBR 15310:2009) que determina como 20% o limite máximo admissível de absorção de água para telhas cerâmicas. Esse resultado é explicado conforme já havia sido indicado pela análise de dilatométrica óptica (Figura 23), no qual o amolecimento do resíduo ocorre a partir de 850°C e por isso é possível que não tenha ocorrido uma completa formação de fluxo viscoso, o que não permitiu o preenchimento da peça, gerando inclusive um discreto aumento da absorção de água nas amostras com adição de resíduo de vidro.

A 950 e 1000°C pode-se observar um padrão, onde além de diminuir a absorção de água com o aumento da temperatura, nota-se que este valor diminui conforme há maior adição de resíduo.

A 1050°C observam-se os menores valores de absorção, com destaque para a composição de 10% de resíduo que se encontra próximo a 9%. Estes valores estão dentro das normas, a qual para tijolos (ABNT NBR15270-1, 2005) o índice de absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%.

O aumento na absorção de água nas composições de 20 e 30% na temperatura de 1050°C pode estar relacionado ao aparecimento de trincas por um excesso de vidro. Isto se dá em razão da diferença de coeficiente de dilatação térmica comparado à argila (LICURGO, 2016).

O gráfico demonstra que a absorção de água diminui com o aumento da temperatura de queima. Isto se deve à atuação como fundente do resíduo, que ao formar fase líquida, preenche a porosidade das peças, diminuindo a absorção de água, dado também confirmado pela retração linear (MORAIS, 2013).

Pode-se afirmar que a adição de resíduo de vidro diminui a absorção de água, juntamente com o aumento da temperatura de queima. Esses resultados são condizentes com os encontrados por Phonphuak et al., 2016, nos quais o resíduo de vidro a 10% (maior % utilizada) obteve os menores valores de absorção de água e a maior temperatura de queima (1000°C) se mostrou mais adequada. O aumento da temperatura de queima também demonstrou menores valores de absorção de água no estudo de Mymrin et al., 2016 e Loryuenyong, 2009.

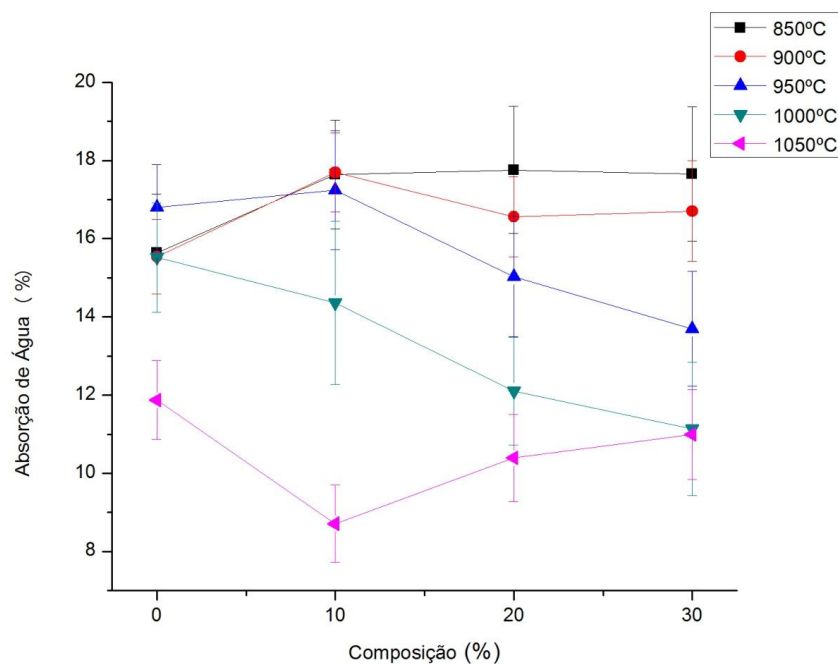


Figura 37: Gráfico de absorção de água das composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro.

6.7.3. Tensão de ruptura à flexão

A resistência mecânica é uma propriedade que depende fortemente da temperatura de queima. Normalmente, com o aumento da temperatura de queima, há um aumento da resistência mecânica, que ocorre devido à estrutura mais densa do material, e diminuição da porosidade (ZANOTTO E MIGLIORE, 1991).

A Figura 38 apresenta os gráficos de tensão de ruptura à flexão das cerâmicas em função da temperatura de queima. Tendo em vista as especificações técnicas, de acordo com Santos (1989), todas as peças superaram a resistência mínima para fabricação de tijolos de alvenaria (2MPa).

É possível observar nos dois primeiros gráficos que são correspondentes as menores temperaturas (850 e 900°C) um padrão crescente de resistência mecânica, demonstrando que o incremento de resíduo de vidro contribuiu na melhoria da resistência das peças cerâmicas. As composições de 20 e 30% apresentaram resistência acima da mínima para telhas (6,5MPa). Moraes (2013), entretanto, obteve um decréscimo de resistência mecânica a 850°C para todas as formulações (10, 20 e 30% de resíduo de vidro) e atribuiu este resultado ao caráter inerte do resíduo que atuou como concentrador de tensão. A 950°C, a única composição que apresentou valor acima do mínimo para telhas foi a de 20%. A 1000°C pode-se observar que o aumento da temperatura gera também um aumento da resistência. A esta temperatura nota-se que o resíduo não melhorou significativamente a resistência. A composição de 20% não obteve melhora nesta propriedade, entretanto manteve-se dentro da faixa mínima de resistência para tijolos furados (5,5MPa).

A temperatura de 1050°C apresenta um significativo aumento da resistência mecânica para todas as composições, o que demonstra que o aumento da temperatura influenciou benéficamente a cerâmica. Este resultado também foi constatado por Caldas (2012). A composição de 10% de resíduo de vidro apresentou maior valor de resistência, aproximadamente 14,0MPa. Isto demonstra que o resíduo de vidro atuou de forma positiva na argila possivelmente devido ao grau de empacotamento a seco. Composições superiores a 20% não melhoraram a resistência mecânica devido ao aparecimento de falhas, claramente observadas na Figura 46.

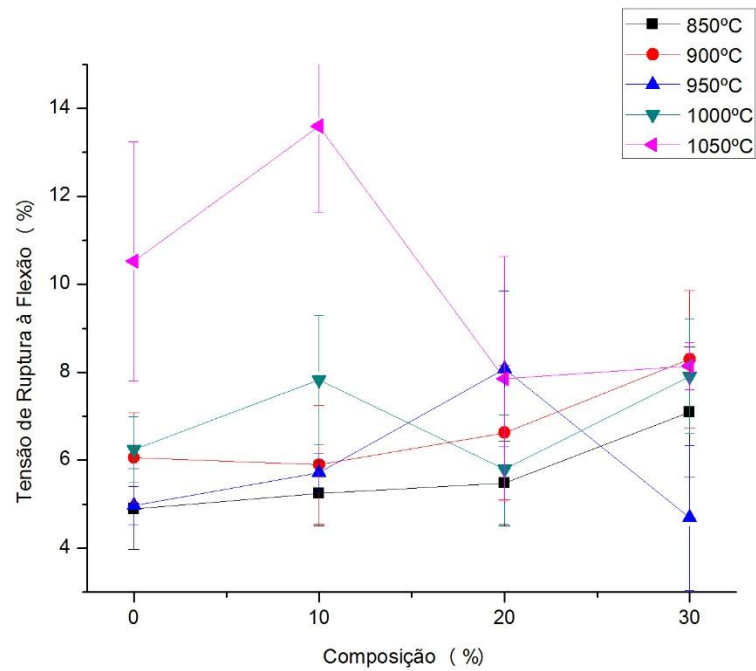


Figura 38: Gráficos de tensão de ruptura à flexão de 4 pontos das composições de 0, 10, 20 e 30% em função das temperaturas de queima.

6.8. Estatística de Weibull

O diagrama de Weibull ($\ln(\ln(1/(1 - \text{rank})))$ versus \ln TRF (Tensão de ruptura à flexão)) para as amostras com 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 850, 900, 950, 1000 e 1050°C é apresentado nas figuras 40, 41, 42, 43. O Módulo de Weibull (β) (Tabela VII) é o valor acompanhado do parâmetro “x” na equação, que foi obtido por meio da linha de tendência linear. A resistência característica (R_c) (Tabela VIII) foi obtida a partir de $y = 0$.

Tabela VII – Dados do Módulo de Weibull para as massas utilizadas (em%).

Formulações	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
0	5,82	6,61	12,47	9,13	4,28
10	7,96	4,57	14,00	5,91	7,52
20	5,76	3,43	4,99	5,02	2,97
30	5,16	5,77	3,27	5,44	16,63

Tabela VIII– Dados da Resistência Característica para as massas utilizadas (em%).

Formulações	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
0	1,66	1,86	1,64	1,88	2,44
10	1,71	1,87	1,77	2,13	2,67
20	1,77	2,01	2,17	1,84	2,17
30	2,04	2,19	1,65	2,15	2,12

O parâmetro de Weibull é um critério de grande importância na confiabilidade dos materiais cerâmicos, já que é considerado um tipo de risco de ruptura. Este parâmetro caracteriza o espalhamento dos valores de resistência mecânica. A probabilidade de falha é de 63,2% de acordo com a tensão característica (parâmetro de localização) (DODSON, 1994).

As equações nos gráficos estão descritas em ordem crescente em relação à temperatura de queima. Em geral, a composição de 10% obteve maiores valores de resistência mecânica com menores dispersões em relação às outras composições, o que condiz com os resultados de tensão de ruptura à flexão.

A Figura 39 apresenta a distribuição de Weibull da argila pura para as cinco temperaturas. Observam-se retas sobrepostas, demonstrando que sem a adição de vidro, a temperatura não teve grande influência na resistência.

O Módulo de Weibull para a argila pura manteve-se dentro do esperado que é entre 5 e 15 para todas as temperaturas, com exceção de 1050°C que obteve uma dispersão ligeiramente maior e multimodal, que pode ser explicada por alguma falha durante o processamento. Esta temperatura apresentou o valor mais alto de resistência característica. Morais (2013) também observou a resistência característica maior para a temperatura de queima mais elevada.

A resistência característica manteve-se aproximada para todas as outras temperaturas.

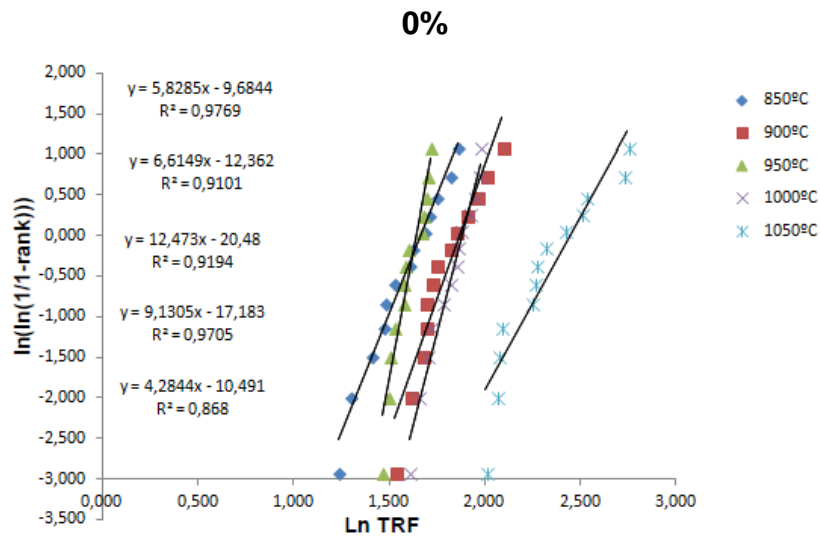


Figura 39: Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 0% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima.

A Figura 40 apresenta a distribuição de Weibull da composição 10% para as cinco temperaturas.

A adição de 10% de resíduo de vidro demonstra um aumento na resistência mecânica para todas as temperaturas de queima utilizadas. Isso se deve ao favorecimento do resíduo na densificação do material. A resistência característica manteve-se aproximada para as temperaturas de 850, 900 e 950°C, ao passo de que ela aumenta para 1000°C e 1050°C, evidenciando que o aumento na temperatura de queima também contribui para o aumento da resistência mecânica.

Para esta composição, o módulo de Weibull também se manteve dentro do esperado, com exceção da temperatura de 900°C que apresentou valor de 4,57.

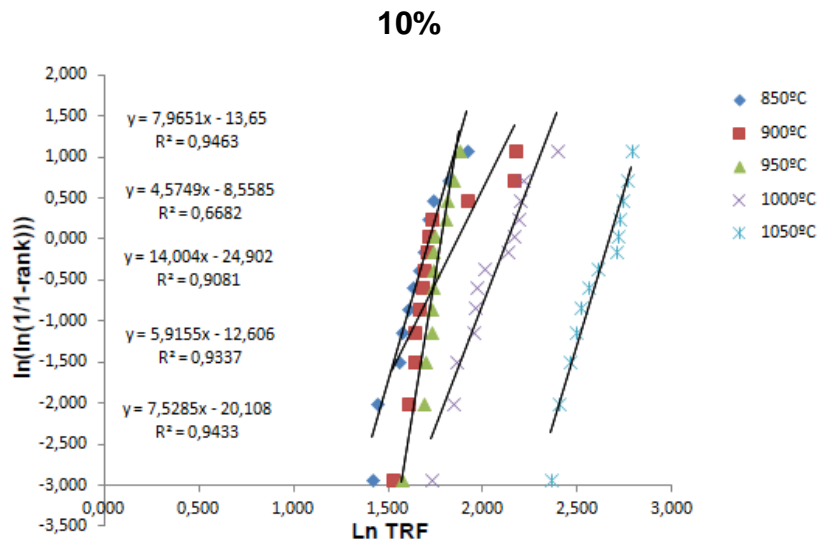


Figura 40: Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 10% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima

A distribuição de Weibull da composição 20% para as cinco temperaturas é dada pela Figura 41. Nesta, encontra-se uma grande sobreposição das retas e elevada dispersão, com valores de β muito baixos. Moraes (2013) afirma que a elevada dispersão de dados de resistência mecânica de materiais cerâmicos é comum.

O caráter multimodal da temperatura de 1050°C pode ser explicado devido a falhas na homogeneização, que promoveu a segregação do material.

A quantidade de resíduo de vidro não apresentou aumento na resistência mecânica, nem mesmo na maior temperatura de queima em razão de um excesso de resíduo que pode ter causado trincas no material como observado pela microscopia óptica.

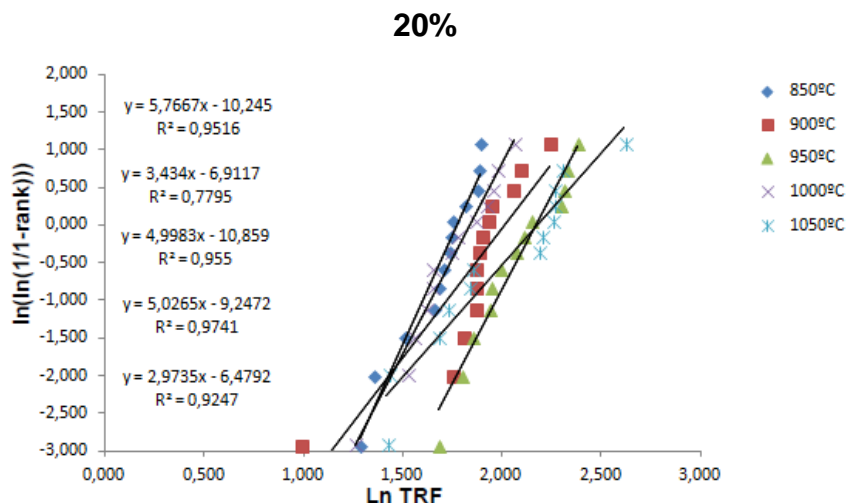


Figura 41: Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 20% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima.

A Figura 42 apresenta a distribuição de Weibull da composição 30% para as cinco temperaturas. Observa-se que para quase todas as temperaturas, a dispersão foi unimodal e baixa, com altos valores de módulo de Weibull e com destaque para a temperatura de 1050°C com $\beta = 16,63$, acima do esperado. Segundo Pinheiro e colaboradores (2010), a distribuição unimodal demonstra que as peças estão dentro de uma mesma classe de defeitos que são causadores da fratura.

A resistência característica também foi mais alta, demonstrando uma resistência mecânica relativamente mais alta que a composição de 20%, com exceção a 950°C. Nesta temperatura, nota-se uma resistência menor em relação às outras temperaturas e com maior dispersão. Isto se deve ao excesso de vidro incorporado, que promove formação de muita fase líquida, gerando assim uma rugosidade na peça e também maiores falhas (Figura 46 e Figura 47).

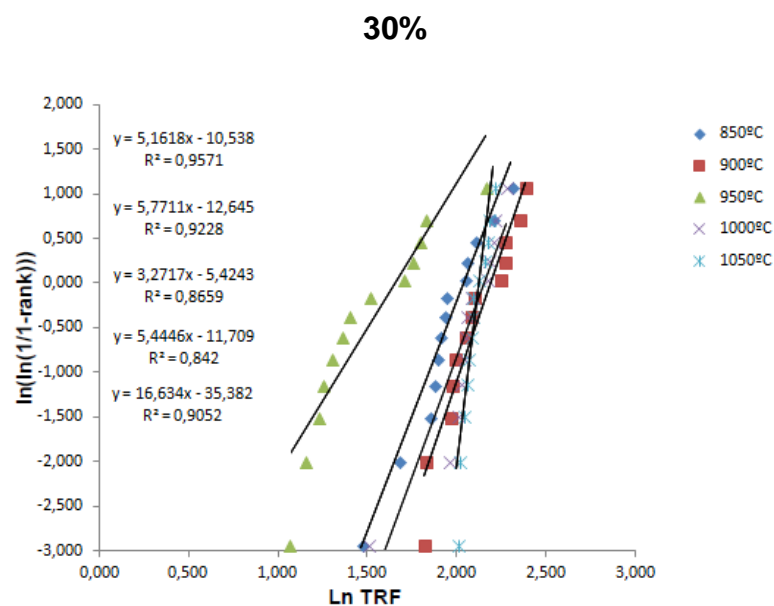


Figura 42: Diagrama de Weibull da massa cerâmica com 30% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima.

6.9. Análise Microestrutural

6.9.1. Microscopia Óptica (MO)

As figuras abaixo apresentam as micrografias das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. A microscopia óptica tem

o objetivo de analisar a microestrutura do material, sua forma, as diferentes fases e como estão distribuídos no corpo de prova.

Na Figura 43, pode-se observar a cor clara do material devido à baixa quantidade de ferro como já descrito pela análise química. Observa-se, em geral, a homogeneização do material com o aumento da concentração de resíduo de vidro. São identificados possíveis grãos de quartzo (seta preta). As partículas mais escuras (seta branca) podem estar associadas a impurezas presentes na argila enquanto as partículas mais claras (círculo preto) podem ser relacionadas ao resíduo de vidro que se manteve inerte na matriz.

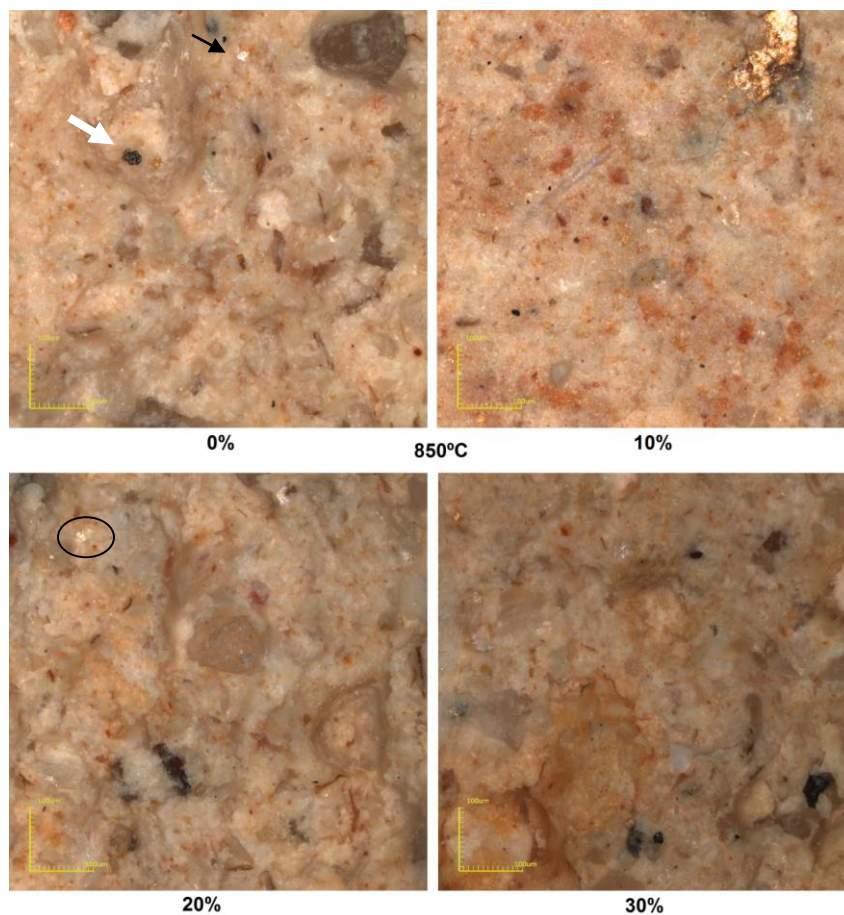


Figura 43: Micrografias ópticas das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 850°C.

A Figura 44 apresenta o material mais viscoso em decorrência da formação de fase líquida do resíduo de vidro. A peça aparenta uma microestrutura mais alisada em comparação com a temperatura de 850°C. Isto ocorre em função aos mecanismos de sinterização.

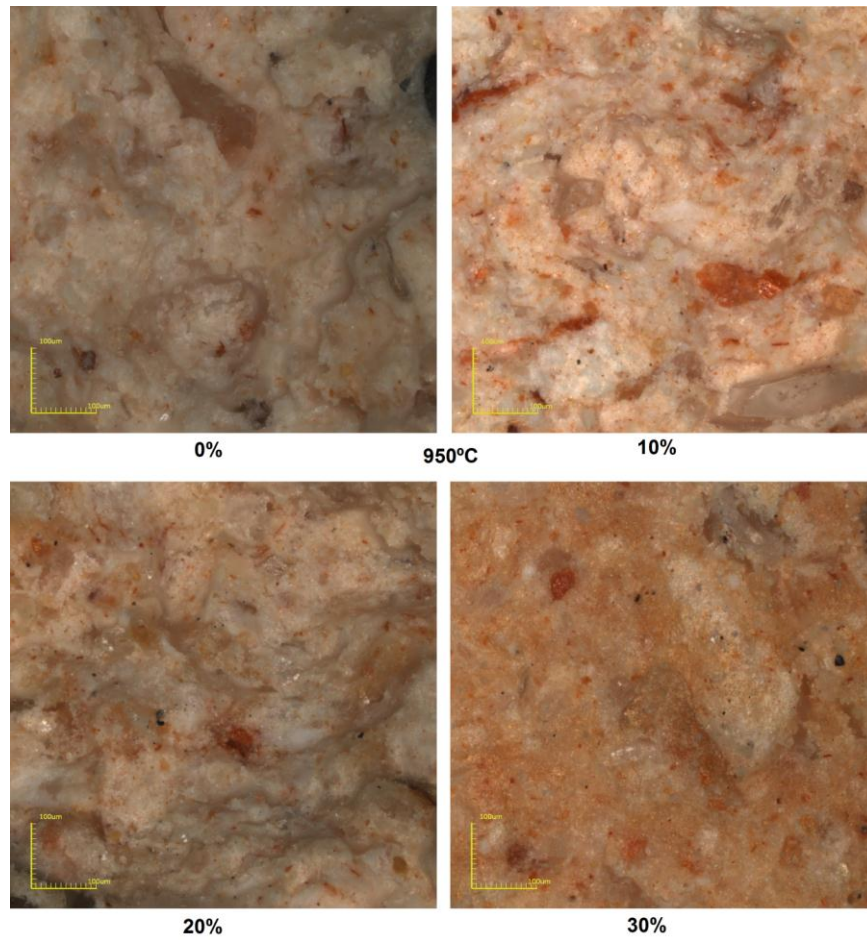


Figura 44: Micrografias ópticas das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 950°C.

Na temperatura de 1050°C (Figura 45), é possível notar a maior concentração do resíduo na superfície da cerâmica, além de um maior espalhamento, observado com o aumento da quantidade de resíduo adicionado. Isto se deve a maior formação de fluxo viscoso devido à alta temperatura (quase em ponto de fusão – 1100°C - como determinado pelo ensaio de dilatométrica óptica). Se bem disperso, o resíduo disponibilizará fase líquida em toda estrutura.

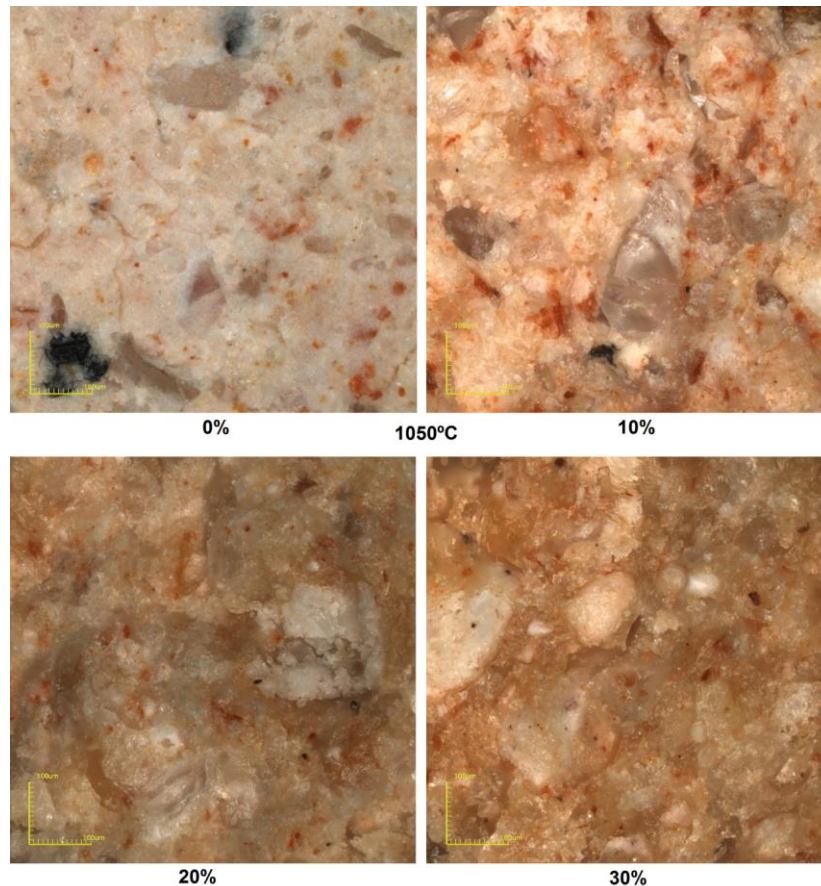


Figura 45: Micrografias ópticas das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 1050°C.

A Figura 46 apresenta micrografias a 950°C para as composições de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro. Observam-se, na argila pura alguns poros na superfície da peça, enquanto a composição 10% apresentou maior homogeneidade. A 20% é possível observar alguns poros além de trincas. A composição de 30% não apresenta poros em sua superfície, entretanto é possível notar grandes trincas.

Com o incremento da temperatura na Figura 46, é possível observar uma melhor densificação do material, não apresentando poros em sua superfície. Todavia, é notável a presença de trincas nas composições com adição de 20 e 30% de resíduo. Isso se deve ao excesso de vidro que forma grande quantidade de fase líquida e diminui a resistência mecânica e absorção de água do material, como demonstrado pelos resultados obtidos.

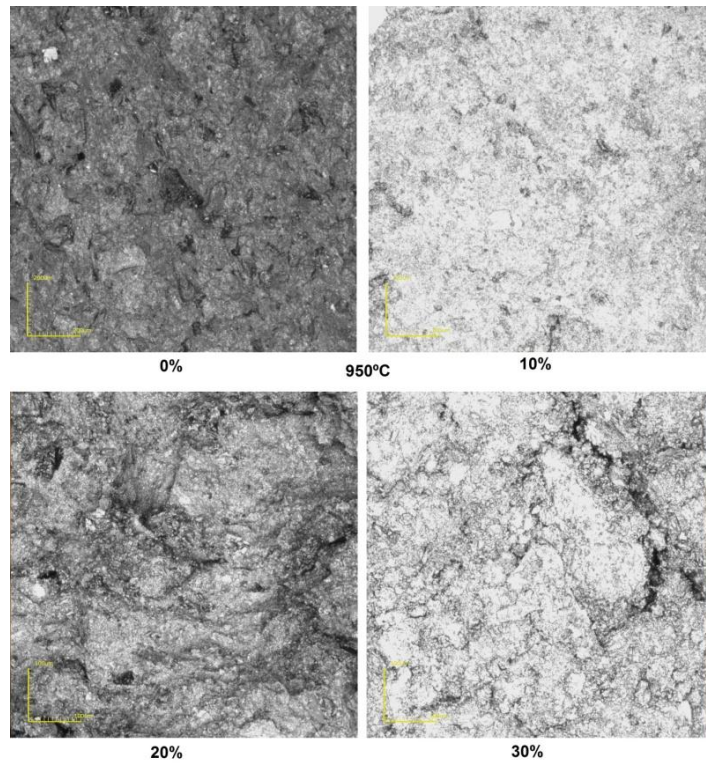


Figura 46: Micrografias ópticas em preto e branco das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 950°C.

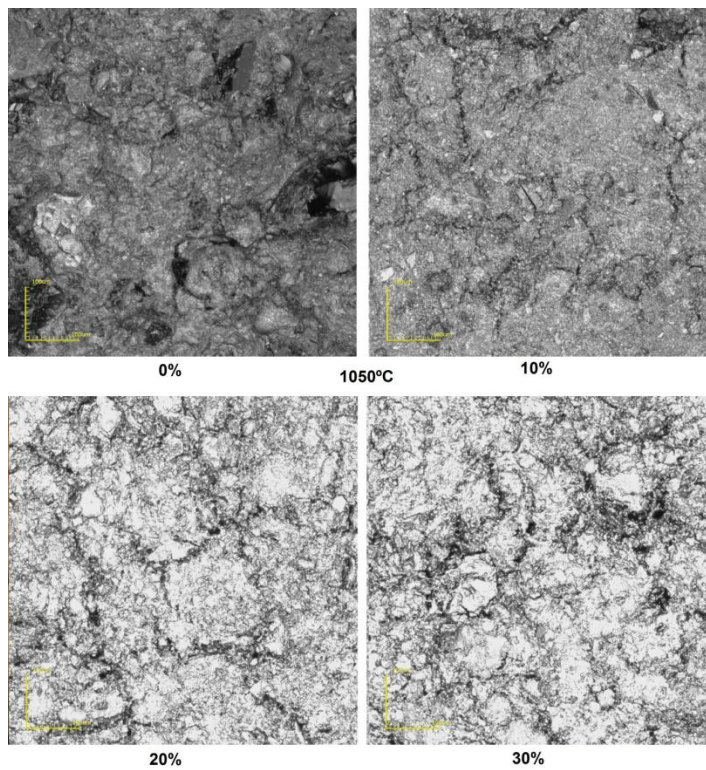


Figura 47: Micrografias ópticas em preto e branco das amostras de 0, 10, 20 e 30% de resíduo de vidro queimadas a 1050°C.

Os vidros são altamente resistentes a soluções ácidas, com exceção ao ácido fluorídrico. Com o objetivo de visualizar o espalhamento do resíduo pela porosidade da cerâmica, as amostras foram atacadas por ácido fluorídrico. O ataque químico foi feito nas amostras de argila pura e da composição de 30% das temperaturas de 850 e 1050°C para fins de comparação.

A Figuras 48 apresenta as amostras de argila pura e com adição de 30% de resíduo de vidro queimadas nas temperaturas de 850 e 1050°C, após ataque químico. Observa-se na argila pura de ambas as temperaturas partículas brancas bem pequenas. Estas podem estar associadas ao quartzo ou até mesmo ao resíduo de vidro que não reagiram com o ácido como também visto anteriormente.

Na argila pura e na composição de 30% de resíduo a 850°C que existem poucas regiões de vazio. Isso se deve ao fato do resíduo não ter alcançado o amolecimento como já discutido previamente.

A 1050°C na composição de 30% de resíduo é possível observar que este se espalhou sobre mais partículas, além de já ter se infiltrado pela estrutura, demonstrando grandes vazios após o ataque químico.

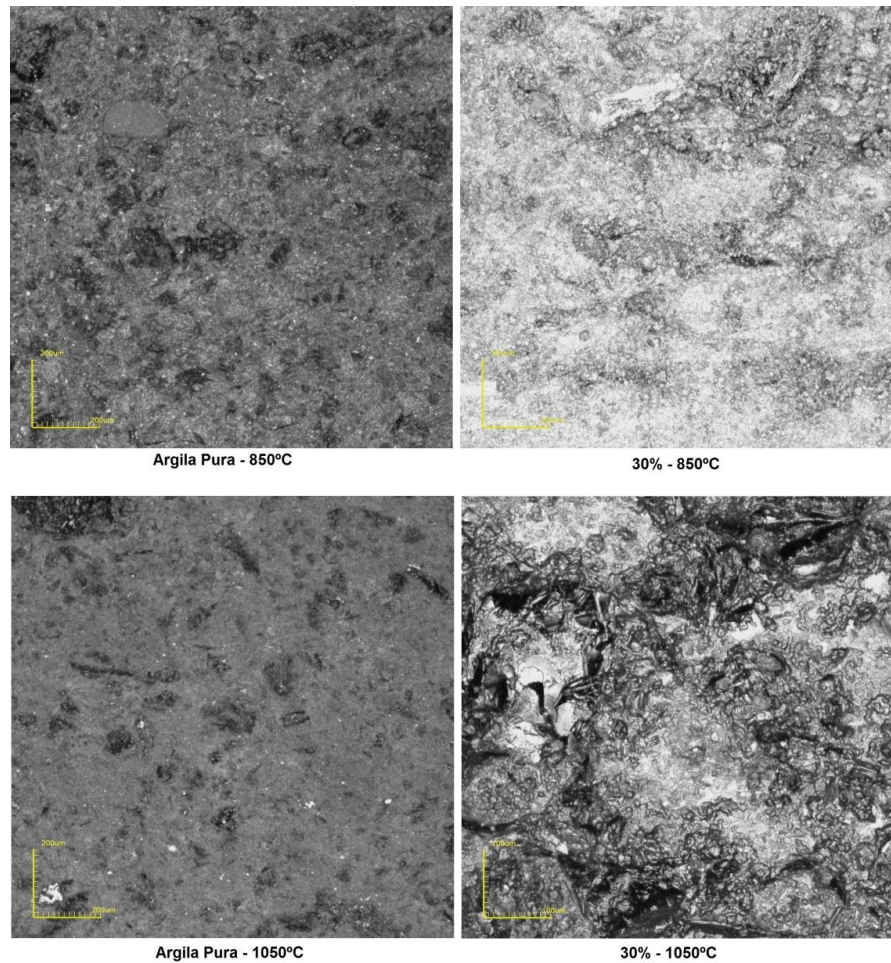


Figura 48: Micrografias de argila pura e composição 30% para as temperaturas de 850 e 1050°C após ataque químico

6.9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 49 apresenta micrografias da composição de 30% de resíduo de vidro para as temperaturas de 850, 950 e 1000°C. Nota-se que com o aumento da temperatura, há uma melhor homogeneização e densificação das peças. A adição do resíduo a 850°C provoca uma textura mais grossa na peça devido à aglomeração das partículas de vidro sem a formação de fase líquida, o que também já foi observado pelos resultados anteriores.

A 950°C já é possível observar maior homogeneização da peça além da formação de fase líquida observada pela geração de bolhas associadas ao amolecimento do resíduo. Estes resultados condizem com os encontrados por Morais e colaboradores (2013).

A 1000°C nota-se a peça mais densa devido à formação de fase líquida, porém com alguns poros possivelmente associados à liberação de gases que são resultantes da decomposição de prováveis impurezas presentes no resíduo de vidro (MORAIS et al., 2013).

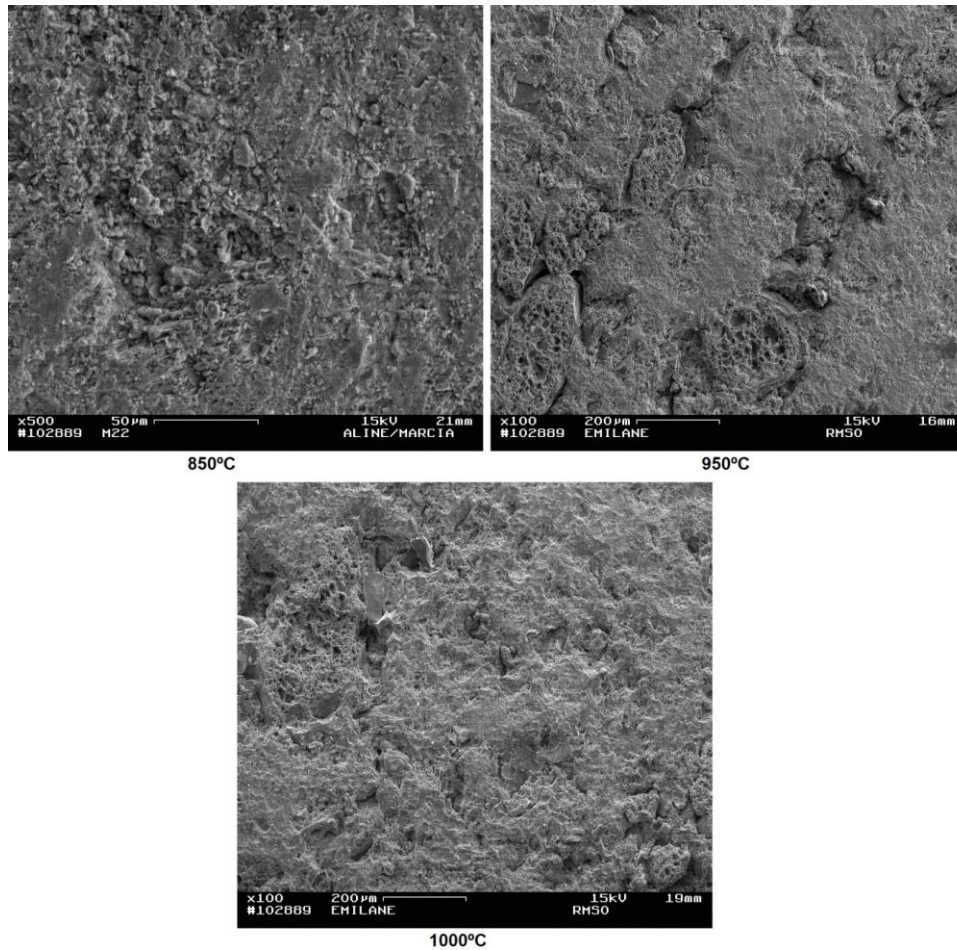


Figura 49: MEV das cerâmicas da composição 30% para as temperaturas de 850, 950 e 1000°C.

CAPÍTULO 7: Conclusões

- Conclui-se que de acordo com o prognóstico de extrusão das composições, somente a incorporação de 10% de resíduo de vidro demonstra que a plasticidade está mais equilibrada na quantidade de materiais plásticos e não plásticos, localizando-se no ponto de extrusão ótima.
- As temperaturas de 850°C e 900°C não foram suficientes para que o resíduo de vidro preenchesse a porosidade da peça, não causando grandes melhorias das propriedades. Acima de 950°C foi observado que a adição de resíduo de vidro gerou benefícios em quase todas as composições, aumentando a retração linear de queima e a tensão de ruptura à flexão e diminuindo a absorção de água.
- As temperaturas de 1000 e 1050°C apresentaram melhores resultados, entretanto, são impraticáveis economicamente para a maioria dos produtos de cerâmica vermelha. Em Campos dos Goytacazes, a produção industrial utiliza temperaturas que variam de 600 a 850°C.
- A incorporação de resíduo de lapidação de vidro mostrou-se benéfica para a incorporação em cerâmica na composição de 10%. Acima disto, o resíduo não apresentou grandes melhorias nas propriedades mecânicas.
- A Composição de 10% de resíduo demonstrou-se ideal a 1050°C, onde obteve o menor valor de absorção de água, concordando com o maior valor de resistência mecânica e retração linear.
- A distribuição de Weibull está de acordo com os dados de tensão de ruptura à flexão para as condições estudadas. Os parâmetros de Weibull foram maiores para a composição de 10% em todas as temperaturas de queima. As composições de 20 e 30% obtiveram os valores mais baixos, não totalmente compreendidos dentro da faixa esperada para materiais cerâmicos.
- Na análise morfológica foi possível confirmar os resultados anteriores, dentre os quais a composição de 10% se mostrou mais densa e homogênea com melhor preenchimento da peça e que o aumento da temperatura influenciou positivamente a morfologia. Além de confirmar também os baixos resultados mecânicos das peças com 20% e 30% de resíduo, devido às falhas geradas pelo excesso de vidro.

- Finalmente, pode-se afirmar que a incorporação de resíduo proveniente da etapa de lapidação do vidro tem bom potencial para uso em cerâmica vermelha e é uma alternativa para minimizar os problemas ambientais causados por este resíduo ao meio ambiente.

Referências Bibliográficas

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984a) NBR 6508-1984. Grão de solos que passaram na peneira de 4,8 mm – Determinação de massa específica. Rio de Janeiro.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984b) NBR 7181-84. Determinação da análise granulométrica dos solos.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). NBR 10004. Resíduos Sólidos: Classificação.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). ABNT NBR 10005. Lixiviação de Resíduos. Rio de Janeiro.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). ABNT NBR 10006. Solubilização de Resíduos. Rio de Janeiro.

ABC - Associação Brasileira de Cerâmica (2009). Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>> acesso em 20 de julho 2014.

Aguiar, M. R. M. P., Novaes A. C. N. (2001). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ. *Quím. Nova*, vol. 25, nº 6b, p.1145-1154.

Akerman M. (2000)- Natureza Estrutura e Propriedade do Vidro, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro)

Antônio A. P. (2012) – Potencialidades do aproveitamento do resíduo de estação de tratamento de efluentes do processo de lapidação do vidro sodo-cálcico na produção de concretos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo ES.

ASTM- American Society for Testing and Materials (1977a) Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products. C373-72.

Caldas T. C. C.; Morais A. S. C.; Monteiro S. N.; Vieira C. M. F. (2012) Characterization and thermal behavior of red ceramic incorporated with flint glass waste. *Mater Science Forum*. v. 727-728, p. 994-1004.

Caliman, L.B. (2011) Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida a partir da casca de ovo de avestruz. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Vitória – ES - Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, p. 88.

Callister W. D. (2012) Ciência e Engenharia dos Materiais, uma introdução. 8 ed. Ed LTC.

Campos L. F. A., Macedo R. S., Ferreira H. C., Kiyorara P. K., (1999) Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. *Cerâmica* 45 295p.

Capitaneo J. L., Vieira C. M. F., Monteiro S. N., da Silva F. T. (2002) Caracterização tecnológica de argila branca do município de Silva Jardim-RJ – CBECIMAT-Natal RN.

Carvalho E. A. (2007) Avaliação da influência do fator de localização e rack mediano no valor do módulo de Weibull em materiais frágeis. Anais 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Vitória-ES 1175-1185p.

Cavalcanti M. S. L.; Porto V. S.; Meneses R. L.; Albuquerque A. V.; Guedes B. F. R.; Morais C. R. S.; Santana L. N. L. (2010) – Characterization of plain glasses residues for applying in ceramic bodies. Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, Búzios RJ Brasil.

CEMPRE. (2013) Vidros – O mercado para reciclagem. Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em <http://www.cempre.org.br/ft_vidros.php>. Acessado em: 15 de julho de 2014.

Chesner WH, Coolins RJ. Mackay M.H., (1997) User guidelines for waste and byproduct materials in pavement construction. US Department of transportation, federal highway administration, Publication No. FHWA-RD; p. 97–148.

Ciência dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - Culturamix.com. Disponível em: <<http://meioambiente.culturamix.com/lixo/classificacao-dos-residuos>> . Acessado em 19 de julho 2014.

Dodson B. (1994) The Weibull analysis Handbook. ASQ Quality Press.

Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B.(1997a). Recycling of Industrial and Urban waster in Brink Production- A Review: *Tile & Brink Int.* Vol.13, nº 3, p.218-225.

Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B.(1997b). Recycling of Industrial and Urban waster in Brink Production- A Review (Part 2): *Tile & Brink Int.* Vol.13, nº 4, p.302 – 308.

Duarte E. T. V. (2000) Análise Estatística e Metrológica de Propriedades Mecânicas em Materiais Frágeis. Dissertação de Mestrado – Engenharia e Ciências dos Materias. Universidade Estadual do Norte Fluminense. p.110.

Fernandes F. P.; Oliveira A. P. N.; Hotza D. (2003) Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 1: Ensaio Laboratoriais. *Cerâmica Industrial*, 8 (2) Março/Abril, p. 26-34

Filho L. A. B.; Ferreira M. G. (1995)- Coleta seletiva e reciclagem: A experiência de Curitiba – Lixo que não é lixo. In: Seminário Internacional sobre coleta seletiva e reciclagem de resíduos sólidos urbanos. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – Seção Paraná.

Filogônio P.H.C.; Reis A.S.; Louzada D.M; Della V.P. (2014) Caracterização da lama da lapidação de vidros sodo-cálcicos para a formulação de produtos de cerâmica

vermelha. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá, MT, Brasil

Galvão Á. C. P.; Farias C. M.; Souza L. G. M. (2013)- Viabilização de rejeitos de vidro para produção de tijolos cerâmicos. *Holos*. Ano 29, vol. 4 p. 59-69

Godinho K. O.; Holanda J. N. F.; Silva A. G. P. (2005) Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados. *Cerâmica*. 51 p. 419-427

Harper C. A. (2001)- *Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds* – McGraw-Hill

IBGE (2008) - Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível em: < http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf > Acessado em: 13.07.2014

Lima, L. M. Q. (1991). *Tratamento de Lixo*. 2. ed. rev. São Paulo: Hemus 240 p.

Loryuenyong V., Panyachai T., Kaewsimork K., Siritai C. (2009) Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management*, v. 29, p.2717–2721.

Luz A. P.; Ribeiro S. (2008) Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. *Revista Matéria*, v. 13, n. 1, pp. 96 – 103

Maia S. B. (2003) – *O vidro e sua fabricação* – Editora Interciência p.43

Mattox D. M.(1994) Sec. 3.4 in *Electronic Materials and Processes Handbook*, 2d ed., C. A. Harper and R. M. Sampson (eds.), McGraw-Hill, New York.

Marsigli M.; Dondi, M.,(1997) “Plasticità delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggatura”. *L’Industria dei Laterizi*, v.46. 214-222p.

Menegazzo A.P.M.; Pachol J. O. A.; Andrade A. M.; Carvalho J. C.; Gouvêa D., Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito, *Cerâmica Industrial*, v. 7, 2002.

Menezes, R.R, Neves, G.A., Ferreira , H.C.(2002). O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas .*Rev.Bras. Eng. Agric. Amb*, 6 (2): 303 – 313p.

Morais A. S. C. (2013)- Incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha. Tese de Doutorado, Campos dos Goytacazes RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

Morais A. S. C.; Louzada T. M.; Monteiro S. N.; Vieira C. M. F. (2013) Análise microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de vidro de lâmpada fluorescente. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica- 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal, RN, Brasil

Motta, J. F. M.; Zanardo, A.; Cabral Junior, M.(2001). As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*. v. 6, nº2.p28-39.

Mymrina V, Alekseeva K, Cataia R. E., Nagallia A., Aibuldinovb Y. K., Bekturganovb N. S. , Rosea J. L. , Izzoa R. L. S. (2016) Red ceramics from composites of hazardous sludge with foundry sand, glass waste and acid neutralization salts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* vol. 4 753–761p.

Nasiri, F., Huang, G., (2008). A fuzzy decision aid model for environmental performance assessment in waste recycling. *Environmental Modelling & Software* vol. 23, 677–689p.

Pinheiro, I.S. (2008). Beneficiamento e caracterização de resíduos gerados na produção de blocos cerâmicos visando à aplicação como adição pozolânica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG. 154 p.

Pinheiro B. C. A.; Holanda J. N. F. (2010) Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. *Cerâmica* **56** 237-243p.

Phonphuak N., Kanyakam S., Chindaprasirt P. (2016) Utilization of waste glass to enhance physicalemental properties of fired clay brick. *Journal of Cleaner Production* v.112 3057-3062p.

Pracidelli, S., Melchiades, F.G.(1997). A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*, v.2, n.1-2, jan./abr., p.31-35.

Rocca, A. C. (1993). Resíduos sólidos industriais. São Paulo: CETESB. 233 p.

Rossini, E. G. ; Gruginskie, N. ; Souza, J. ; Peixoto, J. A. ; Motta, C. A. O. ; Reis, B. P. (2014) Estudo de apoio à decisão para o aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos em Novo Hamburgo. In: IX Congresso Brasileiro de Planejamento Energético (CBPE) - Políticas energéticas para sustentabilidade, segurança no suprimento e eficiência, Florianópolis.

Santos, A.R. (2009) Ficha técnica de iniciação de pesquisa. Escola Politécnica da USP. Departamento de Construção Civil. São Paulo, 5p.

Santos P. S. (1992) Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, 2a Ed., Edgar Blücher, S. Paulo SP.

Segadães, A.M. (2006) Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes. *Advances in Applied Ceramics*, 105 (1): 148-54.

Sesma M. N. (2014) Estudo das propriedades de uma cerâmica vermelha sinterizada em diferentes temperaturas. Monografia Engenharia e ciências dos Materiais – Lorena, SP. Escola de Engenharia de Lorena EEL – USP.

Silva, N.I.W., Calarge, L.M., Chies, F., Mallmann, I. E., Zwonok, O. (1999). Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, V 45 nº296, São Paulo, 184 – 187.

Souza, C.C.(2007) Efeito da incorporação de resíduo de minério de ferro nas propriedades e na microestrutura de cerâmica argilosa do município de Campos dos Goytacazes. *Dissertação* (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Campos dos Goytacazes, RJ - Universidade Estadual Norte Fluminense - UENF, p.76

Teixeira S. R.; Costa F. B.; Souza A. E.; Santos G. T. A. (2008)- Reuse of Glass Cullet as Aggregate for Red Ceramic Clays. *Revista Ciências Exatas*. Nº1, v.2.

Tocchetto M. R. L. (2005) Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais – Curso de Química Industrial. Universidade Federal de Santa Maria UFSM – RS.

Vieira, C. M. F.; Souza, E. T. A.; Monteiro, S. N. (2004). Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. *Cerâmica*, nº 50, p. 254–260.

Vieira C. M.; Monteiro S. N. (2009) Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review *Revista Matéria*, v. 14, n. 3, pp. 881 – 905.

Vieira C. M. F., Pinheiro R. M. (2011) Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha - *Cerâmica* 57 319-323

Vitorino J. P. D.; Monteiro S. N.; Vieira C. M. F. (2009)- Caracterização e incorporação de resíduos provenientes de Estação de Tratamento de Água em cerâmica argilosa. *Cerâmica* 55, 385-392.

Winkler H. G. F. (1954)- Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes Von toner für grobkeramische Erzeugnisse. Berichte der Deutschen. *Keramischen Gesellschaft* v. 31, p. 337-343.

Yamaki S. B.; Pedroso A. G.; Atvars T. D. Z. (2002)- O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). *Química Nova*. Vol. 25 nº 2.

Zandonadi A. R.; Jordão M. A. P. (2002) Informações técnicas sobre cerâmica, *Anuário Brasileiro de Cerâmica*, ABC, S. Paulo.

Zanotto E. D. (1989) - Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 a. C. a 2000 d. C.. Engenharia de Materiais nº 1 disponível em: < <http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/em1-89.pdf> > Acessado em: 13.07.2014

Zanotto E. D.; Migliori A. R. (1991) Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução. *Cerâmica*, 37 (274) janeiro-fevereiro.