

# INCORPORAÇÃO DE LAMA VERMELHA EM CERÂMICA VERMELHA

**MICHELLE PEREIRA BABISK**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ  
MAIO – 2015

# INCORPORAÇÃO DE LAMA VERMELHA EM CERÂMICA VERMELHA

**MICHELLE PEREIRA BABISK**

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MAIO – 2015

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**52/2015**

Babisk, Michelle Pereira

Incorporação de lama vermelha em cerâmica vermelha / Michelle Pereira Babisk. – Campos dos Goytacazes, 2015.

xiii, 196 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Ciência dos Materiais) --  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de  
Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos  
dos Goytacazes, 2015.

Orientador: Carlos Maurício Fontes Vieira.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 184-194.

1. RESÍDUOS DE LAMA VERMELHA -  
REAPROVEITAMENTO 2. RESÍDUOS INDUSTRIAIS 3. PROCESSO

# INCORPORAÇÃO DE LAMA VERMELHA EM CERÂMICA VERMELHA

**MICHELLE PEREIRA BABISK**

“Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Aprovada em:

Comissão Examinadora:

---

Ulisses Soares do Prado (D.Sc., Tecnologia Nuclear) – LINING - Representação Consultoria e Projetos Ltda

---

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (PhD., Engenharia Mecânica) - UENF

---

Profa. Rosane da Silva Toledo Manhães (D.Sc., Eng. e Ciência dos Materiais) – UENF

---

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF  
Orientador

À minha filha

Maria Luiza..

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela força que tem me dado em todos os momentos.

Ao meu esposo Jocimar, por sua compreensão pela minha ausência, pela paciência com as minhas chatices e pelo apoio incondicional, principalmente na finalização deste trabalho, e minha filha Maria Luiza, meu tudo.

A minha família, minha mãe Maria Helena, irmãos, Adriana e Alex, sobrinhos, Arthur e Alexander. Pelo apoio, pelo incentivo e por compreender a minha ausência por vezes durante esses longos anos de estudo. Especialmente ao meu sobrinho Igor, pela disponibilidade e ajuda indispensável na reta final desta pesquisa.

As amigas: Kelly, Daniela, Juliana, Cristiane, companheiras de comemorações, frustrações e expectativas.

As amigas e amigo: Mariane Costalonga, Alline Moraes, Juliana Faria, Lara Pessin, Flaviane Guedes, Isabela Areias, Carla Manharini e Valdenir Junior, algumas antigas amigadas, outras bem recentes, mas enfim, presentes que Deus me deu no decorrer do curso; pelo apoio, receptividade, colaborações, paciência, por todos os bons momentos de convivência e principalmente pela amizade sincera e desinteressada.

Ao meu orientador, Carlos Maurício Fontes Vieira, pela amizade, compreensão e orientação durante a realização deste trabalho.

A Ulisses Soares do Prado pela atenção sempre prestada, pela receptividade na visita à CBA e por gentilmente se dispor em compor a banca.

Ao professor Eduardo Atem por gentilmente se dispor em compor a banca.

A Rosane Toledo por gentilmente se dispor em compor a banca.

As bolsistas Thalissa Altoé e Larissa Ribeiro, pela ajuda indispensável e pela amizade.

A Rodolfo Azevedo Gama, pelo fornecimento das argilas utilizadas na pesquisa.

A CBA, na pessoa do Rodrigo Moreno, pela receptividade na visita à empresa e pelo fornecimento da lama vermelha.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, pela oportunidade deste doutorado.

A Faperj pela bolsa de estudo que possibilitou a dedicação exclusiva durante parte deste trabalho.

Aos professores do LAMAV e LECIV, com quem tive a satisfação de conviver, pelo conhecimento e experiências transmitidas, em especial aos professores José Nilson, Sérgio Neves, Ana Lúcia, Angelus Giuseppe, Gustavo Xavier e Jonas Alexandre.

Ao professor Rubén Sánchez e Tereza, pelas análises térmicas.

Ao técnico Rômulo Leite pelas plasticidades e ensaios de resistência mecânica.

A Shirlene, pela atenção sempre prestada.

A equipe técnica do LECIV pelo auxílio na execução dos ensaios, em especial ao Milton e Vanúzia.

A Luciana, Gabriel e Michel pela ajuda nas análises de DRX e MO.

Ao professor Sebastião Ribeiro, EEL/USP, pelos ensaios de molhabilidade.

Ao CETEM pela realização de diversas análises, principalmente nas pessoas de Francisco Hollanda, Júlio Guedes e Mônica Borlini.

A Rosa Scorzelli, do CBPF, pela análise de espectroscopia de Mossbauer.

A Alexandre Vianna Bahiense, do IFES, pela colaboração no programa Statistica.

A Zulmira Guimarães pela amizade e análises de microscopia eletrônica de varredura.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

## SUMÁRIO

Lista de Tabelas .....	IV
Lista de Figuras.....	VIII
RESUMO .....	XII
ABSTRACT .....	XIII
1    CAPÍTULO – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – Considerações preliminares .....	1
1.2 – Apresentação e organização da tese.....	3
2    CAPÍTULO – OBJETIVOS .....	5
2.1 – Objetivo geral .....	5
2.2 – Objetivos específicos .....	5
2.3 – Justificativas .....	5
3    CAPÍTULO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
3.1 – Resíduo do processo Bayer – lama vermelha.....	6
3.1.1 – A Indústria de alumínio e alumina .....	6
3.1.2 – Breve histórico – produção de alumina .....	10
3.1.3 – O processo Bayer .....	12
3.1.4 – A geração de lama vermelha .....	14
3.1.5 – Características da lama vermelha.....	14
3.1.6 – Problemas com a disposição da lama vermelha .....	22
3.2 – Resíduos .....	24
3.2.1 – Resíduos sólidos .....	25
3.2.2 – Incorporação de resíduos sólidos em cerâmica vermelha.....	28
3.3 – Cerâmica .....	31
3.3.1 – Cerâmica vermelha.....	35
3.3.2 – Cerâmica vermelha no Estado do Rio de Janeiro .....	37
3.4 – Pesquisas realizadas com lama vermelha .....	41
3.5 – Pesquisas realizadas com lama vermelha em cerâmica vermelha .....	44
3.6 – Planejamento de experimentos .....	48
3.6.1 – Planejamento em rede simplex .....	49
3.7 – Considerações finais.....	54



4	CAPÍTULO – METODOLOGIA.....	56
4.1	– Materiais .....	56
4.2	– Métodos .....	57
4.2.1	– Caracterização das matérias-primas.....	57
4.2.2	– Planejamento de experimentos.....	62
4.2.3	– Preparação das misturas .....	70
4.2.4	– Plasticidade .....	71
4.2.5	– Processamento dos corpos de prova.....	72
4.2.6	– Ensaio físico e mecânico dos corpos de prova .....	72
4.2.7	– Análise microestrutural .....	75
5	CAPÍTULO – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
5.1	– Caracterização das matérias-primas.....	76
5.1.1	– Análise química .....	76
5.1.2	– Análise mineralógica.....	77
5.1.3	– Análise térmica .....	81
5.1.4	– Análise Granulométrica.....	83
5.1.5	– Densidade real.....	85
5.1.6	– Análise morfológica.....	86
5.1.7	– Análise ambiental .....	88
5.1.8	– Análise de espectroscopia Mossbauer.....	90
5.1.9	– Análise de molhabilidade .....	92
5.1.10	– Plasticidade .....	94
5.2	– Propriedades físicas e mecânicas .....	97
5.2.1	– Densidade relativa à seco.....	99
5.2.2	– Retração linear de queima .....	101
5.2.3	– Absorção de água.....	103
5.2.4	– Resistência mecânica .....	106
5.3	– Planejamento de experimentos – Rede simplex.....	109
5.3.1	– Análise quanto à temperatura de 850°C .....	110
5.3.2	– Análise quanto à temperatura de 950°C .....	136
5.3.3	– Análise quanto à temperatura de 1050°C .....	154
5.3.4	– Avaliação microestrutural.....	173
6	CAPÍTULO – CONCLUSÕES .....	183

7	CAPÍTULO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	186
---	---------------------------------------------	-----

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Variação da composição química da lama vermelha. Fonte: Prado <i>et al.</i> (2006).....	1
Tabela 3.1: Composição química da lama vermelha (%) apresentada por vários autores, geradas em diferentes países. ....	15
Tabela 3.2: Composição mineralógica da lama vermelha apresentada por vários autores. Fonte: Modificada de Mercury <i>et al.</i> (2010). ....	20
Tabela 3.3: Número de termos em polinomiais canônicas. ....	53
Tabela 4.1: Tabela de Análise de Variância (ANOVA).....	69
Tabela 4.2: Nomenclatura e percentual de matérias-primas (%) das composições..	71
Tabela 5.1: Composição química das matérias-primas (% em peso). ....	77
Tabela 5.2: Resultados analíticos do extrato de lixiviação.....	89
Tabela 5.3: Resultados analíticos do extrato de solubilização.....	90
Tabela 5.4: Principais parâmetros da espectroscopia Mossbauer da lama vermelha (4.2 K). ....	92
Tabela 5.5: Limites de Atterberg das misturas (%). ....	95
Tabela 5.6: Densidade relativa a seco das composições. ....	100
Tabela 5.7: Retração linear de queima das composições. ....	103
Tabela 5.8: Absorção de água das composições. ....	106
Tabela 5.9: Resistência mecânica das composições.....	109
Tabela 5.10: Pontos experimentais do Modelo Linear. ....	110
Tabela 5.11: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear. ....	112
Tabela 5.12: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para absorção de água à 850°C. ....	113
Tabela 5.13: ANOVA do Modelo linear, para absorção de água à 850°C.....	114
Tabela 5.14: Pontos experimentais do Modelo Quadrático. ....	116
Tabela 5.15: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.....	117
Tabela 5.16: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para absorção de água à 850°C. ....	118
Tabela 5.17: ANOVA do Modelo Quadrático para absorção de água à 850°C.....	119
Tabela 5.18: Pontos experimentais do Modelo Cúbico especial. ....	121
Tabela 5.19: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial. ....	122

Tabela 5.20: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para absorção de água à 850°C. ....	123
Tabela 5.21: ANOVA do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 850°C. ....	123
Tabela 5.22: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ , $\hat{y}^*$ ). ....	125
Tabela 5.23: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear. ....	127
Tabela 5.24: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 850°C. ....	127
Tabela 5.25: ANOVA do Modelo Linear para resistência mecânica à 850°C. ....	128
Tabela 5.26: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático. ....	129
Tabela 5.27: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 850°C. ....	130
Tabela 5.28: ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 850°C. .	130
Tabela 5.29: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.	132
Tabela 5.30: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 850°C. ....	132
Tabela 5.31: ANOVA do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 850°C. ....	133
Tabela 5.32: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ). ....	135
Tabela 5.33: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear. ....	136
Tabela 5.34: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para absorção de água à 950°C. ....	137
Tabela 5.35: ANOVA do Modelo Linear para absorção de água à 950°C. ....	137
Tabela 5.36: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático. ....	139
Tabela 5.37: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para absorção de água à 950°C. ....	139
Tabela 5.38: ANOVA do Modelo Quadrático para absorção de água à 950°C. ....	140
Tabela 5.39: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.	142
Tabela 5.40: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para absorção de água à 950°C. ....	142

Tabela 5.41: ANOVA do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 950°C. .....	143
Tabela 5.42: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).....	144
Tabela 5.43: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear. ....	146
Tabela 5.44: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 950°C.....	146
Tabela 5.45: ANOVA do Modelo Linear para resistência mecânica à 950°C.....	147
Tabela 5.46: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.....	148
Tabela 5.47: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 950°C.....	148
Tabela 5.48: ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 950°C. .	149
Tabela 5.49: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.	151
Tabela 5.50: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 950°C.....	151
Tabela 5.51: ANOVA do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 950°C. .....	152
Tabela 5.52: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).....	153
Tabela 5.53: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear. ....	155
Tabela 5.54: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para absorção de água à 1050°C. ....	155
Tabela 5.55: ANOVA do Modelo Linear para absorção de água à 1050°C. ....	156
Tabela 5.56: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para absorção de água à 1050°C. ....	158
Tabela 5.57: ANOVA do Modelo Quadrático para absorção de água à 1050°C. ....	158
Tabela 5.58: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.	160
Tabela 5.59: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para absorção de água à 1050°C. ....	160
Tabela 5.60: ANOVA do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 1050°C. .....	161
Tabela 5.61: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).....	163

Tabela 5.62: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear. ....	164
Tabela 5.63: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 1050°C.....	165
Tabela 5.64: ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 1050°C.	165
Tabela 5.65: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.....	167
Tabela 5.66: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 1050°C.....	167
Tabela 5.67: ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 1050°C.	168
Tabela 5.68: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.	169
Tabela 5.69: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 1050°C.....	170
Tabela 5.70: ANOVA do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 1050°C.....	170
Tabela 5.71: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).....	172

## Lista de Figuras

Figura 3.1: Imagem de uma jazida de bauxita. Fonte: HYDRO (2012). .....	7
Figura 3.2: Imagem do óxido de alumínio (alumina). Fonte: HYDRO (2012). .....	8
Figura 3.3: Diagrama de uma célula de redução. Fonte: ABAL (2012). .....	10
Figura 3.4: Evolução cronológica e esquemas dos métodos de produção de alumina. Fonte: Silva Filho <i>et al.</i> (2007). .....	11
Figura 3.5: Fluxograma e esquema do processo Bayer. Fonte: WAO, 2003 <i>apud</i> Silva Filho <i>et al.</i> , 2007). .....	12
Figura 3.6: Difração de Raios X da Lama Vermelha. Fonte: Mercury <i>et al.</i> (2010). ..	19
Figura 3.7: Imagem da lama vermelha cobrindo as ruas de Kolontar. Fonte: Folha de São Paulo (2010). .....	22
Figura 3.8: Imagem do vazamento de lama vermelha chegando ao rio Mucuripe. Fonte: Ecoagência (2009). .....	23
Figura 3.9: Caracterização e classificação de resíduos sólidos. Fonte: ABNT (2004a). .....	27
Figura 3.10: Gráfico comparativo entre os polos produtores de cerâmica vermelha no estado do Rio de Janeiro. Fonte: DRM (2012). .....	37
Figura 3.11: Gráfico dos principais produtos cerâmicos do polo de Campos dos Goytacazes. Fonte: DRM (2012). .....	38
Figura 3.12: Gráfico dos principais produtos cerâmicos do polo de Itaboraí. Fonte: DRM (2012). .....	40
Figura 3.13: Representação gráfica da Equação (3.2). .....	50
Figura 3.14: Rede simplex {3, 2}. .....	51
Figura 4.1: Imagens do depósito de lama vermelha da CBA. .....	56
Figura 4.2: Imagens da lama vermelha: (a) após secagem; (b) sendo desagregadas e (c) em peneiramento. .....	57
Figura 4.3: Imagens do sistema argila amarela/lama vermelha em temperatura ambiente: (a) antes do teste de aquecimento e (b) obtida já no interior do forno. ....	61
Figura 4.4: Pontos para a obtenção dos modelos: (a) Linear; (b) Quadrático; (c) Cúbico especial e (d) todos os pontos analisados, em preto os excedentes. ....	63
Figura 4.5: Avaliação do desvio em relação à média global. ....	64

Figura 5.1: Difratoograma de raios X da argila amarela de Campos (C – caulinita, Q – quartzo, M – mica muscovita, Gi – gibbsita e GO – goethita). .....	79
Figura 5.2: Difratoograma de raios X da argila verde de Itaboraí (C – caulinita, Q – quartzo, M – mica muscovita, i – illita, Mi – microclina, O – ortoclásio e GO – goethita). .....	79
Figura 5.3: Difratoograma de raios X da lama vermelha (C – caulinita, Ca – calcita, Gi – gibbsita, Q – quartzo, S – sodalita, GO – goethita, A – anatásio, H – hematita e Ch – chantalita). .....	81
Figura 5.4: Curvas de TG/DTG da argila amarela. ....	82
Figura 5.5: Curvas de TG/DTG da argila verde. ....	82
Figura 5.6: Curva de TG da lama vermelha. ....	83
Figura 5.7: Curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas. .	85
Figura 5.8: Imagens obtidas por MO das argilas (a) amarela e (b) verde. ....	86
Figura 5.9: Imagem obtida por MO da lama vermelha. ....	87
Figura 5.10: Micrografias obtidas por MEV das argilas (a) amarela, (b) verde e (c,d) lama vermelha. ....	88
Figura 5.11: Espectros Mossbauer à 300 e 4.2 K. ....	91
Figura 5.12: Representação do ângulo de contato: (a) maior que 90°; (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total. Fonte: RAHAMAN (1995). ....	92
Figura 5.13: Conjunto de imagens e suas respectivas temperaturas capturadas no interior do forno durante o experimento. ....	93
Figura 5.14: Imagem do sistema argila amarela/lama vermelha após o experimento. ....	94
Figura 5.15: Prognóstico de extrusão das matérias-primas. ....	96
Figura 5.16: Prognóstico de extrusão das misturas. ....	97
Figura 5.17: Imagens dos corpos de prova das misturas M1 a M8 queimados à (a) 850°C, (b) 950°C e (c) 1050°C. ....	98
Figura 5.18: Imagens dos corpos de prova das misturas M9 a M16 queimados à (a) 850°C, (b) 950°C e (c) 1050°C. ....	98
Figura 5.19: Densidade relativa a seco dos corpos de prova confeccionados com as matérias-primas. ....	100
Figura 5.20: Retração linear de queima das composições. ....	102
Figura 5.21: Absorção de água das composições. ....	105



Figura 5.22: Resistência mecânica das composições. ....	108
Figura 5.23: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para absorção de água à 850°C.....	116
Figura 5.24: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para absorção de água à 850°C.....	120
Figura 5.25: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 850°C.....	125
Figura 5.26: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para resistência mecânica à 850°C. ....	129
Figura 5.27: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 850°C. ....	131
Figura 5.28: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 850°C. ....	134
Figura 5.29: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para absorção de água à 950°C.....	138
Figura 5.30: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para absorção de água à 950°C.....	141
Figura 5.31: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 950°C.....	144
Figura 5.32: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para resistência mecânica à 950°C. ....	147
Figura 5.33: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 950°C. ....	150
Figura 5.34: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 950°C. ....	153
Figura 5.35: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para absorção de água à 1050°C.....	157
Figura 5.36: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático. ....	157
Figura 5.37: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para absorção de água à 1050°C.....	159
Figura 5.38: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 1050°C.....	162

Figura 5.39: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para resistência mecânica à 1050°C. ....	166
Figura 5.40: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 1050°C. ....	169
Figura 5.41: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 1050°C. ....	172
Figura 5.42: Difratoograma de raios X das argilas amarela (a) e verde (b) queimadas à 950 e 1050°C Q – Quartzo (M – mica muscovita, Mi – microclina, H – hematita e Mu – mulita). ....	174
Figura 5.43: Difratoograma de raios X da lama vermelha queimada à 1050°C (Q – quartzo, S – sodalita, H – hematita, N – nefelina e R – rutilo).....	175
Figura 5.44: Imagens obtidas por MO das matérias-primas queimadas a 950°C, (a) argila amarela, (b) argila verde e (c) lama vermelha.....	176
Figura 5.45: Imagens obtidas por MO das matérias-primas queimadas a 1050°C, (a) argila amarela, (b) argila verde e (c) lama vermelha.....	176
Figura 5.46: Imagens obtidas por MO das misturas (a) M13, (b) M14, (c) M15 e (d) M16 queimadas a 950°C.....	177
Figura 5.47: Imagens obtidas por MO das misturas (a) M13, (b) M14, (c) M15 e (d) M16 queimadas a 1050°C.....	177
Figura 5.48: Micrografia de MEV da argila amarela queimada a 950°C. ....	179
Figura 5.49: Micrografia de MEV da argila verde queimada a 950°C. ....	179
Figura 5.50: Micrografia de MEV da lama vermelha queimada a 950°C.....	179
Figura 5.51: Micrografia de MEV da mistura M13 queimada a 950°C. ....	180
Figura 5.52: Micrografia de MEV da mistura M14 queimada a 950°C. ....	180
Figura 5.53: Micrografia de MEV da argila amarela queimada a 1050°C. ....	181
Figura 5.54: Micrografia de MEV da argila verde queimada a 1050°C. ....	181
Figura 5.55: Micrografia de MEV da lama vermelha queimada a 1050°C.....	181
Figura 5.56: Micrografia de MEV da mistura M13 queimada a 1050°C. ....	182
Figura 5.57: Micrografia de MEV da mistura M14 queimada a 1050°C. ....	182

## RESUMO

BABISK, M. P. **Incorporação de lama vermelha em cerâmica vermelha.** Tese (Doutorado) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2015.

O Brasil é atualmente o sétimo maior produtor mundial de alumínio, e conta com grandes empresas na produção de alumina. A alumina é obtida por meio do processamento químico da bauxita, conhecido como processo Bayer. Durante o processo é gerado um resíduo insolúvel denominado de lama vermelha. Além da sílica, a lama vermelha apresenta elevados teores de ferro, sódio, cálcio e outros elementos que podem agregar características importantes aos produtos cerâmicos. A incorporação de resíduos industriais em cerâmica vem sendo muito utilizada atualmente na busca de matérias-primas alternativas, e também buscando uma destinação ambientalmente correta aos resíduos que poluem. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da incorporação da lama vermelha em cerâmica vermelha. Para desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas como matérias-primas, além da lama vermelha, duas argilas de polos cerâmicos do Rio de Janeiro, a amarela de Campos dos Goytacazes e a verde de Itaboraí. As matérias-primas foram submetidas à caracterização física, química, mineralógica e morfológica. Foi utilizado o planejamento experimental com aplicação da metodologia de rede simplex de misturas para elaboração das formulações. Os corpos de prova foram confeccionados por prensagem uniaxial de 20MPa e submetidos ao processo de queima em temperaturas de 850, 950, e 1050°C. Foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas de retração linear, absorção de água e resistência mecânica dos corpos de prova queimados. A microestrutura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e difração de raios X. O modelo matemático que mais se ajustou foi o modelo cúbico especial. A incorporação da lama vermelha em cerâmica causa mudanças significativas na retração linear, absorção de água e resistência mecânica, a princípio depreciam as propriedades. Porém, como uma solução ambientalmente correta, poderia, no entanto ser justificada por incorporações que atendam a norma técnica necessária para um determinado produto.

## ABSTRACT

BABISK, M. P. **Incorporation of red mud into clayey ceramic.** Thesis (Doctoral) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2015.

Brazil is currently the seventh largest producer of aluminum, and has large companies in the production of alumina. Alumina is obtained by means of chemical processing bauxite known as the Bayer process. During the process it creates an insoluble residue known as red mud. In addition to the silica, red mud has high levels of iron, sodium, calcium, and other elements that can add important characteristics to ceramic products. The incorporation of industrial waste in ceramics has been widely used today in the search for alternative raw materials, and also seeking an environmentally correct disposal of waste that pollute. Thus, this study aimed to evaluate the effect of incorporation of red mud in red ceramic. For development of the research were used as raw materials in addition to the red mud, two clays of the ceramic poles of Rio de Janeiro, the yellow Campos of Goytacazes and green Itaboraí. The raw materials were subjected to physical, chemical, mineralogical and morphological characterization. The design of experiments with application of the mixtures simplex lattice methodology for preparation of formulations was used. Specimens were prepared by uniaxial pressure of 20MPa and submitted to the burning process at temperatures of 850, 950, and 1050°C. The physical and mechanical properties of linear shrinkage, water absorption and mechanical strength of the burned specimens were evaluated. The microstructure was evaluated by scanning electron microscopy, optical microscopy and X-ray diffraction. The adjusted math model to experiments was the special cubical model. The incorporation of red mud into ceramic cause significant changes in the linear shrinkage, water absorption and mechanical strength, the principle depreciate the property. However, as an environmentally friendly solution, could nevertheless be justified by mergers that meet the technical standard required for a particular product.

# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 – Considerações preliminares

O Brasil é atualmente o sétimo maior produtor mundial de alumínio, e conta com grandes empresas na produção de alumina. A alumina é obtida por meio do processamento químico da bauxita, conhecido como processo Bayer. Esse processo consiste na dissolução dos hidróxidos de alumínio presentes nas bauxitas mediante o ataque deste mineral com uma solução alcalina de NaOH em temperatura e pressão. As condições em que se processa a digestão (concentração, temperatura e pressão) variam de acordo com a bauxita (HIND *et al.*, 1999; SILVA FILHO *et al.*, 2007).

O subproduto do processo Bayer, denominado de lama vermelha, é um resíduo que tem como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13), constituído de partículas muito finas sendo cerca de 95% menor que 44 µm (PRADO *et al.*, 2006). A sua composição química varia muito dependendo do minério utilizado, conforme mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Variação da composição química da lama vermelha. Fonte: Prado *et al.* (2006).

Óxido	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>
% em peso	30 - 60	10 - 20	3 - 50	2 - 10	2 - 8	0 - 10

Não existe uma definição da proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e quantidade de lama vermelha gerada, a qualidade da bauxita influencia diretamente na quantidade da lama gerada, porém são mais comuns nas referências citações de que uma fábrica típica de alumina produza de 1 a 2 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida. A disposição final é feita

convencionalmente em lagos de decantação constituídos de tecnologia apropriada e monitoramento constante (BRUNORI *et al.*, 2005; PRADO *et al.*, 2006).

A literatura apresenta controvérsia quanto à toxicidade da lama vermelha. Pesquisas relatam que ela não é particularmente tóxica, entretanto segundo a norma NBR 10.004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas é classificada como resíduo Classe I - perigoso (alta corrosividade e reatividade). O fato é que a quantidade gerada anualmente é gigantesca e que um resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas representa um sério problema ambiental (MERCURY *et al.*, 2010; SILVA FILHO *et al.*, 2007).

A indústria cerâmica tem-se apresentado como uma excelente alternativa para o aproveitamento de resíduos de diferentes segmentos industriais. Além da sílica, a lama vermelha apresenta elevados teores de ferro, além de sódio, cálcio e outros elementos fundentes, que podem agregar características importantes aos produtos cerâmicos.

O município de Campos dos Goytacazes atualmente é o principal polo cerâmico do Estado do Rio de Janeiro, porém seus depósitos são de argilas com predominância caulínica, elevado teor de argilominerais, altamente plásticas, baixo teor de óxidos fundentes e elevada perda ao fogo. Estudos comprovam que sua plasticidade é considerada excessiva para os parâmetros de processamento atualmente empregados pelas indústrias de ponta e a necessidade da adição de material não plástico que possa fornecer fundentes para facilitar a formação de fase líquida durante a etapa de queima e melhorar as propriedades tecnológicas das cerâmicas produzidas (PEREIRA *et al.*, 2011).

A grande maioria dos produtos cerâmicos comercializados pelas indústrias, normalmente, não são obtidos a partir de análises laboratoriais ou planejamento experimental das misturas utilizadas, aceitando apenas o senso comum dos oleiros. No entanto, existem trabalhos realizados por pesquisadores (PEDROTI, 2011; ALEXANDRE *et al.*, 2001; MACEDO, 2007 e MEDEIROS, 2010, dentre outros) que utilizam planejamento das formulações com objetivo de obter respostas sobre o efeito das variáveis presentes na mistura e no processo sobre as propriedades do produto final, podendo-se definir o erro experimental e o grau de confiança da informação adquirida, bem como estudar os efeitos da incorporação de novas matérias-primas e resíduos na formulação das massas cerâmicas.

Dentro desse contexto, o objetivo desta pesquisa foi utilizar o planejamento experimental em rede simplex para avaliar os efeitos da incorporação do resíduo do processo Bayer, a lama vermelha, em misturas elaboradas com argilas de Campos e Itaboraí, estudando seus efeitos nas propriedades tecnológicas e plasticidade das massas, bem como caracterizar as matérias-primas.

## **1.2 – Apresentação e organização da tese**

A presente pesquisa passou por várias etapas que se apresentam em seguida. Em uma fase inicial, foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre os temas referentes à lama vermelha, cerâmica vermelha, resíduos sólidos, planejamento experimental e trabalhos realizados com lama vermelha, com o intuito de reunir conhecimento e material essencial à elaboração da presente tese, garantindo, nesta fase, um adequado apanhado literário sobre o tema.

Na fase seguinte, definiu-se os ensaios de caracterização que seriam realizados e efetuou-se o planejamento de experimentos, para os ensaios laboratoriais, e todos os testes relevantes, bem como os parâmetros a variar, em cada ensaio. Em seguida, a fase prática da pesquisa desenvolvida no Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV.

Realizados os ensaios, iniciaram-se o tratamento dos dados, confecção de tabelas, gráficos e diagramas seguidos da análise e discussão dos resultados dos testes e das análises de caracterização. Esta fase foi desenvolvida paralelamente à fase experimental. Portanto, a redação da tese desenvolveu-se paralelamente a todo o trabalho de pesquisa.

De um modo geral, este trabalho consiste em oito capítulos independentes. O capítulo em questão consiste em uma breve introdução, onde são apresentadas as considerações preliminares sobre a problemática que envolve o tema da pesquisa, e a apresentação da tese, desde sua estrutura à organização da mesma, por capítulos.

O segundo Capítulo apresenta os principais objetivos da tese e a justificativa para o desenvolvimento da pesquisa.

O terceiro Capítulo, de forma sucinta, faz primeiramente uma abordagem sobre a lama vermelha, dissertando sobre a indústria de alumínio e alumina, na qual o resíduo é gerado, sobre a bauxita, que é o minério beneficiado, sobre o processo Bayer, onde é gerado o resíduo utilizado na pesquisa, a lama vermelha, e também sobre as características da mesma, dentre outros. Em seguida, também de forma sucinta, uma abordagem sobre definição e classificação de resíduos, e cerâmica, sua classificação, com ênfase para cerâmica vermelha, tema da pesquisa, e sobre os polos cerâmicos de Campos e Itaboraí. Sequencialmente foram citados trabalhos realizados com lama vermelha, em nível nacional e internacional. E por fim é apresentada a teoria sobre a técnica de planejamento experimental, com ênfase em rede simplex.

O quarto Capítulo está reservado à metodologia da pesquisa. Onde são apresentados os materiais e os métodos de caracterização e mistura dos mesmos. São descritos todos os ensaios realizados, normalização a seguir, equipamentos utilizados, procedimentos e formas de determinar os resultados.

No quinto Capítulo encontram-se a apresentação, análise e discussão de todos os resultados dos ensaios de caracterização e experimental. No sexto são apresentadas as conclusões resultantes deste trabalho de pesquisa, e no sétimo e último capítulo contém as referências bibliográficas usadas neste trabalho.



## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1 – Objetivo geral**

O desenvolvimento de cerâmica vermelha utilizando lama vermelha gerada no processo Bayer da indústria de beneficiamento de alumina, visando o aproveitamento do resíduo, bem como melhorar as propriedades tecnológicas e corrigir a plasticidade de argilas utilizadas no polo cerâmico de Campos dos Goytacazes.

### **2.2 – Objetivos específicos**

- Caracterizar as matérias-primas quanto às propriedades físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas;
- Identificar misturas com lama vermelha apropriadas para produção de cerâmica, em função do efeito na plasticidade da massa e propriedades físicas e mecânicas;
- Determinar a melhor temperatura de queima para a produção da cerâmica;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas e correlaciona-las com sua microestrutura.

### **2.3 – Justificativas**

A principal justificativa desta tese é a possibilidade de melhoria da qualidade da cerâmica de Campos dos Goytacazes com a utilização da lama vermelha, resíduo do processo Bayer, além da possibilidade de dar um destino ambientalmente correto para esse resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas, que representa um sério problema ambiental.

## 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 – Resíduo do processo Bayer – lama vermelha

A lama vermelha é a denominação genérica para um resíduo da indústria de alumina e alumínio, ela é gerada a partir do refino da bauxita para produção de alumina (óxido de alumínio) através do processo Bayer.

#### 3.1.1 – A Indústria de alumínio e alumina

O alumínio é obtido a partir da alumina, que por sua vez é extraída da bauxita. Do beneficiamento da bauxita obtém-se a alumina, que é a base para a produção do alumínio eletrolítico. Basicamente, são necessárias cerca de 5 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina e 2 toneladas de alumina para produzir 1 tonelada de alumínio pelo processo de redução (ABAL, 2012).

##### 3.1.1.1 – Bauxita

A bauxita é, geralmente, encontrada de forma abundante em locais de clima tropical a subtropical. É um mineral heterogêneo, com uma coloração avermelhada, composto principalmente de um ou mais hidróxidos de alumínio, e várias misturas de sílica, óxido de ferro, dióxido de titânio, silicato de alumínio e outras impurezas em quantidades menores (CARDOSO *et al.*, 2012).

Quanto às propriedades químicas, existem três grupos de bauxita: a gibbsítica, a boehmítica e a diaspórica. A bauxita gibbsítica é determinada pela presença majoritária do mineral gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), um óxido hidratado com cerca de 65% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A bauxita boehmítica é aquela em que o óxido hidratado é a boehmita ( $\gamma\text{-Al}(\text{OOH})$ ) e a bauxita diaspórica é a composta pelo óxido hidratado denominado diásporo ou diaspório ( $\alpha\text{-Al}(\text{OOH})$ ), nas duas se encontram concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a 80% (CARDOSO *et al.*, 2012).

Na Europa, incluindo a França e a Grécia, predomina a boehmita; na China, os jazimentos são formados, predominantemente, por diásporo; nas regiões de clima tropical, como no Brasil, na Guiné e na Jamaica, os jazimentos são compostos, na maior parte, de gibbsita. As dez maiores reservas estão localizadas nos seguintes países: Guiné, com 27,3% do total mundial; Austrália, com 22,9%; Vietnã, com 7,7%; Jamaica, com 7,4%; Brasil, com 7,0%; Índia, com 2,8%; China, com 2,8%; Guiana, com 2,6%; e Grécia, com 2,2%. Esses países somam 94,5% das reservas mundiais do minério (CARDOSO *et al.*, 2012).



Figura 3.1: Imagem de uma jazida de bauxita. Fonte: HYDRO (2012).

Atualmente, as reservas mundiais de bauxita totalizam cerca de 27,1 bilhões de toneladas. Vale ressaltar que cerca de 95% de toda a bauxita lavrada no mundo é usada para a produção de alumina pelo processo Bayer. As principais reservas brasileiras ficam no Pará e em Minas Gerais. Até meados dos anos 1990, metade do minério extraído aqui era exportado. Atualmente o país consome mais de 80% do que produz (CHRISTANTE, 2010; CARDOSO *et al.*, 2012).

Em 2009, o Brasil produziu, aproximadamente, 28 milhões de toneladas de bauxita, volume equivalente a 13,9% da produção mundial, o que o classifica como o terceiro maior produtor mundial. O país é superado somente pela Austrália, que detém 31,4% da produção, e pela China, que possui 18,4%. Cerca de 98% da bauxita produzida no Brasil é empregada na fabricação de alumina. O principal estado produtor é o Pará (85%), seguido por Minas Gerais (14%) (CARDOSO *et al.*, 2012).

### 3.1.1.2 – Alumina

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou óxido de alumínio (Figura 3.2), é o item de maior custo na produção de alumínio. A produção mundial de quase 100 milhões de toneladas é feita principalmente com bauxita empregando o processo Bayer (HYDRO, 2012).

A principal aplicação da alumina é para a produção de alumínio pelo processo Hall-Héroult, outras aplicações industriais incluem abrasivos, aditivos em plásticos e suporte de catalisação em catalisadores industriais. É preciso ter alumina de excelente qualidade para produzir um metal de qualidade de baixo impacto ambiental. A alumina tem como principais características dureza, resistência, baixa retenção de calor e elevado ponto de fusão (HYDRO, 2012).



Figura 3.2: Imagem do óxido de alumínio (alumina). Fonte: HYDRO (2012).

O Brasil conta com grandes empresas atuando na produção de alumina, como: a Alumar - Consórcio de Alumínio do Maranhão, localizada em São Luís (MA), que é de propriedade da Alcoa (54%), BHP Billiton (36%) e Rio Tinto Alcan (10%), com capacidade anual de produção de 3,5 milhões de toneladas; a Alunorte - Alumina do norte do Brasil S/A, localizada em Barcarena (PA), com capacidade anual de produção de 6,3 milhões de toneladas, sendo a maior produtora mundial de alumina; e a CBA - Companhia Brasileira do Alumínio, na região de Sorocaba (SP), com capacidade anual de produção de 900 mil toneladas (ALCOA, 2012; HYDRO, 2012).

A Alunorte é a líder da produção de alumina, sendo responsável por 68,4% da produção nacional. A Alcoa é a segunda maior produtora, com 12,9% da produção

nacional, e a CBA, a terceira, com 9,5%. Em 2009, a produção brasileira de alumina foi de 8,63 milhões de toneladas, o que coloca o país como o quarto maior produtor mundial (CARDOSO *et al.*, 2012).

### **3.1.1.3 – Alumínio**

O alumínio é o terceiro elemento mais encontrado na crosta terrestre e o mais abundante entre os elementos metálicos, é o segundo metal mais consumido no mundo, atrás do ferro. O alumínio é produzido comercialmente há cerca de 150 anos e, sua indústria está presente em seis regiões geográficas: África, América do Norte, América Latina, Ásia, Europa e Oceania (SENAI, 2012).

O alumínio foi descoberto por Sir Humphrey Davy em 1809, tendo sido isolado pela primeira vez em 1825 por H. C. Oersted. Porém, apenas em 1886 foi desenvolvido um processo industrial econômico de redução. Neste ano, dois cientistas trabalhando independentemente, Charles Martin Hall, nos Estados Unidos, e Paul Louis Héroult, na França, inventaram o mesmo procedimento eletrolítico para reduzir a alumina em alumínio (ABAL, 2012).

O processo (Figura 3.3) baseia-se em submeter a uma eletrólise a alumina fundida, que resumidamente consiste em dissolver alumina em um banho de criolita fundida e fluoreto de alumínio em baixa tensão, decompondo-se em oxigênio. O oxigênio se combina com o ânodo de carbono, desprendendo-se na forma de dióxido de carbono, e em alumínio líquido, que se precipita no fundo da cuba eletrolítica. O metal líquido, já alumínio primário, é transferido para a refusão através de cadinhos, (ABAL, 2012).

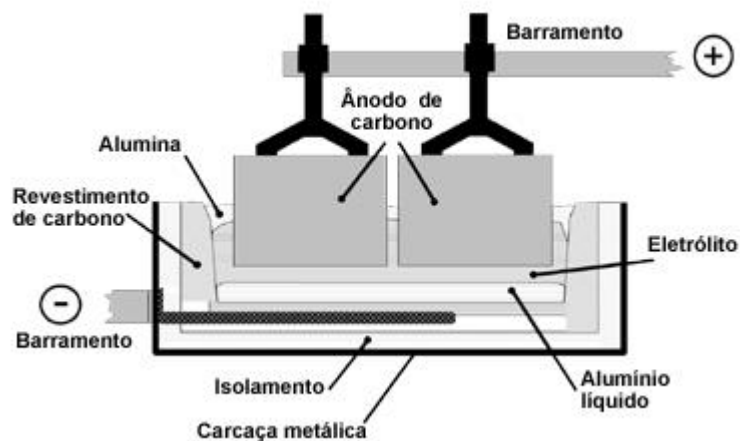


Figura 3.3: Diagrama de uma célula de redução. Fonte: ABAL (2012).

O alumínio, por suas excelentes propriedades, entre as quais se destacam o baixo peso específico, a resistência à corrosão, a alta condutibilidade térmica e elétrica e a infinita reciclagem, dentre outras, apresenta uma ampla variedade de utilização, que o torna o metal não ferroso mais consumido no mundo.

A produção mundial de alumínio atingiu, em 2010, o patamar de 42.344 mil toneladas, frente a um consumo de 40.542 mil toneladas. O Brasil é o sétimo maior produtor mundial de alumínio primário, precedido pela China, Rússia, Canadá, Austrália, Estados Unidos e Índia. A produção de alumínio no Brasil envolve as seguintes empresas produtoras: CBA, operando em Alumínio (SP); Vale/Albras, com operações em Barcarena (PA); Alcoa, atuando em Poços de Caldas (MG); Alumar (Alcoa/BHP Billiton), operando em São Luís (MA); e Novelis, com operações em Ouro Preto (MG) e Aratu (BA) (BNDES, 2012).

### 3.1.2 – Breve histórico – produção de alumina

Karl Josef Bayer, em 1888, desenvolveu e patenteou o processo hoje internacionalmente conhecido como “Processo Bayer”. O processo Bayer foi originalmente desenvolvido para atender uma demanda da indústria têxtil, que utiliza o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como fixador para o tingimento do algodão. Porém somente com a sua associação ao processo eletrolítico de obtenção do alumínio metálico, processo Hall-

Heroult, ganhou importância na metalurgia (HIND *et al.*, 1999; SILVA FILHO *et al.*, 2007).

O processo Bayer é utilizado para o refino da bauxita na produção de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Anteriormente ao surgimento do processo Bayer, o beneficiamento da bauxita era realizado através do processo Le Chatelier, desenvolvido cerca de 30 anos antes por Louis Le Chatelier. Esse método consiste no aquecimento da bauxita com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $1200^\circ\text{C}$ , remoção dos aluminatos formados com água, precipitação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  através da ação do  $\text{CO}_2$  e, finalmente, o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formado é filtrado, seco e limpo (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

O processo Le Chatelier foi substituído pelo processo Bayer, devido à drástica redução no custo de produção da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que este proporcionou. O processo Bayer é utilizado até hoje praticamente sem mudanças significativas, somente com a substituição do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pelo  $\text{NaOH}$  e pela utilização de pressão durante a digestão. (HIND *et al.*, 1999)

A literatura não é clara em relação às datas, mas uma evolução cronológica dos métodos de produção de alumina é apresentada na Figura 3.4.

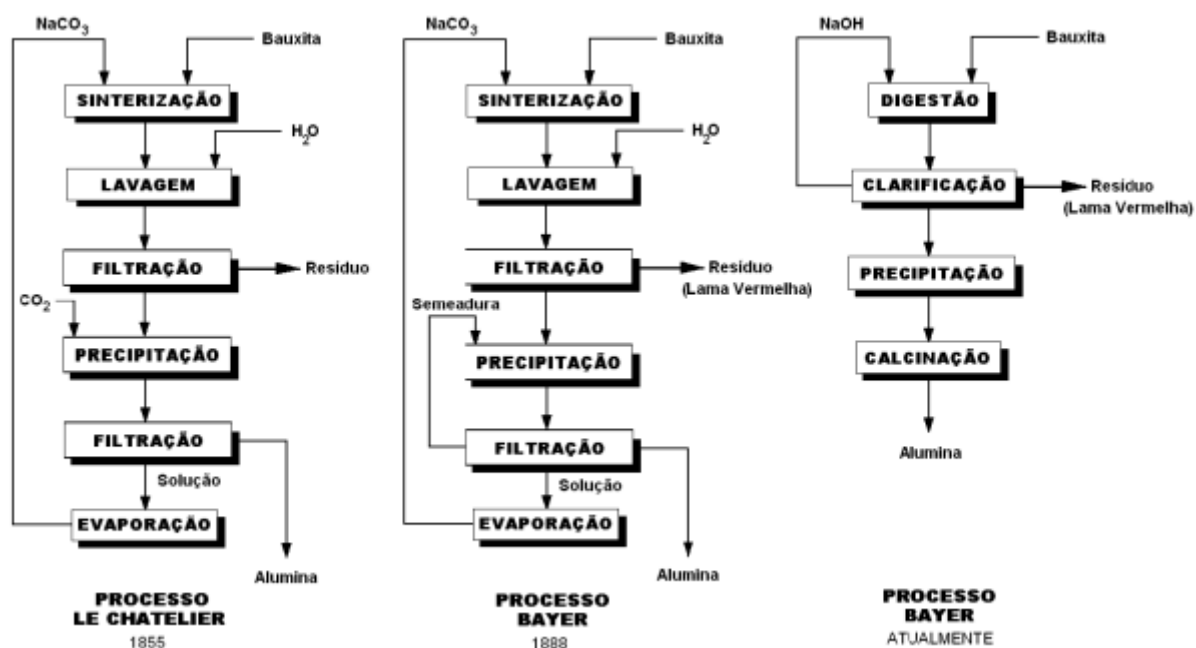


Figura 3.4: Evolução cronológica e esquemas dos métodos de produção de alumina.

Fonte: Silva Filho *et al.* (2007).

O processo Bayer representa um marco na história da metalurgia, sendo considerado, ao lado do processo de cianetação para tratamento de ouro e prata, o marco do nascimento da hidrometalurgia moderna (HABASHI, 2005).

### 3.1.3 – O processo Bayer

A literatura diverge quanto aos estágios que compõem o processo Bayer. Alguns autores preferem colocar a digestão e a clarificação em um único estágio, outros acrescentam uma etapa de classificação. Entretanto, desconsiderando as peculiaridades de cada planta, a produção de alumina através do processo Bayer pode ser esquematicamente apresentada conforme a Figura 3.5 (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

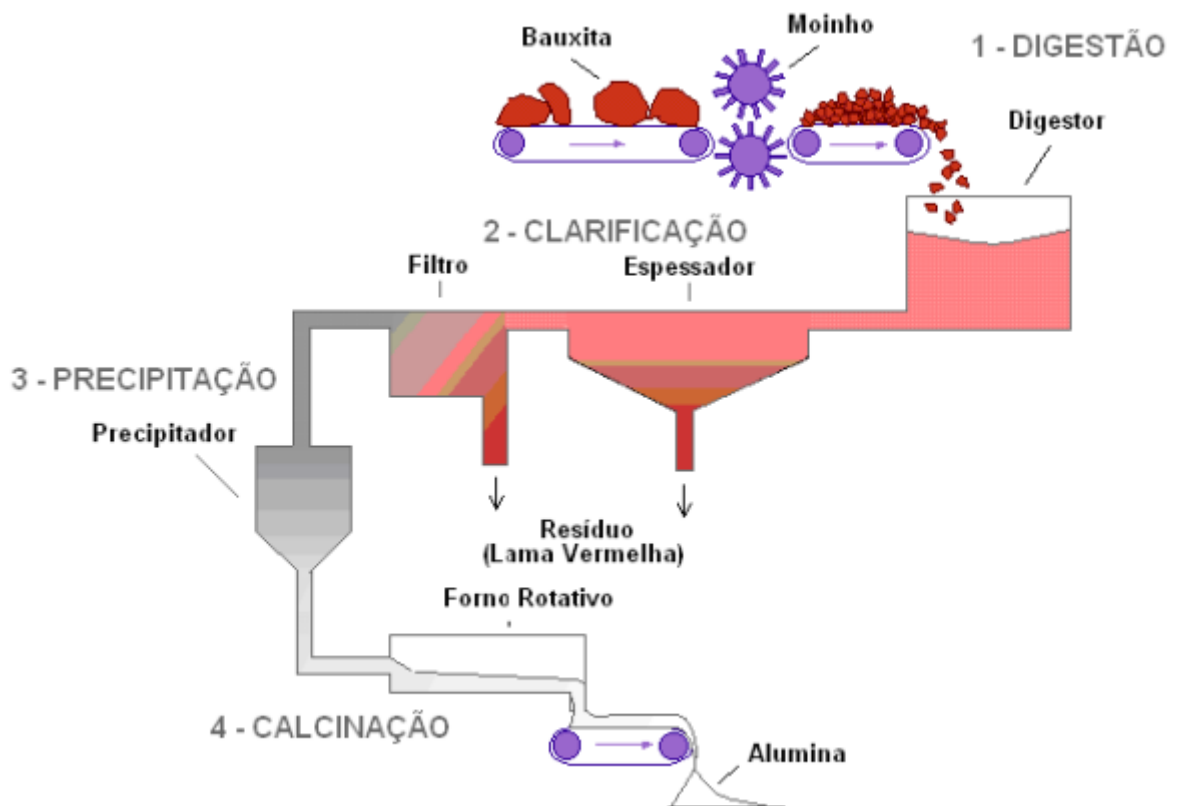


Figura 3.5: Fluxograma e esquema do processo Bayer. Fonte: WAO, 2003 *apud* Silva Filho *et al.*, 2007).

A digestão, estágio inicial, envolve num primeiro momento a moagem da bauxita, seguida pela digestão com uma solução cáustica de hidróxido de sódio



(NaOH) sob temperatura e pressão. As condições em que se processa a digestão (concentração, temperatura e pressão), variam de acordo com as propriedades da bauxita. Plantas modernas comumente operam em temperaturas entre 200 e 240 °C, e pressão em torno de 30 atm. Nestas condições a maioria das espécies contendo alumínio é dissolvida, formando um licor verde (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo, nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor). Normalmente as técnicas empregadas envolvem espessamento seguido de filtração. O espessamento é um processo de decantação, em que o resíduo proveniente da digestão é encaminhado para unidades denominadas de espessadores ou lavadores. Nesta fase é comum a adição de polímeros (como hidroxamatos e poliacrilamida) para induzir a floculação das partículas nos espessadores ou até mesmo a utilização de processos de separação com membranas poliméricas (GÓIS *et al.*; 2003; HIND *et al.* 1999; SILVA FILHO *et al.*, 2007).

Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando se dá o esfriamento do licor verde. Após este esfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão. A alumina cristalizada é encaminhada para a calcinação e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão (HIND *et al.*, 1999).

A calcinação é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e posteriormente seca. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000 °C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco (HIND *et al.*, 1999; ABAL, 2012).

O resíduo insolúvel formado durante a clarificação, chamado genericamente de lama vermelha pela indústria de refino da alumina, é composto por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (geralmente presente em traços). A lama vermelha sofre uma lavagem, através de um processo de sedimentação com fluxo de água em contracorrente e posterior deságue para a recuperação do NaOH (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

### **3.1.4 – A geração de lama vermelha**

A qualidade da jazida de bauxita utilizada influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada na produção da alumina, bem como o teor de sólidos com que esta é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição final adotada. Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida. Levando-se em consideração estes parâmetros, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

Entretanto, Komnitsas *et al.* (2004), diz que dependendo da qualidade da bauxita esta faixa varia entre 0,3 toneladas para bauxitas de alta qualidade e 2,5, para as de baixa qualidade a quantidade gerada de lama vermelha por tonelada de alumina produzida. No entanto, de acordo com Silva Filho *et al.* (2007), na literatura são mais comuns as referências a valores entre 1 e 2 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida.

Esta questão acaba se refletindo na falta de consenso na literatura sobre a quantidade de lama vermelha gerada anualmente no mundo. Estima-se que a geração mundial atinge mais de 117 milhões de toneladas por ano (ROSKILL REPORTS, 2010 *apud* RIBEIRO *et al.*, 2012).

Uma estimativa da produção anual de lama vermelha no Brasil, tomando-se como referência a capacidade anual total de produção, do ano de 2012, das empresas atuantes é de aproximadamente 10,8 milhões de toneladas. Na estimativa mais favorável, seriam geradas 3,24 milhões de toneladas de lama vermelha e considerando a estimativa mais desfavorável a quantidade de lama vermelha gerada alcançaria a marca de 27 milhões de toneladas.

### **3.1.5 – Características da lama vermelha**

As características da lama vermelha variam extensamente e dependem da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial.

### 3.1.5.1– Composição química

Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica. Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb podem estar presentes como traços (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

A Tabela 3.1 fornece a composição, em termos percentuais, da lama vermelha apresentada por vários autores, em diferentes países. Nota-se que há uma grande variação na composição da lama vermelha, mesmo para as geradas em um mesmo país.

Observa-se que o resíduo é constituído por uma mistura de óxidos sendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  os componentes majoritários, na maioria dos casos. Também estão presentes  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , em quantidades apreciáveis.

Tabela 3.1: Composição química da lama vermelha (%) apresentada por vários autores, geradas em diferentes países.

Referência	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	P.F.	País
Ribeiro <i>et al.</i> (2012)	19,85	19,87	14,34	7,35	2,66	-	4,61	1,87	27,2	Brasil
Villarejo <i>et al.</i> (2012)	39,23	19,8	8,77	5,02	10,09	0,07	4,54	0,14	11,16	Espanha
Antunes <i>et al.</i> , (2011)	27,04	22,87	19,19	8,01	2,98	0,04	2,17	-	17,54	Brasil
Macêdo <i>et al.</i> (2011)	39	18	17,9	6,58	7,9	0,04	0,87	0,12	11,1	Brasil
Zhang <i>et al.</i> (2011)	12,38	6,31	18	2,71	3,32	1,13	35,09	0,45	20,07	China
Pontikes <i>et al.</i> (2009)	42,58	16,62	7,6	3,49	5	0,56	11,36	0,07	12,2	Grécia
Yang <i>et al.</i> (2008)	13,69	7,02	18,1	2,38	2,1	2,06	42,21	0,24	12,2	China

Referência	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	P.F.	País
Hildebrando <i>et al.</i> (2006)	40,2	19,1	19,9	9,01	3,07	0,04	1,23	0,12	9,12	Brasil
Jústiz-Smith <i>et al.</i> (2006)	45,3	18,8	4,3	1,5	6,4	-	3,1	-	20,6	Jamaica
Prado <i>et al.</i> (2006)	34,5	29,1	15,5	7,8	4,8	-	6,8	-	-	Brasil
Wang <i>et al.</i> (2005)	60	15	5	16	5	-	-	-	-	Austrália
Park & Jun (2005)	16,6	23,7	22,9	11,6	6,7	-	6,7	-	-	Coréia
Peng <i>et al.</i> (2005)	14,17	28,72	5,81	2,70	4,09	-	-	-	-	China
Halász <i>et al.</i> (2005)	33 – 48	16 – 18	9 – 15	8 – 12	4 – 6	0,3– 1	0,5– 3,5	-	-	Hungria
Komnitsas <i>et al.</i> (2004)	45,58	15,65	6,96	3,26	7,07	0,19	14,84	0,07	6,42	Grécia
Tsarkiridis <i>et al.</i> (2004)	40,8	19,95	6,8	2,7	5,8	0,2	12,6	0,14	10,54	Grécia
Díaz <i>et al.</i> (2004)	37	12	-	5	20	-	6	-	-	Espanha
Ciccu <i>et al.</i> (2003)	30,45	17,91	9,58	12,06	8,61	0,86	7,77	0,3	12,38	Itália
Freitas (2003)	46,6	14,36	16,57	2,43	4,34	0,08	2,62	-	-	Brasil
Pan <i>et al.</i> (2003)	9,46	7,17	17,75	3,23	2,41	1,51	38,69	0,5	16,38	China
Genç <i>et al.</i> (2003)	34,05	25,45	17,06	2,74	4,90	4,90	3,69	-	-	Austrália
Park <i>et al.</i> (2002)	16,6	23,7	22,9	11,6	6,7	-	6,7	-	11,8	Coréia
Altundogan <i>et al.</i> (2002)	36,94	20,39	15,74	10,1	4,98	-	2,23	-	8,19	Turquia

Referência	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	P.F.	País
Çengeloglu <i>et al.</i> (2001)	39,7 ±0,67	18,71 ±0,59	14,52 ±0,37	8,82 ±0,96	4,9 ±0,54	-	4,47 ±0,56	-	8,15 ±0,4	Turquia
Yanik <i>et al.</i> (2001)	37,72	17,27	17,1	7,13	4,81	0,4	4,54	0,29	-	Turquia
Li (2001)	26,3	43,5	-	-	3,5	-	-	-	26,8	Jamaica
Li (2001)	52,6	19,1	1	0,4	9	-	4,1	-	13,8	Jamaica
Li (2001)	57	11,3	1,4	1	10,8	-	5,2	-	13,3	Jamaica
Li (2001)	54,4	4,1	2	1,1	9,4	-	23,1	-	5,9	Jamaica
Yalçin & Sevinç (2000)	35,73	23,29	12,08	7,4	4,08	0,76	2,81	-	-	Turquia
Sglavo <i>et al.</i> (2000)	35,2	20	11,6	7,5	9,2	0,40	6,7	-	7,3	Itália
Gong & Yang (2000)	6,57	7,96	21,9	2,32	-	1,60	38,84	0,41	17,42	China
Atun & Hisarli (2000)	37,26	17,58	16,94	8,31	5,55	-	4,38	-	7,17	Turquia
Hildebrando <i>et al.</i> (1999)	38	19	19,9	8,58	3,83	0,04	0,87	0,12	10,1	Brasil
Kasliwal & Sai (1999)	30	15	8	4	18	0,2- 0,4	10	-	12	Índia
Van der Laan & Van Vliet (1998)	42,8	21,3	7	4,8	15,4	-	8,5	-	9,9	Holanda
Apak <i>et al.</i> (1998)	37,3	17,6	16,9	8,3	5,6	-	4,4	-	7,2	Turquia
Akay <i>et al.</i> (1998)	38,3	14,1	2,5	-	-	-	4,1	-	-	Turquia
Lopez <i>et al.</i> (1998)	31,8	21,1	6,1	4,7	22,6	0,20	4,7	-	-	Espanha

Referência	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	P.F.	País
Koumanova <i>et al.</i> (1997)	48,4	26,6	5,5	-	2,8	0,90	1,2	-	14,6	Guiné
Singh <i>et al.</i> (1997)	33,1	18,2	8,8	5,8	19,6	-	2,7	-	-	Índia
Gordon <i>et al.</i> (1996)	42,3	16,4	8	4,6	6	-	9,1	-	10,2	Jamaica
Gordon <i>et al.</i> (1996)	49,5	16,5	3	2,3	7	-	5,5	-	11,6	Jamaica
Pera <i>et al.</i> (1997)	26,62	15	4,98	1,02	15,76	0,95	22,21	0,02	12,1	França
Piga <i>et al.</i> (1995)	31,6	25,3	13,2	7,7	12,1	-	7,7	-	-	Itália

### 3.1.5.2 – Composição mineralógica

A lama vermelha apresenta uma composição mineralógica complexa, com a presença de fases de baixa cristalinidade o que se deduz da baixa intensidade e do alargamento dos picos que o difratograma de raios X apresenta (CASTALDI *et al.*, 2008; MERCURY *et al.*, 2010).

Na Figura 3.6 pode-se observar um exemplo de um difratograma de raios X da lama vermelha obtido por Mercury *et al.* (2010).

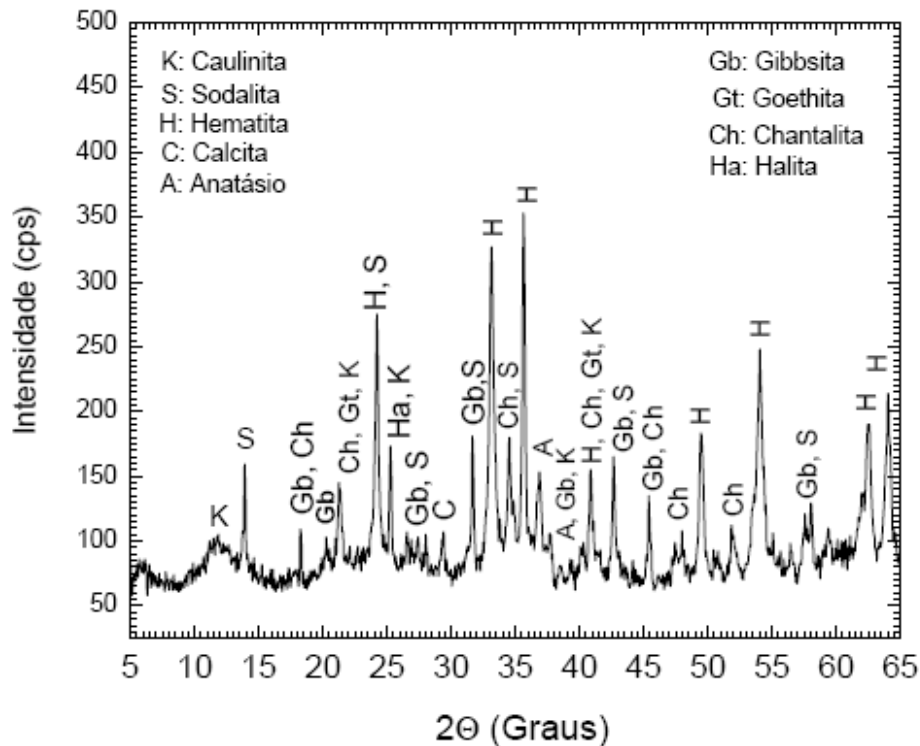


Figura 3.6: Difração de Raios X da Lama Vermelha. Fonte: Mercury *et al.* (2010).

De acordo com Mercury *et al.* (2010) o fundo que apresenta o difratograma indica a presença de material amorfo que pode estar associado a fases silicatadas do tipo zeólitas, conhecidas como produtos de dessilicação amplamente reportadas na literatura. Os minerais identificados na amostra foram: hematita (H), anatásio (A), gibbsita (Gb), goethita (Gt), sodalita (S), chantalita (Ch), halita (Ha), calcita (C) e uma banda localizada aproximadamente em  $2\theta = 12^\circ$ , que se atribui à caulinita (K) presente na bauxita proveniente da alteração cáustica hidrotermal sofrida por este argilomineral durante o processo de digestão (PALMER *et al.*, 2009).

De acordo com os autores, as quantidades de hematita, sodalita e chantalita presentes na lama vermelha que estudaram representam 55,4% das fases cristalinas presentes. Ressaltaram ainda que parte do  $\text{Na}_2\text{O}$  está presente nas formas de sodalita e halita, perfazendo um total de 6,95%, indicam que apenas 3% do  $\text{Na}_2\text{O}$  presente está livre, possivelmente como fase amorfa e não sendo detectado por DRX.

Os resultados da pesquisa de Mercury *et al.* (2010) confirmam os elevados teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , os quais estão presentes na forma de hematita, goethita e

anatásio. Citam que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontra como gibbsita, caulinita, chantalita e sodalita; e o  $\text{SiO}_2$  como caulinita, chantalita e sodalita, o cálcio está na chantalita e calcita, que se formou pela reação do  $\text{CO}_3^{-2}$  com o aluminato tricálcico hidratado ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e o  $\text{CaO}$ , que foram adicionados durante o tratamento cáustico (antes da digestão) com a finalidade de melhorar a extração do alumínio, as condições de filtração e reduzir o consumo de soda cáustica. Já parte do  $\text{Na}_2\text{O}$  está na forma de sodalita e halita, sendo esta última fase associada à lavagem do resíduo com água do mar antes da sua deposição, o que explica também a presença de  $\text{MgO}$ .

A Tabela 3.2 compara a composição mineral de lamas vermelhas apresentadas por vários autores. Uma análise desta tabela revela que as fases minerais majoritárias presentes nas lamas vermelhas produzidas no mundo variam de acordo com a origem da bauxita. Contudo, a presença de hematita, goethita, gibbsita, boehmita, anatásio, sodalita e a outros aluminossilicatos de sódio (amorfos), que se formam em soluções aquosas fortemente alcalinas, é consenso geral na literatura.

Tabela 3.2: Composição mineralógica da lama vermelha apresentada por vários autores. Fonte: Modificada de Mercury *et al.* (2010).

Fases Minerais	Mercury <i>et al.</i> (2010)	Khaitan <i>et al.</i> (2009)	Agatzini <i>et al.</i> (2008)	Altundogan <i>et al.</i> (2000)	Pera <i>et al.</i> (1997)	Moya <i>et al.</i> (1987)
Hematita	++++	++++	++++	+++	++++	++++
Gibbsita	+++	+++	+++	--	+	+++
Anatásio	+	+	+	+	+	+++
Calcita	+	+	+++	+	+	+
Goethita	+++	--	+	--	++	+
Boehmita	---	++	--	+	+	+
Caulinita	+	--	+	+	--	--
Sodalita	+	--	--	++++	--	--
Katoita	--	+++	+	--	+++	--
Quartzo	--	+	+	+	--	--



Fases Minerais	Mercury <i>et al.</i> (2010)	Khaitan <i>et al.</i> (2009)	Agatzini <i>et al.</i> (2008)	Altundogan <i>et al.</i> (2000)	Pera <i>et al.</i> (1997)	Moya <i>et al.</i> (1987)
Perovskita	--	--	--	--	++++	--
Chantalita	+	--	--	--	--	--
Diásporo	--	--	+	--	--	--
Cancrinita	--	--	--	+	--	--
Bayerita	--	--	--	+	--	--
Rutilo	--	-	--	+	--	--
Halita	+	--	--	--	--	--

++++ fase majoritária; +++ fases abundante; + fases minoritárias; -- fase ausente.

### 3.1.5.3 – Granulometria e toxicidade

A lama vermelha é constituída por partículas muito finas, cerca de 95 % menores que 44  $\mu\text{m}$ , i.e. 325 mesh e apresenta uma área superficial entre 13 - 22  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e tem como principal característica uma elevada alcalinidade com pH entre 10 - 13 (HIND *et al.*, 1999; SILVA FILHO *et al.*, 2007).

A literatura apresenta controvérsia quanto à toxicidade da lama vermelha. A lama vermelha não é particularmente tóxica, inclusive a *Environmental Protec्य Agency* (EPA) não a classifica como um resíduo perigoso. Entretanto, Hind *et al.* (1999) consideram-na tóxica, na medida em que podem constituir um perigo para as populações vizinhas, devido à presença de elevados valores de cálcio e hidróxido de sódio. Outros autores consideram-na tóxica pela sua elevada alcalinidade e capacidade de troca iônica, constituindo com isso perigo para as populações vizinhas, bem como riscos ao meio ambiente (EPA, 2005 e NUNN, 1998 *apud* HIND *et al.*, 1999; LI, 2001).

Mercury *et al.* (2010) classificam a lama vermelha devido a sua alta alcalinidade, segundo a norma NBR 10004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como resíduo Classe I - perigoso (alta corrosividade e reatividade), a qual será melhor discutida posteriormente (ABNT, 2004).

### 3.1.6 – Problemas com a disposição da lama vermelha

Como a maioria dos resíduos, no passado a lama vermelha era simplesmente descartada em mares e rios. A disposição inadequada da lama vermelha pode acarretar problemas como, contaminação da água de superfície e subterrânea por NaOH, ferro, alumínio ou outro agente químico; contato direto com animais, plantas e seres humanos; o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina e impacto visual sobre uma extensa área (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

Já ocorreram alguns casos de acidentes ambientais provocados pela disposição inadequada da lama vermelha em vários países. A seguir serão relatados alguns acidentes.

Em 2010, o trágico acidente na Hungria, maior catástrofe ambiental do país, deixou 8 mortos e 150 feridos, a maioria com queimaduras e irritação nos olhos. Um depósito de uma refinaria em Ajka (160 km a oeste de Budapeste) se rompeu, e cerca de 700 mil metros cúbicos de lama vermelha foram espalhadas pela região de Kolontar e outras duas vilas (Figura 3.7). O vazamento carregou carros nas ruas, danificou casas e pontes, e levou cerca de 400 moradores a deixarem a região. A lama vermelha chegou ao Rio Danúbio, o segundo mais longo da Europa e que banha 6 países (FOLHA DE SÃO PAULO, 2010).



Figura 3.7: Imagem da lama vermelha cobrindo as ruas de Kolontar. Fonte: Folha de São Paulo (2010).

No Brasil, em Barcarena no Estado do Pará em 2009, depois de uma das piores chuvas já registradas, vivenciou o transbordamento de água e lama vermelha dos canais de drenagem do complexo industrial. O incidente levou efluentes ao rio Murucupi (Figura 3.8), cujas águas adquiriram a coloração vermelha da lama, causando a mortandade dos peixes. Além dos peixes e répteis, outros animais, inclusive animais terrestres, também sofreram com o aporte do material tóxico (ECOAGÊNCIA, 2009). Em outro acidente, a barragem da Fazenda São Francisco encontrava-se no seu limite e, com as fortes chuvas que caíram em janeiro de 2007 sobre a região, cerca de 2 milhões de m<sup>3</sup> de lama, contendo água e argila, vazaram, invadindo as cidades de Mirai e Muriaé, chegando aos rios Fubá e Muriaé, atingindo, assim, outras cidades mineiras e fluminenses. Foi o segundo acidente envolvendo a mesma barragem em menos de um ano. O primeiro rompimento aconteceu em março de 2006 (CETEM, 2012).



Figura 3.8: Imagem do vazamento de lama vermelha chegando ao rio Mucuripe.

Fonte: Ecoagência (2009).

A não utilização de técnicas adequadas de disposição da lama vermelha resultou na contaminação de aproximadamente 200 milhões de metros cúbicos de águas subterrâneas na Jamaica em 2005. Também ocorreu a contaminação de águas superficiais, a disposição de lama vermelha em lagoas na localidade de Mont Diablo acarretou na contaminação das águas do lago Moneague, as quais se tornaram impróprias, devido ao elevado pH. Este tipo de impacto afeta o turismo, atividade econômica muito importante da ilha (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

Em São Paulo, ocorreu um vazamento em 2004, de cerca de 900 mil litros de lama vermelha, atingindo o córrego do Bugre, rio Varzão e Pirajibu, na bacia do Rio Sorocaba. Como consequência houve alteração da qualidade das águas tornando-as impróprias, além de provocar danos à fauna e à vegetação (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

Em 2003, também no município de Barcarena, no Pará, houve um vazamento de lama vermelha, atingindo as nascentes do rio Murucupi. Da nascente à foz do rio houve mudança na tonalidade das águas, com o aumento nos teores de alumínio e sódio e possível contaminação do aquífero (SILVA FILHO *et al.*, 2007).

Na antiga Iugoslávia, durante o funcionamento das instalações em Kidricevo, onde se utilizava barragens como meio de disposição, formando lagoas de lama vermelha, foram registradas concentrações de 5 g/L Na<sub>2</sub>O e 3 g/L Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas águas residuárias, além de poluição sistemática das águas subterrâneas com variação de pH entre 11,5 e 8 e condutividade elétrica entre 4.982 e 924 µS/cm a distâncias de até 2 km das lagoas. Ocorrências semelhantes foram observadas em outras localidades, como Podgorica e Mostar, inclusive com a contaminação do aquífero que abastecia a população local. Nas instalações de Obrovac, a água residuária com a ajuda dos fortes ventos da região forma gotículas que se espalham por quilômetros, formando uma chuva cáustica, que atinge não somente partes da fábrica, como instalações vizinhas. Houve ressecamento total da vegetação em uma área de 500 m em redor da lagoa e comprometimento parcial por vários quilômetros. Após o encerramento das atividades das instalações de Mostar houve ressecamento da lagoa de disposição o que causou o carreamento das partículas finas e formando nuvens de poeira, gerando problemas especialmente para os fazendeiros (SALOPEK & STRAZISAR, 1992 *apud* SILVA FILHO *et al.*, 2007).

### **3.2 – Resíduos**

Resíduos são as partes que sobram de processos derivados das atividades humanas e animal e de processos produtivos de origens industriais, domésticos, hospitalares, comerciais e agropecuários dentre outros, como a matéria orgânica, o lixo doméstico, os efluentes industriais e os gases liberados destes processos ou por

motores. Quanto ao estado físico os resíduos podem ser líquidos, sólidos ou gasosos e terem níveis de periculosidade variados (SEBRAE, 2012).

### **3.2.1 – Resíduos sólidos**

De acordo com a norma NBR 10004 de Resíduos sólidos – Classificação, os resíduos sólidos são definidos como resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004a).

Ainda de acordo com a norma a segregação dos resíduos na fonte geradora e a identificação da sua origem são partes integrantes dos laudos de classificação, onde a descrição de matérias-primas, de insumos e do processo no qual o resíduo foi gerado devem ser explicitados.

A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

Os resíduos sólidos são classificados em:

- Resíduos classe I – Perigosos;
- Resíduos classe II – Não perigosos;
  - Resíduos classe II A – Não inerte;
  - Resíduos classe II B – Inerte.

Os resíduos classe I, considerados perigosos pela norma, são todos aqueles que apresentam periculosidade ou características como:

- Corrosividade: atacam materiais e organismos vivos devido a suas características ácidas ou básicas intensas;

- Reatividade: reagem com outras substâncias, podendo liberar calor e energia;
- Toxicidade: agem sobre os organismos vivos, causando danos a suas estruturas biomoleculares;
- Inflamabilidade: podem entrar em combustão facilmente ou até de forma espontânea;
- Patogenicidade: apresentam características biológicas infecciosas, contendo microorganismos ou suas toxinas.

Qualquer resíduo que apresente pelo menos uma das cinco características acima descritas será classificado como resíduo perigoso e deverá ser tratado ou disposto em obediência a condições especiais.

Os resíduos classe II A - Não Inertes, são definidos pela norma, como aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduo classe I – Perigosos ou de resíduos classe II B - Inertes, nos termos desta norma. Os resíduos classe II A - Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Por sua vez, os resíduos classe II B – Inertes, são definidos como qualquer resíduo que, quando amostrado de forma representativa e, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizado a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, executando-se aspecto, cor, dureza e sabor.

Segundo a NBR 10004, alguns exemplos de resíduos classe II, são:

- Resíduo de restaurante (restos de comida);
- Resíduo de papel e papelão;
- Resíduo de madeira;
- Resíduo de borracha e plástico.

A Figura 3.9 ilustra o fluxograma com o método de classificação dos resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente de acordo com a NBR 10004.

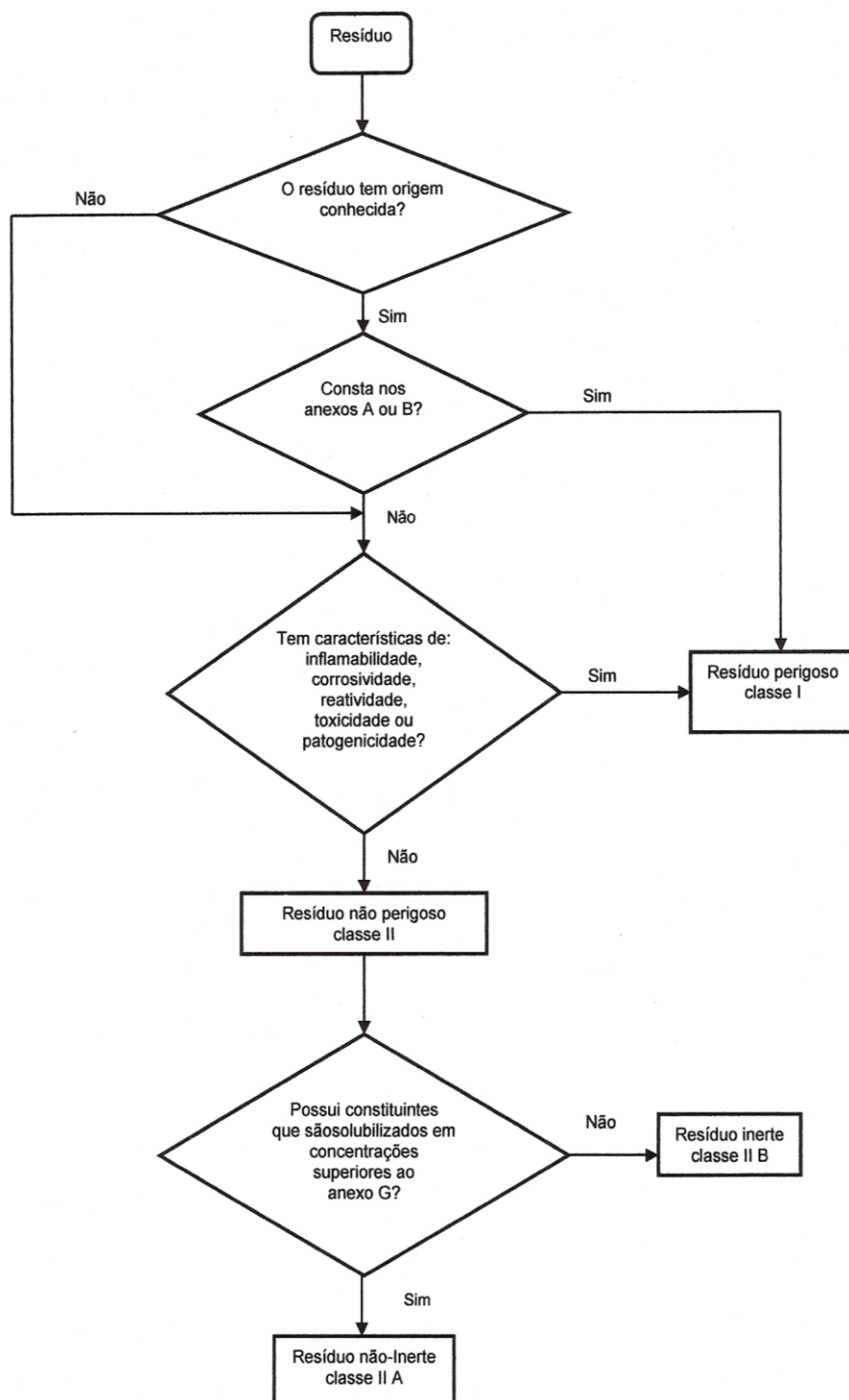


Figura 3.9: Caracterização e classificação de resíduos sólidos. Fonte: ABNT (2004a).

A norma NBR 10004 estabelece os critérios de classificação e os códigos para a identificação dos resíduos de acordo com suas características.

Todos os resíduos ou substâncias listados nos anexos A, B, D, E, F e H têm uma letra para codificação, seguida de três dígitos.

Os resíduos perigosos constantes no anexo A são codificados pela letra F e são originados de fontes não específicas. Os constantes no anexo B são codificados pela letra K e são originados de fontes específicas.

Os resíduos perigosos classificados pelas suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade são codificados conforme indicado a seguir:

- D001: qualifica o resíduo como inflamável;
- D002: qualifica o resíduo como corrosivo;
- D003: qualifica o resíduo como reativo;
- D004: qualifica o resíduo como patogênico.

Os códigos D005 a D052 constantes no anexo F identificam resíduos perigosos devido à sua toxicidade, conforme ensaio de lixiviação realizado de acordo com a norma NBR 10005 (ABNT, 2004b).

Os códigos identificados pelas letras P e U, constantes nos anexos D e E, respectivamente, são de substâncias que, dada a sua presença, conferem periculosidade aos resíduos e serão adotados para codificar os resíduos classificados como perigosos pela sua característica de toxicidade.

### **3.2.2 – Incorporação de resíduos sólidos em cerâmica vermelha**

A indústria de cerâmica vermelha está entre as indústrias que mais reciclam resíduos industriais e urbanos; isto é devido a sua grande produção que facilita a incorporação de vários resíduos, além de suas propriedades físicas e mecânicas. O aproveitamento de resíduos industriais não é novidade e vem ocorrendo em vários países. Entre as principais razões que levam um país a reciclar seus resíduos está o esgotamento da matéria-prima e o aumento do volume dos resíduos (SILVA, 2006).

A heterogeneidade da argila tradicional possibilita a incorporação de vários tipos de resíduos com um pequeno sacrifício nas propriedades do produto final. (SANTOS *et al.*, 2004).



Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, de vidro, da indústria de papel e celulose, da indústria metalúrgica, de saneamento e limpeza pública, energética, entre outros.

Dondi *et al.* (1997a,b) ressaltam que alguns tipos de resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica. Devido à composição variada das massas argilosas e da sua plasticidade, é possível a incorporação de diversos tipos de resíduos com o objetivo de reduzir os resíduos provenientes de atividades diversificadas.

Ainda de acordo com os autores, podemos classificar os resíduos quanto a sua incorporação em cerâmica vermelha como: resíduos combustíveis; cinzas; resíduos fundentes e resíduos redutores de plasticidade e plastificantes. A seguir apresenta-se de forma mais detalhada a classificação sugerida por Dondi *et al.* (1997a,b):

#### *Resíduos combustíveis*

Os resíduos combustíveis, em geral, possuem elevada quantidade de matéria orgânica que, quando queimados, provocam reações exotérmicas, com a liberação de calor para o processo. Esta categoria inclui resíduos de rejeitos urbanos, de estações de tratamento de água, da indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados da extração e refino de petróleo e indústria de madeira e de papel. Uma desvantagem gerada pela incorporação de resíduos combustíveis é a liberação de gases, alguns podendo ser tóxicos, ocasionado um aumento da porosidade do material após o processo de queima.

#### *Cinzas*

As cinzas são resíduos provenientes da queima de produtos com elevado teor de carbono, produzindo matéria inorgânica que não tem propriedades combustíveis. Pode-se citar como exemplo, a incineração de lixo urbano com objetivo de gerar energia, bem como reduzir o volume e a massa desses resíduos economizando espaço e promovendo a desinfecção do aterro com a queima da matéria orgânica.

### *Resíduos fundentes*

Os resíduos fundentes são aqueles que diminuem o ponto de fusão das massas cerâmicas, representando um ganho energético de combustível para a queima das massas cerâmicas ou a formação de fase vítrea com características adequadas ao processo cerâmico. Esses resíduos são geralmente provenientes do resíduo de vidros, da lama de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica.

### *Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes*

Os resíduos redutores de plasticidade e plastificantes caracterizam-se por serem materiais que, quando adicionados às massas cerâmicas, provocam a redução de sua plasticidade geral. Eles são provenientes de resíduos de vidros, das indústrias de mineração, beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variável, dependendo da origem do material. As quantidades de resíduos redutores de plasticidade incorporados as massas cerâmicas podem variar bastante, provocando mudanças nas propriedades mecânicas, retração linear e absorção de água.

Vieira e Monteiro (2009) propuseram uma nova classificação sobre a incorporação de diferentes tipos de resíduos sólidos em cerâmica vermelha: resíduos combustíveis; resíduos fundentes e resíduos que afetam as propriedades cerâmicas. Sendo:

### *Resíduos combustíveis*

Aqueles que apresentam alto poder calorífico devido à elevada concentração matéria orgânica. Essa categoria inclui resíduos da indústria de papel, lama de alto forno e resíduos derivados da extração e refino de petróleo.

### *Resíduos fundentes*

Aqueles que apresentam uma quantidade relativamente alta de metais alcalinos e alcalinos terrosos ( $K_2O$  e  $Na_2O$ ) que em reação com a sílica e a alumina promovem a formação de fase líquida aumentando a densificação. Nessa categoria os autores incluem resíduo de vidro, de serragem de rochas ornamentais e cinzas.

### *Resíduos que afetam as propriedades cerâmicas*

Aqueles que interferem na resistência mecânica, absorção de água e retração linear. Os autores classificam como resíduos que afetam as propriedades cerâmicas o chamote, resíduos de mineração, lodo de estação de tratamento de água e cinzas.

Os estudos sobre a incorporação de resíduos em cerâmicas vermelhas tem se tornado cada vez mais frequentes e assim se tornado alvo de grande interesse científico, visto que algumas vantagens são observadas. Além disso, a incorporação de resíduos em cerâmica vermelha pode minimizar os prováveis impactos causados ao ambiente se forem descartados no meio.

## **3.3 – Cerâmica**

Cerâmica compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. O setor cerâmico é amplo e heterogêneo o que induz a dividi-lo em sub-setores ou segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Dessa forma, de acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica, a seguinte classificação, em geral, é adotada (ABC, 2012):

### *Materiais de revestimento (placas cerâmicas)*

São aqueles materiais, na forma de placas usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e

externos. Recebem designações tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota, piso, etc.

### *Cerâmica branca*

É um grupo bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor e que eram assim agrupados pela cor branca da massa, necessária por razões estéticas e/ou técnicas.

Dessa forma é mais adequado subdividir este grupo em: louça sanitária, louça de mesa, isoladores elétricos para alta e baixa tensão, cerâmica artística (decorativa e utilitária) e cerâmica técnica para fins diversos (químico, elétrico, térmico e mecânico).

### *Materiais refratários*

Este grupo compreende uma diversidade de produtos, que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. Para suportar estas solicitações e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas. Dessa forma, podemos classificar os produtos refratários quanto a matéria-prima ou componente químico principal em: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnésiano cromítico, cromítico-magnésiano, carbetto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros.

### *Isolantes térmicos*

Os produtos deste segmento podem ser classificados em:

- Refratários isolantes que se enquadram no segmento de refratários;
- Isolantes térmicos não refratários, compreendendo produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã

de rocha, que são obtidos por processos distintos aos do item anterior e que podem ser utilizados, dependendo do tipo de produto até 1100°C;

- Fibras ou lãs cerâmicas que apresentam características físicas semelhantes as citadas no item anterior, porém apresentam composições tais como sílica, sílica-alumina, alumina e zircônia, que dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de utilização de 2000°C ou mais.

### *Fritas e corantes*

Estes dois produtos são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos que requerem determinados acabamentos. Frita (ou vidro fritado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. É aplicado na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo. Este acabamento tem por finalidade aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características.

Corantes constituem-se de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. Os pigmentos são fabricados por empresas especializadas, inclusive por muitas das que produzem fritas, cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os corantes são adicionados aos esmaltes (vidrados) ou aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais.

### *Abrasivos*

Parte da indústria de abrasivos, por utilizarem matérias-primas e processos semelhantes aos da cerâmica, constituem-se num segmento cerâmico. Entre os produtos mais conhecidos podemos citar o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetto de silício.

### *Vidro, cimento e cal*

São três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica.

### *Cerâmica de alta tecnologia/cerâmica avançada*

O aprofundamento dos conhecimentos da ciência dos materiais proporcionaram ao homem o desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das existentes nas mais diferentes áreas, como aeroespacial, eletrônica, nuclear e muitas outras e que passaram a exigir materiais com qualidade excepcionalmente elevada. Tais materiais passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados.

Estes produtos, que podem apresentar os mais diferentes formatos, são fabricados pelo chamado segmento cerâmico de alta tecnologia ou cerâmica avançada. Eles são classificados, de acordo com suas funções, em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares. Os produtos deste segmento são de uso intenso e a cada dia tende a se ampliar. Como alguns exemplos, podemos citar: naves espaciais, satélites, usinas nucleares, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc.

### *Cerâmica vermelha*

Compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo, porém o mais correto é em materiais de revestimento.

Como o segmento de cerâmica vermelha é o tema desse projeto, a seção seguinte será destinada a mesma.

### **3.3.1 – Cerâmica vermelha**

No que se refere à composição, o setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente argila. As razões para isto são suas características, como apresentar plasticidade, resistência mecânica após queima adequada para uma série de aplicações, possibilitar a aplicação de técnicas de processamento simples, e também pela sua disponibilidade em grandes quantidades. (VIEIRA *et al.*, 2000).

#### **3.3.1.1 – Características das matérias-primas**

A granulometria de uma argila tem função no processamento de cerâmica vermelha, devido à sua relação direta com a composição mineralógica. A chamada “fração argila”, associada a partículas com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ , é geralmente constituída de argilominerais, que são os principais responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade. A plasticidade é uma propriedade fundamental para permitir que massas argilosas alcancem a consistência plástica adequada para serem conformadas pelo processo de extrusão (VIEIRA *et al.*, 2007).

Será mais plástica a argila que apresentar maior quantidade de argilominerais, as quais são denominadas de “gordas” ou “fortes”. Isto significa também será necessário adicionar mais água para que se alcance o estado de consistência plástica. A utilização somente destas argilas em cerâmica vermelha pode trazer problemas de processamento, dificultando a etapa de conformação e secagem. Por outro lado, geralmente peças produzidas com estas apresentam uma resistência mecânica a verde e a seco satisfatórias, pois as partículas de argilominerais apresentam uma boa coesão entre si. Entretanto, a baixa permeabilidade destas peças pode dificultar a saída de gases no estágio inicial de queima e podem retrair demasiadamente, acarretando defeitos no produto final (VIEIRA *et al.*, 2007).

Desta forma, argilas “magras” ou “fracas”, com menor teor de argilominerais e maior quantidade de quartzo, principal impureza das argilas, são geralmente utilizadas na formulação da massa cerâmica. As diferentes frações granulométricas

que compõem uma argila comportam-se de maneira distinta durante a sinterização (VIEIRA *et al.*, 2007).

Além dos argilominerais, as argilas geralmente contêm outros materiais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não cristalinos (GAIDZINSKI, 2006).

Estes minerais presentes na argila podem ser divididos como minerais plásticos e minerais não plásticos, que, durante a queima, sofrem importantes transformações de caráter físico e químico. Além disso, podem ocorrer interações entre os diversos minerais constituintes das argilas os quais são também fortemente influenciados pelas condições de queima como atmosfera do forno, temperatura máxima e taxa de aquecimento/resfriamento (VIEIRA e MONTEIRO, 2003).

Nos minerais plásticos destacam-se reações de perda de água de constituição e transformações de fases. Da parte dos minerais não plásticos podem ocorrer decomposição de hidróxidos, oxidação de matéria orgânica, transformação alotrópica do quartzo, decomposição de carbonatos, transformações de fases, redução de compostos e formação de fase líquida, dentre outras (VIEIRA e MONTEIRO, 2003)

### **3.3.1.2 – O processo cerâmico**

Segundo Toledo (2003), o processo cerâmico básico para cerâmica vermelha se inicia com a seleção da matéria-prima. A formulação da massa cerâmica busca de forma empírica uma composição ideal de plasticidade e fusibilidade, para propiciar trabalhabilidade e resistência mecânica após a queima. A preparação da massa cerâmica é feita geralmente através da mistura de uma argila "fraca" com uma argila "forte".

Uma maior quantidade de água adicionada à argila, facilita a homogeneização, aumenta a plasticidade e favorece a conformação. Porém, além de uma maior retração, se gasta mais energia para secagem e queima, duas etapas em função da temperatura, importantes para o processo cerâmico.



O processo cerâmico segue uma sequência de etapas que são basicamente umedecer a massa, processá-la por misturadores e homogeneizadores, e a seguir conformá-la em extrusoras, adquirindo assim as suas formas, ou ainda seguem para prensagem ou tornearia, dependendo do produto desejado.

A sequência continua com os tratamentos térmicos, seleção e armazenamento dos produtos finais. O tempo de secagem das argilas varia também em função do argilomineral predominante. Cada indústria adota uma rotina na elaboração dos seus produtos cerâmicos. Dependem de parâmetros tais como, matérias-primas, produtos fabricados, combustíveis utilizados e ciclos de queima adotados, dentre outros.

### 3.3.2 – Cerâmica vermelha no Estado do Rio de Janeiro

Dados do DRM-RJ (2012) indicam que existem em todo o Estado do Rio de Janeiro duzentas e vinte e duas indústrias de produtos cerâmicos das quais cento e noventa se concentram ao longo de três polos: cento e treze no polo de Campos, sessenta e uma no polo de Itaboraí e dezesseis no polo do médio Paraíba do Sul.

A Figura 3.10 apresenta um comparativo entre o número de empresas e mão de obra entre os polos produtores de cerâmica vermelha no estado do Rio de Janeiro (2010-2011).

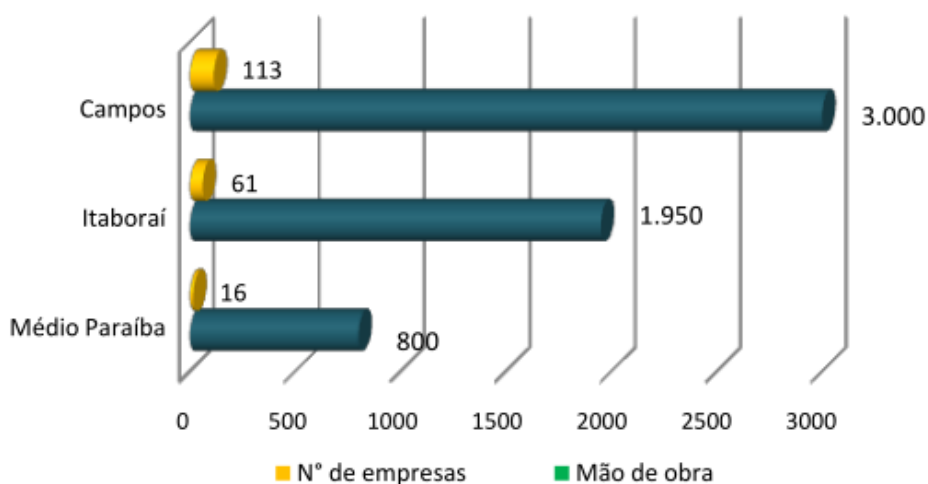


Figura 3.10: Gráfico comparativo entre os polos produtores de cerâmica vermelha no estado do Rio de Janeiro. Fonte: DRM (2012).

### 3.3.2.1 – Polo cerâmico de Campos dos Goytacazes

O município de Campos de Goytacazes está localizado no norte do Estado do Rio de Janeiro, aproximadamente a 280 km da capital, Rio de Janeiro. Possui área territorial de 4.027 km<sup>2</sup> com uma população de 480.648 habitantes (IBGE, 2014).

A região de Campos dos Goytacazes apresenta uma grande reserva de argilas, que motivou o desenvolvimento de um polo de cerâmica vermelha. Além de alguns fatores favoráveis como a disponibilidade de gás natural, a proximidade do segundo maior mercado consumidor do país e a facilidade de escoamento da produção, inclusive para o exterior (VIEIRA *et al.*, 2001).

A produção está voltada, sobretudo, para a fabricação de blocos de vedação, produto de baixo valor agregado que correspondente a 90% da produção, além de uma pequena produção de telhas, pisos extrudados, plaquetas para revestimento, bloco estrutural e tijolos aparentes (VIEIRA *et al.*, 2003).

Os outros produtos, como por exemplo, as telhas apresentam porosidade excessiva acarretando absorção de água fora das especificações técnicas, justificando assim a pequena parcela produzida (VIEIRA *et al.*, 2004; VIEIRA *et al.*, 2003). A Figura 3.11 apresenta os principais produtos cerâmicos do polo de Campos.

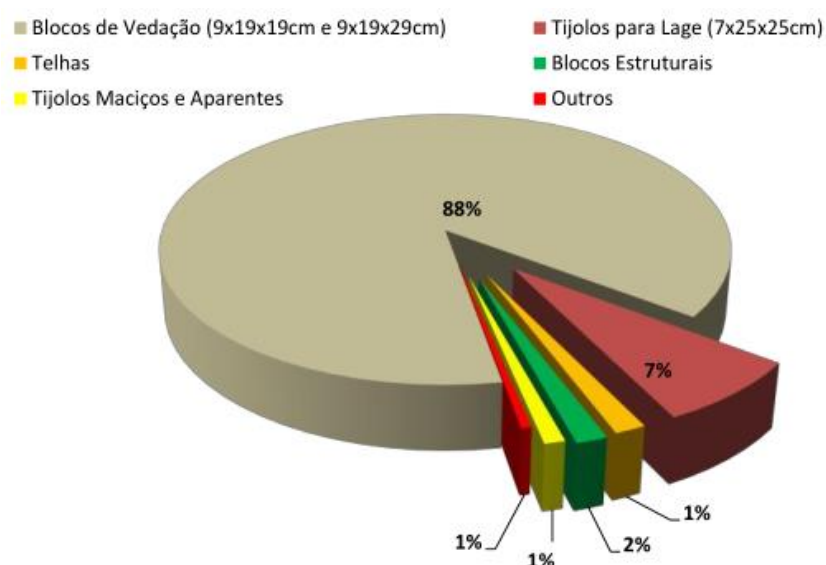


Figura 3.11: Gráfico dos principais produtos cerâmicos do polo de Campos dos Goytacazes. Fonte: DRM (2012).

As argilas de Campos apresentam como características principais a predominância da caulinita e a elevada plasticidade. As massas cerâmicas locais são geralmente elaboradas empiricamente pelas indústrias através da mistura das argilas “forte” e “fraca”. Eventualmente, algumas cerâmicas utilizam areia do tipo quartzosa na composição de massa. A composição desta mistura é bastante variável e depende do tipo de argila utilizada, do tipo de produto que se deseja fabricar e das próprias características das argilas (PINHEIRO & VIEIRA, 2011).

A massa cerâmica de Campos necessita de uma maior quantidade de água para sua conformação devido à excessiva plasticidade, o que retarda o processo de secagem e pode originar defeitos nas peças devido à elevada retração. De acordo com Vieira *et al.* (2003), a presença de hidróxido de alumínio (gibbsita), contribui para aumentar a refratariedade e elevar a perda ao fogo das massas.

O mineral argiloso predominante nas argilas campistas é a caulinita, porém, é comum a presença de minerais tais como o quartzo, a mica, a goethita, a gibbsita e o rutilo. As argilas possuem relativamente baixo teor de sílica e elevados teores de alumina revelando alto percentual de argilomineral e baixo teor de quartzo livre. Este elevado percentual de alumina que tende a aumentar a refratariedade das argilas de Campos (ALEXANDRE, 2002; VIEIRA *et al.*, 2001).

Segundo Vieira (2001), as matérias-primas campistas apresentam teores elevados de perda ao fogo que estão relacionados com a fração significativa de argilomineral, e também apresentam baixos teores de óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ). Estes óxidos são os principais responsáveis pela formação de fase líquida. Em temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre uma reação destes óxidos com a  $\text{SiO}_2$  proveniente da decomposição dos argilominerais formando fase líquida e promovendo a densificação do material. Portanto, para a fabricação de produtos de maior valor agregado pelo polo cerâmico de Campos, há a necessidade de desenvolvimento de massas com teores mais elevados de sílica livre e de óxidos alcalinos.

A produção de telhas cerâmicas ou outros produtos de elevado valor agregado e de menor porosidade só podem ser obtidos com a incorporação de material não plástico que pode ainda fornecer óxidos alcalinos para facilitar a formação de fase líquida durante a etapa de queima. Pesquisas realizadas com as argilas de Campos

sugerem trabalhar na composição da massa no sentido de aumentar o teor de fundentes (VIEIRA *et al.*, 2000; PEÇANHA JR. *et al.*, 2005; PEREIRA *et al.*, 2011).

### 3.3.2.2 – Polo cerâmico de Itaboraí

O município de Itaboraí está localizado na região metropolitana do Rio de Janeiro. Possui área territorial de 430,374 km<sup>2</sup> com uma população de 218.008 habitantes (IBGE, 2014).

O polo cerâmico de Itaboraí é composto atualmente por empresas localizadas nos municípios de Itaboraí, Tanguá e Rio Bonito. A região de Itaboraí caracteriza-se por uma planície sedimentar, formada por sedimentos terciários da formação de barreiras, quaternários e por sedimentos continentais e marinhos, cortados pela rede de drenagem constituída pelos rios Macacu, Casseribu, Aldeia, Vargem e Porto das Caixas. Sendo mais exploradas na indústria as argilas arroxeadas e esverdeadas da formação de barreiras (DRM, 2012; GAIDZINSKI, 1999).

O polo de Itaboraí é responsável por 40% da produção de tijolos do estado, produzindo 58 milhões de peças por mês e com um contingente de 1950 pessoas empregadas diretamente, destacando que está localizado a 30 km do maior mercado consumidor desta unidade da federação. A Figura 3.12 apresenta os principais produtos cerâmicos do polo de Itaboraí.

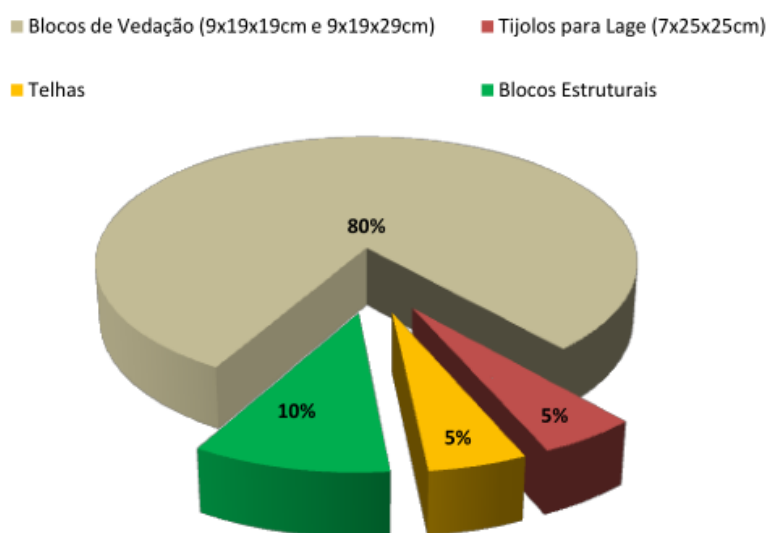


Figura 3.12: Gráfico dos principais produtos cerâmicos do polo de Itaboraí. Fonte: DRM (2012).

### 3.4 – Pesquisas realizadas com lama vermelha

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas visando a reutilização de lama vermelha. A utilização de técnicas de reaproveitamento tem-se tornado cada vez mais importante no contexto da produção industrial, representando redução nos custos em transporte e disposição dos resíduos, além de fatores ambientais.

A seguir são apresentados, de forma sucinta, alguns trabalhos relacionados ao reaproveitamento da lama vermelha.

Ribeiro *et al.* (2012) analisaram a difusão de cloretos em concreto contendo lama vermelha, a concentração de cloretos foi monitorada por meio da medida da condutividade do anólito, que inicialmente era água destilada. A característica de elevada alcalinidade associada à presença de aluminossilicatos facilitam a assimilação e formação de compostos pela reação com os íons cloreto. Adicionalmente, foram estimados os coeficientes de difusão nos estados estacionário e não-estacionário, obtidos através do “*time lag*” e do “tempo equivalente” de medida. Os resultados obtidos mostraram que a adição da lama vermelha é benéfica ao concreto, reduzindo a taxa migração dos cloretos (coeficientes de difusão) devido à elevada finura da lama vermelha (efeito *filler*) e à ação dos aluminossilicatos. Amostras de concreto contendo lama vermelha apresentaram, segundo resultados de migração de cloretos, uma maior vida útil, atingindo um valor superior ao dobro do obtido para as amostras de referência (16,5 contra 35 anos).

Zhang *et al.* (2011) avaliaram a viabilidade da mistura de lama vermelha com outros resíduos industriais para usar-se como um material cimentício. Desenvolveram cimento contendo 30% de lama vermelha, que possui propriedade de resistência à compressão semelhante ao do Cimento Portland, de 45,3 - 49,5 MPa. Melhores valores de resistência à compressão foram demonstrados pelo espécime contendo 30% de lama de vermelha, 21% de escória de alto forno, 10% de cinzas volantes, 30% de clínquer, 8% de gesso e agente composto de 1%. Comparando com a produção tradicional para o cimento Portland comum, esta tecnologia verde é mais fácil de ser implementada.

Senff *et al.* (2011) pesquisaram sobre o uso de lama vermelha em argamassas, aplicando planejamento de experimentos. Substituíram o cimento Portland em até 50% de lama vermelha. Ajustando a quantidade relativa de água (34 - 38%), com a finalidade de obter argamassas com trabalhabilidade adequada. Temperatura de hidratação, resistência à compressão e absorção de água também foram determinadas. Concluíram que a lama vermelha diminui a trabalhabilidade. A lama vermelha apresentou um efeito interativo com água e não alterou o processo de hidratação. Observaram que a redução da resistência à compressão não é constante e depende da água adicionada.

Lima *et al.* (2010) pesquisaram a aplicação da lama vermelha na captura de carbono. Foi estudada a capacidade de absorção do CO<sub>2</sub> originado de misturas gasosas sintéticas por amostras de lama vermelha (suspensões aquosas) com diversas concentrações, sendo monitorada a variação do pH das suspensões após a absorção. Os resultados obtidos indicam que o teor de sólidos da suspensão de lama vermelha tem um papel importante na absorção de CO<sub>2</sub>. O pH das suspensões tende a subir lentamente após a absorção com CO<sub>2</sub>. Os melhores resultados para a eficiência de absorção foram alcançados quando utilizadas suspensões mais diluídas. A adição de 5% de sulfato de cálcio aumentou a eficiência de absorção. Foi observado que fatores como concentração, vazão e adição de sais na suspensão influenciam de forma significativa na absorção de dióxido de carbono por lama vermelha.

Souza (2008) desenvolveu formulações de poli (metacrilato de metila) contendo lama vermelha (10 – 70%) e concluiu que a adesão entre o poli e a lama vermelha ocorreu em todas as concentrações testadas, mostrando o aumento relativo das propriedades mecânicas de resistência à tração, resistência à flexão e módulo de elasticidade. As propriedades são compatíveis com as diversas finalidades de emprego de superfícies sólidas. A estabilidade térmica do composto de poli com alto nível de lama vermelha (70%) é semelhante a do material padrão que estudou. Os estudos de citotoxicidade revelaram que superfícies sólidas obtidas a partir de lama vermelha não apresentam toxicidade nas condições testadas.

Silva Filho *et al.* (2008) estudaram o uso de lama vermelha para a remoção de corantes de efluentes têxteis. A possibilidade de aplicar a lama vermelha para a remoção de corantes foi investigada através de dois processos: adsorção e

degradação do reagente de Fenton. A pesquisa mostra que a lama vermelha apresenta resultados animadores para a remoção do corante Remazol Black B, 70% em média. A agitação e a massa de lama vermelha utilizada foram as variáveis que apresentaram maior influência sobre o processo. Os resultados também indicaram a tendência de um incremento na remoção à medida que ocorre uma diminuição da quantidade de lama vermelha e do tempo de agitação, possibilitando uma redução do custo do processo. A variável tempo de contato deve ser melhor avaliada nos próximos experimentos. O pH não apresentou o mesmo comportamento, devido à elevada alcalinidade da lama vermelha, sendo necessária sua neutralização antes de ser utilizada. Entretanto, essa característica pode ser uma vantagem quando o efluente a ser tratado tiver elevada acidez. Uma desvantagem apresentada em ambos os processos foi o surgimento de cor aparente em algumas amostras. Entretanto, este problema pode ser sanado com o encapsulamento da lama vermelha em um corpo de prova mais adequado, como *pellets*, o qual é necessário para a sua aplicação industrial.

Yang *et al.* (2008) investigaram a produção de vitrocerâmicas com incorporação de lama vermelha e cinzas volantes. O comportamento de cristalização das vitrocerâmicas foi caracterizado por ATD, DRX e técnicas de microscopia óptica. Os resultados indicam que a temperatura de nucleação ideal é em torno de 697°C, e os experimentos de cristalização mostraram que a cristalização a uma temperatura de 900°C, resulta em grãos mais densos. Os resultados mostram que a quantidade total de ambos os resíduos sólidos industriais, lama vermelho e cinzas, é de até 85% em peso, que promete menos utilização de matéria-prima, trazendo benefícios econômicos e ambientais.

Prado *et al.* (2006) apresentaram uma alternativa de reaproveitamento da lama vermelha como matéria-prima para obtenção de vidros e vitro-cerâmicas. Para tal, foram avaliadas diferentes composições formadoras de vidros a partir da adição de sílica ao resíduo em teores diferenciados, obtendo-se vidros que foram posteriormente analisados por análises térmicas diferenciais, testes de lixiviação e difratometria de raios X. Concluíram que a lama vermelha pode ser utilizada como matéria-prima para a obtenção de vidros, os quais apresentam boa durabilidade química, estabilidade térmica e podem ser recristalizados com tratamentos térmicos apropriados.

Jústiz-Smith *et al.* (2006) realizaram pesquisa para investigar a viabilidade da utilização de uma mistura de lama vermelha e areia de sílica tradicional para produzir um componente com qualidade de fundição. A porosidade das amostras de alumínio, obtidas a partir das peças fundidas de lama vermelha mostraram que a porosidade aumenta até duas vezes, dependendo da relação de areia e lama vermelha. Embora existam outras variáveis que afetam a qualidade da mistura de areia de sílica e lama vermelha, o resultado é muito significativo, dada a possibilidade de aplicar porções de lama vermelha em outras técnicas de fundição. Os autores demonstraram que a areia de fundição pode ser parcialmente substituída por lama vermelha para a preparação de moldes para a produção de peças fundidas de alumínio.

Tsakiridis *et al.* (2004) investigaram a possibilidade de utilização de lama vermelha para a produção de clínquer de cimento Portland. Duas amostras foram preparadas, uma com matérias-primas normais, e outra com 3,5% de lama vermelha. Avaliaram o efeito sobre a reatividade da mistura com base no teor de cal que não reagiu em amostras sinterizadas a 1350, 1400 e 1450°C. Subsequentemente, os clínqueres foram produzidos por sinterização das duas amostras a 1450°C. Os resultados de análises químicas e mineralógicas, bem como o exame microscópico mostrou que o uso da lama vermelha não afetou as características mineralógicas do cimento Portland. Além disso, ambos os clínqueres foram testados para determinar a maleabilidade, compressão e expansibilidade. Os resultados dos testes de propriedades físico-mecânicas mostraram que a adição de lama vermelha não afetou negativamente a qualidade do cimento produzido.

### **3.5 – Pesquisas realizadas com lama vermelha em cerâmica vermelha**

O setor cerâmico é o que mais absorve o aproveitamento de resíduos, um processo atrativo tanto para o setor cerâmico, no sentido de redução de matéria-prima e possibilidade de produtos com melhores propriedades, quanto para as indústrias geradoras de resíduos.



A seguir são apresentados, sucintamente, alguns trabalhos relacionados ao reaproveitamento da lama vermelha em cerâmica vermelha.

Villarejo *et al.* (2012) estudaram viabilidade da fabricação de materiais cerâmicos adicionando lama vermelha. As amostras foram produzidas por adição de quantidades variáveis de lama vermelha (10 - 90%) em argila e queimaram a 950°C. Estudaram as propriedades físicas e mecânicas avaliando se cumprem as especificações para uso industrial, também as fases geradas durante o processo de sinterização por meio de microscópio electrónico de varredura (MEV) e análise térmica. As amostras foram analisadas utilizando DRX para determinar as fases cristalinas geradas, e a microestrutura foi analisada por MEV. A proporção ótima de lama em argila foi de 50%. Concluíram que adicionando este resíduo para a estrutura cerâmica, modifica e melhora as propriedades físicas e mecânicas devido à grande quantidade de fase vítrea que os resíduos produzem. Assim, quanto maior a percentagem de lama vermelha adicionada à matriz cerâmica, maior a quantidade de fase vítrea gerada. A condutividade térmica das amostras decresce à medida que a quantidade de lama vermelha aumenta devido à menor porosidade.

Macêdo *et al.* (2011) avaliaram a utilização da lama vermelha na produção de blocos cerâmicos vazados estruturais. A produção dos blocos foi realizada em uma indústria cerâmica, a partir de uma mistura de 60% de lama vermelha e de 40% de argila. Após a produção dos blocos, realizaram-se ensaios de acordo com as normas técnicas, tais como absorção de água e compressão axial simples. A partir da análise dos resultados, observaram que os blocos estruturais produzidos a partir da mistura de lama vermelha e argila atenderam aos parâmetros normativos quanto ao índice de absorção de água e de resistência à compressão, que se devem ao acréscimo de elementos fundentes introduzidos pela adição de lama vermelha, e que as resistências médias e características desses blocos foram superiores às dos blocos cerâmicos de referência. Concluíram que a dosagem estudada mostrou-se viável para a produção dos blocos cerâmicos estruturais, porém acrescentam que é necessário um controle mais rigoroso desses teores na mistura para evitar variações acentuadas nas propriedades físicas e mecânicas dos blocos, pois alguns compostos, como o Na e as zeólitas presentes na lama vermelha, produzem elevados índices de retração na mistura, principalmente durante a secagem, afetando a conformidade dimensional dos blocos e a resistência mecânica. Os

problemas relacionados às variações de altura, comprimento, largura e espessura dos septos observadas nas caracterizações de conformidade dimensional podem ser controlados com ajustes nas dimensões dos moldes e das boquilhas utilizadas na fabricação dos blocos. Já os problemas relacionados à resistência mecânica podem ser minimizados por meio do controle da velocidade de secagem, minimizando o surgimento de trincas. Em ambos os casos é necessário controle na dosagem de lama vermelha para evitar diferentes níveis de contração pós-secagem.

Pontikes *et al.* (2009) estudaram uma cerâmica com incorporação do resíduo da bauxita (lama vermelha). Estudaram o seu comportamento térmico e sinterização ao ar, 4% H<sub>2</sub>/Ar e N<sub>2</sub>. Pelos resultados concluíram que a sinterização da cerâmica estudada, ao ar ou N<sub>2</sub>, resultou em semelhante comportamento dilatométrico e comparáveis propriedades físicas, fases cristalinas e microestrutura. Por outro lado, quando a sinterização ocorre em 4% H<sub>2</sub>/Ar, resulta num corpo altamente densificado. Concluíram assim que as condições de sinterização pode, potencialmente, ajudar na produção de uma grande variedade de composições cerâmicas contendo resíduo de bauxita, onde o equilíbrio deverá ser atingido entre redução uniforme de óxido de ferro, o controle durante sinterização e regulação da quantidade e da viscosidade de fase líquida gerada.

Hildebrando *et al.* (2006) avaliaram a influência do tipo de argila, de alta plasticidade e de baixa plasticidade, nas propriedades tecnológicas de massas cerâmicas obtidas a partir da mistura contendo 70% em peso, de resíduo e argila. Para isto, preparam corpos de prova da mistura por prensagem uniaxial, os quais, após secagem, foram sinterizados em temperaturas de 950, 1000, 1050 e 1180°C, determinando em seguida a retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e a tensão de ruptura à flexão das amostras e comparando os resultados obtidos com dados da literatura para cerâmica vermelha. Os autores concluem que o tipo de argila (alta plasticidade e baixa plasticidade), quando misturada na proporção estudada no trabalho, não influencia de maneira significativa nas características cerâmicas do material após a queima, ficando isto muito claro nos testes realizados com os corpos de prova, sobretudo em temperaturas superiores a 1000°C; isto se deve provavelmente ao fato de que a argila, neste caso, se encontra apenas como um aditivo na formulação final da massa cerâmica, estando a lama vermelha como componente principal da mistura.

Observam ainda que a amostra contendo 70% de resíduo, em peso, possui todas as possibilidades de ser empregada na produção de blocos e tijolos maciços, uma vez que apresenta excelentes qualidades, ligadas principalmente a sua boa resistência mecânica e a baixa absorção de água, estando, no entanto, seu uso limitado para a fabricação de telhas, principalmente pela alta retração linear verificada.

Sglavo *et al.* (2000) investigaram o potencial da lama vermelha como um componente em misturas de argila para a produção de corpos cerâmicos. A influência das quantidades de lama vermelha na conformação, sinterização e nas propriedades foram analisadas. Foram usados dois diferentes tipos de argilas como materiais de base, sendo a primeira atualmente utilizada para a produção de tijolos, por extrusão, a segunda um caulim de alta qualidade, de fabricação de cerâmica. As primeiras misturas preparadas com a argila e lama vermelha até 50% foram queimadas a 850°C. O conteúdo de lama vermelha não influenciou na porosidade das amostras. As amostras produzidas utilizando a segunda amostra de argila e lama vermelha (0 - 20%) foram queimadas a 950 e 1050°C. A adição de lama vermelha aumentou a densidade e a resistência à flexão, que pode ser contabilizada pela formação de uma maior quantidade de fase vítrea em teores mais elevados de lama vermelha. Os autores concluíram que os resultados obtidos indicam excelentes perspectivas para a utilização de lama vermelha como matéria-prima em misturas com argila para a produção de corpos cerâmicos.

Hildelbrando *et al.* (1999) desenvolveram uma metodologia para verificar a aplicação da lama vermelha como matéria-prima em cerâmica estrutural. A caracterização das matérias-primas foi efetuada através de análise química, ATD, DRX e análise granulométrica. Foram confeccionados corpos de prova por prensagem a seco de misturas contendo 50% a 70% respectivamente em peso, de resíduo em argila, submetidos os mesmos a queima em diversas temperaturas e em seguida determinadas suas propriedades cerâmicas comparando com os resultados obtidos na literatura. Foi realizado também, ensaio de lixiviação nos corpos de prova após sinterização a fim de se detectar possíveis poluentes provenientes do sódio solúvel presente na lama vermelha. Os autores concluíram que a aplicação do resíduo em misturas com argila oferece uma boa alternativa quanto para a utilização deste na fabricação de produtos da indústria de cerâmica estrutural. Constataram

pelo ensaio de lixiviação que aumentando-se a temperatura de sinterização a concentração de sódio no lixiviado diminui.

### **3.6 – Planejamento de experimentos**

Para tomada de decisões, resoluções de problemas, planejamento de produtos e processos, pode-se utilizar a estatística por meio de coleta, análise e uso de dados. Dentre as técnicas de análise e planejamento experimental, o uso do delineamento de misturas cresce continuamente, pois muitos materiais são formados pela mistura de componentes e as propriedades do produto final dependem das proporções dos componentes nas misturas (CORNELL, 1990).

Com planejamento é possível aperfeiçoar o desenvolvimento de materiais em função das quantidades de matérias-primas, sendo possível ainda, por meio da metodologia de superfície de resposta, delimitar as composições que permitam produzir produtos com as características pretendidas.

O planejamento de experimentos pode ser feito não só visando melhoria nas propriedades, como também uma utilização racional do ponto de vista de um melhor aproveitamento das matérias-primas, bem como a incorporação de resíduos em misturas, podendo assim minimizar impactos ao meio ambiente (ALEXANDRE, 2000).

Nesta pesquisa foi utilizado o planejamento de experimento em rede simplex para análise das propriedades tecnológicas de absorção de água e resistência mecânica. Serão discutidas neste e demais capítulos, os conceitos fundamentais do planejamento utilizado para a pesquisa, as superfícies de resposta geradas pelos modelos adotados e análises dos modelos. Porém, não é objetivo fundamental dessa pesquisa abordar com profundidade tais conceitos, tendo sido os mesmos apresentados na medida em que se fizeram necessários.

### **3.6.1 – Planejamento em rede simplex**

O planejamento em rede simplex (do inglês Simplex Lattice Design) foi apresentado de forma descritiva por Cornell (1990), e permite a análise de porções ideais. A metodologia consiste em uma mistura que a quantidade total dos constituintes se mantém constante, variando apenas as proporções de seus componentes. Se a quantidade total é mantida constante, o valor da resposta varia quando mudanças são feitas nas proporções relativas dos componentes.

O espaço simplex corresponde aos pontos de resposta de um planejamento de experimentos, também, a superfície de resposta para dados experimentais. A metodologia da superfície de resposta é um conjunto de técnicas de planejamento e análise estatística de experimentos usados na modelagem matemática de respostas. Procura-se, portanto, identificar o relacionamento que existe entre os parâmetros, representado por variáveis quantitativas, tais como tempo, temperatura, etc., e as respostas do sistema analisado (BAHIENSE, 2007).

#### **3.6.1.1 – Formulação dos modelos matemáticos em rede simplex**

O ajuste de dados coletados em pontos de um programa experimental são associados a modelos polinomiais. Para acomodar uma equação polinomial que represente uma superfície de resposta sobre uma região simplex, uma escolha natural seria um plano cujos pontos são distribuídos igualmente sobre todo espaço simplex. Um arranjo de pontos consistindo em uma distribuição uniforme sobre uma superfície simplex é conhecido como lattice (rede) (CORNELL, 1990).

Em um experimento com misturas, mesmo a partir de um número limitado de observações, pode-se ter uma estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, por meio das superfícies de resposta. Portanto, qualquer variação que haja nos componentes, se espera uma variação proporcional na resposta.

A soma dos diversos componentes de uma mistura deve totalizar 100%, obedecendo à Equação 3.1.

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (3.1)$$

Onde, a letra  $q$  representa o número de componentes da mistura (ou fatores). Observa-se que as proporções dos componentes tem soma igual a 1, já que as proporções  $x_i$  são variáveis dependentes, portanto a alteração na proporção de um dos componentes da mistura causará mudança na proporção de pelo menos um dos outros componentes. No caso de mistura de três componentes, como realizado nesta pesquisa, a Equação 3.1 torna-se:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (3.2)$$

A representação gráfica desta equação é apresentada na Figura 3.13, que corresponde a um triângulo equilátero inscrito em um cubo. As diferentes composições possíveis são representadas por pontos pertencentes ao triângulo, sendo os vértices os componentes puros, as arestas às misturas binárias e os pontos no interior do triângulo as misturas contendo os três componentes.

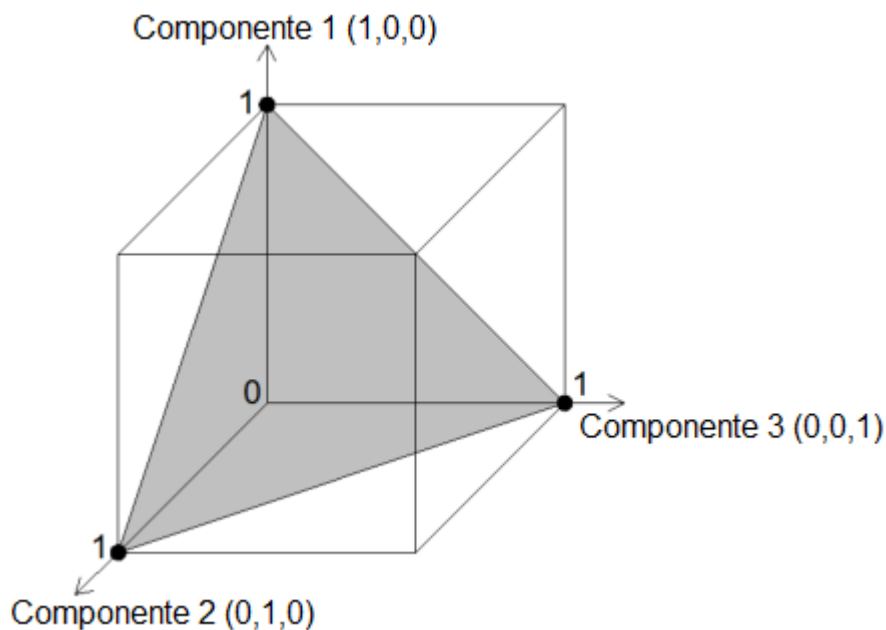


Figura 3.13: Representação gráfica da Equação (3.2).

Em um planejamento em rede simplex  $\{q, m\}$  são testadas para cada fator ou componente no modelo,  $m + 1$  proporções igualmente espaçadas. Estas proporções são obtidas através da Equação 3.2, da qual podem ser formadas todas as combinações possíveis.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (3.2)$$

Exemplificando para uma equação de primeiro grau  $m = 1$  e  $q = 2$  componentes, tem-se uma reta:  $x_2 = 1 - x_1$ , onde os pontos da rede se situam sobre esta reta. Já um sistema para  $q = 3$  componentes, como utilizado nesta pesquisa, o fator de espaço é um triângulo equilátero, quando  $m = 2$ , para representar a superfície de resposta tem-se as proporções  $x_i = 0, 1/2$  e  $1$ .

O número de pontos em uma rede simplex é obtido através da Equação 3.3.

$$\frac{(q + m - 1)!}{m! (q - 1)!} \quad (3.3)$$

O simplex  $\{3, 2\}$  consiste em seis pontos sobre o contorno do triângulo. Os três pontos definidos por  $(1, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$  e  $(0, 0, 1)$  representam os componentes puros e localizam-se nos vértices do triângulo, os pontos  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$  representam misturas binárias e ficam localizadas no meio das arestas do triângulo, como apresentado na Figura 3.14.

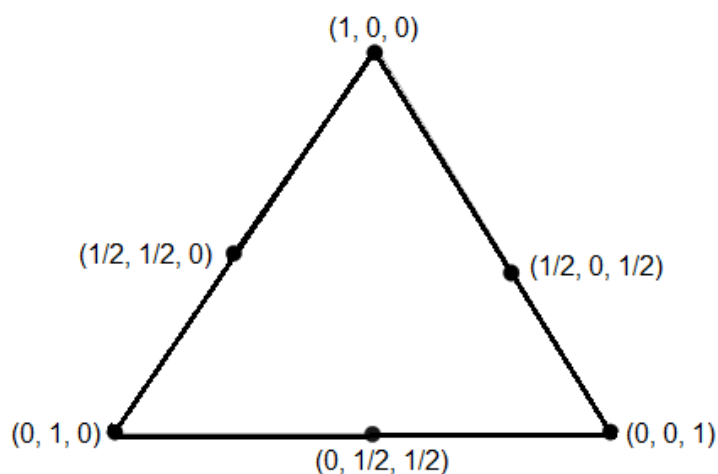


Figura 3.14: Rede simplex  $\{3, 2\}$ .

### 3.6.1.2 – Representação da forma polinomial canônica

O ajuste de dados coletados em pontos de um programa experimental são associados às equações polinomiais. Segundo Cornell (1990), a forma geral da equação de regressão que pode ajustar os dados coletados em uma rede simplex  $\{q, m\}$  decorre do cálculo de uma equação polinomial de grau  $m$ , que é escrita genericamente como:

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_i^q \sum_{\leq j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_i^q \sum_{\leq j}^q \sum_{\leq k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots \quad (3.4)$$

E possui número de termos igual a  $\binom{q+m}{m}$ , mas devido aos termos da mesma terem sentido somente sujeitos às restrições  $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$ , e ainda que os parâmetros  $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk}, \dots$ , associados com os termos não são únicos, pode-se fazer a substituição de:

$$x_q = 1 - \sum_{i=1}^{q-1} x_i \quad (3.5)$$

na Equação 3.4. Desse modo remove-se a dependência entre os termos  $x_i$ , não afetando o grau do polinômio. O efeito da substituição da Equação 3.5 na Equação 3.4 é que  $\eta$  torna-se uma equação de grau  $m$  em  $q - 1$  componentes  $x_1, x_2, \dots, x_{q-1}$  com  $\binom{q+m-1}{m}$  termos. Embora a fórmula resultante depois da substituição fique na

forma simplificada por conter poucos componentes e poucos termos, o efeito do componente  $q$  fica obscuro pela substituição, porque o componente não é incluído na equação. Para que informações não sejam sacrificadas sobre o componente  $q$ , ao invés de usar a Equação 3.5 usa-se a Equação 3.1 para representar a superfície. A resultante da multiplicação da Equação 3.1 por alguns termos da Equação 3.4 é conhecida como forma polinomial canônica ou simplesmente polinômio  $\{q, m\}$ . O



número de termos em um polinômio  $\{q,m\}$  é  $\binom{q+m-1}{m}$  e esse número é igual ao número de pontos associados à rede simplex  $\{q,m\}$ .

O número de termos em um polinômio  $\{q,m\}$  é função de  $m$ , do grau da equação como também do número de componentes  $q$ . O número de componentes para vários valores de  $q$  estão listados na Tabela 3.3, para os modelos linear, quadrático e cúbico especial.

Tabela 3.3: Número de termos em polinomiais canônicas.

Número de componentes $q$	Linear	Quadrático	Cúbico especial
2	2	3	-
3	3	6	7
4	4	10	14
5	5	15	25
6	6	21	41
7	7	28	63
8	8	36	92
.	.	.	.
.	.	.	.
$q$	$q$	$q(q+1)/2$	$q(q^2+5)/6$

### 3.6.1.3 – Representação matricial da forma polinomial canônica

Segundo Alexandre (2000), a representação do sistema de misturas de componentes por equações polinomiais canônicas torna-se difícil de compreendê-la quando envolve um maior número de variáveis para um grau maior que dois para o polinômio. Representá-la de forma matricial torna-se bem mais simples, como também resolvê-la por recursos computacionais. Qualquer modelo polinomial pode ser representado por uma única equação matricial:

$$y = X \beta + \varepsilon \quad (3.6)$$

Sendo:

$y$  = Matriz das respostas observadas em função das misturas;

$X$  = Matriz das misturas feitas (variáveis controladas);

$\beta$  = Parâmetros do modelo a partir das respostas observadas;

$\varepsilon$  = Erros aleatórios associados à determinação experimental das respostas  $y$ .

Para uma determinada mistura  $x$ , sendo  $y$ , a resposta observada e a resposta prevista pela regressão do modelo, o resíduo ( $\varepsilon$ ) deixado pelo modelo pode ser obtido pela diferença entre as respostas, ou seja,  $\varepsilon = y - \hat{y}$ .

Conforme apresentado, o sistema matricial pode ser escrito da forma:

$$\hat{y} = Xb \quad (3.7)$$

onde  $\hat{y}$  e  $b$  são as matrizes contendo respectivamente, os valores previstos pelo modelo para  $y$  e as estimativas dos parâmetros  $\beta$ .

### 3.7 – Considerações finais

Dentro desse contexto, a presente pesquisa teve como objetivo estudar os efeitos da incorporação da lama vermelha na plasticidade e nas propriedades tecnológicas das argilas Campos dos Goytacazes e Itaboraí, principais produtores do polo de cerâmica vermelha do Rio de Janeiro.

Embora alguns trabalhos reportados na literatura, conforme apresentados anteriormente, tenham investigado a aplicação da lama vermelha em cerâmica, algumas questões tecnológicas e científicas ainda não foram totalmente esclarecidas, tais como:

- Influência da lama vermelha na plasticidade/trabalhabilidade de massa cerâmica;
- Avaliação microestrutural aprofundada da influência da incorporação da lama vermelha nas propriedades tecnológicas de queima.
- Utilização de planejamento experimental no aproveitamento da lama vermelha para desenvolvimento de cerâmica em misturas com argilas.

Do ponto de vista da utilização do resíduo como matéria-prima para a fabricação de cerâmica, a pesquisa visa encontrar assim uma destinação ao resíduo e diminuir os impactos ambientais decorrentes da disposição inadequada da lama vermelha, que é gerada na ordem de milhões de toneladas, bem como redução dos custos e prejuízos relativos ao tratamento e/ou disposição final deste resíduo. Por outro lado tem-se também a contribuição para a diversidade da oferta de matérias-primas para cerâmica, diminuindo também extração de argilas diretamente do meio ambiente.

## 4 – METODOLOGIA

A seguir serão descritos os materiais utilizados e os métodos empregados para caracterização das matérias-primas, confecção dos corpos de prova, determinação de propriedades das cerâmicas desenvolvidas e seus aspectos microestruturais.

### 4.1 – Materiais

Neste trabalho foram utilizadas como matérias-primas a lama vermelha – resíduo do processo Bayer, e argilas do Estado do Rio de Janeiro, uma massa cerâmica composta por argilas típicas da região de Campos dos Goytacazes e uma argila da região de Itaboraí.

As matérias primas foram referenciadas em todo o estudo como: lama vermelha, para o resíduo; argila amarela, para a massa cerâmica de Campos, que são geralmente elaboradas empiricamente através da mistura das argilas “forte” e “fraca”; e argila verde, para a argila de Itaboraí.

A massa cerâmica e argila verde foram disponibilizadas pela Cerâmica Rodolfo Azevedo Gama localizada no município de Campos dos Goytacazes.

A lama vermelha foi disponibilizada pela CBA – Companhia Brasileira do Alumínio, localizada na região de Sorocaba (SP). A Figura 4.1 mostra o depósito de lama vermelha da CBA onde foi feita a amostragem.



Figura 4.1: Imagens do depósito de lama vermelha da CBA.

## 4.2 – Métodos

Após coleta, as matérias-primas foram secas em estufa de laboratório da marca QUIMIS modelo Q314M a 110°C até peso constante para retirada da água de umidade, e posteriormente foram desagregadas em almofariz de porcelana até passagem completa em peneira de 20mesh (0,84 mm). A Figura 4.2 ilustra a lama vermelha nas etapas citadas.



Figura 4.2: Imagens da lama vermelha: (a) após secagem; (b) sendo desagregadas e (c) em peneiramento.

Após essa etapa as matérias-primas foram submetidas aos ensaios de caracterização descritos a seguir.

### 4.2.1 – Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram inicialmente submetidas a ensaios de caracterização química, mineralógica, física e morfológica por meio do emprego de técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, análise termogravimétrica, sedimentação e peneiramento, densidade real, microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A lama vermelha ainda foi submetida aos ensaios de lixiviação e solubilização, espectroscopia de Mossbauer e teste de molhabilidade.

#### **4.2.1.1 – Fluorescência de raios X (FRX)**

Para a identificação da composição química das matérias-primas, foram realizadas as análises utilizando um espectrômetro por fluorescência de raios X - (WDS), modelo AXIOS (Panalytical), no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

As amostras foram preparadas em prensa automática VANEON (molde de 20mm, P = 20ton e t = 30s), utilizando como aglomerante ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) na proporção de 1:0,3 - 0,9g do ácido e 3g da amostra seca à 100°C. Os resultados semiquantitativos foram expressos em %, calculados como óxidos normalizados a 100%.

A determinação da perda ao fogo das matérias-primas foi feita em Mufla. As amostras foram colocadas a 1000°C por 24 horas e após resfriamento pesadas para verificar a perda de massa.

#### **4.2.1.2 – Difração de raios X (DRX)**

As análises de fases cristalinas foram obtidas pelo método do pó, em um equipamento de modelo SHIMADZU XRD 7000, nas seguintes condições de operação: radiação  $Cu K\alpha$  (35kV/40mA) e  $2\theta$  variando de 5 a 60° passo de 0,02° e tempo de 5s por passo. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF).

As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com aqueles das fichas padrão ICDD – PDF (*International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*).

#### **4.2.1.3 – Análises térmicas (TG/DTG)**

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada em um analisador térmico, marca TA Instrumentos, modelo SDT2960, e um analisador simultâneo ATG-ATD, marca Shimadzu, modelo DTG-60H, no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF). Utilizou-se 2g de amostra das matérias-primas com granulometria

de 200mesh para facilitar as reações durante o ensaio, em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### **4.2.1.4 – Distribuição de tamanho de partículas**

A análise granulométrica das matérias-primas foi realizada no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV/UENF) por peneiramento e sedimentação de acordo com a norma NBR 7181 (ABNT, 1984a). Inicialmente, as amostras passaram por operações preliminares de peneiramento grosseiro (até a peneira de 2mm – 10mesh) e peneiramento fino (até a peneira de 0,075mm – 200mesh). Para a realização do ensaio de sedimentação o material foi passado na peneira 200 mesh. O procedimento para o ensaio de sedimentação baseia-se na Lei de Stockes, na qual a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho de partícula e viscosidade do fluido determinado por:

$$V = gd^2 \frac{(\rho - \rho_f)}{18\eta} \quad (4.1)$$

Onde: V = velocidade terminal; g = gravidade; d = diâmetro esférico equivalente;  $\rho$  = massa específica do material;  $\rho_f$  = massa específica do fluido;  $\eta$  = viscosidade do meio fluido.

#### **4.2.1.5 – Densidade real**

A densidade real das matérias-primas foi determinada por picnometria de acordo com a norma NBR 6508 (ABNT, 1984b) no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV/UENF).

#### **4.2.1.6 – Microscopia óptica (MO)**

A microscopia óptica (MO) foi realizada por meio do microscópio confocal Olympus, modelo CGA, do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF).

#### **4.2.1.7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF). As amostras após secagem em estufa a 110°C por 24 horas foram recobertas com platina em um metalizador foram analisadas utilizando um microscópio SSX-550 da SHIMADZU, modelo SEDX.

#### **4.2.1.8 – Análise ambiental – Ensaio de solubilização e lixiviação**

A lama vermelha foi submetida a testes de lixiviação e solubilização na BIOAGRI Ambiental - Piracicaba (SP), pela empresa fornecedora para avaliar a periculosidade do resíduo.

As metodologias utilizadas pela BIOAGRI foram baseadas no método SW 846 (US EPA), “*Test Method for Evaluating Solid Waste*”, e as normas de referências foram a NBR 10004 - Classificação de resíduos sólidos (ABNT, 2004a), descrito anteriormente na seção 3.2.1, NBR 10005 - Ensaio de lixiviação (ABNT, 2004b) e NBR 10006 - Ensaio de solubilização (ABNT, 2004c). As determinações sobre os extratos do solubilizado e lixiviado foram realizadas com base nos métodos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 22th Edition – 2012*.

#### **4.2.1.9 – Espectroscopia Mossbauer**

A lama vermelha foi submetida à análise de espectroscopia Mossbauer, que foi realizada no Laboratório de Efeito Mossbauer do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), em um espectrômetro Halder MCA 3/1. O ensaio foi realizado em



temperatura ambiente, ou seja, aproximadamente 300K, e 4.2K, temperatura de hélio líquido, para investigações qualitativa e quantitativa dos óxidos de ferro.

#### 4.2.1.10 – Análise de molhabilidade

O ensaio de molhabilidade foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena na Universidade de São Paulo (DEMAR/USP). Para realizar o ensaio de molhabilidade foi necessária a preparação do substrato de argila e lama vermelha, conforme descrição a seguir.

Na preparação dos substratos, as argilas foram umedecidas com 8% de água e conformadas por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, em uma pressão de compactação de 20MPa em matriz retangular de aço (120 x 30 x 12mm). Os corpos de prova confeccionados foram secos em estufa a 110°C por 24 horas e posteriormente cortados em amostras de aproximadamente 25 x 25mm. Sobre essas amostras foi colocado o cilindro de pó da lama vermelha, que foi preparado em uma matriz de aço cilíndrica e prensado a 10MPa. A amostra cilíndrica da lama vermelha foi colocada sobre o substrato de argila, formando o conjunto argila/lama vermelha (Figura 4.3).

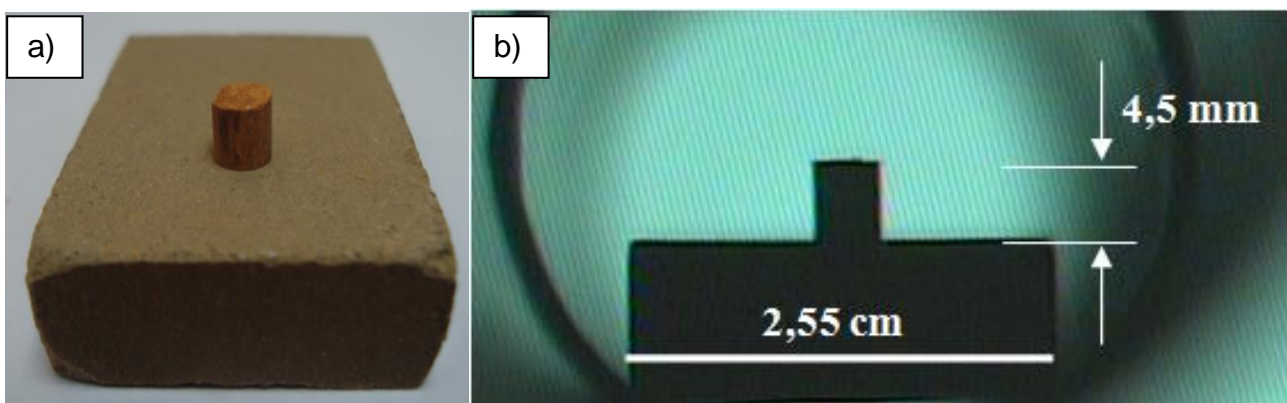


Figura 4.3: Imagens do sistema argila amarela/lama vermelha em temperatura ambiente: (a) antes do teste de aquecimento e (b) obtida já no interior do forno.

Foi utilizado um forno tubular Lindberg/Blue com um tubo central de alumina, onde foram introduzidos o conjunto argila/lama vermelha. O controle de temperatura

foi feito utilizando dois termopares: o do próprio forno que fica na câmara do mesmo e outro dentro do tubo de alumina, com a ponta quente encostada na amostra teste.

Em seguida o forno foi aquecido a 30°C por minuto até 700°C e depois a 10°C por minuto até 1300°C. Foram obtidas imagens de tempos em tempos para acompanhar o comportamento do conjunto. O sistema de captura de imagens consiste de uma placa de captura Matrox Meteor 2, uma câmera digital JVC-Color Video acoplada a uma lente objetiva 4/50 e o software LEICA Imaging.

Após término do experimento o forno foi desligado para resfriamento rápido para preservar o conjunto, que após ser retirado do forno e fotografado com câmera digital SONY.

## **4.2.2 – Planejamento de experimentos**

Nesta pesquisa foi utilizado o planejamento experimental em rede simplex, com variação na proporção das matérias-primas e temperaturas de queima. As propriedades analisadas foram: absorção de água e resistência mecânica e temperaturas de 850, 950 e 1050°C.

### **4.2.2.1 – Modelos matemáticos**

Para a determinação da superfície de respostas das propriedades, absorção de água e resistência mecânica, foram adotados três modelos numéricos, compreendendo a quantidade mínima de pontos para a geração dos modelos: Linear (3 pontos), Quadrático (6 pontos) e Cúbico especial (7 pontos).

Tomou-se como base 16 pontos experimentais no planejamento em rede simplex. Considerando que nem todos os pontos distribuídos pela região experimental foram usados para a montagem dos modelos, os pontos excedentes serviram de comprovação experimental para os modelos gerados numericamente.

As Figuras 4.4 (a, b, c e d) ilustram geometricamente os pontos para a obtenção de cada modelo e os demais os pontos utilizados servem para comprovação experimental, destacados em preto.

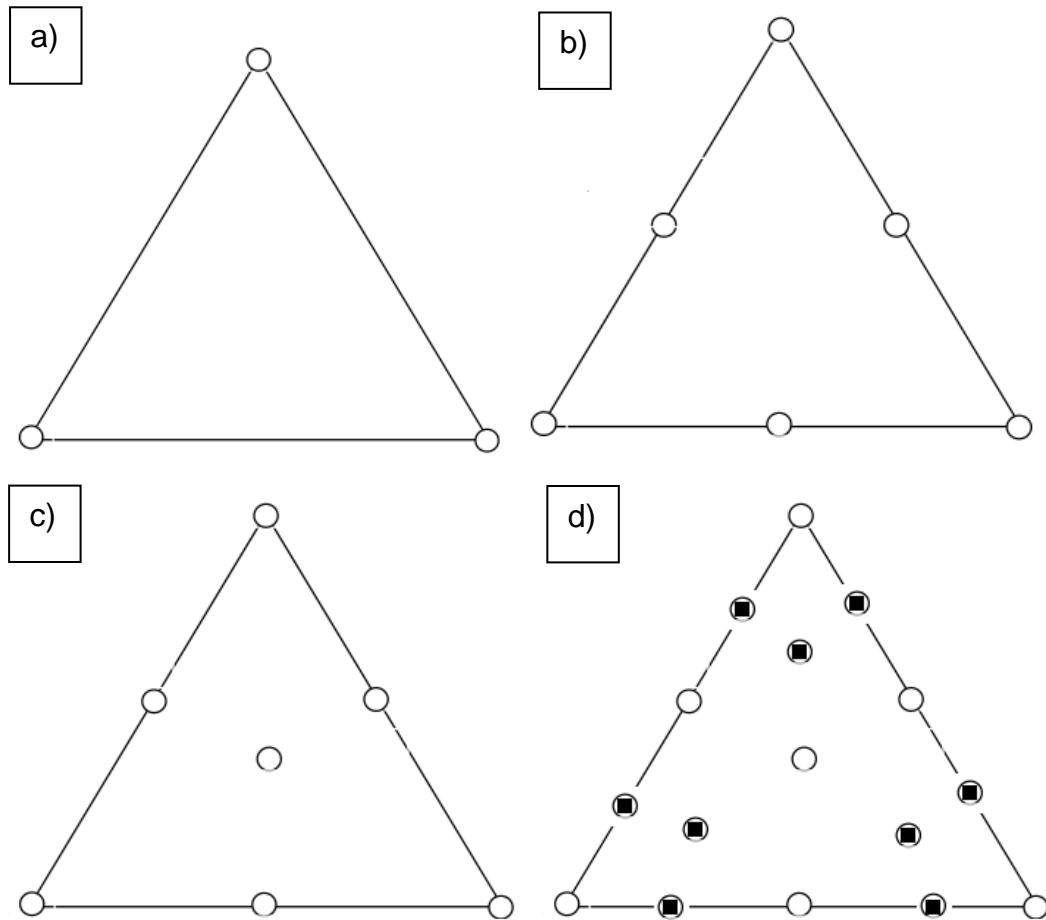


Figura 4.4: Pontos para a obtenção dos modelos: (a) Linear; (b) Quadrático; (c) Cúbico especial e (d) todos os pontos analisados, em preto os excedentes.

#### 4.2.2.2 – Programa Statistica

Foi utilizado o software Statistica, criado pela Statsoft, para a geração de gráficos estatísticos e superfícies de respostas dos modelos matemáticos, que é utilizado especificamente para planejamento de experimentos. O módulo do software empregado neste estudo foi o “experimental design”, com a opção “mixture design triangular surfaces”, adequado para misturas ternárias e geração de superfícies de respostas.

### 4.2.2.3 – Avaliação dos modelos

Para testar a eficiência dos modelos alguns testes estatísticos foram empregados. Uma descrição sucinta dos testes utilizados será apresentada a seguir na filosofia de planejamento e otimização de experimentos de Barros Neto (1995).

#### **Análise de variância**

A análise dos resíduos experimentais é fundamental na avaliação dos modelos adotados como também do seu ajuste. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é um modelo inadequado. O modelo dito ideal seria aquele que não apresente resíduo experimental algum, ou seja, as propriedades previstas numericamente são comprovadas experimentalmente.

A avaliação da eficiência de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à média global. A Figura 4.5 ilustra como o desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações ( $y_i - \bar{y}$ ) pode ser decomposta em duas parcelas.

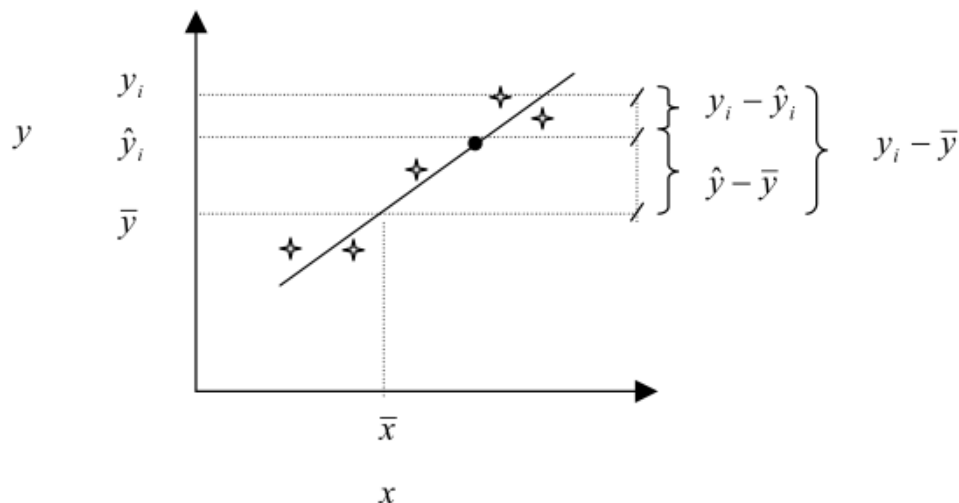


Figura 4.5: Avaliação do desvio em relação à média global.

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (4.2)$$

O afastamento da previsão global do modelo para o ponto  $\hat{y}$  é representado por  $(\hat{y}_i - \bar{y})$  em relação à média global,  $\bar{y}$ . Já a diferença entre o valor observado e o valor previsto é obtida por  $(y_i - \hat{y}_i)$ . Se o modelo estiver bem ajustado, essa diferença deve ser pequena, levando a valores próximos para os desvios  $(y_i - \bar{y})$  e  $(\hat{y}_i - \bar{y})$ . O que significa que as previsões estão próximas das observações no espaço amostral (ALEXANDRE, 2000).

Para quantificar a comparação entre desvios, eleva-se a Equação. 4.2 ao quadrado e obtém-se o somatório sobre todos os pontos, considera-se que o somatório dos produtos é igual a zero, obtém-se:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4.3)$$

As somas dos quadrados dos desvios denominam-se soma quadrática (SQ).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (4.4)$$

Sendo:

$SQ_T$  = Soma quadrática em torno da média;

$SQ_R$  = Soma quadrática devida à regressão;

$SQ_r$  = Soma quadrática residual.

O que significa dizer que uma parte da variação total das observações  $y_i$  em torno da média, é descrita pela regressão, e o restante é devido aos resíduos. Portanto, quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, podendo ser quantificado pela relação seguinte:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (4.5)$$

O coeficiente  $R^2$  é chamado de coeficiente de determinação do modelo. O maior valor possível de  $R^2$  é 1, que só ocorrerá se não houver resíduos e, portanto, o

modelo estará totalmente adequado. Quanto mais próximo o valor de  $R^2$  estiver de 1, melhor será o ajuste do modelo aos dados observados.

As somas quadráticas têm associado a si, certo número de graus de liberdade, e que indica quantos valores independentes envolvendo as  $n$  observações  $y_1, y_2, \dots, y_n$  são necessários para determiná-las. O número de graus de liberdade para a soma quadrática total dos  $n$  desvios em relação à média é  $(n - 1)$ , porque a soma dos desvios é nula, perdendo um grau de liberdade.

A soma quadrática devido à regressão tem o número de graus de liberdade igual ao número de parâmetros do modelo menos um:  $v_R = (p - 1)$ .

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros, onde  $v_r = (n - p)$ . Dividindo-se as somas quadráticas pelos respectivos números de graus de liberdade obtêm-se as chamadas médias quadráticas ( $MQ$ ).

### ***Significância estatística da regressão***

Considerando que os erros sigam uma distribuição normal, pode-se por meio da análise de variância, usando as médias quadráticas, testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. A razão entre as médias quadráticas  $MQ_R$  e  $MQ_r$  segue uma distribuição  $F$  (FISHER, 1970).

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} \cong F_{v_1, v_2} \quad (4.6)$$

Sendo a Equação 4.6 válida apenas para  $\beta = 0$ , essa hipótese nula pode ser testada usando-se os valores efetivamente calculados de  $MQ_R/MQ_r$ , comparando-os com os valores de  $F_{v_1, v_2}$  no nível de confiança desejado. O que significa dizer que, caso exista uma evidência estatística suficiente de relação linear entre as variáveis  $X$  e  $y$ , pode acontecer que uma regressão, embora significativa do ponto de vista do teste  $F$ , não seja útil para realizar previsões, por cobrir uma faixa pequena dos fatores estudados.

Sugeriram Box e Wetz (1973), que uma regressão não seja apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor de  $MQ_R/MQ_r$  deve ser comparado com no mínimo quatro a cinco vezes o valor de  $F_{v_1, v_2}$ .

Sendo:

$v_1$  = Graus de liberdade da média quadrática devido à regressão;

$v_2$  = Graus de liberdade da média quadrática residual.

Os valores de  $F$  são tabelados e facilmente encontrados em livros estatísticos e são obtidos, ao usarem-se os graus de liberdade como entrada em concordância com os respectivos níveis de segurança desejados. A Tabela (A1) utilizada para o cálculo do teste  $F$  dessa pesquisa está no Anexo.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Segundo Alexandre (2000), quando se trata de observações repetidas, os valores estão sujeitos a erros aleatórios e qualquer que seja o modelo, ele não pode passar ao mesmo tempo por todas as observações, o que deixará resíduos que poderão ser atribuídos em parte aos erros aleatórios. Nesse caso, o resíduo total deixado pelo modelo poderá ser devido aos erros e devido à falta de ajuste do modelo. Os erros devido à falta de ajuste podem ser reduzidos com o aperfeiçoamento do modelo. Já a parte devido ao erro puro, não.

A Equação 4.7 mostra a composição da soma quadrática dos resíduos experimentais.

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (4.7)$$

Sendo:

$SQ_r$  = Soma quadrática dos resíduos;

$SQ_{ep}$  = Soma quadrática devido ao erro puro;

$SQ_{faj}$  = Soma quadrática devido à falta de ajuste.

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual é a diferença entre o número total de valores observados e o número de parâmetros do modelo,  $v_r = (n - p)$ . Subtraindo-se daí os graus de liberdade correspondentes a  $SQ_{ep}$ , tem-se o número relativo à falta de ajuste,  $v_{aj} = (n - p) - (n - m) = (m - p)$ . O número de graus de liberdade devido ao erro puro é  $v_{ep} = (n - m)$ .

Sendo:

$n$  = número total de observações;

$m$  = número de níveis da variável independente;

$p$  = número de parâmetros do modelo.

### ***Percentagem de variação explicada pela regressão***

A percentagem de variação explicada pela regressão, ou seja, a razão entre a soma quadrática devido a regressão, é a soma quadrática total  $SQ_R/SQ_T$ . Entretanto, esse valor não pode ser comparado com 100%, por causa da contribuição referente ao erro puro. Como não há modelo que consiga reproduzir a soma quadrática do erro puro, o valor máximo explicável é a diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática devido ao erro puro ( $SQ_T - SQ_{ep}$ ), e é com esse valor que a variação efetivamente deve ser comparada (ALEXANDRE, 2000).

As médias quadráticas são obtidas dividindo-se as somas quadráticas pelos respectivos graus de liberdade. Um teste  $F$  da razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  servirá para avaliar se o modelo está bem ajustado.

As somas quadráticas, os graus de liberdade e as médias quadráticas são normalmente reunidos em uma tabela que é chamada de *Tabela de Análise de Variância* ou ANOVA, um acrônimo de *Analysis of Variance*. A Tabela 4.1 mostra a forma geral desta apresentação.



Tabela 4.1: Tabela de Análise de Variância (ANOVA).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{(p - 1)}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{(n - p)}$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{(m - p)}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{(n - m)}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	
Variação explicada (%): $SQ_R/SQ_T$			
Máxima de variação explicável (%): $(SQ_T - SQ_{ep})/SQ_T$			

### **Intervalos de confiança**

Segundo Bahiense (2007), ao montar-se um modelo, deve-se admitir que cada observação  $y_i$  é constituída de uma parte sistemática  $\beta_0 + \beta_i X_i$  e de uma parte aleatória  $\varepsilon_i$ . Se o modelo estiver correto, isto é se a relação entre  $y$  e  $X$  for representada pela sua parte sistemática, então ao se determinar um grande número de respostas repetidas relacionadas ao mesmo valor de  $X_i$ , observar-se-á a distribuição dos valores de  $y_i$  em torno do valor  $\beta_0 + \beta_i X_i$ . Mesmo ao admitir que o valor esteja correto, a flutuação das respostas introduzirá incertezas na determinação dos parâmetros do modelo. Num certo valor  $X_i$  os erros em  $y_i$  se distribuirão com uma certa variância, que em princípio variará com  $X_i$ . No entanto, é preciso comprovar que essa variância é constante e igual a certo valor  $\sigma^2$  ao longo

de toda faixa estudada. Aceitando-se ainda que os erros correspondentes às observações realizadas em valores diferentes da variável independente não são correlacionados isto é, admitindo-se que a covariância  $(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$ , se  $i \neq j$ . Como a única parte de  $y_i$  aleatória é o erro  $\varepsilon_i$ , dessa hipótese decorre que a variância  $(y_i) = \sigma^2$  e covariância  $(y_i, y_j) = 0$ , se  $i \neq j$ . Como última suposição ainda sobre os erros, admitir-se-á que eles seguem uma distribuição normal.

Essas hipóteses podem ser resumidas nas expressões:

$$y \cong N(\beta_0 + \beta_i X_i, \sigma^2) \text{ e } \text{Cov}(y_i, y_j) = 0 \quad (4.8)$$

Como admitiu-se que os erros se distribuem normalmente, para testar a significância dos valores estimados para  $b$ , pode-se empregar a distribuição de *Student* (W.S. Gosset químico, que usava este pseudônimo para assinar seus trabalhos) ou distribuição  $t$ , usando-se a equação:

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b) \quad (4.9)$$

$b$  = parâmetro

$t_{n-p}$  = distribuição  $t$  com  $(n - p)$  graus de liberdade

$n$  = número total de observações

$p$  = número de parâmetros do modelo

Os critérios de *Student* são fundamentados na distribuição normal ou gaussiana de probabilidades de ocorrência de erros, adotando a média amostral em lugar da média populacional ou global de outros critérios estatísticos.

A Tabela (A2) dos valores da distribuição  $t$  com  $(n - p)$  graus de liberdade utilizada para o cálculo dos intervalos de confiança dessa pesquisa está no Anexo.

### 4.2.3 – Preparação das misturas

As matérias-primas foram secas em estufa a 110°C, previamente calculadas para confecção de 18 (dezoito) corpos de prova de cada composição e pesadas. Posteriormente foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas. A Tabela

4.2 apresenta a nomenclatura utilizada para as misturas elaboradas e demonstra os percentuais usados, sendo as linhas sombreadas as misturas utilizadas para geração dos modelos, e as demais, os pontos de comprovação experimental.

Tabela 4.2: Nomenclatura e percentual de matérias-primas (%) das composições.

	Argila amarela	Argila verde	Lama vermelha
M1	100	0	0
M2	0	100	0
M3	0	0	100
M4	50	50	0
M5	0	50	50
M6	50	0	50
M7	75	25	0
M8	25	75	0
M9	0	75	25
M10	0	25	75
M11	25	0	75
M12	75	0	25
M13	66	17	17
M14	17	66	17
M15	17	17	66
M16	33	33	33

#### 4.2.4 – Plasticidade

Foi realizado ensaio de plasticidade nas misturas preparadas a fim de investigar o comportamento de extrusão das mesmas, no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV/UENF). A plasticidade foi determinada de acordo com as normas da ABNT NBR-7180 (ABNT, 1984c) e NBR-6454 (ABNT, 1984d), por meio da determinação dos limites de Atterberg. O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

$$IP = LL - LP \quad (4.10)$$

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 em cilindros, com cerca de 3 a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento. 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.

#### **4.2.5 – Processamento dos corpos de prova**

As massas das misturas preparadas foram umedecidas com 8% de água e conformadas por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, em uma pressão de compactação de 20MPa em matriz retangular de aço (120 x 30 x 12mm). Os corpos de prova confeccionados foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. Posteriormente, queimados em temperaturas de 850, 950 e 1050°C em forno laboratorial tipo mufla da Maitec, modelo FL 1300. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C/min, até atingir a temperatura de patamar, mantida por 120min. O resfriamento foi realizado por convecção natural, desligando-se o forno.

#### **4.2.6 – Ensaios físicos e mecânicos dos corpos de prova**

##### **4.2.6.1 – Densidade relativa à seco**

Primeiramente foi necessária a determinação da densidade aparente à seco das peças e foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C 373-72 (ASTM, 1997). Foram realizadas medições do comprimento, largura e altura dos corpos de prova com auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução de 0,01mm) e as massas foram determinadas por meio de uma balança digital Shimadzu modelo S3000 (resolução de 0,01g).

A densidade aparente foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{M}{V} \quad (4.11)$$

Onde  $\rho_{ap}$  é a densidade aparente da peça seca ( $\text{g/cm}^3$ ); M é a massa (g) e V é o volume ( $\text{cm}^3$ ) dos corpos de prova, secos ou queimados, respectivamente.

A densidade relativa foi calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$\rho_r = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (4.12)$$

Onde  $\rho_r$  é a densidade relativa da composição,  $\rho_{ap}$  é a densidade aparente da peça seca ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $\rho_{real}$  é a densidade real da composição ( $\text{g/cm}^3$ ).

#### 4.2.6.2 – Retração linear de queima

A retração linear das peças foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução de 0,01mm), por meio da seguinte expressão:

$$R_{Lq}(\%) = \frac{(L_s - L_q)}{L_s} \cdot 100 \quad (4.13)$$

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

#### 4.2.6.3 – Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72. Os corpos de prova foram pesados em uma balança digital Shimadzu

modelo S3000 (resolução de 0,01g), e em seguida colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervente por 2 horas, e resfriados submersos em água. Em seguida retirou-se a água superficial de cada peça, registrando-se a massa (ASTM, 1977a).

A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} 100 \quad (4.14)$$

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

#### **4.2.6.4 – Resistência mecânica - Tensão de ruptura à flexão**

A tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b). A carga aplicada pelo cutelo superior tem velocidade de 1mm/min, a resistência mecânica foi calculada pela seguinte expressão:

$$TRF = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4.15)$$

Onde  $P$  é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (Newton);  $L$  é a distância entre os cutelos de apoio, (mm), a distância entre os cutelos de apoio utilizada foi de 90mm;  $b$  é a largura do corpo de prova, (mm); e  $d$  é a espessura do corpo de prova, (mm). A tensão de ruptura à flexão é dada em MPa.

## **4.2.7 – Análise microestrutural**

As microestruturas das peças queimadas foram analisadas por meio de MO e MEV. As peças destinadas às análises microestrutural foram cortadas dos corpos de prova utilizando-se disco diamantado.

### **4.2.7.1 – Microscopia óptica (MO)**

Para realização da análise por MO, foi usado o mesmo microscópio já citado no Item 4.2.1.6.

### **4.2.7.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para realização da análise por MEV, foi usado o mesmo microscópio já citado no Item 4.2.1.7.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Caracterização das matérias-primas

#### 5.1.1 – Análise química

A Tabela 5.1 apresenta a composição química elementar das matérias-primas. Observa-se que a argila amarela, comparativamente com a argila verde, apresenta menor relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , maior perda ao fogo (PF) e menores teores de óxidos fundentes alcalinos ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ).

Para as argilas da região, a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é um parâmetro indicativo da quantidade de argilomineral e quartzo presentes. A argila amarela e a argila verde apresentam uma relação de 1,24 e 2,22, respectivamente. Quanto mais próxima for esta relação de 1,18, que é o valor correspondente à caulinita teórica, maior será a quantidade de caulinita presente na argila. Desta forma, a argila amarela possui maior quantidade de caulinita e menor teor de  $\text{SiO}_2$  livre, na forma de quartzo, em comparação com a argila verde.

A perda ao fogo da argila amarela de Campos está associada basicamente com a eliminação de água de constituição dos argilominerais e água de hidróxidos, comprovado posteriormente em análise térmica. Uma excessiva perda ao fogo acarreta retração e porosidade após queima. O teor de óxidos fundentes alcalinos também é comparativamente baixo. Estes óxidos contribuem para a formação de fase líquida durante a queima possibilitando uma redução da porosidade. Nota-se ainda que a argila amarela apresenta um maior teor de óxido de ferro em comparação com a argila verde. Os compostos de ferro são os principais responsáveis pela coloração avermelhada das cerâmicas após a queima. Teores abaixo de 3% são indicados para a fabricação de produtos de coloração clara.

A composição química da lama vermelha estudada está de acordo com as encontradas por vários autores, apresentadas na revisão bibliográfica (Tab. 3.1).



Confirma-se que a lama vermelha é constituída por uma mistura de óxidos sendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  componentes majoritários. Também está presente na lama estudada  $\text{CaO}$  em quantidade apreciável, identificado por alguns autores.

O ferro, o titânio e o silício são os componentes advindos da bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino. O sódio e o cálcio são adicionados durante o processo Bayer, o cálcio durante o tratamento cáustico, antes da digestão, e o sódio na digestão, na solução cáustica de hidróxido de sódio.

Em termos cerâmicos, a lama vermelha apresenta elevados teores de óxidos fundentes, os óxidos alcalinos contribuem para a formação de fase líquida durante a queima, possibilitando maior densificação e conseqüentemente redução da porosidade. Apresenta ainda óxido de ferro, além de uma elevada PF. O óxido de ferro, componente majoritário, é responsável pela coloração avermelhada das cerâmicas e a PF acarreta retração e porosidade após queima, já citado anteriormente.

Tabela 5.1: Composição química das matérias-primas (% em peso).

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	PF
Argila amarela	42,5	34,2	7,1	1	0,94	0,26	0,16	1,1	0,21	12,4
Argila verde	57	25,7	4,8	0,73	1,7	0,29	0,28	1,2	0,14	8
Lama vermelha	12,2	22,11	34,49	3,61	0,66	5,31	3,84	-	0,45	16,1

### 5.1.2 – Análise mineralógica

Os difratogramas de raios X da argila amarela, argila verde e lama vermelha são apresentados nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente. Os minerais identificados nas argilas foram: C – caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Q – quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), M – mica muscovita ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ), i – illita ( $\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_4(\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5}\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ ), Mi – microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), O – ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), Gi – gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e GO –

goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). Em relação às argilas, observa-se a presença do argilomineral caulinita, que é o mineral responsável pelo desenvolvimento de plasticidade nas argilas estudadas. O quartzo se constitui como a principal impureza presente nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima, contribui com o aumento da permeabilidade da peça a verde e no controle da retração de secagem e queima.

A mica muscovita é um mineral de morfologia lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas, desde que apresente tamanho de partícula reduzido, ela pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos. A illita, microclina e ortoclásio, na cerâmica têm a função de fundentes, por possuírem óxidos alcalinos em suas composições, e se encontram na argila verde.

Nota-se ainda a presença dos hidróxidos de alumínio e ferro, gibbsita e goethita. A presença de gibbsita indica que nem toda a alumina está na estrutura dos argilominerais. A presença de hidróxidos é indesejável já que haverá uma necessidade adicional de energia para sua decomposição e no caso da gibbsita, ocorre liberação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que aumenta a refratariedade da massa. Já a decomposição da goethita libera  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que se mantendo na forma oxidada, também atua no sentido de aumentar a refratariedade da massa (VIEIRA *et al.*, 2003).

A presença de goethita provoca ainda a alteração na cor da cerâmica. Quando em concentrações em torno de 1% a argila fica com uma tonalidade amarelada, com a intensificação de sua concentração, e devido à oxidação da mesma em hematita, as argilas vão ficando mais avermelhadas (DIAS, 2011).

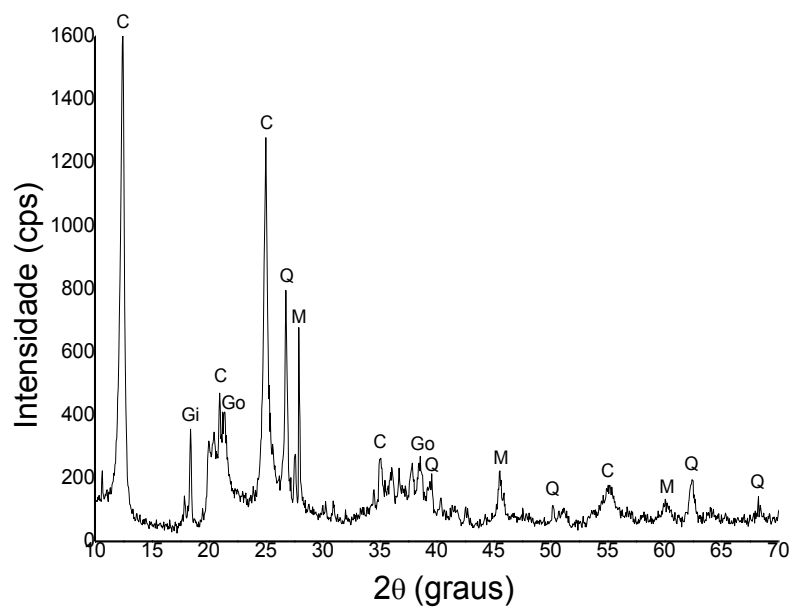


Figura 5.1: Difratoograma de raios X da argila amarela de Campos (C – caulinita, Q – quartzo, M – mica muscovita, Gi – gibbsita e GO – goethita).

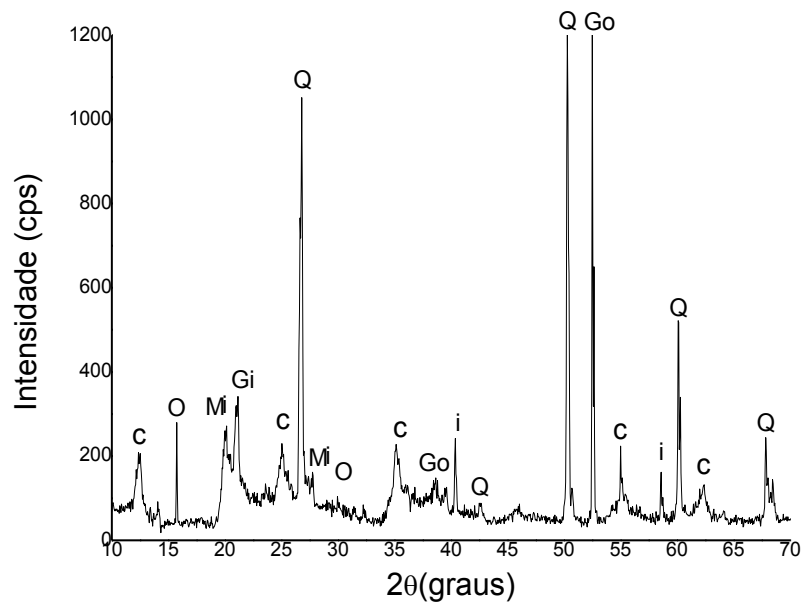


Figura 5.2: Difratoograma de raios X da argila verde de Itaboraí (C – caulinita, Q – quartzo, M – mica muscovita, i – ilita, Mi – microclina, O – ortoclásio e GO – goethita).

Observa-se, na Figura 5.3, que a lama vermelha apresenta uma composição mineralógica complexa, sendo os minerais identificados: C – caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Ca – calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), Gi – gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Q – quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), S – sodalita ( $\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6\text{Cl}_2$ ), GO – goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), A – anatásio ( $\text{TiO}_2$ ), H – hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Ch – chantalita ( $\text{CaAl}_2(\text{OH})_4\text{SiO}_4$ ).

Podem-se classificar os minerais presentes na lama vermelha em duas categorias, sendo a primeira os provenientes da própria bauxita, como a gibbsita, devido a sua origem gibbsítica. Observando-se ainda a presença de hematita, goethita, anatásio, quartzo, e da caulinita. Numa segunda categoria o difratograma também apresenta a presença de fases minerais formadas durante o processo Bayer, tais como a sodalita da solução cáustica de hidróxido de sódio, e a chantalita e a calcita que se formaram pela reação do  $\text{CO}_3^{-2}$  com o aluminato tricálcico hidratado ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e o CaO, que foram adicionados durante o tratamento cáustico, antes da digestão, que tem como finalidade melhorar a extração do alumínio, as condições de filtração e reduzir o consumo de soda cáustica (MERCURY *et al.*, 2010).

A composição mineral da lama vermelha deste trabalho se assemelha com a de outras lamas vermelhas produzidas em diferentes regiões do mundo, algumas já citadas anteriormente na Seção 3.1. Apesar das fases minerais majoritárias variarem de acordo com a origem da bauxita, a presença das fases encontradas é frequente.

Estes resultados corroboram com a análise de composição química apresentados na Tabela 5.1, confirmando os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (34,49%), os quais estão presentes na forma de hematita e goethita. Por outro lado, o  $\text{TiO}_2$  (3,61 %) se encontra como anatásio, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (22,11%) se encontra como caulinita, gibbsita, sodalita e chantalita; e o  $\text{SiO}_2$  como caulinita, sodalita e chantalita. O cálcio (3,84%) está na chantalita e na calcita, e o  $\text{Na}_2\text{O}$  (5,31%) está na forma de sodalita.

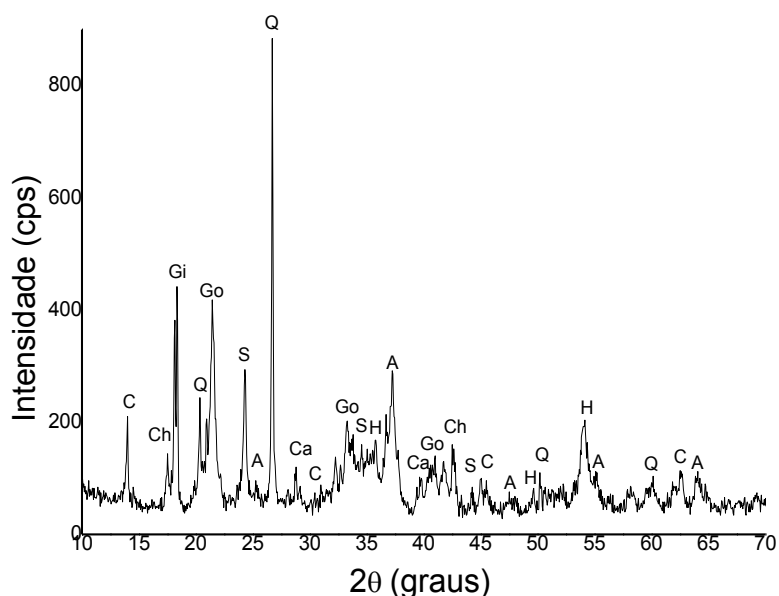


Figura 5.3: Difratoograma de raios X da lama vermelha (C – caulinita, Ca – calcita, Gi – gibbsita, Q – quartzo, S – sodalita, GO – goethita, A – anatásio, H – hematita e Ch – chantalita).

### 5.1.3 – Análise térmica

De um modo geral para a análise térmica foi observado que ocorrem reações como desidratação, desidroxilação de argilominerais, decomposição de carbonatos e oxidação. O comportamento térmico das argilas amarela e verde são apresentados nas curvas de TG/DTG das Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente.

Observa-se para a argila amarela (Fig. 5.4), que nas temperaturas iniciais de aquecimento ocorre a eliminação de água de umidade com perda de massa de 1,4%, pico a aproximadamente 60,8°C. A 257,6°C ocorre uma reação com perda de massa de 2,6% associada a eliminação de água dos hidróxidos de alumínio. A maior perda de massa, 7,8%, com pico a 483°C, é atribuída à eliminação das hidroxilas da caulinita, indicada na difração de raios X (Fig. 5.1)

Para a argila verde (Fig. 5.5), a eliminação de água de umidade ocorre no primeiro pico de temperatura que é de 49,2°C e apresenta uma perda de massa inicial de 6,1%. Na desidroxilação da caulinita, indicada na difração de raios X (Fig.

5.2), a reação ocorre no pico a 475,5°C, com perda de massa correspondente a 8,1%.

A elevada perda de massa associada à desidroxilação da caulinita das argilas pode contribuir para o aumento da refratariedade e da retração linear (VIEIRA e PINHEIRO, 2011).

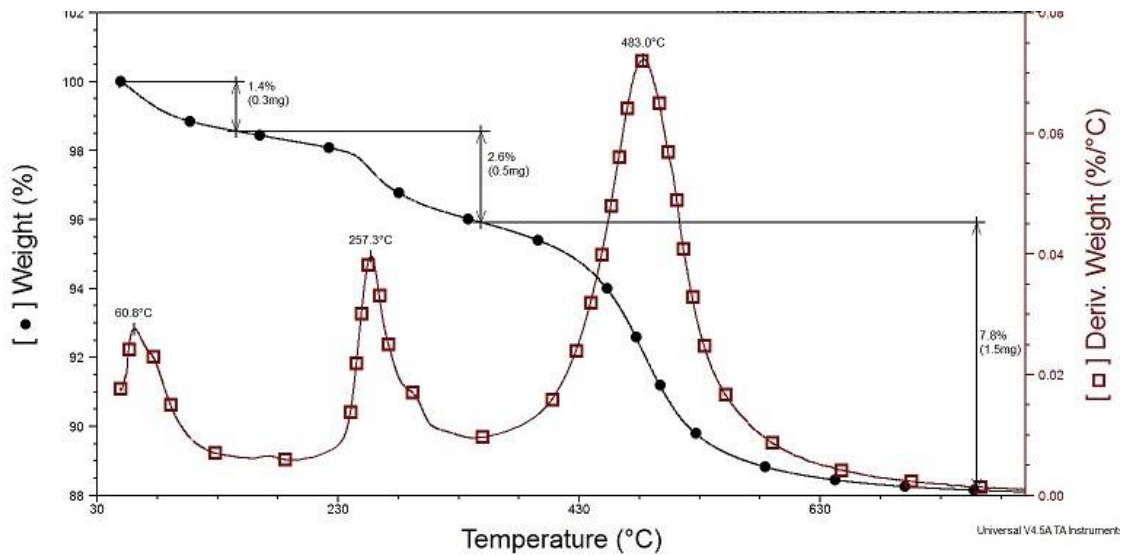


Figura 5.4: Curvas de TG/DTG da argila amarela.

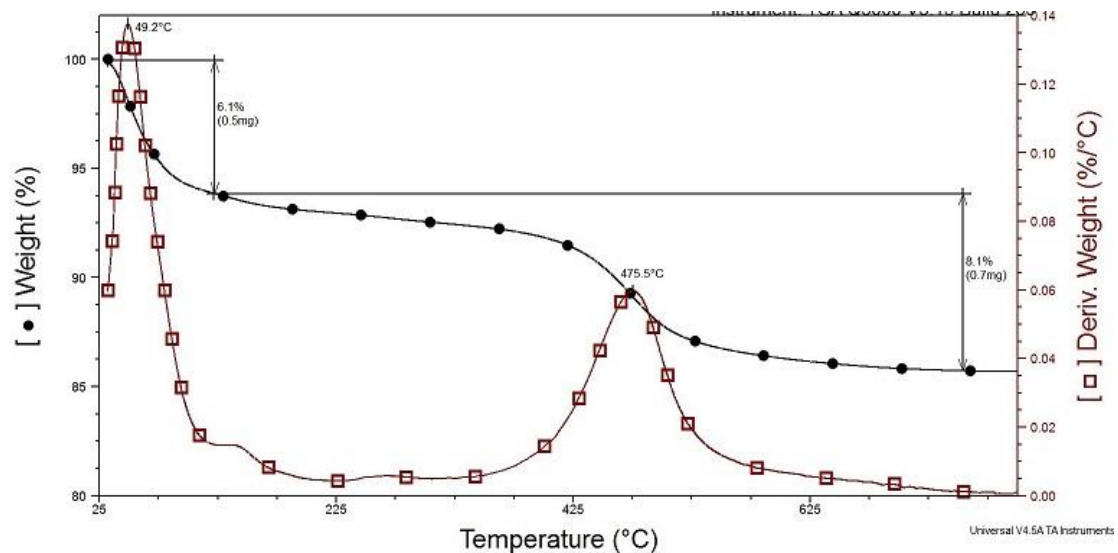


Figura 5.5: Curvas de TG/DTG da argila verde.

O comportamento térmico da lama vermelha é apresentado na Figura 5.6. A primeira perda de massa, entre 50 e 200°C, pode ser atribuída à perda de água de

umidade. A segunda e maior perda de massa, entre 200 e 480°C, pode estar associada à decomposição da goethita com formação de hematita e a desidratação da gibbsita. Os decréscimos a partir de 480°C devem corresponder a uma sequência de eventos térmicos, os quais podem ser interpretados como descarbonatação da calcita, da sodalita e desidroxilação da chantalita. Os minerais citados foram indicados na difração de raios X (Fig. 5.3).

Observa-se ainda que o resíduo, quando aquecido até 1000°C, apresenta uma perda de massa total de 16,16%, o qual é muito próximo do valor correspondente à perda ao fogo de 16,1% obtida na análise química (Tab. 5.1).

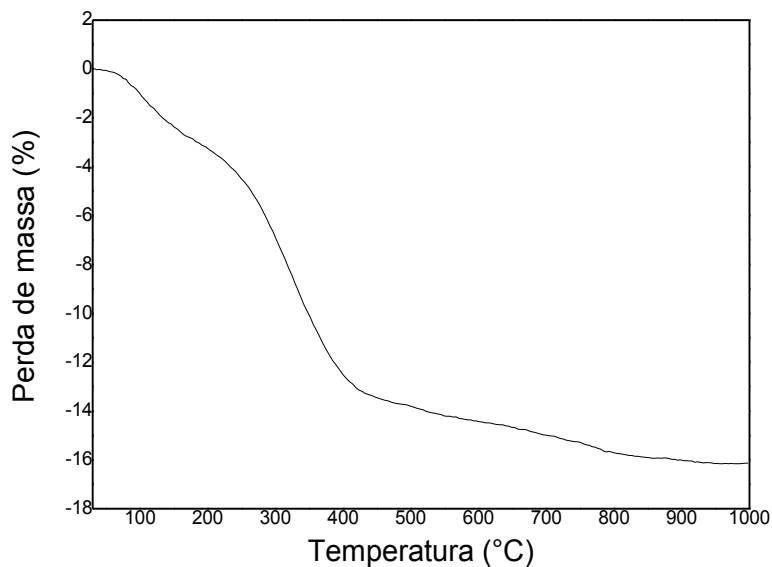


Figura 5.6: Curva de TG da lama vermelha.

#### 5.1.4 – Análise Granulométrica

A Figura 5.7 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas. Nota-se que a argila amarela apresenta uma curva granulométrica mais distribuída com teores de “fração argila”, “fração silte” e “fração areia” de 53,8, 34,3 e 11,9%, respectivamente. Já para a argila verde estes teores são de 20, 75 e 5% e para a lama vermelha 11,1, 81,1 e 7,8%, respectivamente. A “fração argila” está associada com tamanho de partícula inferior a 0,002mm, a fração “silte” está

entre 0,002 e 0,02mm e a fração “areia” compreende as partículas maiores de 0,02mm.

A “fração argila” confere à massa cerâmica plasticidade em mistura com água, proporcionando assim o alcance de consistência plástica que possibilita conformar as peças por extrusão. Isto ocorre porque os argilominerais, responsáveis pelo aporte de plasticidade estão associados a este intervalo de tamanho de partícula.

A argila verde e a lama vermelha apresentam uma concentração granulométrica equivalente à “fração silte”, que corresponde a uma areia extremamente fina.

A fração “areia” está associada a partículas de quartzo e, sobretudo, as de tamanhos mais grosseiros podem ser problemáticas para a etapa de queima da cerâmica devido ao risco de aparecimento de trincas causadas pela transformação alotrópica do quartzo que ocorre na temperatura de 573°C, e/ou também o mesmo atuar como concentrador de tensão já que na faixa de temperatura usualmente utilizada para cerâmica vermelha este ainda se comporta como inerte; Os fatores citados acarretam na redução da resistência mecânica das peças. Por outro lado, a sua presença é importante para ajustar a trabalhabilidade da argila, para reduzir a plasticidade e a retração de secagem e queima. O percentual de areia presente em massa de cerâmica vermelha normalmente situa-se aproximadamente entre 15 a 30% (VIEIRA e PINHEIRO, 2011).

Para que um resíduo seja incorporado diretamente em cerâmica vermelha deve possuir granulometria inferior a 3mm, devido ao espaçamento dos rolos dos laminadores das extrusoras, caso contrário será necessário algum processamento para diminuir o tamanho das partículas, o que pode esbarrar no fator custo, e na prática, tornar-se um impeditivo para incorporação do resíduo. Pode-se observar que a lama vermelha tem tamanho inferior a 3mm, portanto, é apropriada a sua incorporação direta.



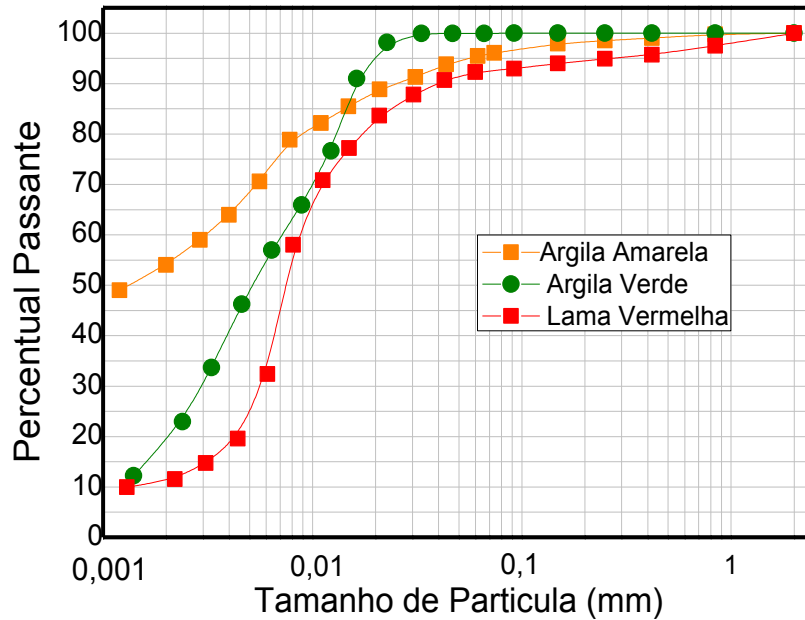


Figura 5.7: Curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas.

### 5.1.5 – Densidade real

O valor da densidade real das partículas varia, dependendo da composição mineralógica da mesma. Para a maioria dos solos oscila de 2,65 a 2,85 g/cm<sup>3</sup>, diminui para solos que contêm elevado teor de matéria orgânica e cresce para solos ricos em óxidos de ferro (ALEXANDRE, 2009).

A densidade real das matérias-primas utilizadas na pesquisa foi de 2,69, 2,53 e 3,03 g/cm<sup>3</sup> para a argila amarela, argila verde e lama vermelha, respectivamente. As densidades das argilas estão dentro da faixa para materiais argilosos. Observa-se que os maiores valores de densidade real obtidos pela argila amarela e principalmente pela lama vermelha devem-se à maior presença de alumínio e ferro na composição dos mesmos, já apresentada anteriormente.

## 5.1.6 – Análise morfológica

### 5.1.6.1 – Microscopia óptica (MO)

As Figuras 5.8 apresentam imagens das argilas em pó obtidas por MO. As argilas apresentam partículas de formatos irregulares e tamanhos variados, que estão de acordo com as curvas granulométricas apresentadas anteriormente. Nota-se a presença de partículas avermelhadas de compostos de ferro, como indicadas pelas setas vermelhas. Observa-se ainda a presença de partículas de quartzo, indicadas por seta branca.

A coloração visivelmente amarelada característica da argila de Campos, de onde se sugestionou a intitulação de argila amarela, indica que o ferro pode estar presente na estrutura da caulinita, e ainda que os hidróxidos de ferro apresentem partículas de pequeno tamanho (Fig. 5.8a).

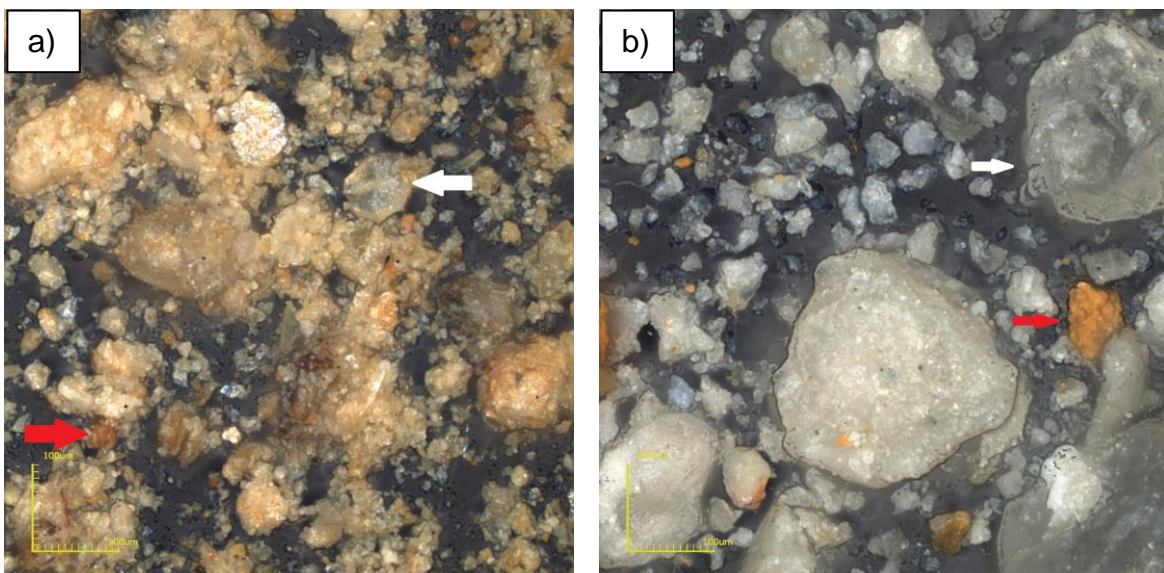


Figura 5.8: Imagens obtidas por MO das argilas (a) amarela e (b) verde.

A imagem da lama vermelha obtida por MO é apresentada na Figura 5.9. Observa-se que ela é constituída por partículas finas e aglomerados de partículas. A coloração amarelada é também devido a grande quantidade de ferro na composição da lama vermelha. Podem-se observar partículas claras de quartzo dispersas.

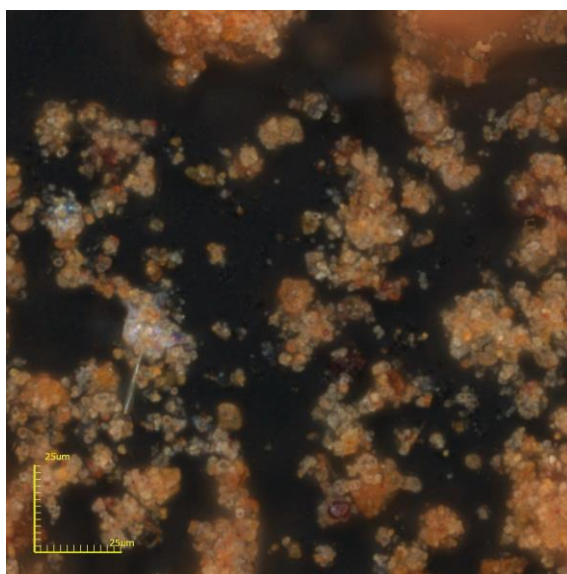


Figura 5.9: Imagem obtida por MO da lama vermelha.

#### 5.1.6.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das matérias-primas obtidas por MEV são apresentadas na Figura 5.10. Observa-se que argilas apresentam partículas de tamanhos e morfologia diferentes, a presença de partículas que se destacam pelo tamanho e pela morfologia compacta, provavelmente, está relacionada a grãos de quartzo.

Nas micrografias da lama vermelha (Figuras 5.10a e b), nota-se a presença de partículas de tamanho e forma irregular e que a lama vermelha se apresenta praticamente na forma de aglomerados porosos. Segundo Garcia (2012) essa estrutura superficial irregular, juntamente com a presença de fases porosas higroscópicas podem ser fatores importantes relacionados à elevada capacidade do material em recuperar água do ambiente.

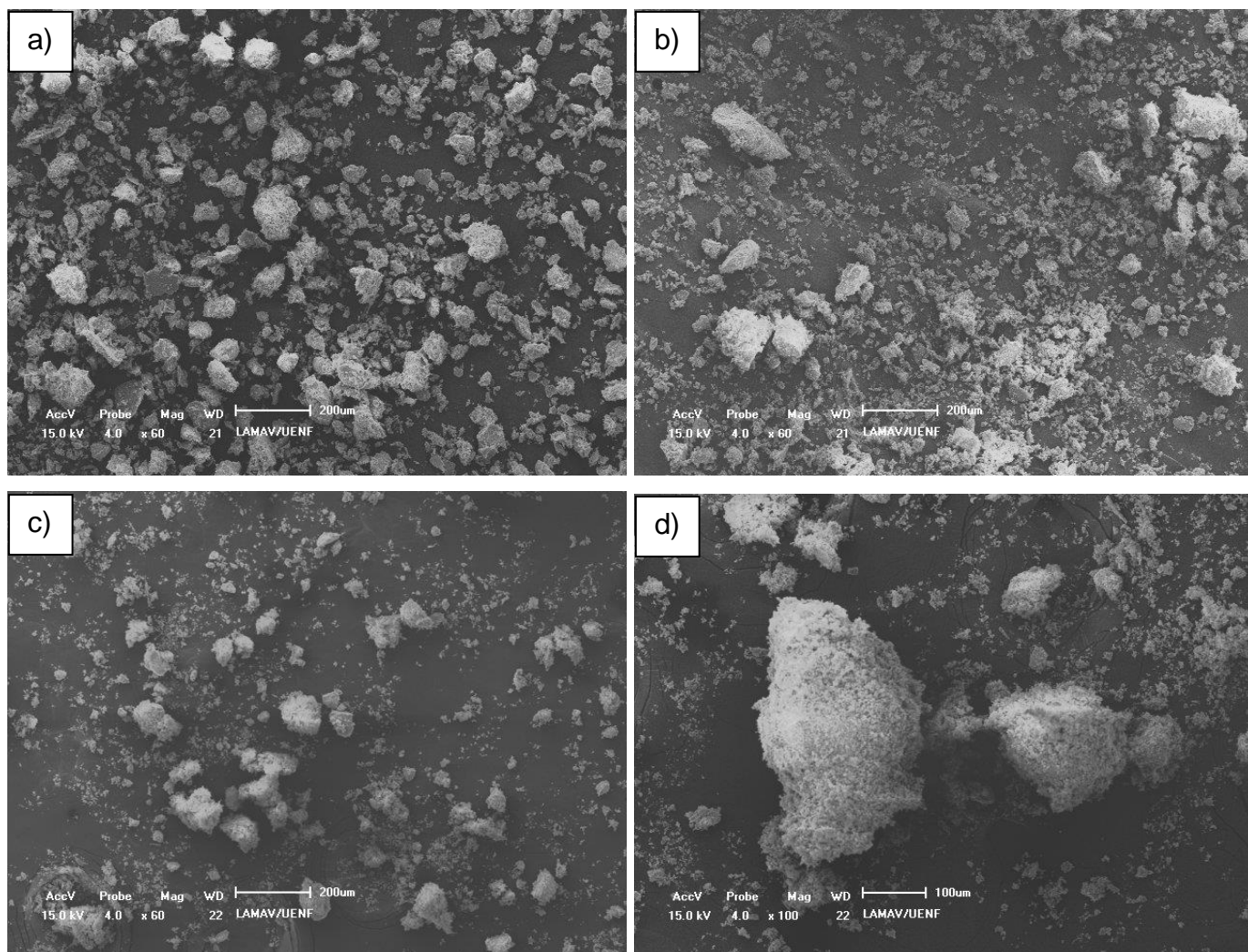


Figura 5.10: Micrografias obtidas por MEV das argilas (a) amarela, (b) verde e (c,d) lama vermelha.

## 5.1.7 – Análise ambiental

### 5.1.7.1 – Ensaio de lixiviação

A Tabela 5.2 apresenta os resultados do ensaio de lixiviação. Comparando-se os resultados obtidos com os valores máximos permitidos pela NBR 10004- Anexo F, pode-se afirmar que os parâmetros satisfazem os limites permitidos, desta forma, o resíduo, portanto não apresenta toxidez. Sendo assim este material é classificado como sendo de classe II, ou seja, resíduo não perigoso.

Tabela 5.2: Resultados analíticos do extrato de lixiviação.

NBR 10005:2004 - Lixiviado - Parâmetros Inorgânicos				
Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos	VMP NBR 10004:2004
Arsênio	mg/L	0,01	< 0,01	1,0
Bário	mg/L	0,01	< 0,01	70,0
Cádmio	mg/L	0,001	< 0,001	0,5
Chumbo	mg/L	0,01	< 0,01	1,0
Cromo	mg/L	0,01	0,547	5,0
Fluoreto	mg/L	0,1	1,0	150
Mercúrio	mg/L	0,00015	< 0,00015	0,1
Prata	mg/L	0,01	< 0,01	5,0
Selênio	mg/L	0,008	0,009	1,0

NBR 10005:2004 - Lixiviado - Parâmetros Orgânicos				
Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos	VMP NBR 10004:2004
1,1-Dicloroetano	mg/L	0,001	< 0,001	3,0
1,2-Dicloroetano	mg/L	0,001	< 0,001	1,0
2,4,5-T	mg/L	0,001	< 0,001	0,2
2,4,5-TP	mg/L	0,001	< 0,001	1,0
2,4,6-Triclorofenol	mg/L	0,0005	< 0,0005	20,0
2,4-D	mg/L	0,0005	< 0,0005	3,0
2,4-Dinitrotolueno	mg/L	0,001	< 0,001	0,13
Aldrin + Dieldrin	mg/L	3E-5	< 3E-5	0,003
Benzeno	mg/L	0,001	< 0,001	0,5
Cloreto de Vinila	mg/L	0,001	< 0,001	0,5
DDT (isômeros)	mg/L	0,0005	< 0,0005	0,2
Endrin	mg/L	0,0001	< 0,0001	0,06
Hexaclorobenzeno	mg/L	0,0005	< 0,0005	0,1
Hexacloroetano	mg/L	0,001	< 0,001	3,0
3+4-Metilfenol (m+p-Cresol)	mg/L	0,002	< 0,002	200
Metoxicloro	mg/L	0,0005	< 0,0005	2,0
Nitrobenzeno	mg/L	0,0002	< 0,0002	2,0
2-Metilfenol (o-Cresol)	mg/L	0,001	< 0,001	200
Pentaclorofenol	mg/L	0,0005	< 0,0005	0,9
Piridina	mg/L	5	< 5	5,0
Tetracloro de Carbono	mg/L	0,001	< 0,001	0,2
Tetracloroetano	mg/L	0,001	< 0,001	4,0
Toxafeno	mg/L	0,0001	< 0,0001	0,5
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	mg/L	2E-5	< 2E-5	0,003
Metiltilcetona	mg/L	5	< 5	200
1,4-Diclorobenzeno	mg/L	0,001	< 0,001	7,5
2,4,5-Triclorofenol	mg/L	0,001	< 0,001	400
Benzo(a)pireno	mg/L	5E-5	< 5E-5	0,07
Clordano (isômeros)	mg/L	0,0001	< 0,0001	0,02
Clorobenzeno	mg/L	0,001	< 0,001	100

### 5.1.7.2 – Ensaio de solubilização

A Tabela 5.3 apresenta os resultados do ensaio de solubilização da lama vermelha. Comparando-se os resultados obtidos com os valores máximos permitidos pela NBR 10004 - Anexo G, podemos afirmar que os parâmetros alumínio, cromo,

ferro, fluoreto, sódio e surfactantes (como LAS) ultrapassam os limites máximos permitidos. Portanto o resíduo pode ser classificado como: Não Inerte - Classe II A.

Tabela 5.3: Resultados analíticos do extrato de solubilização.

NBR 10006:2004 - Solubilizado - Parâmetros Inorgânicos				
Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos	VMP NBR 10004:2004
Alumínio	mg/L	0,01	247	0,2
Arsênio	mg/L	0,01	< 0,01	0,01
Bário	mg/L	0,01	< 0,01	0,7
Cádmio	mg/L	0,001	< 0,001	0,005
Chumbo	mg/L	0,01	< 0,01	0,01
Cianeto	mg/L	0,05	< 0,05	0,07
Cloreto	mg/L	10	15,1	250
Cobre	mg/L	0,005	< 0,005	2,0
Cromo	mg/L	0,01	2,8	0,05
Ferro	mg/L	0,01	10,4	0,3
Fluoreto	mg/L	1	15,0	1,5
Índice de Fenóis	mg/L	0,005	< 0,005	0,01
Manganês	mg/L	0,01	0,054	0,1
Nitrato (como N)	mg/L	2	< 2	10,0
Prata	mg/L	0,01	< 0,01	0,05
Selênio	mg/L	0,008	< 0,008	0,01
Sódio	mg/L	25	639	200
Surfactantes (como LAS)	mg/L	1	1,2	0,5
Zinco	mg/L	0,01	< 0,01	5,0
Mercúrio	mg/L	0,00005	< 0,00005	0,001
Sulfato	mg/L	10	31,5	250

NBR 10006:2004 - Solubilizado - Parâmetros Orgânicos				
Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos	VMP NBR 10004:2004
2,4,5-T	mg/L	0,001	< 0,001	0,002
2,4,5-TP	mg/L	0,001	< 0,001	0,03
2,4-D	mg/L	0,0005	< 0,0005	0,03
Aldrin + Dieldrin	mg/L	3E-5	< 3E-5	0,00003
Clordano (isômeros)	mg/L	0,0001	< 0,0001	0,0002
DDT (isômeros)	mg/L	0,0005	< 0,0005	0,002
Endrin	mg/L	0,0001	< 0,0001	0,0006
Hexaclorobenzeno	mg/L	0,0005	< 0,0005	0,001
Metoxicloro	mg/L	0,0005	< 0,0005	0,02
Toxafeno	mg/L	0,0001	< 0,0001	0,005
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	mg/L	2E-5	< 2E-5	0,00003
Lindano (g-BHC)	mg/L	5E-5	< 5E-5	0,002

### 5.1.8 – Análise de espectroscopia Mossbauer

A Figura 5.11 apresenta o espectro Mossbauer da lama vermelha. À temperatura ambiente ( $T = 300\text{K}$ ) observam-se duas componentes, uma componente magnética identificada como hematita, apresentada no gráfico pela cor roxa, e outra componente em forma de dubleto superparamagnético, na cor azul.

À medida dos espectros a  $T = 4,2\text{K}$ , temperatura de hélio líquido, teve como objetivo identificar a componente superparamagnética. Os resultados revelam que o



dubleto superparamagnético observado à temperatura ambiente se desdobra magneticamente em goethita.

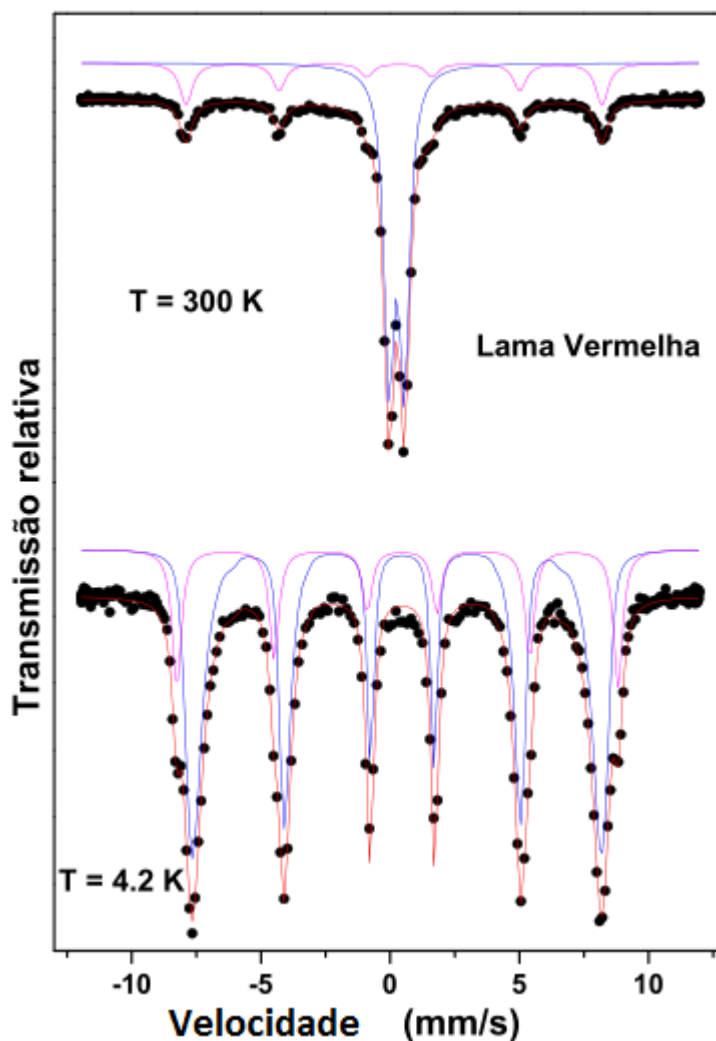


Figura 5.11: Espectros Mossbauer à 300 e 4.2 K.

A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros determinados por meio da técnica, que são de grande importância para efeito da determinação qualitativa e quantitativa dos compostos existentes na amostra. Pode-se afirmar que cerca de 74% dos óxidos de ferro presentes na lama vermelha são goethita e cerca de 26% são hematita. Estes resultados confirmam a presença desses minerais identificados e apresentados anteriormente na discussão da análise mineralógica.

Tabela 5.4: Principais parâmetros da espectroscopia Mossbauer da lama vermelha (4.2 K).

	IS(mm/s)	QS(mm/s)	Bhf	W(mm/s)	A (%)
Hematita	0,48	-0,18	53	0,42	26
Goethita	0,48	-0,21	49,3	0,35	74

Os parâmetros hiperfinos que constam da tabela são: IS = deslocamento isomérico; QS = desdobramento quadrupolar; Bhf = campo magnético hiperfino; W = largura de linha à meia altura e A = proporção relativa da fase.

### 5.1.9 – Análise de molhabilidade

A análise de molhabilidade foi realizada visando promover um maior entendimento da interação entre a superfície da argila e a lama vermelha. A extensão do espalhamento de um líquido indica como ele molha a superfície de um sólido e geralmente este efeito é quantificado pelo ângulo de contato ( $\theta$ ) gerado no ponto triplo entre as fases em equilíbrio. Valores de  $\theta$  menores que  $90^\circ$  correspondem ao molhamento da superfície em estudo, enquanto valores superiores indicam o não molhamento (Fig. 5.12).

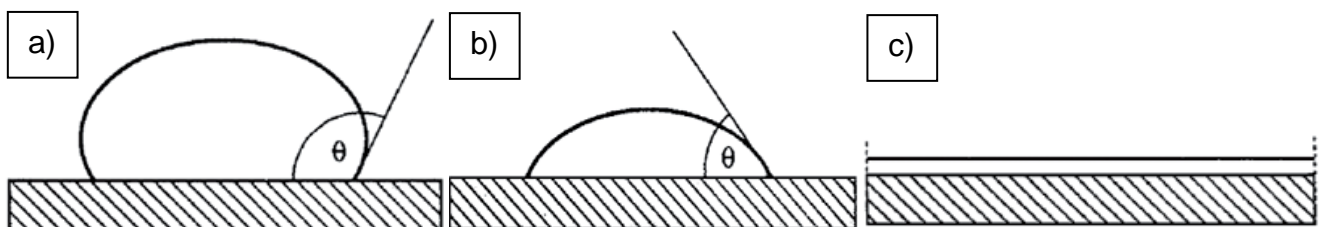


Figura 5.12: Representação do ângulo de contato: (a) maior que  $90^\circ$ ; (b) menor do que  $90^\circ$  e (c) espalhamento total. Fonte: RAHAMAN (1995).

A Figura 5.13 apresenta um conjunto de imagens e suas respectivas temperaturas ao lado direito, capturadas no interior do forno durante o experimento. Pode-se observar que ocorreu contração da amostra a partir de  $1250^\circ\text{C}$ , e constata-se que o material não fundiu até  $1300^\circ\text{C}$ , temperatura máxima do teste. Os



resultados corroboram com os obtidos por Mercury *et al.* (2010), quando observaram em sua análise de dilatométrica ótica a contração da amostra até 1250°C e fusão à 1350°C.

Nas condições utilizadas no ensaio não foi possível identificar os melhores parâmetros de interação entre argila/lama vermelha. Para tal, seria necessária a realização de outros trabalhos em diferentes temperaturas e tempos, nos quais a lama entrasse em processo de fusão, para se identificar o sistema que apresente melhor espalhamento, ou seja, menor ângulo de contato.

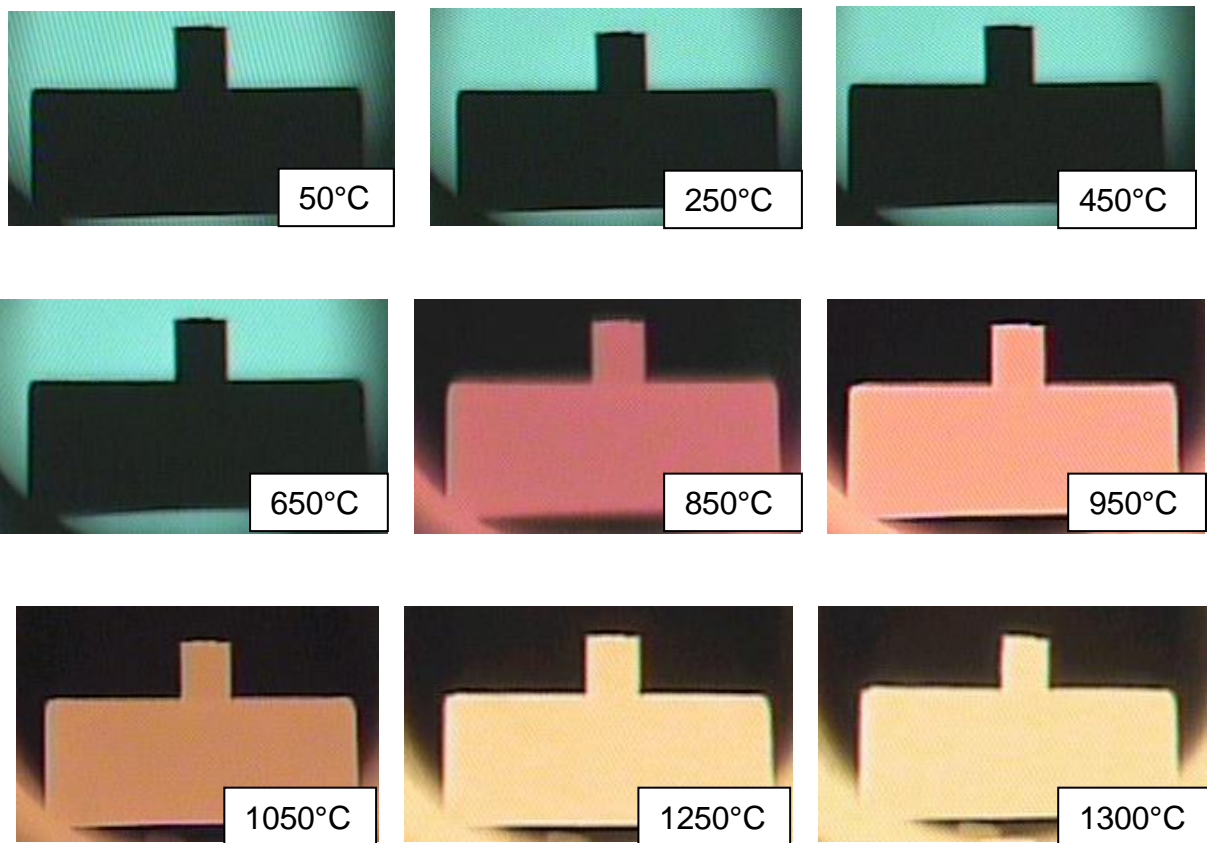


Figura 5.13: Conjunto de imagens e suas respectivas temperaturas capturadas no interior do forno durante o experimento.

A Figura 5.14 ilustra o conjunto argila amarela/lama vermelha após o aquecimento até 1300°C.

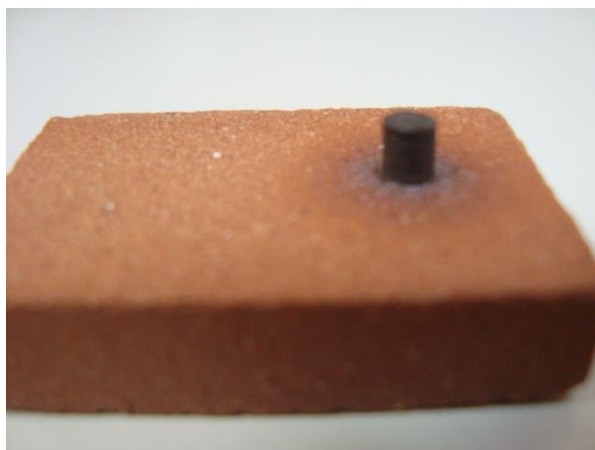


Figura 5.14: Imagem do sistema argila amarela/lama vermelha após o experimento.

### 5.1.10 – Plasticidade

A Tabela 5.5 apresenta os valores observados para os limites de plasticidade e de liquidez e o índice de plasticidade. A determinação da plasticidade é de grande importância para cerâmica vermelha, já que indica sua adequação para ser conformada por extrusão. O limite de plasticidade (LP) é um parâmetro de grande interesse tecnológico já que apresenta a quantidade de água mínima necessária para que a argila ou a massa cerâmica alcance a consistência necessária para sua conformação no estado plástico. Valores razoáveis para extrudar são considerados entre 22 e 24%.

Observa-se que todas as misturas possuem valores de LP acima do recomendado, isto indica a necessidade de utilização de uma maior quantidade de água para extrudar as peças. Conseqüentemente, a etapa de secagem pode ser mais problemática com aumento do risco de defeitos e tempo mais prolongado, o que aumenta o gasto energético e reduz a produtividade (VIEIRA *et al*, 2003).

O limite de liquidez (LL) está associado à máxima quantidade de água que a argila ou massa cerâmica possam conter para ainda ser moldáveis e não adquirir consistência de lama. Já o índice de plasticidade (IP) é a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade, ou seja, representa a quantidade de água que

ainda pode ser adicionada a partir do limite de plasticidade, sem alterar o estado plástico da argila ou massa cerâmica.

O índice de plasticidade considerado mínimo é de 10%, abaixo deste valor torna-se muito perigosa a etapa de conformação, já que há um grande risco de mudança no comportamento plástico com pequena alteração na quantidade de água utilizada. Nota-se que todas as composições apresentam índice de plasticidade (IP) superior a 10% (MÁS, 2002).

Pode-se observar ainda que, as argilas amarela (M1) e verde (M2), bem como as misturas que possuem maiores porcentagens das mesmas possuem maiores valores de limites de plasticidade comparativamente às que possuem maiores teores de lama vermelha (M3). Conseqüentemente essas misturas também possuem maiores limites de liquidez.

Tabela 5.5: Limites de Atterberg das misturas (%).

	LP	LL	IP
M1	31,5	54,1	22,7
M2	29,3	55,0	25,6
M3	23,2	35,4	12,2
M4	31,2	58,7	27,5
M5	32,8	52,8	26,0
M6	30,6	44,7	14,1
M7	33,7	61,4	27,7
M8	32,3	56,8	24,5
M9	37,2	88,8	51,5
M10	30,5	44,7	14,2
M11	28,5	43,7	15,2
M12	28,2	44,5	16,4
M13	31,7	57,3	25,3
M14	32,1	82,2	50,1
M15	28,7	44,9	16,3
M16	33,2	59,6	26,4

A Figura 5.15 apresenta a localização das matérias-primas em um gráfico elaborado a partir dos limites de Atterberg, que indica regiões de extrusão ótima e aceitável (MÁS, 2002).

É possível observar que a argila amarela (M1) localiza-se fora da região de extrusão aceitável, indicando que esta é de excessiva plasticidade, este resultado pode ser associado ao elevado teor de "fração argila", portanto argilominerais, maior que 50% encontrado na curva granulométrica. A argila verde (M2) está situada na região de extrusão aceitável. A lama vermelha (M3) também apresentou plasticidade, devido a sua composição semelhante a das argilas, porém com um menor espaço de trabalhabilidade.

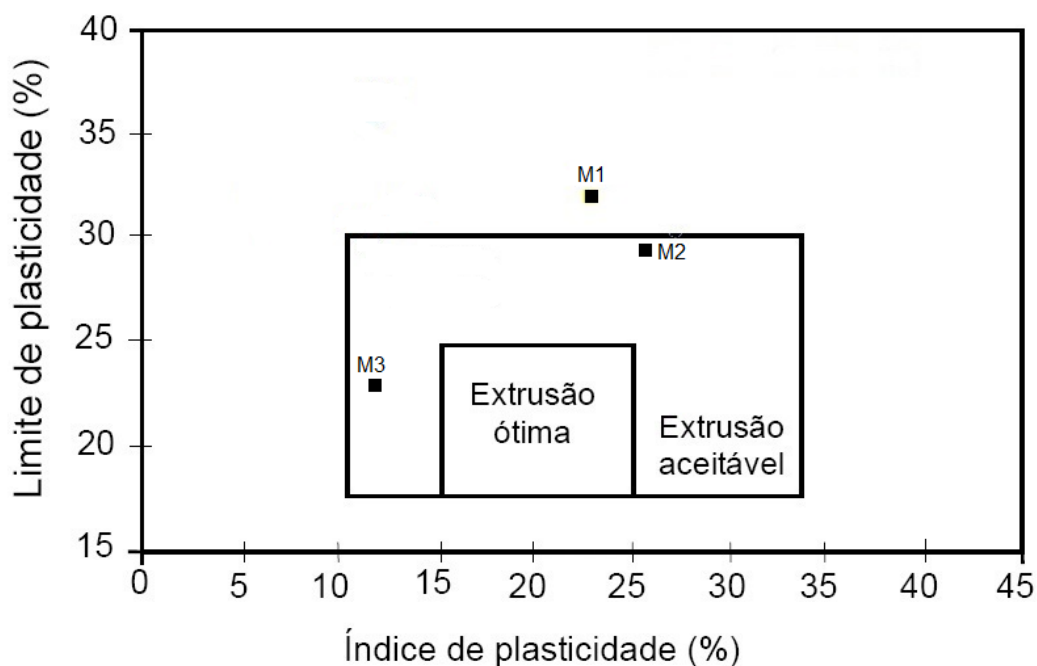


Figura 5.15: Prognóstico de extrusão das matérias-primas.

A Figura 5.16 apresenta a localização das misturas em um gráfico elaborado a partir dos limites de Atterberg. As misturas marcadas em preto são as utilizadas para gerar as superfícies de respostas no planejamento de experimentos, sendo as vermelhas os pontos excedentes que serviram de comprovação experimental.

Notavelmente as misturas se comportaram plasticamente de acordo com as matérias-primas e as porcentagens das mesmas com as quais foram compostas. As misturas M11, M12 e M15 se localizaram na região de extrusão aceitável, e com este resultado pode-se afirmar que para estas porcentagens de lama vermelha

ajustou-se a plasticidade da(s) argila(as). As misturas M9 e M14 não foram plotadas no gráfico porque apresentaram excessivo índice de plasticidade.

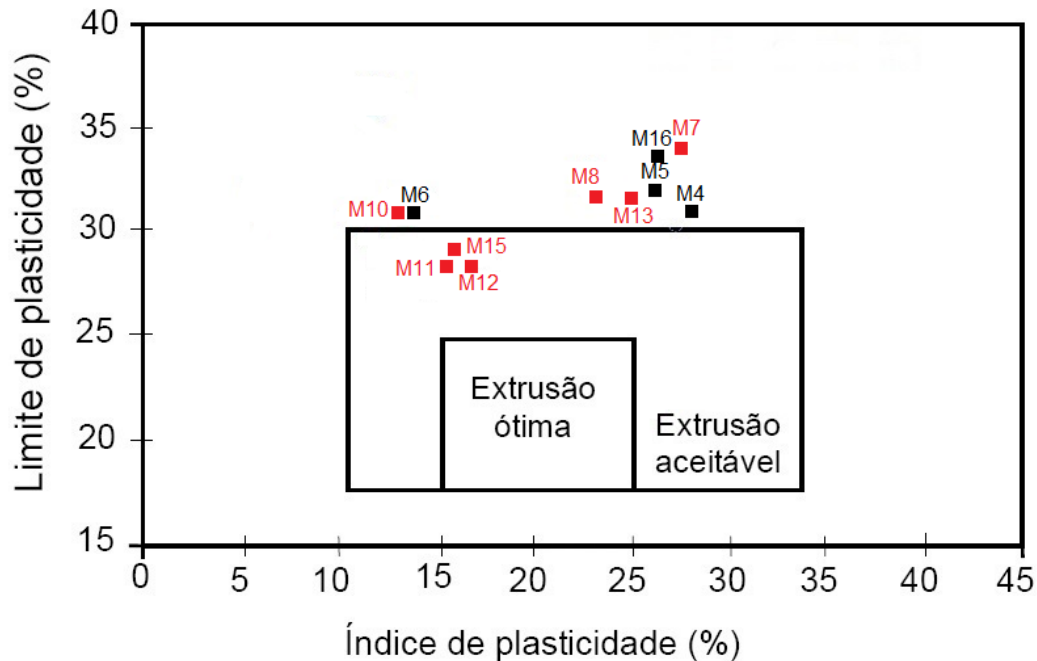


Figura 5.16: Prognóstico de extrusão das misturas.

## 5.2 – Propriedades físicas e mecânicas

Os resultados das propriedades cerâmicas após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C serão descritos a seguir. Durante o processo de queima, a massa passa por várias transformações, com liberações de gases e reações com modificações da estrutura cristalina. Há perda de massa, provocando variações de volume do corpo cerâmico e conseqüentes mudanças no comportamento cerâmico em função da temperatura de queima, como por exemplo, variações da porosidade interna e da resistência mecânica, além das transformações de fases cristalinas de alguns componentes (TOLEDO, 2003).

As imagens dos corpos de prova das 16 misturas formuladas e queimados nas três diferentes temperaturas são mostradas nas Figuras 5.17 e 5.18.

Observando as imagens podemos identificar sutis e grandes diferenças entre as cerâmicas desenvolvidas, como por exemplo, a coloração e o tamanho dos corpos de prova, podendo compará-las em termos de composição de misturas ou



por temperatura de queima, tais características serão comentadas e suas causas discutidas no decorrer deste Capítulo.

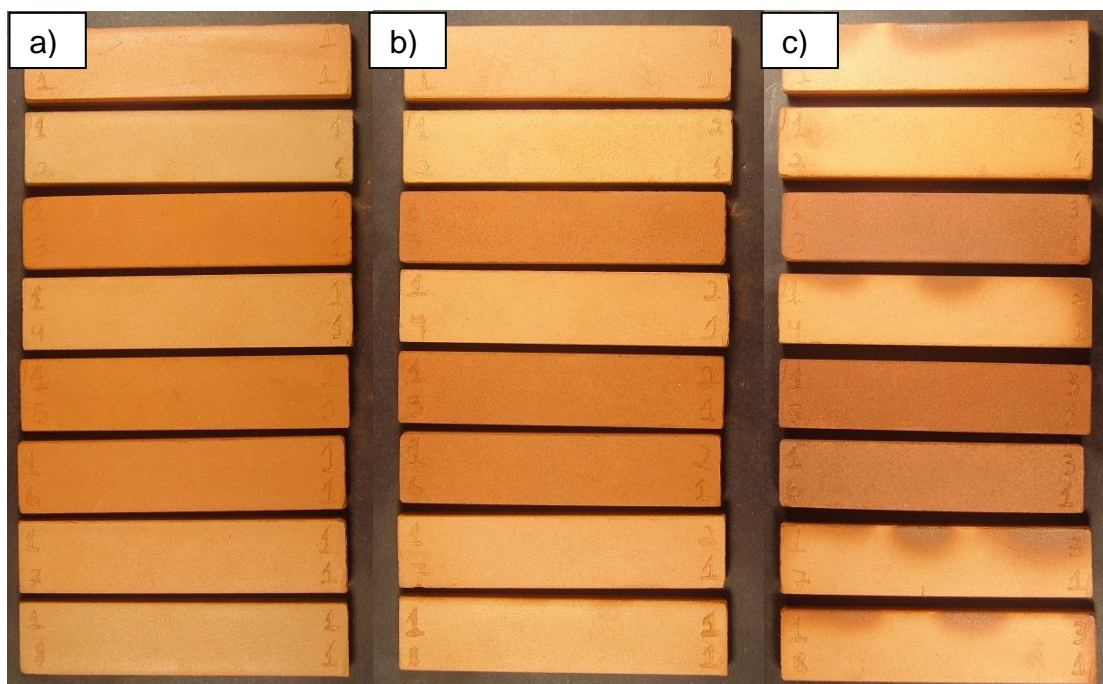


Figura 5.17: Imagens dos corpos de prova das misturas M1 a M8 queimados à (a) 850°C, (b) 950°C e (c) 1050°C.

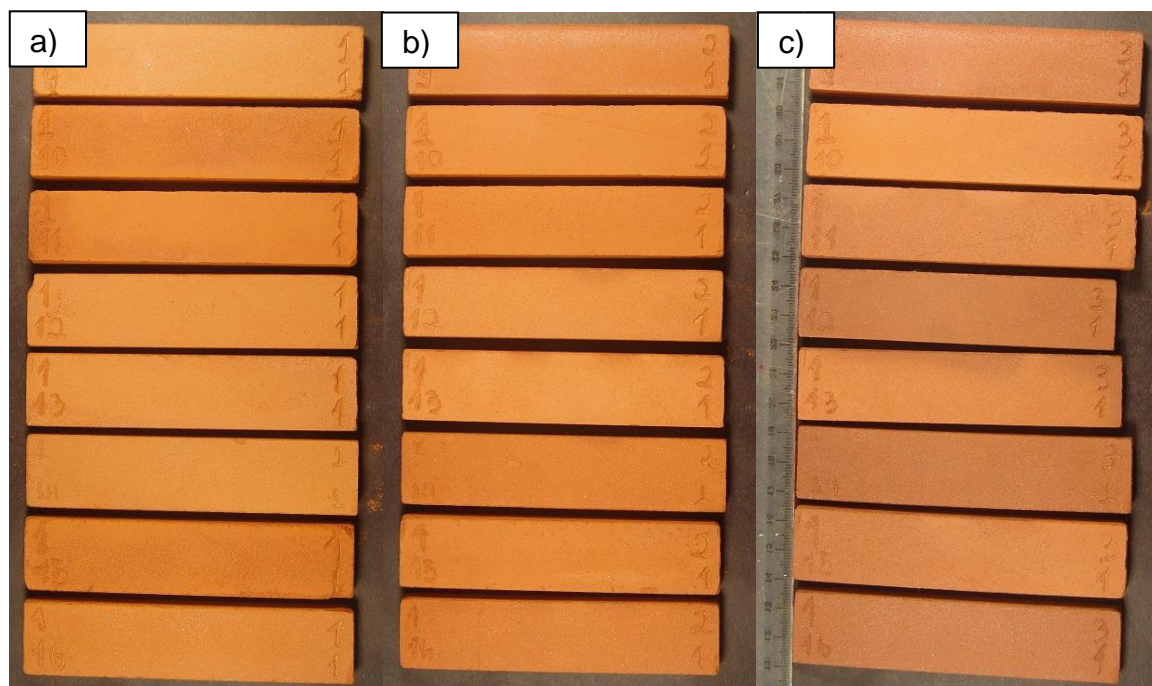


Figura 5.18: Imagens dos corpos de prova das misturas M9 a M16 queimados à (a) 850°C, (b) 950°C e (c) 1050°C.

### **5.2.1 – Densidade relativa a seco**

Como as matérias-primas apresentam diferentes densidades reais, mostradas anteriormente no Item 5.1.4, o grau de empacotamento a seco das cerâmicas foi avaliado por meio da densidade relativa. A Figura 5.19 apresenta os valores médios e desvios padrão obtidos para a densidade relativa a seco dos corpos de prova produzidos com as matérias-primas.

A densidade depende grandemente da distribuição granulométrica e forma dos grãos, portanto, da composição mineral da matéria-prima. Quanto mais denso o corpo de prova, melhor "empacotado" está, pois mais próximos ficam seus grãos e tendencialmente, menos espaços vazios possui. Na produção de cerâmica isso é benéfico já que o aumento da área de contato entre as partículas favorece a sinterização.

Pode-se observar que a argila verde, mistura 2, apresenta maior grau de empacotamento, indicado pelo maior valor de densidade apresentado. Isto ocorre devido à granulometria mais grosseira da argila verde em comparação com a argila amarela, mistura 1, e lama vermelha, mistura 3. A quantidade de quartzo presente na argila verde, com seu tamanho de partícula maior que a caulinita, por exemplo, contribuiu para otimizar o empacotamento das partículas.

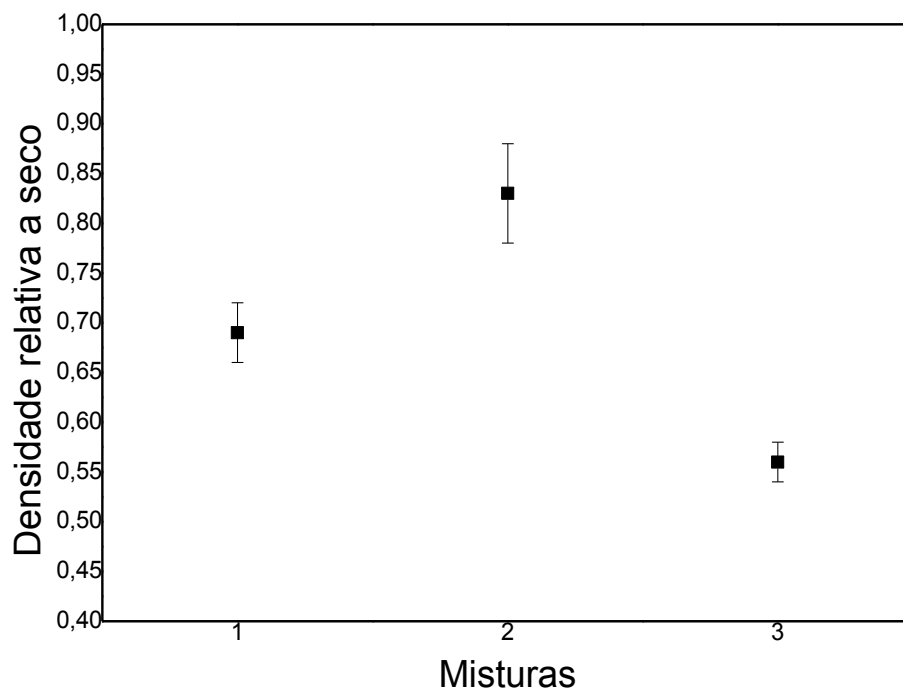


Figura 5.19: Densidade relativa a seco dos corpos de prova confeccionados com as matérias-primas.

A Tabela 5.6 apresenta os valores médios e os desvios padrão das densidades relativas de todas as composições estudadas. De um modo geral as densidades das misturas variam diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas. Tendo, por exemplo, além da própria argila verde (M2), as misturas com maiores percentuais de argila verde (M4, M8, M9 e M14), maiores valores de densidade, conseqüentemente melhor empacotamento.

Tabela 5.6: Densidade relativa a seco das composições.

	Valor médio	Desvio padrão
M1	0,69	0,03
M2	0,83	0,05
M3	0,56	0,02
M4	0,77	0,03
M5	0,67	0,03



M6	0,66	0,02
M7	0,72	0,03
M8	0,83	0,03
M9	0,76	0,02
M10	0,64	0,01
M11	0,60	0,02
M12	0,67	0,02
M13	0,70	0,02
M14	0,74	0,04
M15	0,64	0,04
M16	0,68	0,01

### 5.2.2 – Retração linear de queima

Durante a queima, além da sinterização, ocorrem decomposição e transformações de fases, como apresentado na análise térmica. A sinterização tende a fechar os poros do corpo prensado, o que é acompanhado por uma retração. Porém, a extensão desta retração sobre as dimensões da estrutura depende dos efeitos das demais reações. A sinterização, seja por qual mecanismo ela ocorra, tende a diminuir a área superficial do corpo, isto inclui a diminuição de volume dos poros, e como consequência, a estrutura contrai.

A Figura 5.20 apresenta os valores médios e desvios padrão da retração linear de queima dos corpos de prova confeccionados com as matérias-primas queimadas a 850, 950 e 1050°C. É observado um incremento significativo da retração linear com o aumento da temperatura de queima, isso ocorre devido à evolução da densificação do material e consequente diminuição da porosidade.

Pode ser observado que a argila verde, mistura 2, apresenta menores valores de retração que a argila amarela, mistura 1, e que a lama vermelha, mistura 3. Isto se dá devido à menor perda de massa da argila verde, e por possuir maior quantidade de sílica livre, na forma de quartzo, que continuam inertes durante a

queima nessas temperaturas. A argila amarela e a lama vermelha apresentam valores muito próximos de retração.

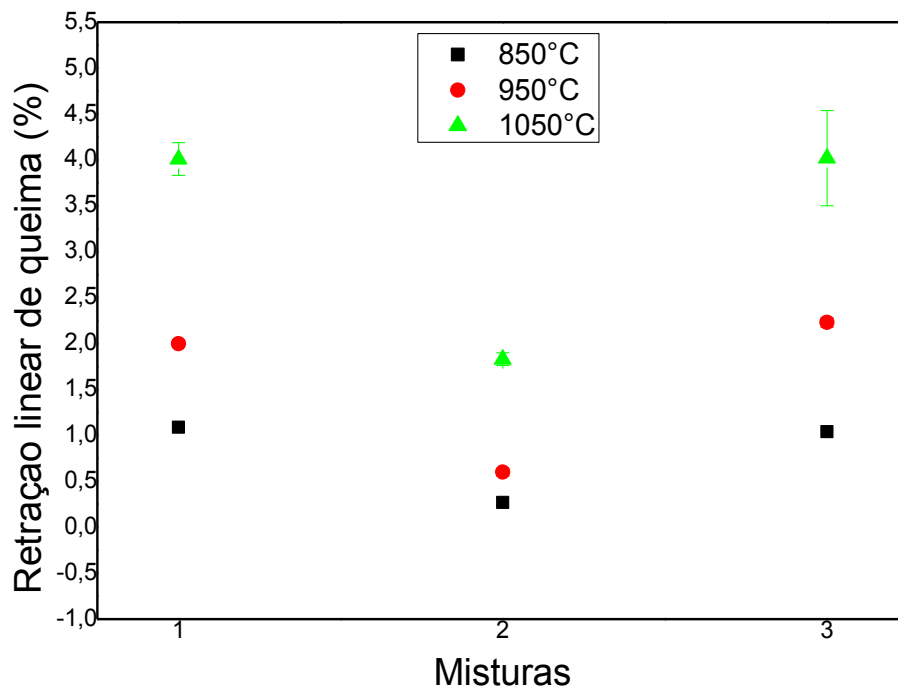


Figura 5.20: Retração linear de queima das composições.

A Tabela 5.7 apresenta os valores médios e os desvios padrão da retração linear de queima de todas as composições estudadas, nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Observa-se também para as misturas o incremento significativo da retração linear com o aumento da temperatura de queima, devido à evolução da densificação e diminuição da porosidade.

De um modo geral os valores da retração linear de queima das misturas variam diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas. Seguindo os resultados das matérias-primas, como foi obtido para argila verde (M2) o menor valor de retração, as misturas com maiores percentuais de argila verde (M4, M8, M9 e M14), também apresentaram menores valores de retração em relação às demais para uma mesma temperatura, com exceção de M8 a 850°C. A argila amarela (M1) e a lama vermelha (M3), bem como as misturas que

possuem somente as duas matérias-primas em suas composições (M6, M11, M12) apresentam maiores valores de retração.

A maior retração apresentada pelas misturas citadas, bem como o efeito do aumento da temperatura, é visível nos corpos de prova mostrados nas Figuras 5.17 e 5.18.

Tabela 5.7: Retração linear de queima das composições.

	Retração linear de queima (%)		
	850°C	950°C	1050°C
M1	1,09 ±0,05	2,00 ±0,04	4,01 ±0,18
M2	0,27 ±0,04	0,60 ±0,04	1,83 ±0,07
M3	1,04 ±0,03	2,23 ±0,05	4,02 ±0,52
M4	0,53 ±0,04	1,08 ±0,04	2,72 ±0,13
M5	0,97 ±0,10	2,14 ±0,07	3,16 ±0,06
M6	1,22 ±0,15	3,41 ±0,09	5,87 ±0,09
M7	0,82 ±0,04	1,49 ±0,03	3,50 ±0,17
M8	1,18 ±0,03	0,66 ±0,02	2,19 ±0,32
M9	0,07 ±0,03	0,94 ±0,11	2,54 ±0,24
M10	0,97 ±0,17	2,11 ±0,02	3,07 ±0,13
M11	1,16 ±0,07	2,30 ±0,15	3,18 ±0,08
M12	0,95 ±0,09	2,88 ±0,12	7,80 ±0,11
M13	0,67 ±0,05	2,04 ±0,09	5,62 ±0,22
M14	0,09 ±0,04	0,87 ±0,07	2,57 ±0,14
M15	0,91 ±0,05	2,19 ±0,09	3,12 ±0,11
M16	0,50 ±0,02	2,39 ±0,27	4,29 ±0,09

### 5.2.3 – Absorção de água

Os valores médios e desvios padrão da absorção de água para as matérias-primas queimadas a 850, 950 e 1050°C são apresentados na Figura 5.21. A absorção é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a

fundência do material. A menor infiltração de água na peça cerâmica determina, por exemplo, a maior durabilidade e resistência ao ambiente ao qual o material é exposto.

Nota-se que a absorção de água diminuiu significativamente com o aumento da temperatura de queima. Os resultados mostram que os corpos de prova confeccionados com argila verde (mistura 2) apresentam menores valores de absorção de água que com argila amarela (mistura 1) e com lama vermelha (mistura 3), isso é devido ao melhor empacotamento, maior teor de óxidos fundentes (em relação à argila amarela) e menor perda ao fogo da argila verde.

A lama vermelha, devido a quantidade comprovada na análise química de óxidos alcalinos, a princípio deveria atuar como um resíduo fundente, que conforme discutido no Item 3.2.2, diminuem o ponto de fusão das massas cerâmicas com formação de fase líquida, preenchendo assim os poros e densificando o corpo cerâmico, portanto diminuiria a absorção de água. Porém a lama vermelha não se comportou como um resíduo fundente para as temperaturas analisadas. Esse efeito foi comprovado com os resultados de alguns ensaios de caracterização, por exemplo, foi observado na análise de molhabilidade que só houve contração da lama vermelha a partir de 1250°C, e que o material não fundiu até 1300°C. Cabe ressaltar ainda a goethita e hematita em excesso, identificada por difração de raios X e comprovada com a espectroscopia de Mossbauer, a goethita se converte em hematita com o aquecimento, que é refratária, podendo dificultar as reações de sinterização, e a elevada perda ao fogo verificada na análise química e comprovada na análise térmica, que também acarreta porosidade à cerâmica aumentando assim a absorção de água.

Para blocos de vedação, segundo a norma NBR 15270-1 (2005), o índice de absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%. Já a norma NBR 15310 (2009) indica que o limite máximo admissível da absorção de água para telhas cerâmicas é de 20%. É possível observar que os valores de absorção de água dos corpos de prova confeccionados com lama vermelha, em todas as temperaturas investigadas, não se enquadraram nas normas. Com argila amarela, queimados a temperatura de 1050°C, atendem as normas, queimados a 950°C, considerando a barra de erro, atenderia a norma para blocos de vedação. Para a

argila verde, atendem as normas em todas as temperaturas investigadas (ABNT, 2005; ABNT, 2009).

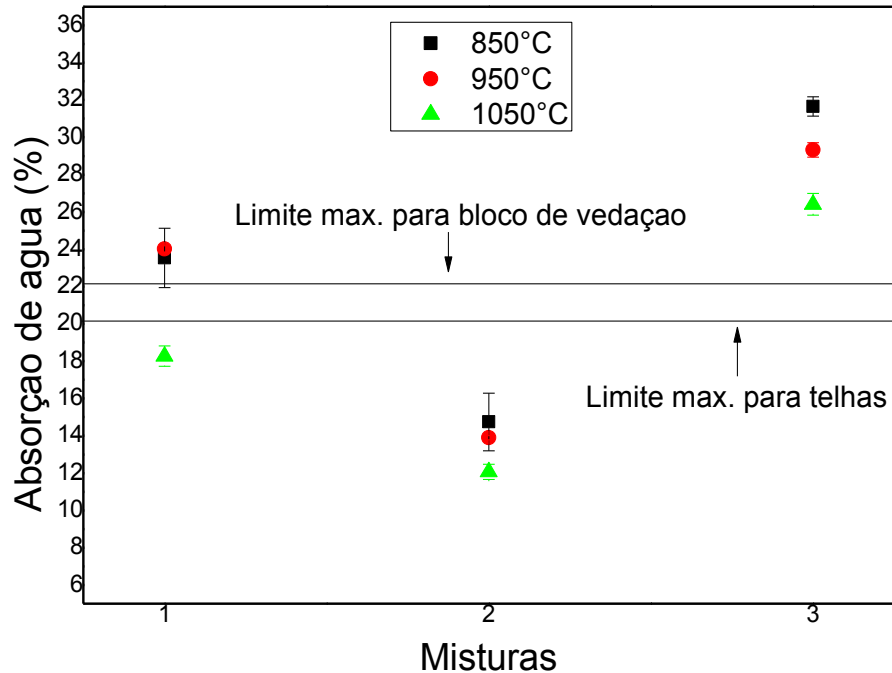


Figura 5.21: Absorção de água das composições.

A Tabela 5.8 apresenta os valores médios e os desvios padrão da absorção de água de todas as composições estudadas, nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Observa-se que a absorção de água diminuiu significativamente com o aumento da temperatura de queima.

De um modo geral, novamente, os valores de absorção de água das misturas variam diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas. Seguindo os resultados das matérias-primas, como foi obtido para argila verde (M2) o menor valor de absorção, as misturas com maiores percentuais de argila verde (M4, M8, M9 e M14), também apresentaram menores valores de absorção em relação às demais para uma mesma temperatura. A lama vermelha (M3) e misturas contendo maiores percentuais da mesma (M10, M11 e M15), apresentam os maiores valores de absorção de água.

Vale ressaltar ainda que, para a argila amarela (M1) e as misturas com maiores percentuais da mesma (M7, M12 e M13) quando queimadas a 1050°C, obtém-se

valores satisfatórios e abaixo do limite para as normas para blocos de vedação (22%) e telhas cerâmicas (20%). Isso ocorre devido aos mecanismos de sinterização que atuam acima de 1000°C onde ocorre formação de eutéticos e conseqüentemente maior formação de fase líquida.

Tabela 5.8: Absorção de água das composições.

	Absorção de água (%)		
	850°C	950°C	1050°C
M1	23,53 ±1,59	24,02 ±0,11	18,27 ±0,55
M2	14,74 ±1,55	13,90 ±0,11	12,07 ±0,41
M3	31,65 ±0,52	29,32 ±0,39	26,41 ±0,59
M4	19,35 ±0,12	18,84 ±0,56	15,62 ±0,14
M5	23,43 ±0,12	22,73 ±0,20	21,50 ±0,18
M6	27,73 ±0,24	25,02 ±0,28	20,94 ±0,30
M7	21,13 ±0,36	21,14 ±0,43	17,56 ±0,66
M8	16,41 ±0,37	17,48 ±1,53	14,08 ±0,63
M9	19,34 ±0,07	18,42 ±0,30	16,48 ±0,32
M10	28,71 ±0,45	28,70 ±0,32	27,46 ±0,33
M11	31,05 ±0,13	29,35 ±0,09	29,31 ±0,31
M12	26,34 ±0,16	23,83 ±0,22	15,28 ±0,08
M13	23,97 ±0,07	23,29 ±0,44	16,84 ±0,44
M14	20,70 ±0,20	20,48 ±1,14	17,31 ±0,29
M15	29,38 ±0,59	29,84 ±0,45	28,15 ±0,44
M16	25,49 ±0,43	23,35 ±0,07	20,44 ±0,23

#### 5.2.4 – Resistência mecânica

A resistência mecânica, ou tensão na qual o material se rompe, é a propriedade mais importante para os materiais estruturais. Todos os materiais se rompem ou fraturam quando submetidos a um carregamento com uma força muito elevada seja ela de tração ou de compressão. O método mais apropriado para a

sistematização desse estudo é aquele que utiliza o conceito de tensão. Para esta pesquisa foi utilizada a tensão de ruptura à flexão, apresentada no Item 4.2.6.4.

A Figura 5.22 apresenta os valores médios e desvios padrão da resistência mecânica das composições estudadas e queimadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Nota-se que a resistência mecânica aumenta significativamente com o aumento de temperatura para os corpos de prova confeccionados com argila amarela e lama vermelha. Isto ocorre devido aos mecanismos de sinterização que possibilitam maior formação de fase líquida, reduzindo assim a porosidade do material e promovendo uma melhor consolidação das partículas.

De modo geral observa-se que a resistência mecânica dos corpos de prova confeccionados com argila amarela é maior que com argila verde e com lama vermelha. A resistência mecânica para a argila verde se manteve praticamente constante para as três temperaturas, cerca de  $3,64 \pm 0,27$ MPa, isto é devido ao caráter inerte do quartzo nas três temperaturas estudadas, este mineral é mais abundante na argila verde, conforme discutido anteriormente. O quartzo pode atuar como um concentrador de tensão, bem como gerar eventuais trincas, acarretadas pela sua transformação alotrópica. Porque quando é aquecido, o quartzo  $\alpha$  estável, que é a forma alotrópica da sílica estável à temperatura ambiente expande-se uniformemente até 573°C, quando ocorre a transformação reversível do quartzo  $\alpha$  em quartzo  $\beta$  estável. Esta transformação, de estrutura romboédrica para hexagonal, é acompanhada de uma expansão volumétrica (PEIXOTO, 2003).

A evolução dos resultados de resistência mecânica com o aumento de temperatura para os corpos de prova confeccionados com lama vermelha sugestionam que ocorreu sinterização e que, portanto a diminuição da absorção de água tenha relação com a porosidade ocasionada pela elevada PF e o excesso de hematita.

De acordo com Santos (1989) a resistência mínima desejada para fabricação de tijolos de alvenaria é de 2MPa, para tijolos furados é de 5,5MPa e para telhas é de 6,5MPa. Os resultados obtidos para a argila amarela nas temperaturas de 950 e 1050°C estão acima da resistência mínima para fabricação das três peças citadas, sendo para a temperatura de 850°C apropriada para produção somente de tijolos de alvenaria. A argila verde, nas três temperaturas investigadas, se enquadra somente para fabricação de tijolos de alvenaria, e a lama vermelha é dependente da

temperatura de queima, sendo que para 850°C ficaria abaixo da resistência mínima para quaisquer dos produtos citados, a 950°C se enquadraria para produção de tijolos de alvenaria, e a 1050°C para fabricação de tijolos de alvenaria, tijolos furados e telhas cerâmicas.

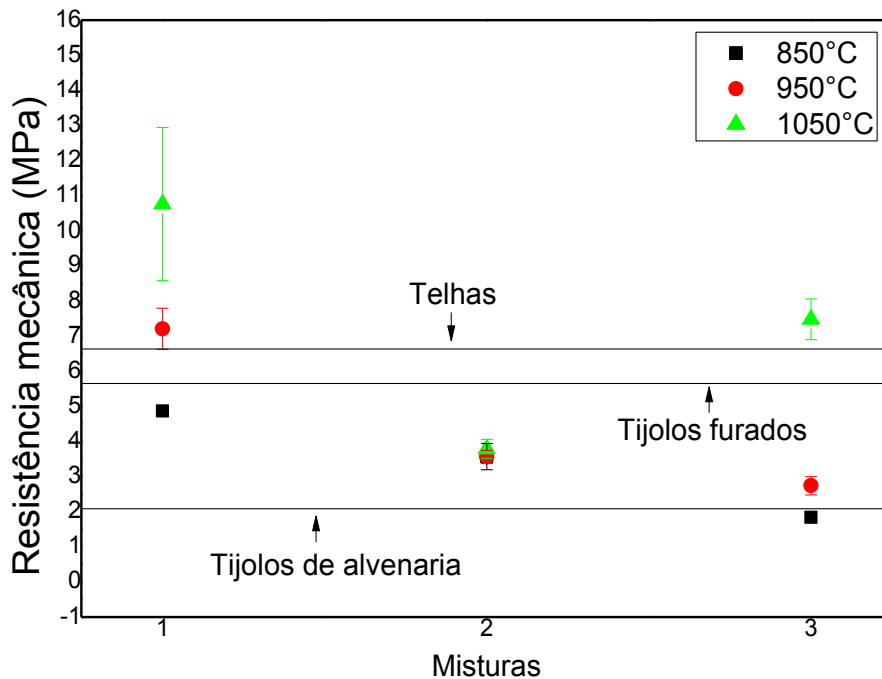


Figura 5.22: Resistência mecânica das composições.

A Tabela 5.9 apresenta os valores médios e os desvios padrão da resistência mecânica de todas as composições estudadas, nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Pode-se observar que houve incremento da resistência mecânica com o aumento da temperatura de queima.

Os valores de resistência das misturas não obedeceram a um padrão e não variaram proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas. Somente para a argila amarela (M1) que obteve o maior valor de resistência e as suas misturas (M4, M6, M7, M8, M12 e M13) independente da outra matéria-prima mantiveram os maiores valores de resistências para as três temperaturas, com exceção da M11 e das que só possuem 17% e 33% de argila amarela (M14, M15 e M16).



Tabela 5.9: Resistência mecânica das composições.

	Tensão de ruptura à flexão (MPa)		
	850°C	950°C	1050°C
M1	4,87 ±0,11	7,21 ±0,58	10,76 ±2,18
M2	3,57 ±0,37	3,56 ±0,19	3,79 ±0,27
M3	1,84 ±0,07	2,74 ±0,26	7,48 ±0,58
M4	3,42 ±0,48	3,75 ±0,35	5,84 ±0,43
M5	1,41 ±0,11	2,53 ±0,06	3,40 ±0,10
M6	2,03 ±0,25	3,71 ±0,23	6,94 ±0,55
M7	3,70 ±0,29	3,90 ±0,24	6,86 ±0,43
M8	4,02 ±0,49	3,18 ±0,29	5,61 ±0,44
M9	1,78 ±0,18	2,37 ±0,26	4,16 ±0,13
M10	1,03 ±0,14	1,42 ±0,27	2,11 ±0,51
M11	1,30 ±0,22	1,28 ±0,35	2,21 ±0,30
M12	2,62 ±0,25	4,44 ±0,42	9,31 ±1,12
M13	2,36 ±0,30	3,63 ±0,32	5,11 ±0,25
M14	0,96 ±0,05	1,20 ±0,28	2,55 ±0,29
M15	0,73 ±0,01	1,01 ±0,04	1,64 ±0,20
M16	0,47 ±0,10	0,86 ±0,22	1,86 ±0,16

A seguir serão apresentados os resultados do estudo feito por planejamento experimental cujas propriedades analisadas foram de absorção de água e resistência mecânica das cerâmicas em função da temperatura de queima.

### 5.3 – Planejamento de experimentos – Rede simplex

A modelagem de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta obtida segundo o planejamento de misturas. A escolha de um modelo para representar uma determinada propriedade segue uma sequência natural. Inicia-se por um grau mais baixo, o Modelo Linear, e segue de

acordo com a eficiência de um ajuste satisfatório em relação aos resultados esperados.

Foram utilizados três modelos numéricos para a determinação das superfícies de respostas: Modelo Linear, Modelo Quadrático e Modelo Cúbico especial.

Após o uso do modelo matemático para a determinação do comportamento da propriedade de interesse: absorção de água e resistência mecânica. O próximo passo dado foi realizar uma análise do modelo por meio de uma comprovação experimental.

A seguir serão discutidos os resultados obtidos pelo planejamento de experimentos das misturas queimadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Os três modelos estudados serão discutidos e analisados sequencialmente. Primeiramente será apresentada a propriedades de absorção de água e posteriormente a de resistência mecânica.

### 5.3.1 – Análise quanto à temperatura de 850°C

#### 5.3.1.1 – Modelo Linear – Absorção de água

Para a formulação do Modelo Linear são necessários apenas três experimentos, que são posicionados nos vértices do triângulo como mostrado anteriormente na Figura 4.4a. Em cada ponto do modelo foram feitas três repetições, a fim de que se tivesse uma maior representatividade dos resultados. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Pontos experimentais do Modelo Linear.

Pontos	Componentes		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
y <sub>1</sub>	1	0	0
y <sub>2</sub>	0	1	0
y <sub>3</sub>	0	0	1

Sendo  $x_1$  a argila amarela,  $x_2$  a argila verde e  $x_3$  a lama vermelha. Então, a Equação 5.1, representa todos os pontos da região experimental estimados por esse modelo.

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (5.1)$$

Sendo:

$\hat{y}$  = resposta estimada pelo modelo

$b_i$  = parâmetros do modelo

$x_i$  = proporção de matéria-prima utilizada na mistura

Os parâmetros podem ser calculados através da forma matricial dada por:

$$X^t.X.b = X^t.y \quad (5.2)$$

Que, isolando o vetor  $b$ , cujos elementos são as estimativas procuradas, para resolver a equação, obtém-se:

$$b = (X^t X)^{-1} . X^t .y \quad (5.3)$$

$y$  = resultados dos ensaios

$b$  = matriz dos parâmetros

$X$  = matriz das variáveis (proporção dos componentes)

Esta equação dá a solução geral para o ajuste por mínimos quadrados, independente do número de observações ou o número de parâmetros que sejam necessários para caracterizar o modelo. Após os cálculos dos coeficientes por meio da Equação 5.3, obtém-se a Equação 5.4 que dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 23,82x_1 + 15,06x_2 + 32,92x_3 \quad (5.4)$$

### **Intervalos de confiança**

Admitindo-se que os erros se distribuem normalmente, empregou-se então, a distribuição de *Student* utilizando a Equação 4.9 para testar a significância estatística dos parâmetros ( $b_i$ 's) do modelo ao nível de 95% de confiança.

Sendo:

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b)$$

$n = 9$  ensaios

$p = 3$  parâmetros  $\rightarrow t_6 = 2,447$

erro padrão:  $b_1 = 1,588$ ;  $b_2 = 1,55$ ;  $b_3 = 0,52$ .

A Tabela 5.11 mostra que os parâmetros do Modelo Linear pertencem aos intervalos de confiança, e os mesmos são significativos, pois os limites dos intervalos de confiança têm sinais iguais, portanto, não há evidência estatística de que algum parâmetro seja zero.

Tabela 5.11: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	23,82	19,94	27,71
$b_2$	15,06	11,27	18,85
$b_3$	32,92	31,65	34,19

### **Análise do Modelo Linear**

Pode-se avaliar a eficiência do modelo, após obter-se a Equação 5.4. Como previsto no planejamento inicial, uma série de ensaios foi realizada com misturas em pontos estratégicos, de modo que vários modelos pudessem ser avaliados. Aproveitando-se os resultados dessas misturas, testes nos modelos podem ser feitos com os pontos que excederam aos que foram necessários para calculá-los.

A Tabela 5.12 mostra o resultado de dezesseis respostas obtidas pelo modelo ( $\hat{y}$ ) e os dezesseis valores médios de observações em triplicata, obtidas nos ensaios ( $\bar{y}$ ).

Tabela 5.12: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para absorção de água à 850°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	23,82	23,53
x <sub>2</sub>	15,06	14,74
x <sub>3</sub>	32,92	31,65
x <sub>12</sub>	19,44	19,35
x <sub>23</sub>	23,99	23,43
x <sub>13</sub>	28,37	27,73
x <sub>1112</sub>	21,63	21,13
x <sub>1222</sub>	17,25	16,41
x <sub>2223</sub>	19,53	19,34
x <sub>2333</sub>	28,46	28,71
x <sub>1333</sub>	30,65	31,05
x <sub>1113</sub>	26,10	26,34
x <sub>1123</sub>	23,88	23,97
x <sub>1223</sub>	19,50	20,70
x <sub>1233</sub>	28,43	29,38
x <sub>123</sub>	23,93	25,49

Considerando a diferença evidente entre os resultados obtidos pelo modelo linear ( $\hat{y}$ ) e os resultados obtidos experimentalmente ( $\bar{y}$ ), foi feita uma análise de variância (ANOVA), considerando os dezesseis pontos experimentais, com três repetições cada um, no interior da superfície de resposta. A Tabela 5.13 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.13: ANOVA do Modelo linear, para absorção de água à 850°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1136,30	2	568,15
Resíduos	38,52	45	0,86
Falta de Ajuste	25,79	13	1,98
Erro Puro	12,73	32	0,4
Total	1174,82	47	25
Variação explicada: $R^2 = 96,72\%$			
Máxima de variação explicável: 96,58%			

O coeficiente  $R^2$  representa o ajuste do modelo aos resultados reais, que é a razão entre as somas quadráticas devido à regressão e a soma quadrática total, como apresentado anteriormente no (Item 4.2.2.3.4). No caso do modelo em análise, a percentagem é de 96,72%. Esse valor, entretanto, não é comparado a 100%, por causa da contribuição devido ao erro puro. Desse modo, como a porcentagem da máxima variação explicável é igual a 96,58%, pode-se concluir que a % máxima explicada pela regressão é alta.

### **Critério de Fisher**

Verificando-se que a equação de regressão gerada pelo Modelo Linear possui um bom ajuste, aplica-se então o Critério de Fisher (teste  $F$ ), citado no

Item 4.2.2.3.2. As médias quadráticas podem ser usadas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa.

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que  $F_{2,45} = 3,21$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 663,74$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{2,45} \quad \rightarrow \quad 663,74 > 16,05$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão altamente significativa, pois quanto maior a razão das médias, maior a evidência estatística da regressão com os resultados obtidos.

### **Falta de ajuste e erro puro**

Como apresentado anteriormente (Item 4.2.2.3.4), valores altos da razão  $MQ_{fa}/MQ_{ep}$  significam falta de ajuste e valores de  $MQ_{fa}/MQ_{ep} < F_{v_1, v_2}$  indicam que o modelo está bem ajustado às observações. Onde,  $v_1$  e  $v_2$  são os números de graus de liberdade da soma quadrática devido à falta de ajuste e do erro puro, respectivamente.

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{13,32} = 2,04$

$$MQ_{fa}/MQ_{ep} < F_{13,32} \quad \rightarrow \quad 4,99 > 2,04$$

O resultado indica que o modelo tem falta de ajuste. Porém, a falta de ajuste observada neste modelo não é fator decisivo para sua eliminação, pois o problema em questão trata de modelagens empíricas aplicadas em matérias-primas naturais de composição diversificada, que deve ser levado em consideração.

Sendo assim, a avaliação da eficiência de um modelo deve ser sempre comparada a de outros modelos, onde o critério de decisão vai depender da precisão das respostas e do grau de dificuldade necessária para obtê-las.

### **Superfície de resposta**

A análise da superfície de resposta comprova que para um mesmo resultado esperado existem inúmeros traços possíveis com mesmo comportamento, ou seja, as curvas de iso-resposta delimitam faixas onde a absorção de água apresenta o mesmo comportamento.

A superfície de resposta gerada pelo modelo linear e os pontos de ensaios são representados na Figura 5.23. Na superfície do triângulo estão distribuídas as faixas de absorção de água correspondentes aos valores indicados pelas cores na coluna à esquerda. Dentro dessa região pode-se inferir o valor de absorção de água para quaisquer misturas em pontos que se queira.

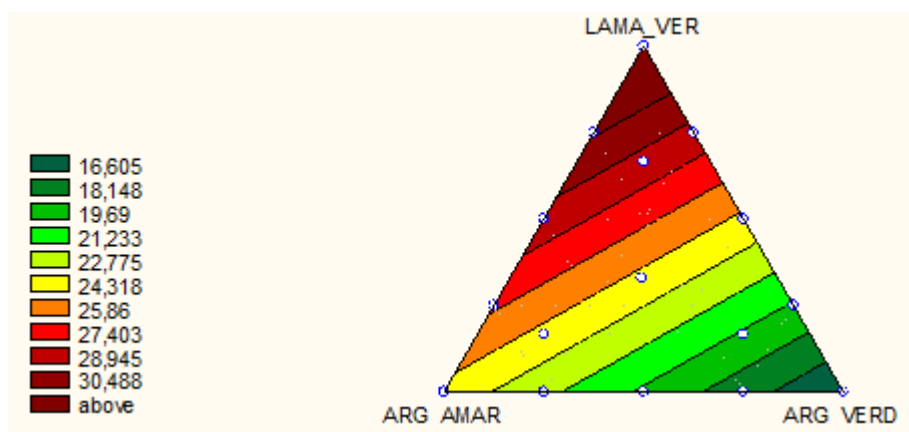


Figura 5.23: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para absorção de água à 850°C.

### 5.3.1.2 – Modelo Quadrático – Absorção de água

O modelo quadrático considera, além dos pontos do modelo linear, pontos que descrevem as interações entre dois componentes, isto é, os pontos médios das arestas do triângulo como mostrado anteriormente na Figura 4.4b. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 5.14, para cada ponto foram feitas três repetições.

Tabela 5.14: Pontos experimentais do Modelo Quadrático.

Pontos	Componentes		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
y <sub>1</sub>	1	0	0
y <sub>2</sub>	0	1	0
y <sub>3</sub>	0	0	1
y <sub>12</sub>	1/2	1/2	0
y <sub>23</sub>	0	1/2	1/2
y <sub>13</sub>	1/2	0	1/2



Para o Modelo Quadrático, além dos três parâmetros ( $b_{i's}$ ) do Modelo Linear, a Equação (5.5) possui mais três parâmetros ( $b_{ij's}$ ) das misturas binárias. Após o cálculo dos parâmetros estimam-se as respostas desta região experimental por meio da Equação 5.6.

$$\hat{y} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{13} x_1 x_3 \quad (5.5)$$

$$\hat{y} = 23,14x_1 + 14,4x_2 + 31,89x_3 + 2,63x_1x_2 + 5,07x_2x_3 + 5,12x_1x_3 \quad (5.6)$$

### **Intervalos de confiança**

Sendo:

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b)$$

$n = 18$  ensaios

$p = 6$  parâmetros  $\rightarrow t_{12} = 2,179$

erro padrão:  $b_1 = 1,588$ ;  $b_2 = 1,55$ ;  $b_3 = 0,52$ ;  $b_{12} = 0,12$ ;  $b_{23} = 0,121$ ;  $b_{13} = 0,238$ .

A Tabela 5.15 mostra que os parâmetros do Modelo Quadrático pertencem aos intervalos de confiança, e os mesmos são significativos, pois os limites dos intervalos de confiança têm sinais iguais, portanto, não há evidência estatística de que algum parâmetro seja zero.

Tabela 5.15: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	23,14	22,79	23,49
$b_2$	14,40	11,02	17,78
$b_3$	31,89	30,76	33,02
$b_{12}$	2,63	2,37	2,89
$b_{23}$	5,07	4,81	5,33
$b_{13}$	5,12	4,60	5,64

### **Análise do Modelo Quadrático**

A Tabela 5.16 mostra o resultado de dezesseis respostas obtidas pelo modelo ( $\hat{y}$ ) e os dezesseis valores médios de observações em triplicata, obtidas nos ensaios ( $\bar{y}$ ), e os valores da ANOVA estão na Tabela 5.17.

Tabela 5.16: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para absorção de água à 850°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	23,14	23,53
x <sub>2</sub>	14,40	14,74
x <sub>3</sub>	31,89	31,65
x <sub>12</sub>	14,57	19,35
x <sub>23</sub>	24,41	23,43
x <sub>13</sub>	28,80	27,73
x <sub>1112</sub>	21,45	21,13
x <sub>1222</sub>	17,08	16,41
x <sub>2223</sub>	19,72	19,34
x <sub>2333</sub>	28,47	28,71
x <sub>1333</sub>	30,66	31,05
x <sub>1113</sub>	26,29	26,34
x <sub>1123</sub>	24,14	23,97
x <sub>1223</sub>	19,77	20,70
x <sub>1233</sub>	28,72	29,38
x <sub>123</sub>	24,57	25,49

Tabela 5.17: ANOVA do Modelo Quadrático para absorção de água à 850°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1145,58	5	229,12
Resíduos	29,24	42	0,70
Falta de Ajuste	16,51	10	1,65
Erro Puro	12,73	32	0,40
Total	1174,82	47	25

Varição explicada:  $R^2 = 97,51\%$

Máxima de variação explicável: 97,21%

Observa-se na Tabela 5.17 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Quadrático é de 97,51% que é comparado à máxima variação explicável de 97,21%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que 96,72% do modelo linear, o que evidencia o maior ajuste desse modelo.

### **Critério de Fisher**

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que  $F_{5,42} = 2,44$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 329,10$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{5,42} \quad \rightarrow \quad 329,10 > 12,20$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão altamente significativa.

### **Falta de ajuste e erro puro**

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{10,32} = 2,14$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 4,15$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{10,32} \quad \rightarrow \quad 4,15 > 2,14$$

O Modelo Quadrático apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se um pouco melhor do que o Modelo Linear.

Sendo assim, a avaliação da eficiência de um modelo deve ser sempre comparada a de outros modelos, onde o critério de decisão vai depender da precisão das respostas e do grau de dificuldade necessária para obtê-las.

### ***Superfície de resposta***

A superfície de resposta gerada pelo Modelo Quadrático e os pontos de ensaios são representados na Figura 5.24. Nota-se um ligeiro desnivelamento das linhas das faixas de absorção de água, que seria uma correção nos valores e pontos, em resposta ao melhor ajuste do modelo Quadrático em relação ao Linear.

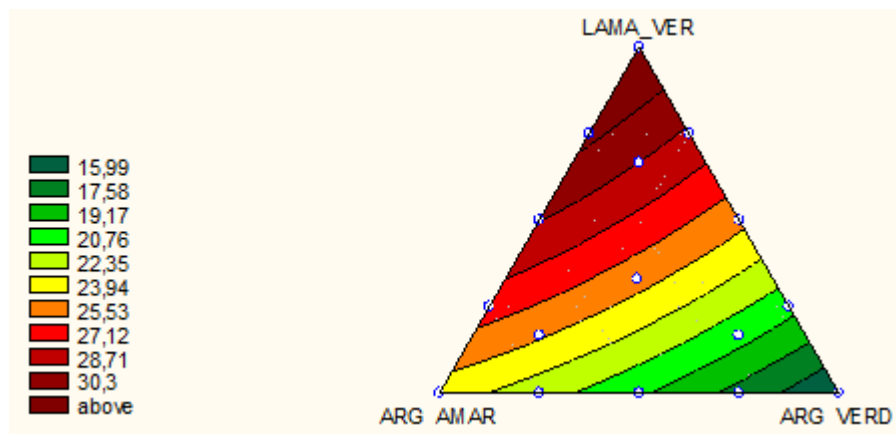


Figura 5.24: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para absorção de água à 850°C.

### **5.3.1.3 – Modelo Cúbico especial – Absorção de água**

O Modelo Cúbico especial considera, além dos pontos usados nos Modelos Linear e Quadrático, mais um ponto no centróide da região triangular experimental, totalizando sete pontos mostrados anteriormente na Figura 4.4c. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 5.18, para cada ponto foram feitas três repetições.

Tabela 5.18: Pontos experimentais do Modelo Cúbico especial.

Pontos	Componentes		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$
$y_1$	1	0	0
$y_2$	0	1	0
$y_3$	0	0	1
$y_{12}$	1/2	1/2	0
$y_{23}$	0	1/2	1/2
$y_{13}$	1/2	0	1/2
$y_{123}$	1/3	1/3	1/3

A Equação 5.7 representa o Modelo Cúbico especial que inclui o termo  $b_{123}$ , e com o cálculo dos parâmetros, as respostas deste modelo são estimadas pela Equação 5.8.

$$\hat{y} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{13} x_1 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (5.7)$$

$$\hat{y} = 23,39x_1 + 14,65x_2 + 32,14x_3 - 0,18x_1x_2 + 2,28x_2x_3 + 2,31x_1x_3 + 46,07x_1x_2x_3 \quad (5.8)$$

### **Intervalos de confiança**

Sendo:

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b)$$

$n = 21$  ensaios

$p = 7$  parâmetros  $\rightarrow t_{14} = 2,145$

erro padrão:  $b_1 = 1,588$ ;  $b_2 = 1,55$ ;  $b_3 = 0,52$ ;  $b_{12} = 0,12$ ;  $b_{23} = 0,121$ ;  $b_{13} = 0,238$ ;  $b_{123} = 0,43$ .

A Tabela 5.19 mostra os parâmetros com seus respectivos intervalos de confiança do Modelo Cúbico especial. Nota-se que o parâmetro  $b_{12}$  está em um

intervalo que vai de negativo a positivo, isso significa que há 95 % de probabilidade de que o verdadeiro valor dos parâmetros esteja compreendido nestes intervalos.

Como os limites têm sinais contrários e, nenhum dos valores num intervalo de confiança é mais provável do que o outro, pode ser que o verdadeiro valor deste parâmetro seja zero, isso quer dizer que não há evidência suficiente para mantê-lo no modelo (BARROS NETO, 2003).

Tabela 5.19: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	23,39	19,98	26,80
$b_2$	14,65	11,33	17,97
$b_3$	32,14	31,02	33,26
$b_{12}$	-0,18	-0,44	0,08
$b_{23}$	2,28	2,02	2,54
$b_{13}$	2,31	1,80	2,82
$b_{123}$	46,07	45,15	46,99

Sendo assim, a Equação 5.9 representa o modelo Cúbico especial, modificado pela exclusão do parâmetro não significativo, o termo estatisticamente fora do intervalo de confiança.

$$\hat{y}^* = 23,39x_1 + 14,65x_2 + 32,14x_3 + 2,28x_2x_3 + 2,31x_1x_3 + 46,07x_1x_2x_3 \quad (5.9)$$

### ***Análise do Modelo Cúbico especial***

Para a comprovação de sua eficácia foram testados, além dos pontos necessários para a geração do modelo, mais nove pontos dentro da região experimental. Os resultados e a análise encontram-se na Tabela 5.20 e 5.21 respectivamente.

Tabela 5.20: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para absorção de água à 850°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\hat{y}^*$	$\bar{Y}$
$x_1$	23,39	23,39	23,53
$x_2$	24,65	14,65	14,74
$x_3$	32,14	32,14	31,65
$x_{12}$	18,98	19,02	19,35
$x_{23}$	23,97	23,97	23,43
$x_{13}$	28,34	28,34	27,73
$x_{1112}$	21,17	21,21	21,13
$x_{1222}$	16,80	16,84	16,41
$x_{2223}$	19,45	19,45	19,34
$x_{2333}$	28,20	28,20	28,71
$x_{1333}$	30,30	30,39	31,05
$x_{1113}$	26,01	26,01	26,34
$x_{1123}$	24,54	24,56	23,97
$x_{1223}$	20,17	20,19	20,70
$x_{1233}$	29,12	29,13	29,38
$x_{123}$	25,59	25,61	25,49

Tabela 5.21: ANOVA do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 850°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1153,94	6	192,32
Resíduos	20,88	41	0,51
Falta de Ajuste	8,16	9	0,91
Erro Puro	12,73	32	0,40
Total	1174,82	47	25

Varição explicada:  $R^2 = 98,22\%$

Máxima de variação explicável: 97,96%

Observa-se na Tabela 5.21 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Cúbico especial é de 98,22% que é comparado à máxima variação explicável de 97,96%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que 97,51% do Modelo Quadrático, o que indica maior ajuste desse modelo.

### ***Crítério de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 377,58$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 377,58 > 11,68$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão altamente significativa.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 2,28$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 2,28 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se bem melhor do que o Modelo Quadrático.

### ***Superfície de resposta***

A superfície de resposta gerada pelo Modelo Cúbico especial e os pontos de ensaios são representados na Figura 5.25. Nota-se o arqueamento das linhas das faixas de absorção de água, que seria uma maior correção nos valores em resposta ao melhor ajuste do Modelo Cúbico especial em relação ao Linear e Quadrático.



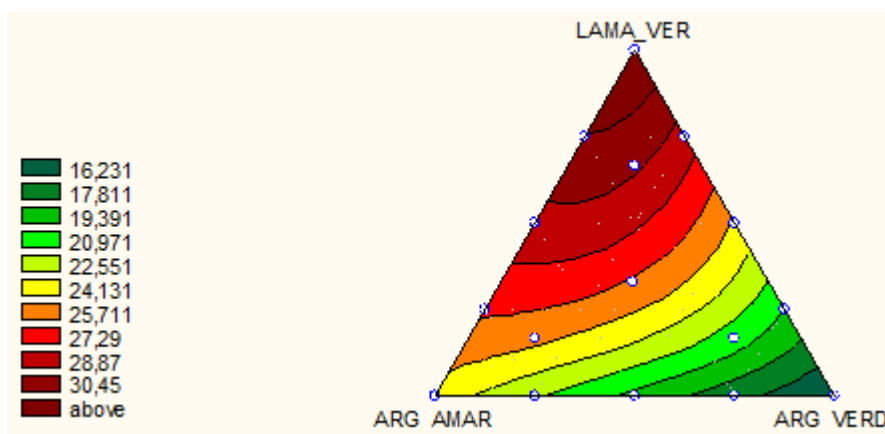


Figura 5.25: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 850°C.

#### 5.3.1.4 – Comparativo entre os modelos para absorção de água à 850°C

Pode-se obter uma estimativa geral dos erros gerados pelos modelos calculados fazendo um comparativo entre os mesmos. A Tabela 5.22 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais ( $\bar{y}$ ) usados nessa pesquisa, bem como as estimativas ( $\hat{y}$ ,  $\hat{y}^*$ ) dos modelos matemáticos. A soma dos resíduos deixados pelos modelos são os valores que não entraram no cálculo do modelo.

Analisando-se a Tabela 5.22 conclui-se que, para absorção de água à temperatura de 850°C, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais, que se permite estimar respostas estatisticamente mais precisas, reduzindo os resíduos experimentais.

Tabela 5.22: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ,  $\hat{y}^*$ ).

Misturas	$\bar{y}$ <i>Observado</i>	$\hat{y}$ <i>Linear</i>	$\hat{y}$ <i>Quadrático</i>	$\hat{y}^*$ <i>Cúbico especial</i>
$x_1$	23,53	23,82	23,14	23,39
$x_2$	14,74	15,06	14,40	14,65
$x_3$	31,65	32,92	31,89	32,14

X <sub>12</sub>	19,35	19,44	14,57	19,02
X <sub>23</sub>	23,43	23,99	24,41	23,97
X <sub>13</sub>	27,73	28,37	28,80	28,34
X <sub>1112</sub>	21,13	21,63	21,45	21,21
X <sub>1222</sub>	16,41	17,25	17,08	16,84
X <sub>2223</sub>	19,34	19,53	19,72	19,45
X <sub>2333</sub>	28,71	28,46	28,47	28,20
X <sub>1333</sub>	31,05	30,65	30,66	30,39
X <sub>1113</sub>	26,34	26,10	26,29	26,01
X <sub>1123</sub>	23,97	23,88	24,14	24,56
X <sub>1223</sub>	20,70	19,50	19,77	20,19
X <sub>1233</sub>	29,38	28,43	28,72	29,13
X <sub>123</sub>	25,49	23,93	24,57	25,61
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	7,51	4,73	3,47
Média dos resíduos	$\bar{e}$	0,58	0,47	0,39

Portanto, comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que, para absorção de água à temperatura de 850°C, o Modelo Cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais.

Para facilitar a compreensão do leitor, os resultados seguintes serão apresentados de forma sucinta. A construção dos modelos matemáticos, por meio de tabelas que mostram os pontos e das equações de cada modelo, as previsões do modelo e a comparação com os valores reais, bem como a análise estatística das respostas mantiveram a mesma estrutura das análises anteriores como dos Itens 5.3.1.1 a 5.3.1.4.

### 5.3.1.5 – Modelo Linear – Resistência mecânica

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 5.10 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 3,78x_1 + 2,59x_2 + 0,39x_3 \quad (5.10)$$

#### **Intervalos de confiança**

Sendo:

$n = 9$  ensaios

$p = 3$  parâmetros  $\rightarrow t_6 = 2,447$

erro padrão:  $b_1 = 0,11$ ;  $b_2 = 0,37$ ;  $b_3 = 0,07$ .

Tabela 5.23: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	3,78	3,51	4,05
$b_2$	2,59	1,68	3,50
$b_3$	0,39	0,22	0,56

#### **Análise do Modelo Linear**

Tabela 5.24: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 850°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	3,78	4,87
$x_2$	2,59	3,57
$x_3$	0,39	1,84
$x_{12}$	3,19	3,42
$x_{23}$	1,49	1,41
$x_{13}$	2,09	2,03
$x_{1112}$	3,48	3,70

X <sub>1222</sub>	2,89	4,02
X <sub>2223</sub>	2,04	1,78
X <sub>2333</sub>	0,94	1,03
X <sub>1333</sub>	1,24	1,30
X <sub>1113</sub>	2,93	2,62
X <sub>1123</sub>	3,02	2,36
X <sub>1223</sub>	2,42	0,96
X <sub>1233</sub>	1,32	0,73
X <sub>123</sub>	2,25	0,47

Tabela 5.25: ANOVA do Modelo Linear para resistência mecânica à 850°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	42,18	2	21,09
Resíduos	38,15	45	0,85
Falta de Ajuste	36,03	13	2,77
Erro Puro	2,12	32	0,07
Total	80,33	47	1,71

Varição explicada:  $R^2 = 52,50\%$

Máxima de variação explicável: 50,39%

Observa-se na Tabela 5.25 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Linear é de 52,50%. A % da regressão é muito baixa e isso quer dizer que o modelo não é o mais adequado para o caso, e que um novo modelo deve ser postulado.

### Superfície de resposta

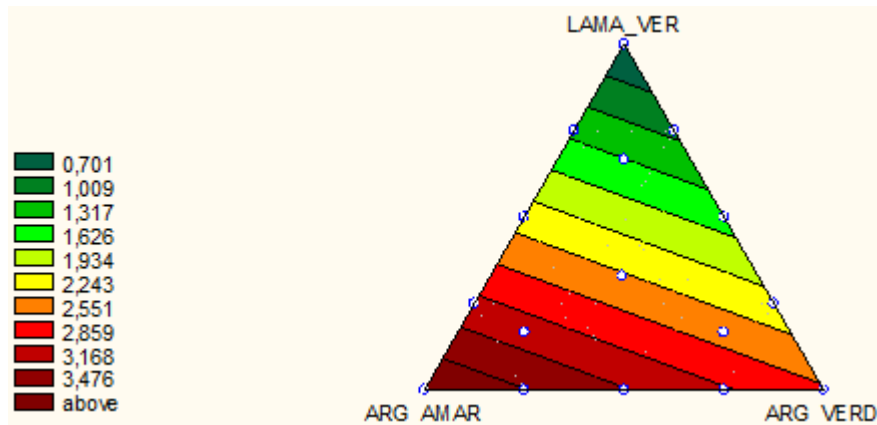


Figura 5.26: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para resistência mecânica à 850°C.

### 5.3.1.6 – Modelo Quadrático – Resistência mecânica

$$\hat{y} = 4,89x_1 + 3,79x_2 + 2,11x_3 - 4,73x_1x_2 - 8,83x_2x_3 + 8,17x_1x_3 \quad (5.11)$$

#### Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 18$  ensaios

$p = 6$  parâmetros  $\rightarrow t_{12} = 2,179$

erro padrão:  $b_1 = 0,11$ ;  $b_2 = 0,37$ ;  $b_3 = 0,07$ ;  $b_{12} = 0,484$ ;  $b_{23} = 0,112$ ;  $b_{13} = 0,254$ .

Tabela 5.26: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	4,89	4,65	5,13
$b_2$	3,79	2,98	4,59
$b_3$	2,11	1,96	2,26
$b_{12}$	-4,73	-5,78	-3,67
$b_{23}$	-8,83	-9,07	-8,59
$b_{13}$	-8,17	-8,72	-7,62

### Análise do Modelo Quadrático

Tabela 5.27: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 850°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	4,89	4,87
x <sub>2</sub>	3,79	3,57
x <sub>3</sub>	2,11	1,84
x <sub>12</sub>	3,16	3,42
x <sub>23</sub>	0,74	1,41
x <sub>13</sub>	1,46	2,03
x <sub>1112</sub>	3,73	3,70
x <sub>1222</sub>	3,18	4,02
x <sub>2223</sub>	1,71	1,78
x <sub>2333</sub>	0,87	1,03
x <sub>1333</sub>	1,27	1,30
x <sub>1113</sub>	2,66	2,62
x <sub>1123</sub>	2,56	2,36
x <sub>1223</sub>	1,96	0,96
x <sub>1233</sub>	0,83	0,73
x <sub>123</sub>	1,18	0,47

Tabela 5.28: ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 850°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	68,34	5	13,67
Resíduos	11,98	42	0,29
Falta de Ajuste	9,86	10	0,99
Erro Puro	2,12	32	0,07
Total	80,33	47	1,71
Variação explicada: $R^2 = 85,08\%$			
Máxima de variação explicável: 83,30%			

### **Critério de Fisher**

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que  $F_{5,42} = 2,44$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 47,90$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{5,42} \quad \rightarrow \quad 47,90 > 12,20$$

O resultado indica uma regressão significativa.

### **Falta de ajuste e erro puro**

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{10,32} = 2,14$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 14,87$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{10,32} \quad \rightarrow \quad 14,87 > 2,14$$

O resultado mostra que o modelo em questão apresenta uma pequena falta de ajuste.

### **Superfície de resposta**

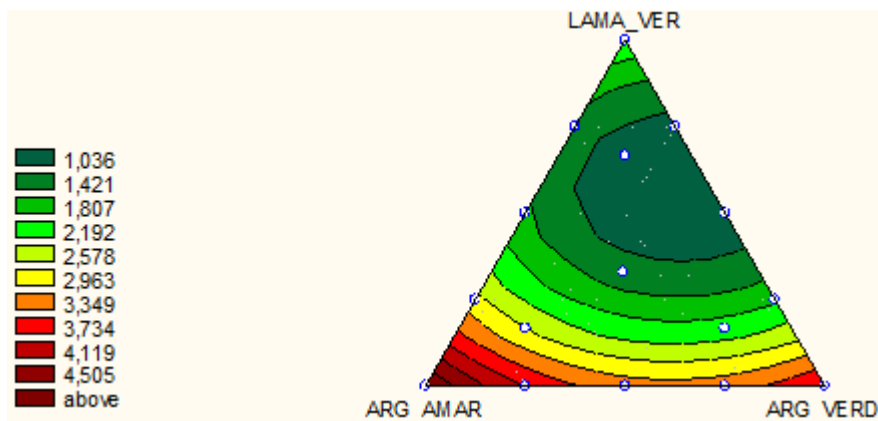


Figura 5.27: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 850°C.

### 5.3.1.7 – Modelo Cúbico especial – Resistência mecânica

$$\hat{y} = 4,68x_1 + 3,58x_2 + 1,89x_3 - 2,36x_1x_2 - 6,48x_2x_3 - 5,8x_1x_3 - 38,9x_1x_2x_3 \quad (5.12)$$

#### *Intervalos de confiança*

$n = 21$  ensaios

$p = 7$  parâmetros  $\rightarrow t_{14} = 2,145$

erro padrão:  $b_1 = 0,11$ ;  $b_2 = 0,37$ ;  $b_3 = 0,07$ ;  $b_{12} = 0,484$ ;  $b_{23} = 0,112$ ;  $b_{13} = 0,254$ ;  $b_{123} = 0,096$ .

Tabela 5.29: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	4,68	4,44	4,92
$b_2$	3,58	2,79	4,37
$b_3$	1,89	1,44	1,74
$b_{12}$	-2,36	-3,40	-1,32
$b_{23}$	-6,48	-6,72	-6,24
$b_{13}$	-5,8	-6,34	-5,26
$b_{123}$	-38,9	-39,11	-38,69

#### *Análise do Modelo Cúbico especial*

Tabela 5.30: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 850°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	4,68	4,87
$x_2$	3,58	3,57
$x_3$	1,89	1,84
$x_{12}$	3,54	3,42
$x_{23}$	1,22	1,41



X <sub>13</sub>	1,84	2,03
X <sub>1112</sub>	3,96	3,70
X <sub>1222</sub>	3,41	4,02
X <sub>2223</sub>	1,94	1,78
X <sub>2333</sub>	1,10	1,03
X <sub>1333</sub>	1,50	1,30
X <sub>1113</sub>	2,90	2,62
X <sub>1123</sub>	2,22	2,36
X <sub>1223</sub>	1,62	0,96
X <sub>1233</sub>	0,49	0,73
X <sub>123</sub>	0,32	0,47

Tabela 5.31: ANOVA do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 850°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	74,30	6	12,38
Resíduos	6,02	41	0,15
Falta de Ajuste	3,90	9	0,43
Erro Puro	2,12	32	0,07
Total	80,33	47	1,71
Variação explicada: $R^2 = 92,50\%$			
Máxima de variação explicável: 91,40%			

Observa-se na Tabela 5.31 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Cúbico especial é de 92,50% que é comparado à máxima variação explicável de 91,40%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é maior que 85,08% do Modelo Quadrático, o que evidencia o maior ajuste desse modelo.

### ***Cr terio de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 84,27$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 84,27 > 11,68$$

Uma compara o entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão significativa.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 6,54$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 6,54 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se bem melhor do que o Modelo Quadrático.

### ***Superfície de resposta***

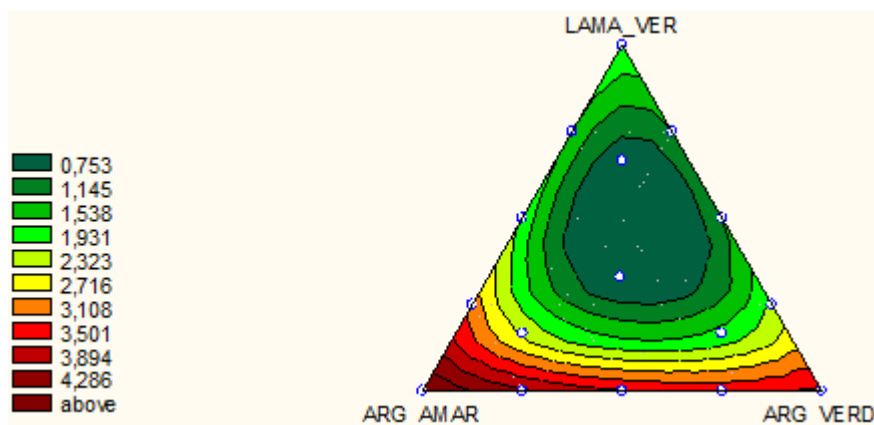


Figura 5.28: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica   850 C.

### 5.3.1.8 – Comparativo entre os modelos para resistência mecânica à 850°C

A Tabela 5.32 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais ( $\bar{y}$ ) usados nessa pesquisa, bem como as estimativas ( $\hat{y}$ ) dos modelos matemáticos. Analisando-a pode-se concluir que, para resistência mecânica à temperatura de 850°C, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Tabela 5.32: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).

Misturas	$\bar{y}$ <i>Observado</i>	$\hat{y}$ <i>Linear</i>	$\hat{y}$ <i>Quadrático</i>	$\hat{y}$ <i>Cúbico especial</i>
X <sub>1</sub>	4,87	3,78	4,89	4,68
X <sub>2</sub>	3,57	2,59	3,79	3,58
X <sub>3</sub>	1,84	0,39	2,11	1,89
X <sub>12</sub>	3,42	3,19	3,16	3,54
X <sub>23</sub>	1,41	1,49	0,74	1,22
X <sub>13</sub>	2,03	2,09	1,46	1,84
X <sub>1112</sub>	3,70	3,48	3,73	3,96
X <sub>1222</sub>	4,02	2,89	3,18	3,41
X <sub>2223</sub>	1,78	2,04	1,71	1,94
X <sub>2333</sub>	1,03	0,94	0,87	1,10
X <sub>1333</sub>	1,30	1,24	1,27	1,50
X <sub>1113</sub>	2,62	2,93	2,66	2,90
X <sub>1123</sub>	2,36	3,02	2,56	2,22
X <sub>1223</sub>	0,96	2,42	1,96	1,62
X <sub>1233</sub>	0,73	1,32	0,83	0,49
X <sub>123</sub>	0,47	2,25	1,18	0,32
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	6,93	3,18	2,62
Média dos resíduos	$\bar{E}$	0,53	0,32	0,29

Portanto, comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que, para resistência mecânica à temperatura de 850°C, o Modelo Cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais.

### 5.3.2 – Análise quanto à temperatura de 950°C

#### 5.3.2.1 – Modelo Linear – Absorção de água

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 5.13 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 23,04x_1 + 15,16x_2 + 31,12x_3 \quad (5.13)$$

#### *Intervalos de confiança*

Sendo:

$n = 9$  ensaios

$p = 3$  parâmetros  $\rightarrow t_6 = 2,447$

erro padrão:  $b_1 = 0,172$ ;  $b_2 = 0,109$ ;  $b_3 = 0,387$ .

Tabela 5.33: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	23,04	22,62	23,46
$b_2$	15,16	14,89	15,43
$b_3$	31,12	30,17	32,07

### Análise do Modelo Linear

Tabela 5.34: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para absorção de água à 950°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	23,04	24,02
x <sub>2</sub>	15,16	13,90
x <sub>3</sub>	31,12	29,32
x <sub>12</sub>	19,10	18,84
x <sub>23</sub>	23,14	22,73
x <sub>13</sub>	27,08	25,02
x <sub>1112</sub>	21,07	21,14
x <sub>1222</sub>	17,13	17,48
x <sub>2223</sub>	19,15	18,42
x <sub>2333</sub>	27,13	28,70
x <sub>1333</sub>	29,10	29,35
x <sub>1113</sub>	25,06	23,83
x <sub>1123</sub>	23,07	23,29
x <sub>1223</sub>	19,13	20,48
x <sub>1233</sub>	27,11	29,84
x <sub>123</sub>	23,11	23,35

Tabela 5.35: ANOVA do Modelo Linear para absorção de água à 950°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	907,90	2	453,95
Resíduos	83,13	45	1,85
Falta de Ajuste	72,97	13	5,61
Erro Puro	10,16	32	0,317
Total	991,03	47	21,09
Variação explicada: $R^2 = 91,61\%$			
Máxima de variação explicável: 91,24%			

### **Critério de Fisher**

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que  $F_{2,45} = 3,21$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 245,74$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{2,45} \quad \rightarrow \quad 245,74 > 16,05$$

O resultado indica uma regressão altamente significativa.

### **Falta de ajuste e erro puro**

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{13,32} = 2,04$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 17,68$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{13,32} \quad \rightarrow \quad 17,68 > 2,04$$

O resultado mostra que o modelo em questão apresenta uma pequena falta de ajuste.

### **Superfície de resposta**

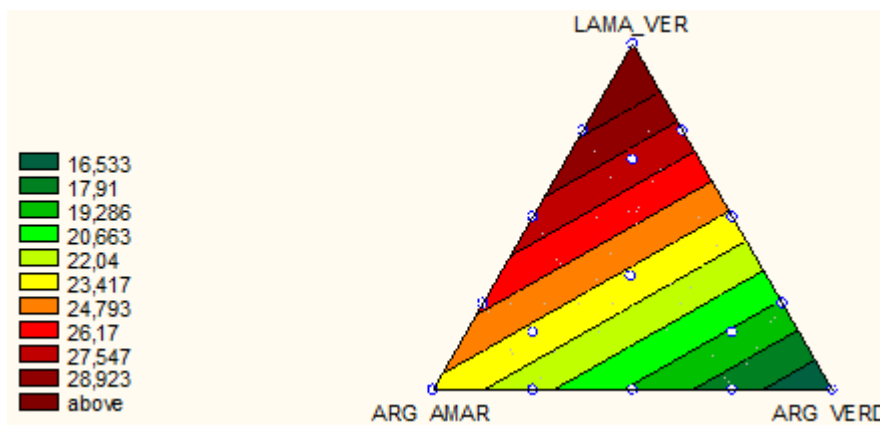


Figura 5.29: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para absorção de água à 95°C.

### 5.3.2.2 – Modelo Quadrático – Absorção de água

$$\hat{y} = 23,03x_1 + 13,69x_2 + 30,68x_3 + 4,79x_1x_2 + 7,72x_2x_3 - 2,06x_1x_3 \quad (5.10)$$

#### *Intervalos de confiança*

Sendo:

$n = 18$  ensaios

$p = 6$  parâmetros  $\rightarrow t_{12} = 2,179$

erro padrão:  $b_1 = 0,172$ ;  $b_2 = 0,109$ ;  $b_3 = 0,387$ ;  $b_{12} = 0,56$ ;  $b_{23} = 0,201$ ;  $b_{13} = 0,284$ .

Tabela 5.36: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	23,03	22,66	23,40
$b_2$	13,69	13,45	13,93
$b_3$	30,68	29,84	31,52
$b_{12}$	4,79	3,57	6,01
$b_{23}$	7,72	7,28	8,16
$b_{13}$	-2,06	-2,68	-1,44

#### *Análise do Modelo Quadrático*

Tabela 5.37: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para absorção de água à 950°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	23,03	24,02
$x_2$	13,69	13,90
$x_3$	30,68	29,32
$x_{12}$	30,34	18,84
$x_{23}$	24,12	22,73
$x_{13}$	26,34	25,02

X <sub>1112</sub>	29,68	21,14
X <sub>1222</sub>	25,01	17,48
X <sub>2223</sub>	19,39	18,42
X <sub>2333</sub>	27,88	28,70
X <sub>1333</sub>	28,38	29,35
X <sub>1113</sub>	24,56	23,83
X <sub>1123</sub>	28,06	23,29
X <sub>1223</sub>	24,20	20,48
X <sub>1233</sub>	28,53	29,84
X <sub>123</sub>	28,42	23,35

Tabela 5.38: ANOVA do Modelo Quadrático para absorção de água à 950°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	926,50	5	185,30
Resíduos	64,53	42	1,54
Falta de Ajuste	54,37	10	5,44
Erro Puro	10,16	32	0,32
Total	991,03	47	21,09

Varição explicada:  $R^2 = 93,49\%$

Máxima de variação explicável: 92,71%

### **Critério de Fisher**

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que  $F_{5,42} = 2,44$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 120,61$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{5,42} \quad \rightarrow \quad 120,61 > 12,20$$

O resultado indica uma regressão altamente significativa.



### **Falta de ajuste e erro puro**

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{10,32} = 2,14$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 17,12$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{10,32} \quad \rightarrow \quad 17,12 > 2,14$$

O resultado mostra que o modelo em questão apresenta falta de ajuste.

### **Superfície de resposta**

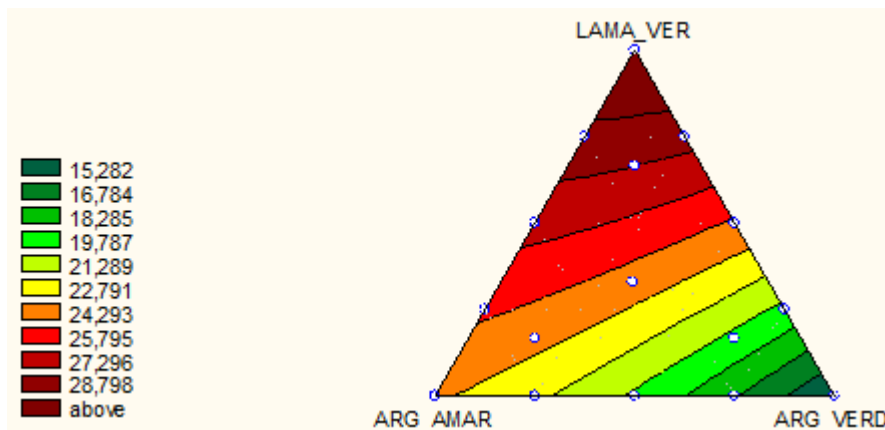


Figura 5.30: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para absorção de água à 950°C.

### **5.3.2.3 – Modelo Cúbico especial – Absorção de água**

$$\hat{y} = 23,26x_1 + 13,92x_2 + 30,91x_3 + 2,15x_1x_2 + 5,1x_2x_3 - 4,7x_1x_3 + 43,31x_1x_2x_3 \quad (5.14)$$

### **Intervalos de confiança**

$n = 21$  ensaios

$p = 7$  parâmetros  $\rightarrow t_{14} = 2,145$

erro padrão:  $b_1 = 0,172$ ;  $b_2 = 0,109$ ;  $b_3 = 0,387$ ;  $b_{12} = 0,56$ ;  $b_{23} = 0,201$ ;  $b_{13} = 0,284$ ;  $b_{123} = 0,068$ .

Tabela 5.39: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	23,26	22,89	23,63
$b_2$	13,92	13,69	14,15
$b_3$	30,91	30,08	31,74
$b_{12}$	2,15	0,95	3,35
$b_{23}$	5,1	4,67	5,53
$b_{13}$	-4,7	-5,31	4,09
$b_{123}$	43,31	43,16	43,46

### **Análise do Modelo Cúbico especial**

Tabela 5.40: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para absorção de água à 950°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	23,26	24,02
$x_2$	13,92	13,90
$x_3$	30,91	29,32
$x_{12}$	19,13	18,84
$x_{23}$	23,69	22,73
$x_{13}$	25,91	25,02
$x_{1112}$	21,33	21,14
$x_{1222}$	16,66	17,48
$x_{2223}$	19,12	18,42
$x_{2333}$	27,62	28,70
$x_{1333}$	27,62	29,35
$x_{1113}$	24,29	23,83
$x_{1123}$	23,64	23,29
$x_{1223}$	19,78	20,48
$x_{1233}$	27,71	29,84
$x_{123}$	24,58	23,35

Tabela 5.41: ANOVA do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 950°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	933,89	6	155,65
Resíduos	57,14	41	1,39
Falta de Ajuste	46,98	9	5,22
Erro Puro	10,16	32	0,32
Total	991,03	47	21,09

Varição explicada:  $R^2 = 94,23\%$

Máxima de variação explicável: 93,39%

Observa-se na Tabela 5.41 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Cúbico especial é de 94,23% que é comparado à máxima variação explicável de 93,39%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que 93,49% do Modelo Quadrático, o que indica o maior ajuste desse modelo.

### **Critério de Fisher**

Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 111,68$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 111,68 > 11,68$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão significativa.

### **Falta de ajuste e erro puro**

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 16,44$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 16,44 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se melhor do que o Modelo Quadrático.

### Superfície de resposta

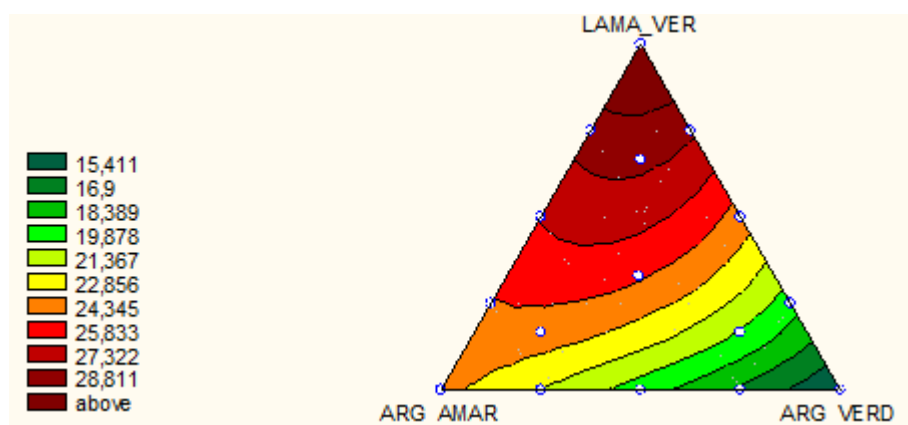


Figura 5.31: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 950°C.

#### 5.3.2.4 – Comparativo entre os modelos para absorção de água à 950°C

A Tabela 5.42 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais ( $\bar{y}$ ) usados nesta pesquisa, bem como as estimativas ( $\hat{y}$ ) dos modelos matemáticos. Analisando-a pode-se concluir que, para absorção de água à temperatura de 950°C, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Tabela 5.42: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).

Misturas	$\bar{y}$	$\hat{y}$	$\hat{y}$	$\hat{y}$
	<i>Observado</i>	<i>Linear</i>	<i>Quadrático</i>	<i>Cúbico especial</i>
X <sub>1</sub>	24,02	23,04	23,03	23,26
X <sub>2</sub>	13,90	15,16	13,69	13,92
X <sub>3</sub>	29,32	31,12	30,68	30,91
X <sub>12</sub>	18,84	19,10	30,34	19,13
X <sub>23</sub>	22,73	23,14	24,12	23,69

X <sub>13</sub>	25,02	27,08	26,34	25,91
X <sub>1112</sub>	21,14	21,07	29,68	21,33
X <sub>1222</sub>	17,48	17,13	25,01	16,66
X <sub>2223</sub>	18,42	19,15	19,39	19,12
X <sub>2333</sub>	28,70	27,13	27,88	27,62
X <sub>1333</sub>	29,35	29,10	28,38	27,62
X <sub>1113</sub>	23,83	25,06	24,56	24,29
X <sub>1123</sub>	23,29	23,07	28,06	23,64
X <sub>1223</sub>	20,48	19,13	24,20	19,78
X <sub>1233</sub>	29,84	27,11	28,53	27,71
X <sub>123</sub>	23,35	23,11	28,42	24,58
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	11,47	34,43	8,16
Média dos resíduos	$\bar{E}$	0,88	3,44	0,91

Portanto, comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que, para absorção de água à temperatura de 950°C, o Modelo Cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais.

### 5.3.2.5 – Modelo Linear – Resistência mecânica

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 5.15 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 5,35x_1 + 2,28x_2 + 1,14x_3 \quad (5.15)$$

### **Intervalos de confiança**

Sendo:

$n = 9$  ensaios

$p = 3$  parâmetros  $\rightarrow t_6 = 2,447$

erro padrão:  $b_1 = 0,584$ ;  $b_2 = 0,192$ ;  $b_3 = 0,257$ .

Tabela 5.43: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	5,35	3,92	6,78
$b_2$	2,28	1,81	2,75
$b_3$	1,14	0,51	1,77

### **Análise do Modelo Linear**

Tabela 5.44: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 950°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	5,35	7,21
$x_2$	2,28	3,56
$x_3$	1,14	2,74
$x_{12}$	3,82	3,75
$x_{23}$	1,71	2,53
$x_{13}$	3,25	3,71
$x_{1112}$	4,58	3,90
$x_{1222}$	3,05	3,18
$x_{2223}$	2,00	2,37
$x_{2333}$	1,43	1,42
$x_{1333}$	2,19	1,28
$x_{1113}$	4,30	4,44
$x_{1123}$	4,14	3,63

$X_{1223}$	2,60	1,20
$X_{1233}$	2,03	1,01
$X_{123}$	2,92	0,86

Tabela 5.45: ANOVA do Modelo Linear para resistência mecânica à 950°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	67,66	2	33,83
Resíduos	55,74	45	1,24
Falta de Ajuste	52,87	13	4,07
Erro Puro	2,87	32	0,09
Total	123,41	47	2,63

Varição explicada:  $R^2 = 54,82\%$

Máxima de variação explicável: 52,82%

Observa-se na Tabela 5.45 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Linear é de 54,82%. A % da regressão é muito baixa e isso quer dizer que o modelo não é o mais adequado para o caso, e que um novo modelo deve ser postulado.

### ***Superfície de resposta***

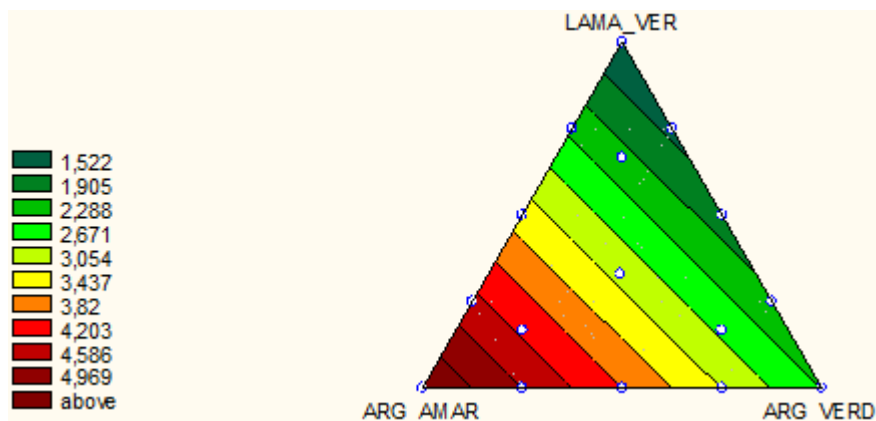


Figura 5.32: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para resistência mecânica à 950°C.

### 5.3.2.6 – Modelo Quadrático – Resistência mecânica

$$\hat{y} = 7,29x_1 + 3,81x_2 + 2,46x_3 - 10,48x_1x_2 - 6,38x_2x_3 - 9,09x_1x_3 \quad (5.16)$$

#### *Intervalos de confiança*

Sendo:

$n = 18$  ensaios

$p = 6$  parâmetros  $\rightarrow t_{12} = 2,179$

erro padrão:  $b_1 = 0,584$ ;  $b_2 = 0,192$ ;  $b_3 = 0,257$ ;  $b_{12} = 0,351$ ;  $b_{23} = 0,061$ ;  $b_{13} = 0,234$ .

Tabela 5.46: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	7,29	6,02	8,56
$b_2$	3,81	3,39	4,23
$b_3$	2,46	1,90	3,02
$b_{12}$	-10,48	-11,24	-9,72
$b_{23}$	-6,38	-6,51	-6,23
$b_{13}$	-9,09	-9,60	-8,58

#### *Análise do Modelo Quadrático*

Tabela 5.47: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 950°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	7,29	7,21
$x_2$	3,81	3,56
$x_3$	2,46	2,74
$x_{12}$	1,64	3,75
$x_{23}$	1,54	2,53
$x_{13}$	2,60	3,71



X <sub>1112</sub>	4,46	3,90
X <sub>1222</sub>	2,72	3,18
X <sub>2223</sub>	2,28	2,37
X <sub>2333</sub>	1,60	1,42
X <sub>1333</sub>	1,96	1,28
X <sub>1113</sub>	4,38	4,44
X <sub>1123</sub>	3,55	3,63
X <sub>1223</sub>	2,04	1,20
X <sub>1233</sub>	1,48	1,01
X <sub>123</sub>	1,64	0,86

Tabela 5.48: ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 950°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	103,65	5	20,73
Resíduos	19,76	42	0,47
Falta de Ajuste	16,88	10	1,69
Erro Puro	2,87	32	0,09
Total	123,41	47	2,63

Varição explicada:  $R^2 = 83,99\%$

Máxima de variação explicável: 82,09%

### ***Critério de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que  $F_{5,42} = 2,44$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 44,07$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{5,42} \quad \rightarrow \quad 44,07 > 12,20$$

O resultado indica uma regressão significativa.

### **Falta de ajuste e erro puro**

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{10,32} = 2,14$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 18,81$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{10,32} \quad \rightarrow \quad 18,81 > 2,14$$

O resultado mostra que o modelo em questão apresenta falta de ajuste.

### **Superfície de resposta**

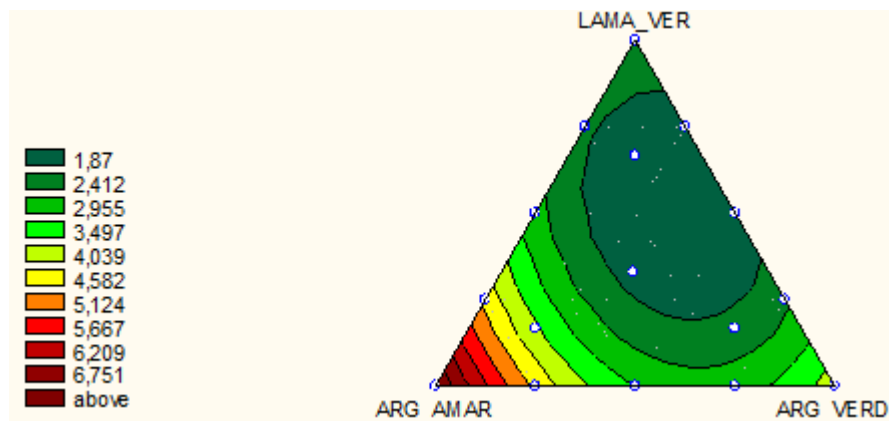


Figura 5.33: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 950°C.

### **5.3.2.7 – Modelo Cúbico especial – Resistência mecânica**

$$\hat{y} = 7,08x_1 + 3,59x_2 + 2,25x_3 - 8,04x_1x_2 - 3,96x_2x_3 - 6,66x_1x_3 - 39,9x_1x_2x_3 \quad (5.17)$$

#### **Intervalos de confiança**

$n = 21$  ensaios

$p = 7$  parâmetros  $\rightarrow t_{14} = 2,145$

erro padrão:  $b_1 = 0,584$ ;  $b_2 = 0,192$ ;  $b_3 = 0,257$ ;  $b_{12} = 0,351$ ;  $b_{23} = 0,061$ ;  $b_{13} = 0,234$ ;

$b_{123} = 0,224$ .

Tabela 5.49: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	7,08	5,83	8,33
$b_2$	3,59	3,18	4,00
$b_3$	2,25	1,70	2,80
$b_{12}$	-8,04	-8,80	-7,29
$b_{23}$	-3,96	-4,09	-3,83
$b_{13}$	-6,66	-7,16	-6,16
$b_{123}$	-39,9	-40,38	-39,42

### ***Análise do Modelo Cúbico especial***

Tabela 5.50: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 950°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	7,08	7,21
$x_2$	3,59	3,56
$x_3$	2,25	2,74
$x_{12}$	3,33	3,75
$x_{23}$	1,93	2,53
$x_{13}$	3,00	3,71
$x_{1112}$	4,70	3,90
$x_{1222}$	2,96	3,18
$x_{2223}$	2,51	2,37
$x_{2333}$	1,84	1,42
$x_{1333}$	2,21	1,28
$x_{1113}$	4,62	4,44
$x_{1123}$	3,21	3,63
$x_{1223}$	1,69	1,20
$x_{1233}$	1,14	1,01
$x_{123}$	0,76	0,86

Tabela 5.51: ANOVA do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 950°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	109,92	6	18,32
Resíduos	13,49	41	0,33
Falta de Ajuste	10,61	9	1,18
Erro Puro	2,87	32	0,09
Total	123,41	47	2,63

Varição explicada:  $R^2 = 89,07\%$

Máxima de variação explicável: 87,47%

Observa-se na Tabela 5.51 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Cúbico especial é de 89,07% que é comparado à máxima variação explicável de 87,47%. Neste caso, a variação explicada pela regressão do modelo é maior que 83,99% do Modelo Quadrático, o que indica um maior ajuste desse modelo.

### ***Crítério de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 55,69$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 55,69 > 11,68$$

O resultado indica uma regressão significativa.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 13,14$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 13,14 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se melhor do que o Modelo Quadrático.

### Superfície de resposta

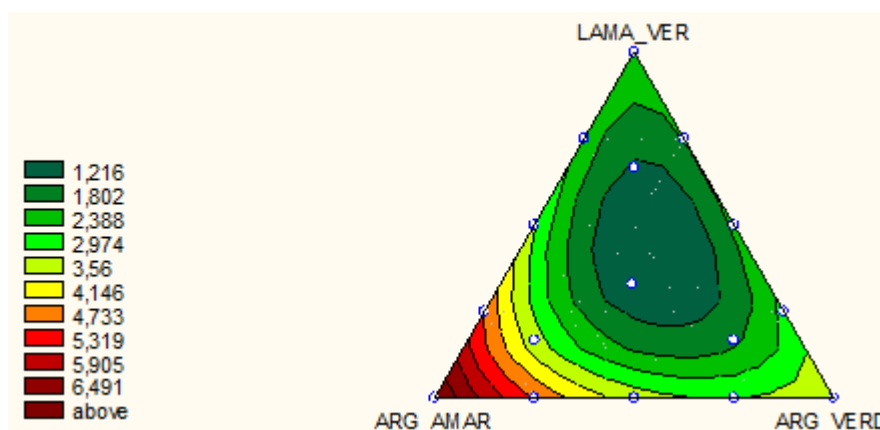


Figura 5.34: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 950°C.

### 5.3.2.8 – Comparativo entre os modelos para resistência mecânica à 950°C

A Tabela 5.52 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais ( $\bar{y}$ ) usados nessa pesquisa, bem como as estimativas ( $\hat{y}$ ) dos modelos matemáticos. Analisando-a pode-se concluir que, para resistência mecânica à temperatura de 950°C, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Tabela 5.52: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).

Misturas	$\bar{y}$	$\hat{y}$	$\hat{y}$	$\hat{y}$
	<i>Observado</i>	<i>Linear</i>	<i>Quadrático</i>	<i>Cúbico especial</i>
x <sub>1</sub>	7,21	5,35	7,29	7,08
x <sub>2</sub>	3,56	2,28	3,81	3,59
x <sub>3</sub>	2,74	1,14	2,46	2,25
x <sub>12</sub>	3,75	3,82	1,64	3,33
x <sub>23</sub>	2,53	1,71	1,54	1,93
x <sub>13</sub>	3,71	3,25	2,60	3,00

X <sub>1112</sub>	3,90	4,58	4,46	4,70
X <sub>1222</sub>	3,18	3,05	2,72	2,96
X <sub>2223</sub>	2,37	2,00	2,28	2,51
X <sub>2333</sub>	1,42	1,43	1,60	1,84
X <sub>1333</sub>	1,28	2,19	1,96	2,21
X <sub>1113</sub>	4,44	4,30	4,38	4,62
X <sub>1123</sub>	3,63	4,14	3,55	3,21
X <sub>1223</sub>	1,20	2,60	2,04	1,69
X <sub>1233</sub>	1,01	2,03	1,48	1,14
X <sub>123</sub>	0,86	2,92	1,64	0,76
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	8,58	4,20	3,73
Média dos resíduos	$\bar{e}$	0,66	0,42	0,41

Portanto, comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que, para resistência mecânica à temperatura de 950°C, o Modelo Cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais.

### 5.3.3 – Análise quanto à temperatura de 1050°C

#### 5.3.3.1 – Modelo Linear – Absorção de água

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 5.18 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 16,38x_1 + 13,44x_2 + 29,76x_3 \quad (5.18)$$

### **Intervalos de confiança**

Sendo:

$n = 9$  ensaios

$p = 3$  parâmetros  $\rightarrow t_6 = 2,447$

erro padrão:  $b_1 = 0,552$ ;  $b_2 = 0,409$ ;  $b_3 = 0,588$ .

Tabela 5.53: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	16,38	15,03	17,73
$b_2$	13,44	12,44	14,44
$b_3$	29,76	28,32	31,20

### **Análise do Modelo Linear**

Tabela 5.54: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para absorção de água à 1050°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	16,38	18,27
$x_2$	13,44	12,07
$x_3$	29,76	26,41
$x_{12}$	14,91	15,62
$x_{23}$	21,60	21,50
$x_{13}$	23,07	20,94
$x_{1112}$	15,65	17,56
$x_{1222}$	14,18	14,08
$x_{2223}$	17,52	16,48
$x_{2333}$	25,68	27,46
$x_{1333}$	26,42	29,31
$x_{1113}$	19,73	15,28
$x_{1123}$	18,12	16,84

$x_{1223}$	16,65	17,31
$x_{1233}$	24,81	28,15
$x_{123}$	19,86	20,44

Tabela 5.55: ANOVA do Modelo Linear para absorção de água à 1050°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1078,38	2	539,19
Resíduos	219,63	45	4,88
Falta de Ajuste	214,34	13	16,49
Erro Puro	5,30	32	0,17
Total	1298,01	47	27,62

Varição explicada:  $R^2 = 83,08\%$

Máxima de variação explicável: 82,32%

### ***Crítério de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que  $F_{2,45} = 3,21$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 110,47$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{2,45} \quad \rightarrow \quad 110,47 > 16,05$$

O resultado indica uma regressão altamente significativa.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{13,32} = 2,04$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 99,70$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{13,32} \quad \rightarrow \quad 99,70 > 2,04$$

O resultado mostra que o modelo em questão apresenta falta de ajuste.



### Superfície de resposta

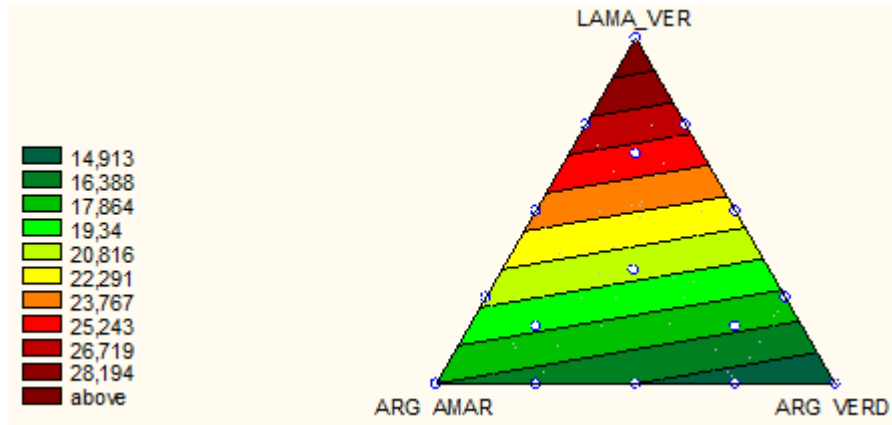


Figura 5.35: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para absorção de água à 1050°C.

### 5.3.3.2 – Modelo Quadrático – Absorção de água

$$\hat{y} = 16,14x_1 + 11,31x_2 + 29,56x_3 + 9,01x_1x_2 + 8,78x_2x_3 - 3,85x_1x_3 \quad (5.19)$$

#### Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 18$  ensaios

$p = 6$  parâmetros  $\rightarrow t_{12} = 2,179$

erro padrão:  $b_1 = 0,552$ ;  $b_2 = 0,409$ ;  $b_3 = 0,588$ ;  $b_{12} = 0,136$ ;  $b_{23} = 0,185$ ;  $b_{13} = 0,299$ .

Figura 5.36: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	16,14	14,94	17,34
$b_2$	11,31	10,42	12,20
$b_3$	29,56	28,28	30,84
$b_{12}$	9,01	8,71	9,31
$b_{23}$	8,78	8,38	9,18
$b_{13}$	-3,85	-4,50	-3,20

### **Análise do Modelo Quadrático**

Tabela 5.56: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para absorção de água à 1050°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	16,14	18,27
x <sub>2</sub>	11,31	12,07
x <sub>3</sub>	29,56	26,41
x <sub>12</sub>	15,98	15,62
x <sub>23</sub>	22,63	21,50
x <sub>13</sub>	21,89	20,94
x <sub>1112</sub>	16,62	17,56
x <sub>1222</sub>	14,21	14,08
x <sub>2223</sub>	17,52	16,48
x <sub>2333</sub>	26,64	27,46
x <sub>1333</sub>	25,48	29,31
x <sub>1113</sub>	18,77	15,28
x <sub>1123</sub>	18,39	16,84
x <sub>1223</sub>	17,03	17,31
x <sub>1233</sub>	25,08	28,15
x <sub>123</sub>	20,55	20,44

Tabela 5.57: ANOVA do Modelo Quadrático para absorção de água à 1050°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1116,31	5	223,26
Resíduos	181,70	42	4,33
Falta de Ajuste	176,40	10	17,64
Erro Puro	5,29	32	0,17
Total	1298,01	47	27,62

Variação explicada:  $R^2 = 86\%$

Máxima de variação explicável: 84,34%

### ***Cr terio de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que  $F_{5,42} = 2,44$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 51,61$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{5,42} \quad \rightarrow \quad 51,61 > 12,20$$

O resultado indica uma regressão significativa.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{10,32} = 2,14$  e  $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 106,67$ .

$$MQ_{fa}/MQ_{ep} < F_{10,32} \quad \rightarrow \quad 106,67 > 2,14$$

O resultado mostra que o modelo em questão apresenta falta de ajuste.

### ***Superfície de resposta***

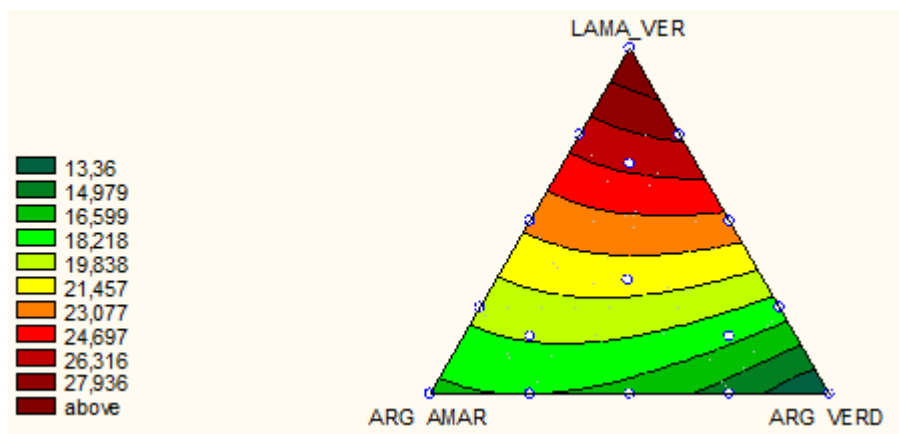


Figura 5.37: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para absor o de água   1050 C.

### 5.3.3.3 – Modelo Cúbico especial – Absorção de água

$$\hat{y} = 16,27x_1 + 11,44x_2 + 29,69x_3 + 7,55x_1x_2 + 7,33x_2x_3 - 5,31x_1x_3 + 23,91x_1x_2x_3 \quad (5.20)$$

#### *Intervalos de confiança*

$n = 21$  ensaios

$p = 7$  parâmetros  $\rightarrow t_{14} = 2,145$

erro padrão  $b_1 = 0,552$ ;  $b_2 = 0,409$ ;  $b_3 = 0,588$ ;  $b_{12} = 0,136$ ;  $b_{23} = 0,185$ ;  $b_{13} = 0,299$ ;  $b_{123} = 0,231$ .

Tabela 5.58: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	16,27	15,09	17,45
$b_2$	11,44	10,56	12,32
$b_3$	29,69	28,43	30,95
$b_{12}$	7,55	7,26	7,84
$b_{23}$	7,33	6,93	7,73
$b_{13}$	-5,31	-5,95	-4,67
$b_{123}$	23,91	23,41	24,41

#### *Análise do Modelo Cúbico especial*

Tabela 5.59: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para absorção de água à 1050°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	16,27	18,27
$x_2$	11,44	12,07
$x_3$	19,69	26,41
$x_{12}$	15,74	15,62
$x_{23}$	17,40	21,50

X <sub>13</sub>	16,65	20,94
X <sub>1112</sub>	16,48	17,56
X <sub>1222</sub>	14,06	14,08
X <sub>2223</sub>	14,88	16,48
X <sub>2333</sub>	19,00	27,46
X <sub>1333</sub>	17,84	29,31
X <sub>1113</sub>	16,13	15,28
X <sub>1123</sub>	16,93	16,84
X <sub>1223</sub>	15,57	17,31
X <sub>1233</sub>	18,62	28,15
X <sub>123</sub>	17,75	20,44

Tabela 5.60: ANOVA do Modelo Cúbico especial para absorção de água à 1050°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1118,57	6	186,43
Resíduos	179,45	41	4,38
Falta de Ajuste	174,15	9	19,35
Erro Puro	5,29	32	0,17
Total	1298,01	47	27,62

Varição explicada:  $R^2 = 86,18\%$

Máxima de variação explicável: 84,15%

Observa-se na Tabela 5.60 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Cúbico especial é de 86,18% que é comparado à máxima variação explicável de 84,15%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que 86% do Modelo Quadrático, o que indica melhor ajuste desse modelo.

### ***Cr terio de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 42,60$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 42,60 > 11,68$$

O resultado indica regressão.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 117,01$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 117,01 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste para esse teste que os modelos analisados anteriormente.

### ***Superfície de resposta***

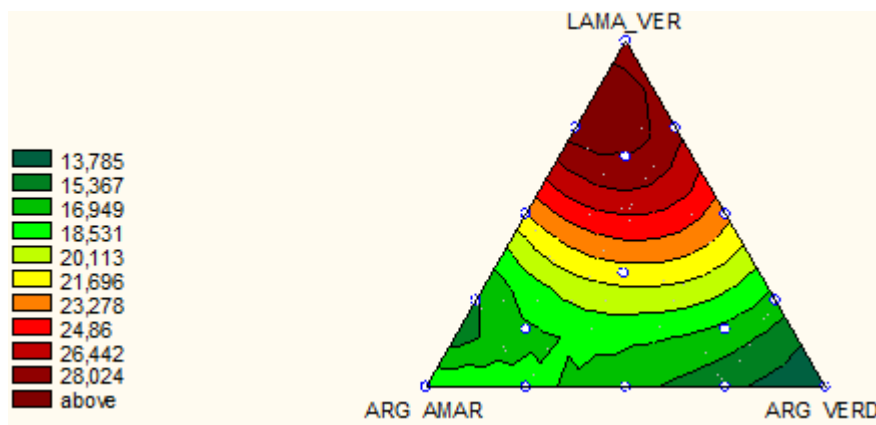


Figura 5.38: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absor o de água   1050 C.

### 5.3.3.4 – Comparativo entre os modelos para absorção de água à 1050°C

A Tabela 5.61 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais ( $\bar{y}$ ) usados nessa pesquisa, bem como as estimativas ( $\hat{y}$ ) dos modelos matemáticos. Analisando-a pode-se concluir que, para absorção de água à temperatura de 1050°C, o Modelo Quadrático se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Tabela 5.61: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).

Misturas	$\bar{y}$ <i>Observado</i>	$\hat{y}$ <i>Linear</i>	$\hat{y}$ <i>Quadrático</i>	$\hat{y}$ <i>Cúbico especial</i>
X <sub>1</sub>	18,27	16,38	16,14	16,27
X <sub>2</sub>	12,07	13,44	11,31	11,44
X <sub>3</sub>	26,41	29,76	29,56	19,69
X <sub>12</sub>	15,62	14,91	15,98	15,74
X <sub>23</sub>	21,50	21,60	22,63	17,40
X <sub>13</sub>	20,94	23,07	21,89	16,65
X <sub>1112</sub>	17,56	15,65	16,62	16,48
X <sub>1222</sub>	14,08	14,18	14,21	14,06
X <sub>2223</sub>	16,48	17,52	17,52	14,88
X <sub>2333</sub>	27,46	25,68	26,64	19,00
X <sub>1333</sub>	29,31	26,42	25,48	17,84
X <sub>1113</sub>	15,28	19,73	18,77	16,13
X <sub>1123</sub>	16,84	18,12	18,39	16,93
X <sub>1223</sub>	17,31	16,65	17,03	15,57
X <sub>1233</sub>	28,15	24,81	25,08	18,62
X <sub>123</sub>	20,44	19,86	20,55	17,75
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	20,97	15,26	34,84
Média dos resíduos	$\bar{E}$	1,61	1,53	3,87

Na análise de variância que o Modelo Cúbico especial apresentou um fator de 0,18% a mais de ajuste, porém, comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com os testes estatísticos, pode-se concluir que, para absorção de água à temperatura de 1050°C, o Modelo Quadrático é o que melhor se ajusta aos resultados reais.

### 5.3.3.5 – Modelo Linear – Resistência mecânica

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 5.21 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 8,93x_1 + 2,82x_2 + 3,17x_3 \quad (5.21)$$

#### ***Intervalos de confiança***

Sendo:

$n = 9$  ensaios

$p = 3$  parâmetros  $\rightarrow t_6 = 2,447$

erro padrão:  $b_1 = 2,176$ ;  $b_2 = 0,268$ ;  $b_3 = 0,582$ .

Tabela 5.62: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	8,93	3,60	14,25
$b_2$	2,82	2,16	3,47
$b_3$	3,17	1,75	4,59



### Análise do Modelo Linear

Tabela 5.63: Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 1050°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	8,93	10,76
x <sub>2</sub>	2,82	3,79
x <sub>3</sub>	3,17	7,48
x <sub>12</sub>	5,88	5,84
x <sub>23</sub>	3,00	3,40
x <sub>13</sub>	6,05	6,94
x <sub>1112</sub>	7,40	6,86
x <sub>1222</sub>	4,35	5,61
x <sub>2223</sub>	2,91	4,16
x <sub>2333</sub>	3,08	2,11
x <sub>1333</sub>	4,61	2,21
x <sub>1113</sub>	7,49	9,31
x <sub>1123</sub>	6,95	5,11
x <sub>1223</sub>	3,90	2,55
x <sub>1233</sub>	4,07	1,64
x <sub>123</sub>	4,97	1,86

Tabela 5.64: ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 1050°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	167,72	2	83,86
Resíduos	190,9	45	4,24
Falta de Ajuste	175,16	13	13,47
Erro Puro	15,77	32	0,49
Total	358,63	47	7,63

Variação explicada:  $R^2 = 46,77\%$

Máxima de variação explicável: 44,40%

Observa-se na Tabela 5.64 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Linear é de 46,77%. A % da regressão é muito baixa e isso quer dizer que o modelo não é o mais adequado para o caso, e que um novo modelo deve ser postulado.

### **Superfície de resposta**

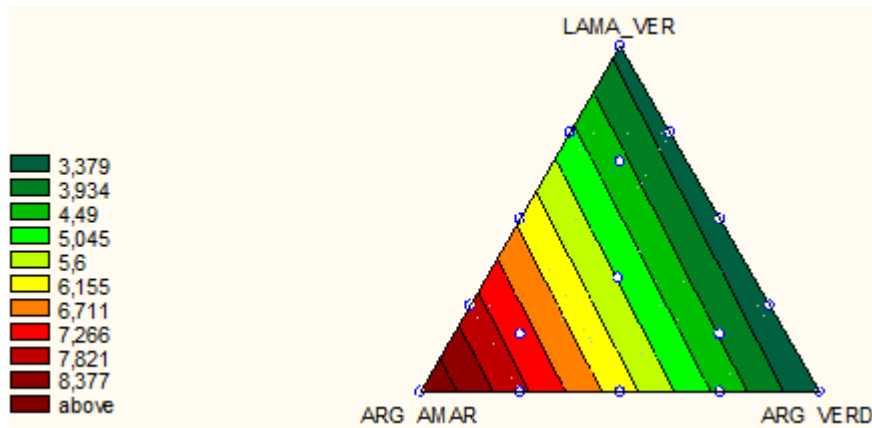


Figura 5.39: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para resistência mecânica à 1050°C.

### **5.3.3.6 – Modelo Quadrático – Resistência mecânica**

$$\hat{y} = 11,52x_1 + 5,26x_2 + 5,78x_3 - 13,32x_1x_2 - 13,5x_2x_3 - 14,47x_1x_3 \quad (5.22)$$

### **Intervalos de confiança**

Sendo:

$n = 18$  ensaios

$p = 6$  parâmetros  $\rightarrow t_{12} = 2,179$

erro padrão:  $b_1 = 2,176$ ;  $b_2 = 0,268$ ;  $b_3 = 0,582$ ;  $b_{12} = 0,433$ ;  $b_{23} = 0,104$ ;  $b_{13} = 0,554$ .

Tabela 5.65: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	11,52	6,77	16,26
$b_2$	5,26	4,68	5,84
$b_3$	5,78	4,51	7,05
$b_{12}$	-13,32	-14,26	-12,38
$b_{23}$	-13,50	-13,73	-13,27
$b_{13}$	-14,47	-15,68	-13,26

### **Análise do Modelo Quadrático**

Tabela 5.66: Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 1050°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
$x_1$	11,52	10,76
$x_2$	5,26	3,79
$x_3$	5,78	7,48
$x_{12}$	5,06	5,84
$x_{23}$	2,15	3,40
$x_{13}$	5,03	6,94
$x_{1112}$	7,46	6,86
$x_{1222}$	4,33	5,61
$x_{2223}$	2,86	4,16
$x_{2333}$	3,12	2,11
$x_{1333}$	4,50	2,21
$x_{1113}$	7,37	9,31
$x_{1123}$	6,06	5,11
$x_{1223}$	3,01	2,55
$x_{1233}$	3,17	1,64
$x_{123}$	2,93	1,86

Tabela 5.67: ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 1050°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	253,29	5	50,66
Resíduos	105,34	42	2,51
Falta de Ajuste	89,58	10	8,96
Erro Puro	15,77	32	0,49
Total	358,63	47	7,63

Varição explicada:  $R^2 = 70,62\%$

Máxima de variação explicável: 67,13%

### ***Crítério de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que  $F_{5,42} = 2,44$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 20,20$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{5,42} \quad \rightarrow \quad 20,20 > 12,20$$

O resultado indica regressão.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{10,32} = 2,14$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 18,18$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{10,32} \quad \rightarrow \quad 18,18 > 2,14$$

O resultado mostra que o modelo apresenta falta de ajuste.

### Superfície de resposta

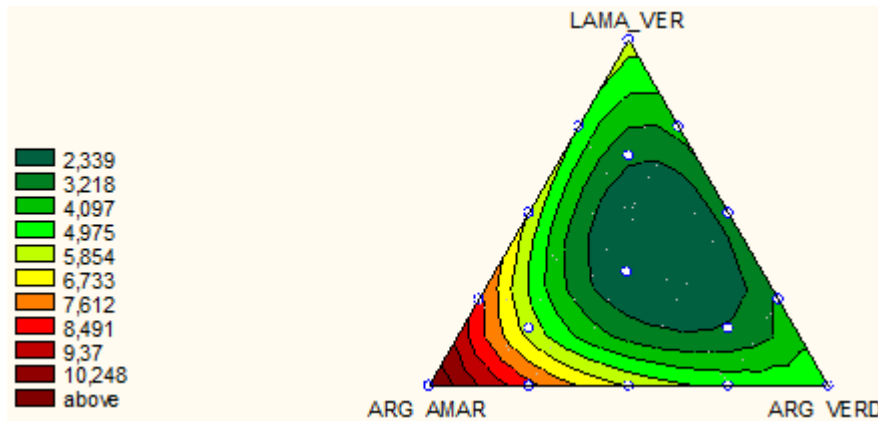


Figura 5.40: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica à 1050°C.

### 5.3.3.7 – Modelo Cúbico especial – Resistência mecânica

$$\hat{y} = 11,13x_1 + 4,86x_2 + 5,38x_3 - 8,89x_1x_2 - 9,11x_2x_3 - 10,04x_1x_3 - 72,65x_1x_2x_3 \quad (5.22)$$

#### Intervalos de confiança

$n = 21$  ensaios

$p = 7$  parâmetros  $\rightarrow t_{14} = 2,145$

erro padrão:  $b_1 = 2,176$ ;  $b_2 = 0,268$ ;  $b_3 = 0,582$ ;  $b_{12} = 0,433$ ;  $b_{23} = 0,104$ ;  $b_{13} = 0,554$ ;  $b_{123} = 0,159$ .

Tabela 5.68: Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	11,13	6,46	15,80
$b_2$	4,86	4,29	5,43
$b_3$	5,38	4,13	6,63
$b_{12}$	-8,89	-9,82	-7,96
$b_{23}$	-9,11	-9,33	-8,89
$b_{13}$	-10,04	-11,23	-8,85
$b_{123}$	-72,65	-72,99	-72,31

**Análise do Modelo Cúbico especial**

Tabela 5.69: Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica à 1050°C.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	11,13	10,76
x <sub>2</sub>	4,86	3,79
x <sub>3</sub>	5,38	7,48
x <sub>12</sub>	5,77	5,84
x <sub>23</sub>	2,84	3,40
x <sub>13</sub>	5,75	6,94
x <sub>1112</sub>	7,90	6,86
x <sub>1222</sub>	4,76	5,61
x <sub>2223</sub>	3,28	4,16
x <sub>2333</sub>	3,54	2,11
x <sub>1333</sub>	4,94	2,21
x <sub>1113</sub>	7,81	9,31
x <sub>1123</sub>	5,42	5,11
x <sub>1223</sub>	2,37	2,55
x <sub>1233</sub>	2,53	1,64
x <sub>123</sub>	1,32	1,86

Tabela 5.70: ANOVA do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 1050°C.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	274,07	6	45,68
Resíduos	84,56	41	2,06
Falta de Ajuste	68,79	9	7,64
Erro Puro	15,77	32	0,49

Total	358,63	47	7,63
Variação explicada: $R^2 = 76,42\%$			
Máxima de variação explicável: 72,97%			

Observa-se na Tabela 5.70 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Cúbico especial é de 76,42% que é comparado à máxima variação explicável de 72,97%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é maior que 70,62% do Modelo Quadrático, o que indica um maior ajuste desse modelo.

### ***Crítério de Fisher***

Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 22,15$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 22,15 > 11,68$$

O resultado indica uma regressão significativa.

### ***Falta de ajuste e erro puro***

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 15,51$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 15,51 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se melhor do que o Modelo Quadrático.

### Superfície de resposta

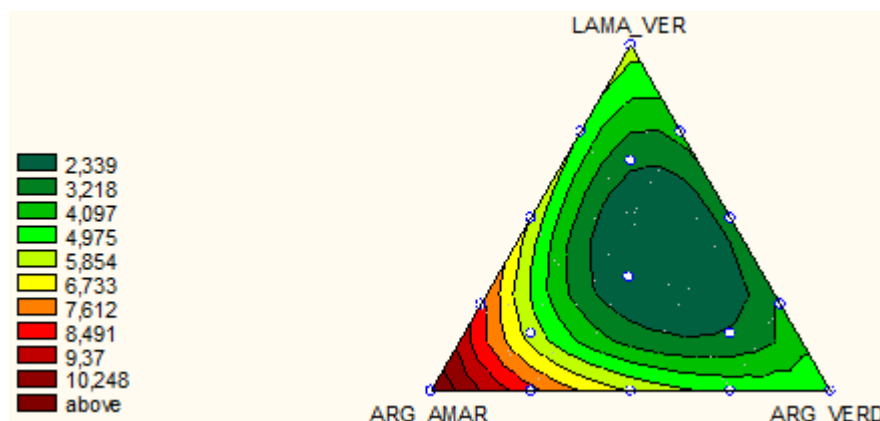


Figura 5.41: Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica à 1050°C.

### 5.3.3.8 – Comparativo entre os modelos para resistência mecânica à 1050°C

A Tabela 5.71 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais ( $\bar{y}$ ) usados nesta pesquisa, bem como as estimativas ( $\hat{y}$ ) dos modelos matemáticos. Analisando-a pode-se concluir que, para resistência mecânica à temperatura de 1050°C, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Tabela 5.71: Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ).

Misturas	$\bar{y}$ <i>Observado</i>	$\hat{y}$ <i>Linear</i>	$\hat{y}$ <i>Quadrático</i>	$\hat{y}$ <i>Cúbico especial</i>
x <sub>1</sub>	10,76	8,93	11,52	11,13
x <sub>2</sub>	3,79	2,82	5,26	4,86
x <sub>3</sub>	7,48	3,17	5,78	5,38
x <sub>12</sub>	5,84	5,88	5,06	5,77
x <sub>23</sub>	3,40	3,00	2,15	2,84
x <sub>13</sub>	6,94	6,05	5,03	5,75



X <sub>1112</sub>	6,86	7,40	7,46	7,90
X <sub>1222</sub>	5,61	4,35	4,33	4,76
X <sub>2223</sub>	4,16	2,91	2,86	3,28
X <sub>2333</sub>	2,11	3,08	3,12	3,54
X <sub>1333</sub>	2,21	4,61	4,50	4,94
X <sub>1113</sub>	9,31	7,49	7,37	7,81
X <sub>1123</sub>	5,11	6,95	6,06	5,42
X <sub>1223</sub>	2,55	3,90	3,01	2,37
X <sub>1233</sub>	1,64	4,07	3,17	2,53
X <sub>123</sub>	1,86	4,97	2,93	1,32
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	16,08	13,27	9,81
Média dos resíduos	$\bar{e}$	1,24	1,33	1,09

Portanto, comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que, para resistência mecânica à temperatura de 1050°C, o Modelo Cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais.

### 5.3.4 – Avaliação microestrutural

#### 5.3.4.1 – Análise por difração de raios X

As Figuras 5.42 e 5.43 apresentam os difratogramas de raios X das argilas amarela e verde, respectivamente, queimadas nas temperaturas de 950 e 1050°C. Os minerais identificados foram: Q – quartzo, M – mica muscovita, Mi – microclina, H – hematita e Mu – mulita. O quartzo, a mica muscovita e a microclina são fases provenientes da(s) argila(s) em seu estado natural, já a hematita e a mulita são derivadas de transformações que ocorrem durante a queima, o que conseqüentemente gera modificações da estrutura cristalina dos minerais.

No difratograma da argila amarela os picos do quartzo são identificados nas duas temperaturas. Com o aumento da temperatura não são mais identificados os picos da mica muscovita, que ocorreu provavelmente devido a maior formação de fase líquida que acontece a partir de 1000°C. Observam-se os picos da hematita que é proveniente da desidratação da goethita e também, a presença da mulita em 1050°C, que é proveniente da decomposição da metacaulinita, fase amorfa formada a partir da eliminação de água de constituição da caulinita. Para a argila verde nota-se, além do quartzo, a presença de microclina residual, nas duas temperaturas de queima analisadas.

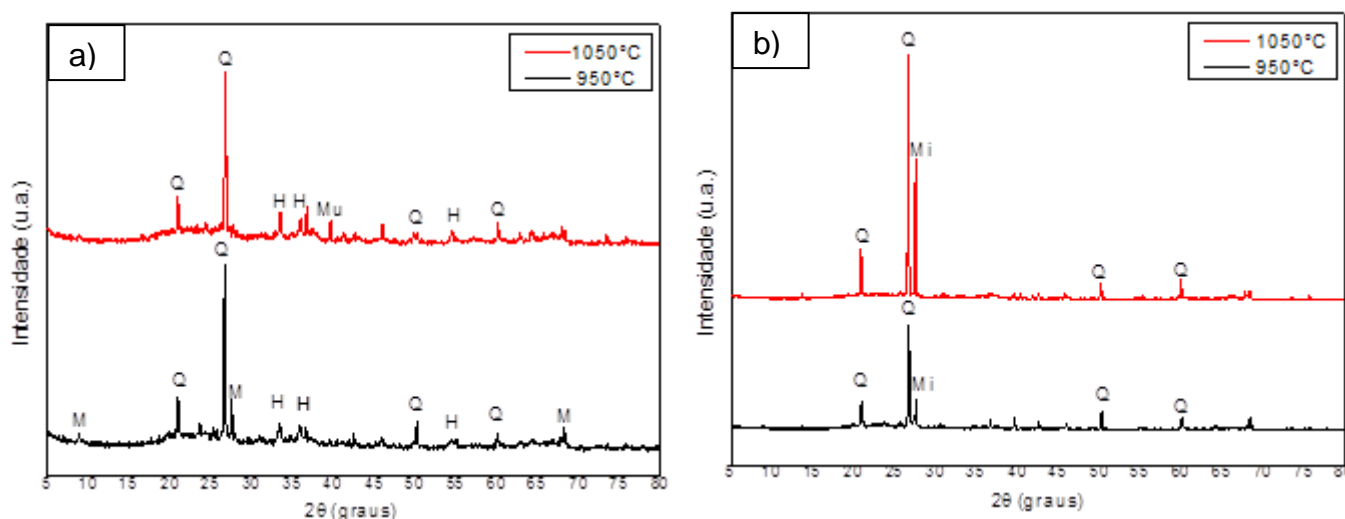


Figura 5.42: Difratograma de raios X das argilas amarela (a) e verde (b) queimadas à 950 e 1050°C Q – Quartzo (M – mica muscovita, Mi – microclina, H – hematita e Mu – mulita).

A Figura 5.43 apresenta o difratograma de raios X da lama vermelha queimada à 1050°C. Os minerais identificados foram: Q – quartzo, S – sodalita, H – hematita, N – nefelina e R – rutilo. O quartzo e a sodalita são residuais, provenientes da lama vermelha em seu estado natural. O rutilo é derivado do anatásio, que quando submetido a temperaturas a partir de 400°C, o  $TiO_2$  apresenta mudança de fase estrutural. A presença e formação da nefelina, segundo Mercury (2010), pode ser explicada levando-se em conta a reação entre parte da sodalita desidratada com restos de alumina e sílica amorfa.

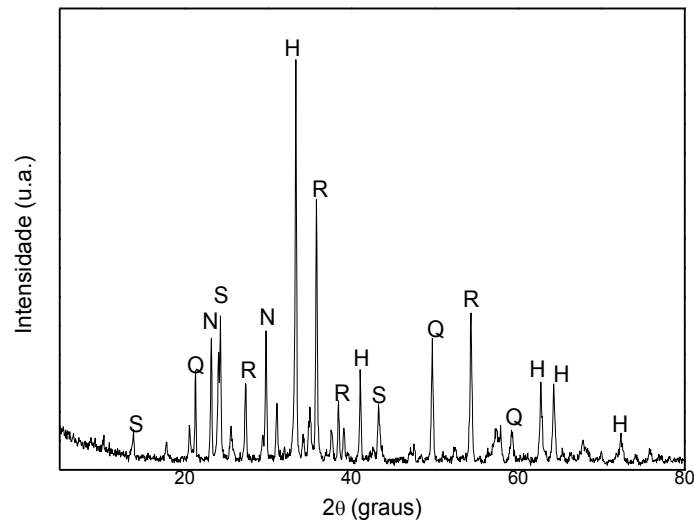


Figura 5.43: Difratoograma de raios X da lama vermelha queimada à 1050°C (Q – quartzo, S – sodalita, H – hematita, N – nefelina e R – rutilo).

#### 5.3.4.2 – Microscopia óptica (MO)

A análise microestrutural por microscopia óptica tem como objetivo observar as diferentes fases, sua forma e como estão distribuídas nas cerâmicas queimadas em diferentes temperaturas. As Figuras 5.45 a 5.47 apresentam as imagens da microestrutura das matérias-primas (M1, M2 e M3) e misturas (M13, M14, M15 e M16) queimadas à 950 e 1050°C.

Pode-se observar que as cerâmicas apresentam coloração avermelhada que é a cor típica de cerâmica vermelha, devido à presença de compostos de ferro que estão presentes nas matérias-primas utilizadas, conforme indicado na composição química e mineralógica. Nota-se ainda que na cerâmica confeccionada com lama vermelha, bem como nas misturas com maiores teores da mesma, essa coloração se intensifica, devido ao elevado teor de ferro da mesma.

Alguns possíveis grãos de quartzo são identificados através das setas brancas, enquanto as setas pretas evidenciam algumas partículas pretas e vermelhas que podem estar associadas aos compostos de ferro. Partículas inertes como o quartzo e a hematita, podem atuar como pontos de concentração de tensão

ocasionando o aparecimento de trincas que podem comprometer a resistência mecânica do material, conforme citado anteriormente.

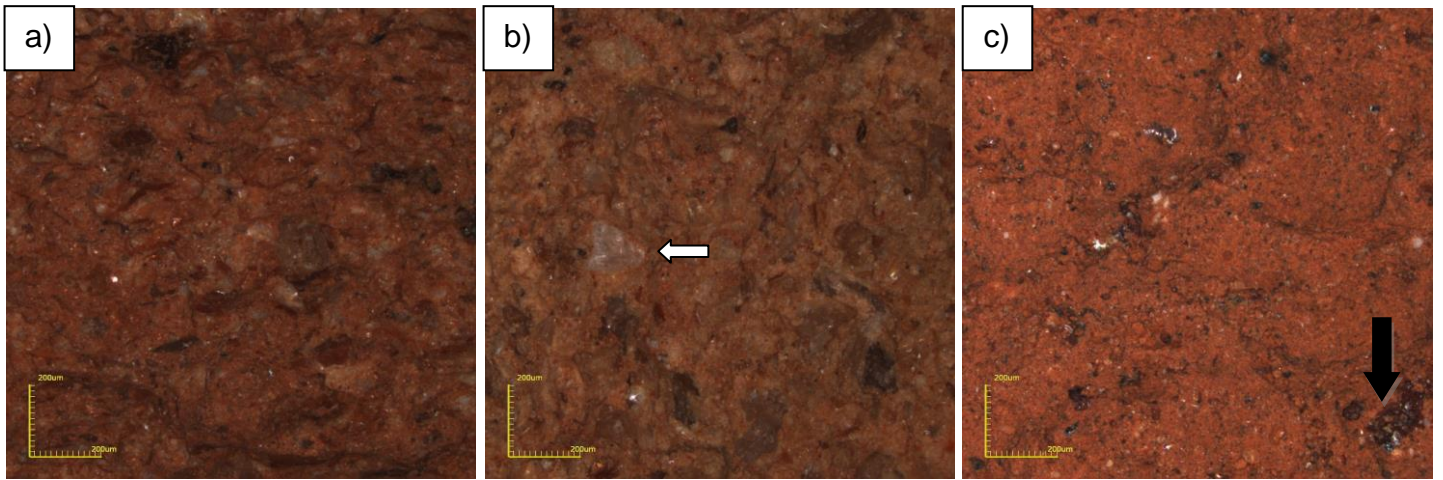


Figura 5.44: Imagens obtidas por MO das matérias-primas queimadas a 950°C, (a) argila amarela, (b) argila verde e (c) lama vermelha.

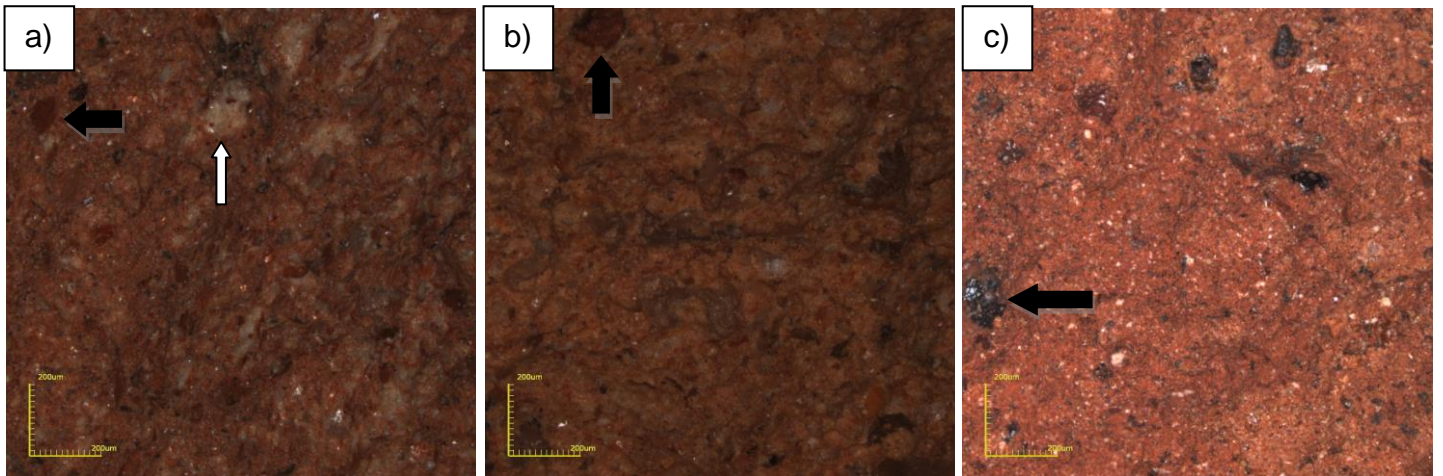


Figura 5.45: Imagens obtidas por MO das matérias-primas queimadas a 1050°C, (a) argila amarela, (b) argila verde e (c) lama vermelha.



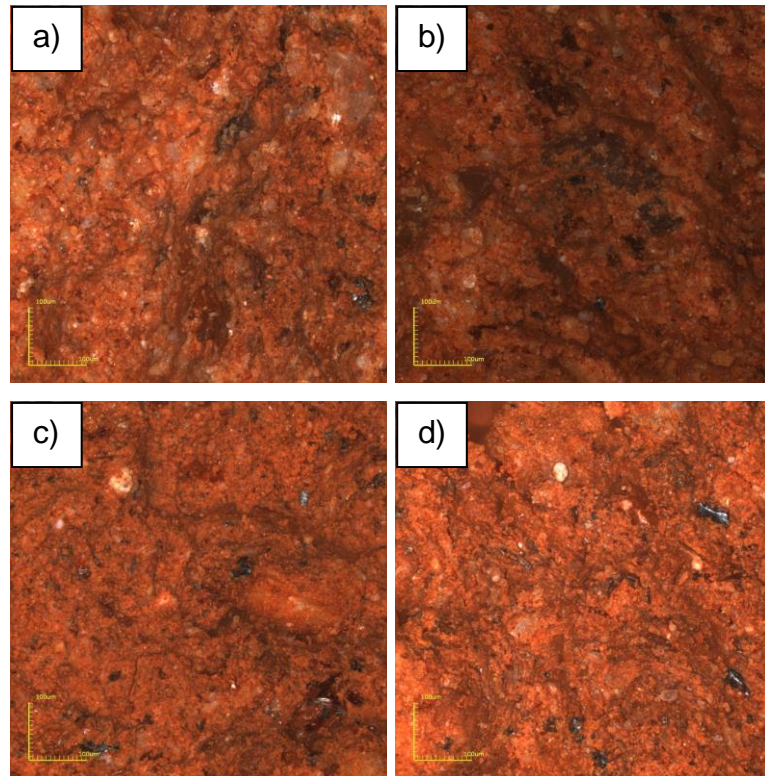


Figura 5.46: Imagens obtidas por MO das misturas (a) M13, (b) M14, (c) M15 e (d) M16 queimadas a 950°C.

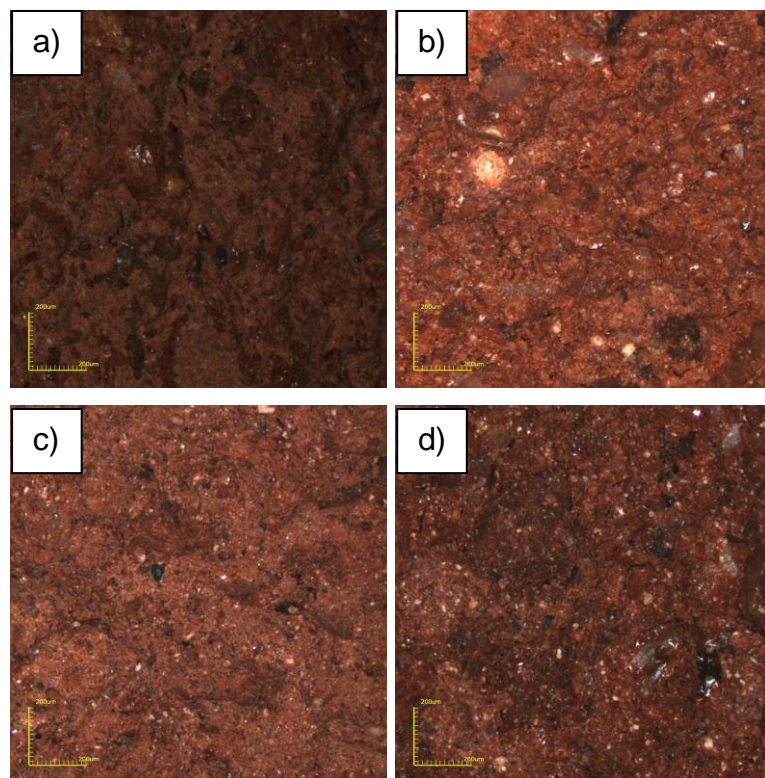


Figura 5.47: Imagens obtidas por MO das misturas (a) M13, (b) M14, (c) M15 e (d) M16 queimadas a 1050°C.

### 5.3.4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 5.48 a 5.57 apresentam as micrografias obtidas por MEV para as argilas amarela e verde, a lama vermelha e para as misturas M13 e M14, com aumentos de 50 e 1000X das cerâmicas queimadas à 950 e 1050°C.

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.48 a 5.52 são das cerâmicas queimadas a 950°C, observam-se microestruturas irregulares de textura bastante rugosa, tais irregularidades podem estar relacionadas com o fornecimento de energia insuficiente para formação de fase líquida na cerâmica. Segundo Vieira e Monteiro (2007), cerâmicas vermelhas queimadas em temperaturas inferiores a 970°C não apresentam uma consolidação estrutural eficiente e, portanto, apresentando regiões de porosidade e rugosidade acentuadas.

A argila amarela e a mistura (M13) que possui seu maior percentual, de maneira geral, apresentam regiões morfológicas de áreas mais lisas, porém, que com maior aumento, fica comprovada a maior porosidade da microestrutura que da argila verde e da mistura (M14), nas quais há maior presença de quartzo livre, que proporcionou uma textura mais grosseira, entretanto mais densificada, evidenciando fraturas do tipo intergranular.

As microestruturas apresentadas pelas argilas e suas misturas refletem suas características e resultados das propriedades analisadas e discutidas anteriormente. E que, sintetizando, a argila verde e suas misturas apresentam menor retração linear de queima, absorção de água e resistência mecânica, resultado inversamente obtido pela argila amarela, isso é devido ao melhor empacotamento relacionado à maior concentração de quartzo livre na composição química, maior teor de óxidos fundentes e menor perda ao fogo, característicos da argila verde.

Na Figura 5.50 observa-se a presença de muitos poros na microestrutura apresentada pela lama vermelha, onde ficam esclarecidos os altos valores de absorção de água, e portanto, que este resultado é devido a porosidade deixada pela elevada perda ao fogo comprovada na análise química e térmica.

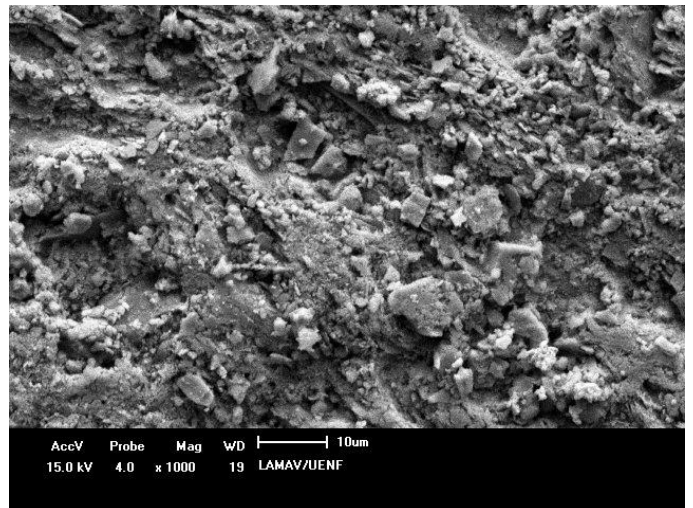
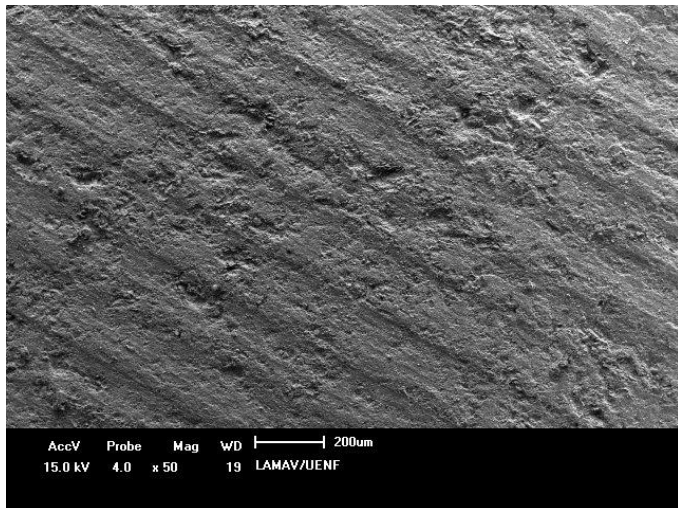


Figura 5.48: Micrografia de MEV da argila amarela queimada a 950°C.

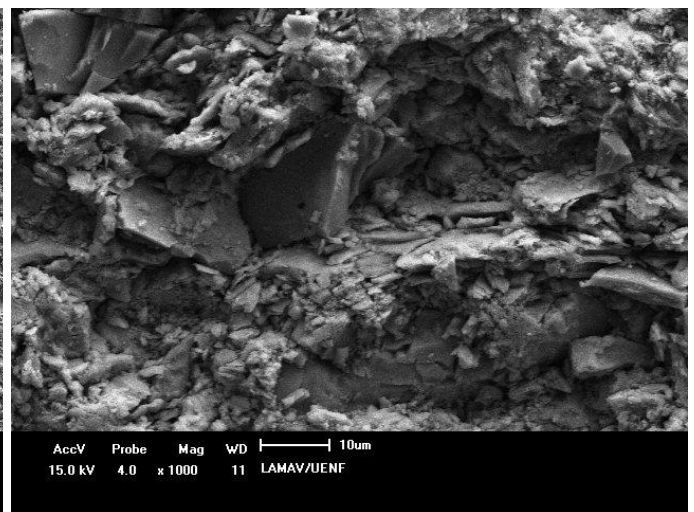
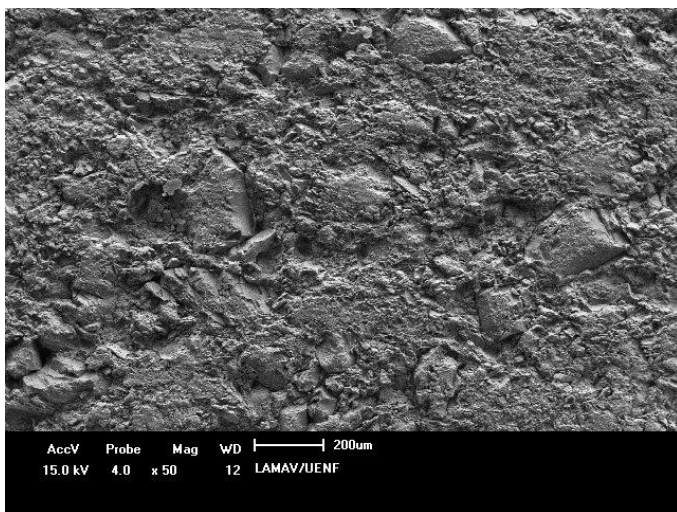


Figura 5.49: Micrografia de MEV da argila verde queimada a 950°C.

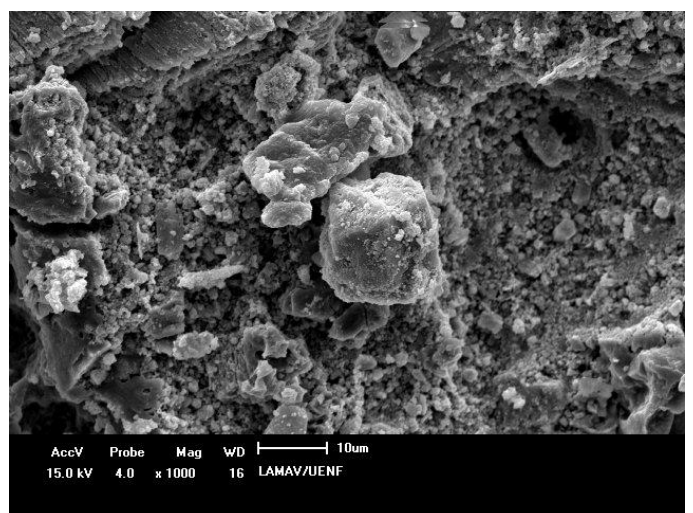
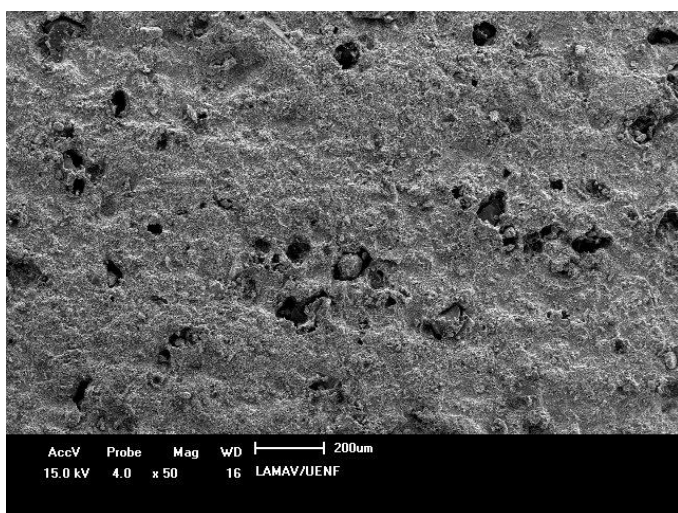


Figura 5.50: Micrografia de MEV da lama vermelha queimada a 950°C.



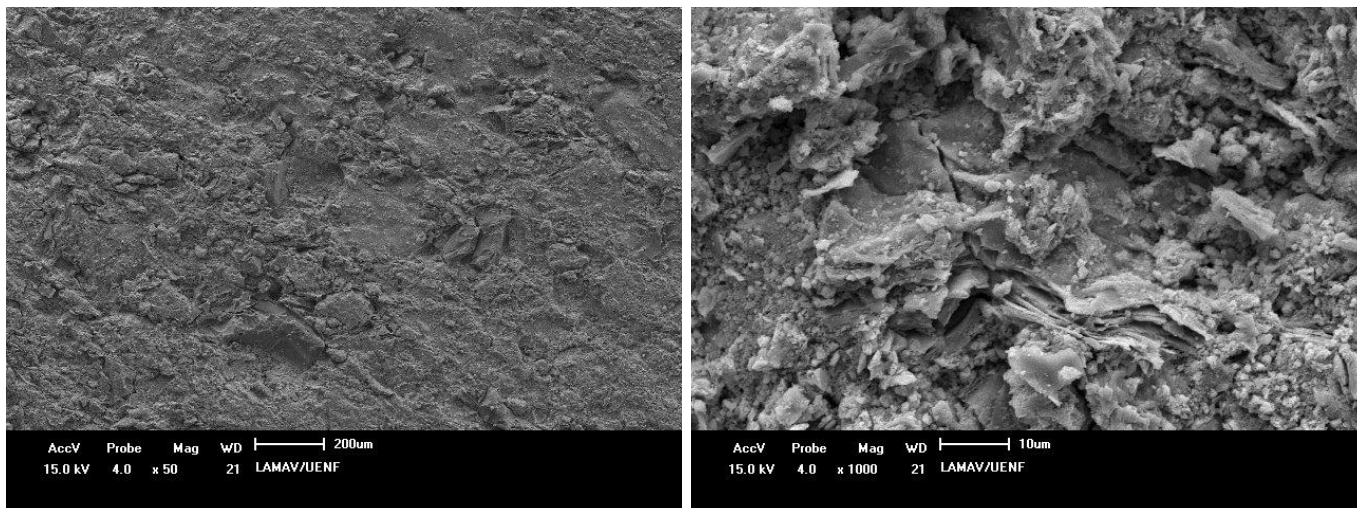


Figura 5.51: Micrografia de MEV da mistura M13 queimada a 950°C.

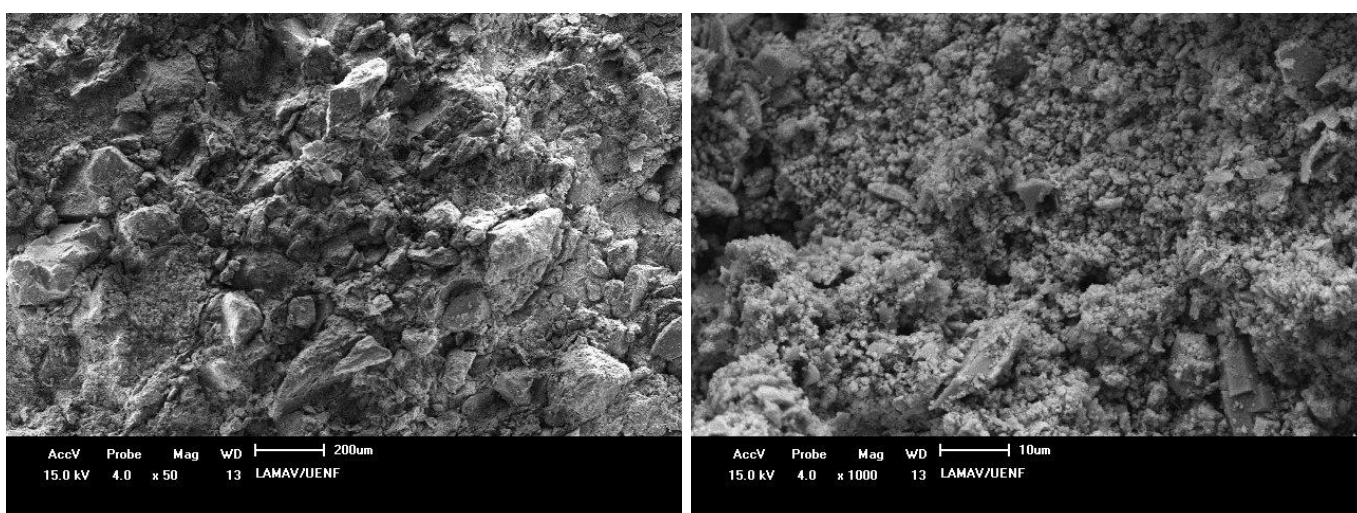


Figura 5.52: Micrografia de MEV da mistura M14 queimada a 950°C.

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.53 a 5.57 são das cerâmicas queimadas a 1050°C. As microestruturas se comportam de forma semelhante as discutidas anteriormente para queima à 950°C, porém pode-se observar as mesmas mais densificadas e menos rugosas, pois o aumento da temperatura possibilitou uma maior formação de fase líquida que promove o preenchimento dos poros, condizente com a melhora apresentada na absorção de água e resistência mecânica das peças.



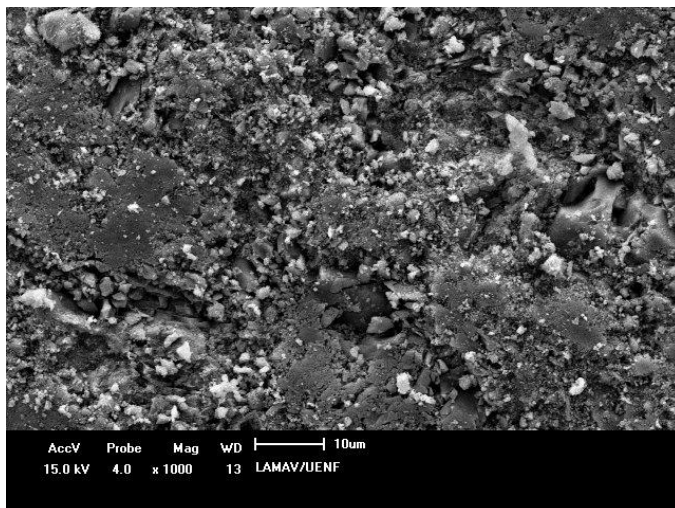
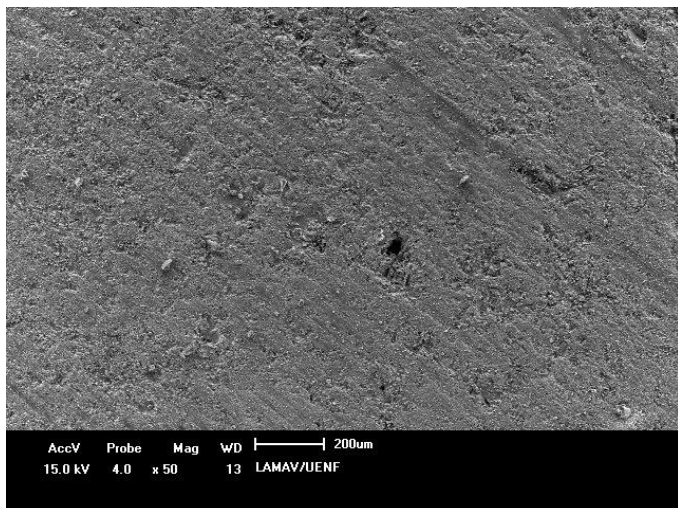


Figura 5.53: Micrografia de MEV da argila amarela queimada a 1050°C.

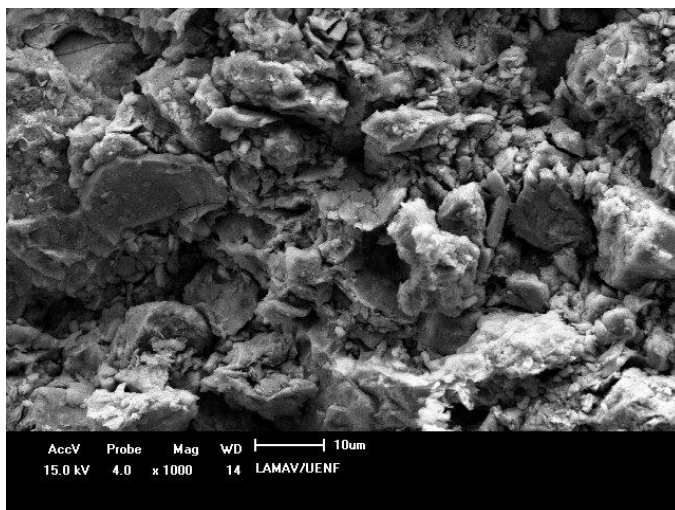
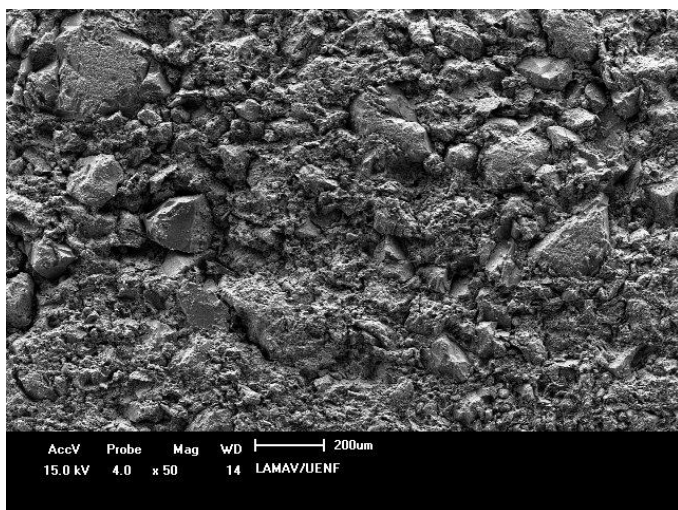


Figura 5.54: Micrografia de MEV da argila verde queimada a 1050°C.

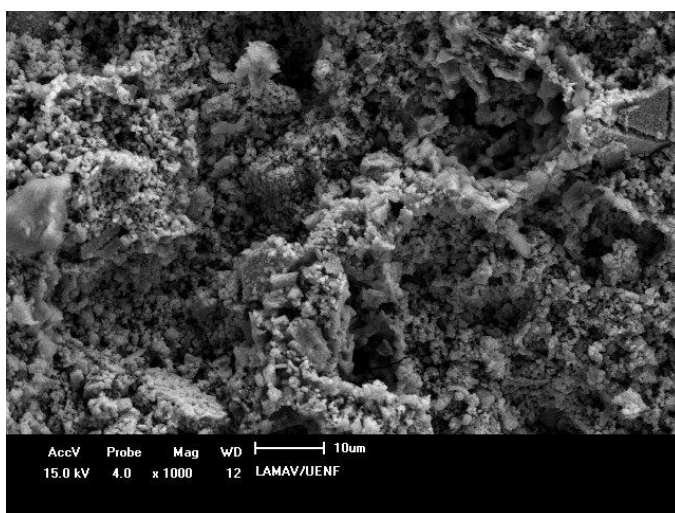
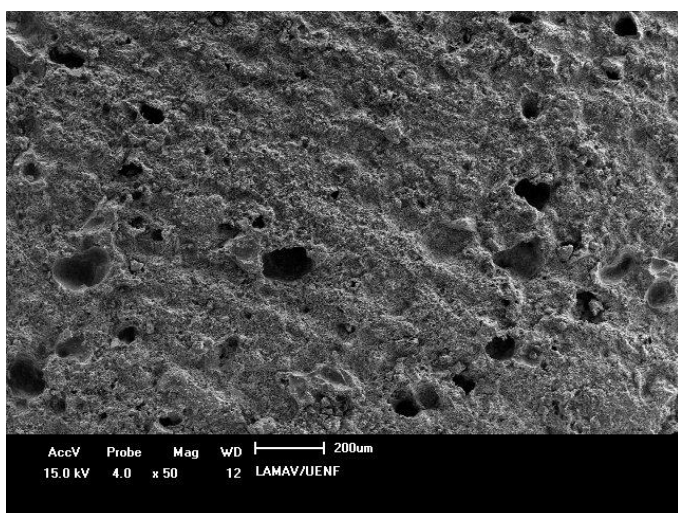


Figura 5.55: Micrografia de MEV da lama vermelha queimada a 1050°C.

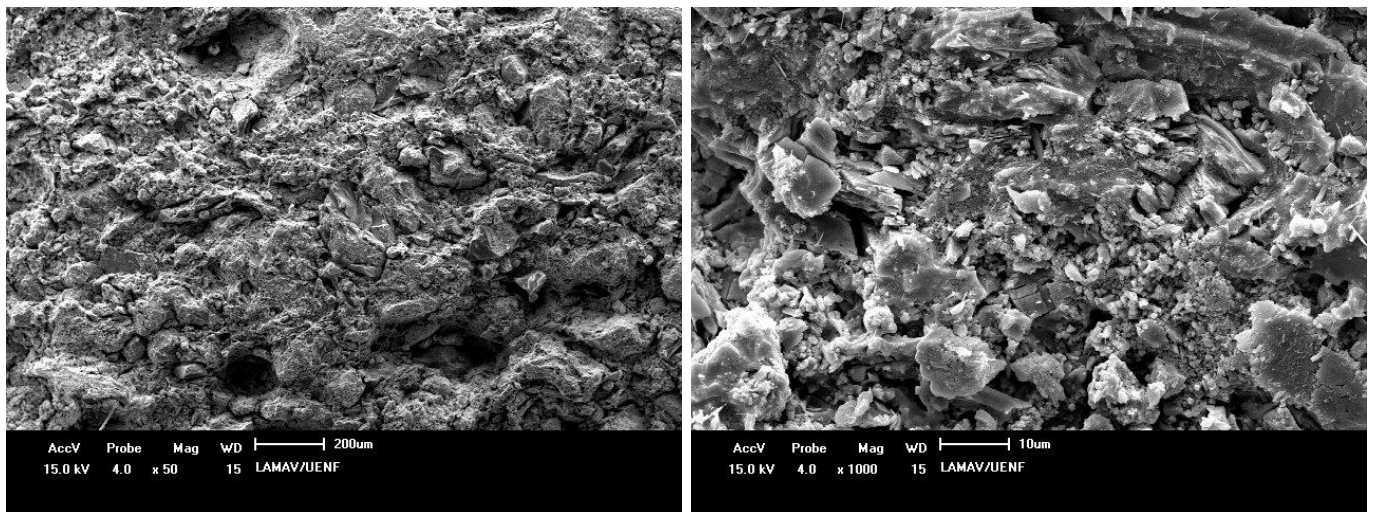


Figura 5.56: Micrografia de MEV da mistura M13 queimada a 1050°C.

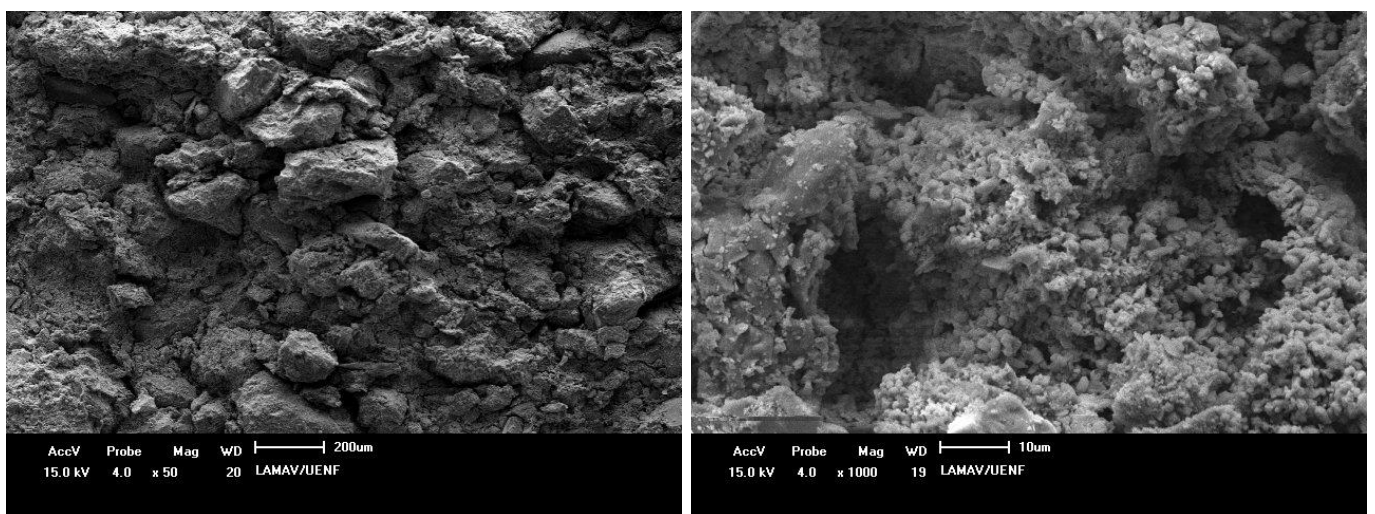


Figura 5.57: Micrografia de MEV da mistura M14 queimada a 1050°C.

## 6 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa conclui-se que:

Da caracterização das duas argilas, que ambas apresentam composição tipicamente cauliníticas, e são constituídas, sobretudo, por caulinita, quartzo, gibbsita e goethita. Tendo ainda a argila amarela, mica muscovita, e a argila verde, illita, microclina e ortoclásio. Observa-se que a argila amarela, comparativamente com a argila verde, apresenta menor relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , maior perda ao fogo e menores teores de óxidos fundentes. A argila verde apresenta granulometria mais grosseira, enquanto a argila amarela apresenta maior concentração de grãos na fração “argila”, ao qual está associada à presença de argilominerais.

A lama vermelha apresenta uma composição mineralógica complexa, composta por minerais provenientes da própria bauxita (hematita, gibbsita, goethita, anatásio, quartzo, e caulinita), fases minerais formadas no tratamento cáustico (chantalita e calcita) e durante o processo Bayer (sodalita). A composição química da lama vermelha estudada é constituída por uma mistura de óxidos sendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ , que compõem os minerais identificados. A espectroscopia de Mossbauer constatou que cerca de 26% dos óxidos de ferro presentes na lama vermelha são hematita e 74% goethita. A análise de molhabilidade demonstrou que a lama vermelha não fundiu até  $1300^\circ\text{C}$ . Pela análise ambiental a lama vermelha foi classificada como um resíduo não Inerte - Classe II A.

As características das matérias-primas, bem como a temperatura de queima, influenciaram diretamente nas propriedades físicas e mecânicas analisadas.

Quanto à plasticidade, a argila verde se situou na região de extrusão aceitável no prognóstico de Atterberg, a argila amarela é de excessiva plasticidade, resultado associado ao elevado teor de argilominerais. E que a lama vermelha apresentou plasticidade, devido a sua composição semelhante a das argilas, porém com um menor espaço de trabalhabilidade.

No ensaio de densidade relativa a seco, comparativamente as outras matérias-primas, a argila verde apresenta maior densidade, portanto melhor empacotamento das partículas, devido à granulometria mais grosseira. E que as densidades para as misturas elaboradas a partir do planejamento experimental, de um modo geral, variaram diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas.

Quanto ao comportamento de queima, de um modo geral, o incremento da temperatura aumentou a retração linear, diminuiu a absorção de água e aumentou a resistência mecânica das peças cerâmicas confeccionadas. Para a retração linear pode-se concluir que a argila verde apresenta menores valores de retração que a argila amarela e que a lama vermelha, devido à sua menor perda de massa, e melhor empacotamento por possuir maior quantidade de sílica livre que continuam inertes durante a queima nas temperaturas analisadas.

Para a absorção de água a argila verde apresentou os menores valores, correspondente ao melhor empacotamento, maior teor de óxidos fundentes (em relação à argila amarela) e menor perda ao fogo. E que, de um modo geral, novamente, os valores de absorção de água das misturas variaram diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas. Seguindo os resultados das matérias-primas, como foi obtido para argila verde o menor valor de absorção, as misturas com maiores percentuais de argila verde.

A resistência mecânica dos corpos de prova confeccionados com argila amarela é maior que com argila verde e com lama vermelha. Houve uma evolução dos resultados de resistência mecânica com o aumento de temperatura para os corpos de prova confeccionados com lama vermelha, que sugere que ocorreu sinterização e que, portanto a diminuição da absorção de água tenha relação com a porosidade ocasionada pela elevada perda ao fogo e o excesso de hematita. Para as misturas elaboradas, as que continham maiores percentuais de argila amarela, independente da outra matéria-prima mantiveram os maiores valores de resistência. Resultado comprovado pela análise microestrutural.

Os resultados obtidos no planejamento de misturas mostram que para as três regiões experimentais propostas, o Modelo Cúbico especial foi o que mais se ajustou aos resultados reais, e que este é estatisticamente o melhor modelo matemático e deve ser usado para estimar a absorção de água e resistência mecânica para otimizar as misturas, com exceção somente para absorção de água à 1050°C, cujo Modelo Quadrático teve melhor ajuste. A análise das superfícies de respostas para cada propriedade e temperatura analisada, comprova que para um mesmo resultado esperado existem inúmeros traços possíveis com mesmo comportamento, ou seja, as curvas de iso-resposta delimitam faixas onde a propriedade analisada apresenta o mesmo comportamento, independente da composição das misturas (proporções dos componentes: argila amarela, argila verde e lama vermelha).

Por fim, os resultados indicaram que o uso da lama vermelha na formulação de massa para a produção de cerâmica vermelha é viável, ajustando-se principalmente à temperatura de queima das peças, uma alternativa ambientalmente correta de dar um destino para esse resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas que representa um sério problema ambiental.

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em <http://www.abal.org.br>. Acessado em setembro de 2012.

ABC – Associação Brasileira de Cerâmica. Informações Técnicas - Definição e Classificação. Disponível em <http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4>. Acessado em outubro de 2012.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Análise Granulométrica. NBR 7181, Rio de Janeiro, 1984a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica, NBR 6508, Rio de Janeiro 1984b.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação de limites de plasticidade: método de ensaio. NBR 7180, Rio de Janeiro, 1984c.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do limite de liquidez: método de ensaio. NBR 6459, Rio de Janeiro, 1984d.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas para Revestimento – especificação e métodos de ensaio. NBR 13818, Rio de Janeiro, 1997.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos Sólidos – Classificação. NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido. NBR 10005, Rio de Janeiro, 2004b.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. NBR 10006, Rio de Janeiro, 2004c.

AGATZINI, S., OUSTADAKIS, P., TSAKIRIDIS, P.E., “Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure”, Journal of Hazardous Materials, v. 157, n. 2-3, pp. 579-586, 2008.

AKAY, G., KESKINLER, B., ÇAKICI, A., DANIS, U., “Phosphate Removal from Water by Red Mud using Crossflow Microfiltration”, Water Research, v. 32, n. 3, pp. 717-726, 1998.

ALCOA. Disponível em:  
[http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom\\_page/hotsites/timelineAlumar/inicial.swf](http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom_page/hotsites/timelineAlumar/inicial.swf).  
Acessado em setembro de 2012.

ALEXANDRE, J., . Análise de matéria-prima e composições de massa utilizada em cerâmicas vermelhas. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ. 2000.

ALEXANDRE, J., TOLEDO, R., SABOYA, F., PEREIRA M.. Utilização de planejamento em rede Simplex na previsão de propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas. *Cerâmica* 47, 170-174, 2001.

ALTUNDOĞAN, H.S., ALTUNDOĞAN, S., TUĞMEN, F., BILDIK, M., “Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud”, *Waste Management*, v. 20, pp. 761-767, 2000.

ALTUNDOĞAN, H. S., ALTUNDOĞAN, S., TÜMEN, F., BILDIK, M., “Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud”, *Waste Management* n. 22, pp. 357–363, 2002.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C373-72, USA, 1977a.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C674-77, USA, 1977b.

ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B.. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. In: 3rd International Workshop - Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2011.

APAK, R., TUTEM, E., HUGUL, M., HIVAL, E., “Heavy metal cation retention by unconventional sorbents: red mud and fly ashes”, *Water Research* v. 39, n. 2. pp. 430-440, 1998.

ATUN, G, HISARLI, G., “A study of surface properties of red mud by potentiometric method”, *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 228, pp. 40–45, 2000.

BARROS NETO, B. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas, São Paulo: Editora da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 300p. 1995

BAHIENSE A. V.. Incorporação de resíduo de rocha ornamental em argamassas utilizando planejamento de experimentos em rede simplex. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ. 2007.

BIOAGRI. Caracterização de Resíduo segundo NBR 10004 de Resíduo de Bauxita. Relatório técnico N° 201939, Piracicaba – SP, 2013.



BRUNORI, C., CREMISINI, C., MASSANISSO, P., PINTO, V., TORRICELLI, L.. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, n.1, pp. 55-63, 2005.

BOX, G. E. P., WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. University of Wisconsin Technical Report. 9. 1973.

CARDOSO, J. G. R.; CARVALHO, P. S. L.; FONSECA, P. S. M.; SILVA, M. M.; ROCIO, M. A. R.. A indústria do alumínio: estrutura e tendências. *Insumos Básicos. BNDES Setorial* 33, p. 43-88, 2012.

CETEM – Centro de tecnologia mineral. Rompimento de barragem da Mineradora Rio Pomba Cataguases afeta qualidade da água em MG e no RJ. Disponível em <http://verbetes.cetem.gov.br/verbetes/ExibeVerbete.aspx?verid=107>. Acessado em agosto de 2013.

CHRISTANTE L.. Danúbio vermelho. *Unespciência*, 30-31. Dezembro de 2010. Disponível em <http://www.unesp.br/aci/revista/ed15/a-face-vermelha-do-aluminio>. . Acessado em setembro de 2012.

CICCU, R., GHIANI, M., SERCI, A., FADDA, S., PERETTI, R., ZUCCA, A., “Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes”, *Minerals Engineering*, n. 16, pp. 187–192, 2003.

ÇENGELOGLU, Y., KIR, E., ERSÖZ, M., “Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud”, *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 244, pp. 342–346, 2001.

DIAS, C. A. C. M.. Reciclagem de lama de alto-forno em cerâmica vermelha. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais Campos dos Goytacazes, Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2011.

DIAZ, B., JOIRET, S., KEDDAM, M., NÓVOA, X. R., PÉREZ, M. C., TAKENOUTI, H., “Passivity of iron in red mud’s water solutions”, *Electrochimica Acta*, n. 49, pp. 3039-3048, 2004.

DONDI, M., MARSIGLI, M. FABRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review. *Tile & Bricks International*, v. 13, n.3, p.218-225, 1997a.

DONDI, M., MARSIGLI, M. FABRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review (Part 2). *Tile & Bricks International*, v. 13, n.4, p.302-308, 1997b.

DRM – Departamento de Recursos Minerais. Panorama Mineral do Estado do Rio de Janeiro, Situação e Perspectivas (2012). Disponível em: <http://www.drm.rj.gov.br>. Acesso em: 06 de junho de 2013.



ECOAGENCIA. Contaminado, rio da Amazônia virou um "mar vermelho", revela pesquisa da UFPA (2009). Disponível em [http://www.ecoagencia.com.br/inc\\_imprimir\\_noticia.php?id===AUUJkcVxGZhJIRaVXTWJVU](http://www.ecoagencia.com.br/inc_imprimir_noticia.php?id===AUUJkcVxGZhJIRaVXTWJVU). Acessado em setembro de 2012.

FOLHA DE SÃO PAULO. Lama vermelha na Hungria corre para o rio Danúbio e ameaça causar catástrofe ecológica. Dezembro de 2010. Disponível em <http://www1.folha.uol.com.br/mundo/810346-lama-vermelha-na-hungria-corre-para-o-rio-danubio-e-ameaca-causar-catastrofe-ecologica.shtml>. Acessado em setembro de 2012.

FREITAS, R. A. S., “Comportamento de geotêxteis como filtros em resíduos – Fosfogesso e lama vermelha”, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2003.

GAIDZINSKI, R. Estudo do Sazonamento de Argilas para a Utilização na Indústria Cerâmica. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ. 2006.

GENÇ, H., TJELL, J. C., McCONCHIE, D., SCHUILING, O., “Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud”, Journal of Colloid and Interface Science, n. 264, pp. 327-334, 2003.

GONG, C., YANG, N., “Effect of phosphate on the hydration of alkali-activated red mud - slag cementitious material”, Cement and Concrete Research, n. 30, pp. 1013-1016, 2000.

GORDON, J. N., PINNOCK, W.R., MOORE, M. M., “A Preliminary investigation of strength development in Jamaican red mud composites”, Cement and Concrete Composites, n. 18, pp. 371-379, 1996.

GÓIS, C. C., LIMA, R. M. F., MELO, A. C., “Sedimentação de resíduo Bayer utilizando floculantes hidroxamatos e poliacrilamida”, Revista Escola de Minas, v. 56, n.2, pp. 119-122, Ouro Preto, Minas Gerais, Abril/Junho, 2003.

HABASHI, F. A short history of hydrometallurgy. Hydrometallurgy, n.79, pp. 15-22, 2005.

HALÁSZ, J., HODOS, M., HANNUS, I., TASI, G., KIRICSI, I., “Catalytic detoxification of C2-chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts”, Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects, n. 265, pp. 171-177, 2005.

HILDEBRANDO, E. A.; SOUZA, J. A. S.; NEVES, R. F.. Aplicação do rejeito do processo bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural. In: Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. - Florianópolis – SC, 28101- 28111, 1999.

HILDEBRANDO, E. A.; SOUZA, J. A. S.; NEVES, R. F.. Influência do tipo de argila nas propriedades físico-mecânicas de corpos cerâmicos obtidos com lama vermelha do processo bayer. In: 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, 2006.

HIND, R. A., BHARGAVA, S. K., GROCOTT, S. C., "The surface chemistry of Bayer process solids: a review", Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, n. 146, pp.359-374, 1999.

HYDRO. Desafios relacionados à lama vermelha. Disponível em <http://www.hydro.com/pt/Aluminio/A-Hydro-no-Brasil/Nosso-futuro/Meio-ambiente/Gestao-de-recursos/>. Acessado em setembro de 2012.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=330100#> Acessado em setembro de 2012.

JÚSTIZ-SMITH, N.; BUCHANAN, V. E.; OLIVER, G.. The potential application of red mud in the production of castings. Materials Science and Engineering A 420 (2006) 250–253

KASLIWAL, P, SAI, P.S.T., "Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study", Hydrometallurgy, n. 53, pp. 73–87, 1999.

KHAITAN, S., DZOMBAK, D.A., LOWRY, G.V., "Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue", Environmental Engineering Science, v. 26, n. 5, pp. 873-881, 2009.

KOMNITSAS, K., BARTZAS, G., PASPALIARIS, I., "Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies", Minerals engineering, n. 17, pp. 183-194, 2004.

KOUMANOVA, B., DRAME, M., POPANGELOVA, M., "Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process", Resources, Conservation and Recycling, n.19, pp. 11-20, 1997.

LI, L. Y., "A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings", Waste management, n. 21, pp. 525-534, 2001.

LIMA, T. N.; NASCIMENTO, C. R.; LEMOS, F. A.. Aplicação da Lama Vermelha na Captura de Carbono. In: Anais XVIII Jornada de Iniciação Científica 2010. Disponível em [http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_XVIII\\_jic\\_2010/Thaise\\_Lima.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XVIII_jic_2010/Thaise_Lima.pdf).

LOPEZ, E., SOTO, B., ARIAS, M., NUNEZ, A., RUBINOS, D., BARRAL, M. T., "Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment", Water Research, v. 32, n 4, pp. 1314-1322, 1998.

MACÊDO, A. N.; COSTA, D. H. P.; TRINDADE, S. R. S.; SOUZA, J. A. S.; CARNEIRO, R. J. F. M.. Comportamento de blocos cerâmicos estruturais produzidos a partir da mistura de lama vermelha e argila. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 11, n. 4, p. 25-36, 2011.

MACEDO, R. P. R.. Aplicação da metodologia de planejamento de experimento para formulação de massas cerâmicas para telhas. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN, Natal-RN, 2007.

MEDEIROS, E. N. M.. Uso da técnica de planejamento experimental para otimização da massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA. Tese (Doutorado em estruturas e construção civil. Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2010.

MERCURY, J. M. R.; GALDINO, L. G.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; PAIVA, A. E. M.; CABRAL, A. A.; ANGÉLICA, R.S.. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. *Revista Matéria*, v. 15, n. 3, pp. 445 – 460, 2010.

MOYA, J.S., MORALES, F., GARCIA, A.V., “Utilización Cerámica de los barrojos de platas de alumina”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 26, n 21, pp. 21-29, 1987.

PAN, Z., LI, D., YU, J., YANG, N., “Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, pp. 1437–1441, 2003.

PARK, S. J., SEO, D. I., NAH, C., “Effect of Acidic Surface Treatment of Red Mud on Mechanical Interfacial Properties of Epoxy/Red Mud Nanocomposites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 251, pp. 225–229, 2002.

PARK, S., JUN, B., “Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment”, *Journal of Colloid and Interface*, n. 284, pp. 204-209, 2005.

PEÇANHA JR., L. A.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.. Avaliação da mistura de argilas de campos dos Goytacazes utilizada em cerâmicas vermelhas. In: 49º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro, 2005.

PEDROTI, L. G. Desenvolvimento de massa cerâmica com o uso de resíduo de granito para obtenção de blocos cerâmicos prensados de encaixe de matriz argilosa. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências e dos Materiais), Universidade estadual do norte fluminense Darcy Ribeiro, UENF, Campos dos Goytacazes-RJ. 2011.

PEIXOTO F.. Regeneração térmica de areia ligada quimicamente. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville-SC, 2003.

PENG, F., LIANG, K. M., SHAO, H., HU, A. M.. Nano-crystal glass-ceramics obtained by crystallization by vitrified red mud. *Chemosphere*, n. 59, pp. 899-903, 2005.

PERA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J.. Development of a pozzolanic pigment from red mud. *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, pp. 1513-1522, 1997

PEREIRA, P. S.; MORAIS, A. S. C.; CALDAS, T. C. C.; RIBEIRO, M. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Caracterização de Argila Utilizada para Fabricação de Cerâmica Vermelha. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, 2011.

VILLAREJO, L. P.; IGLESIAS, F. A. C.; MARTÍNEZ, S. M.; ARTIAGA, R.; COSP, J. P.. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. *Construction and Building Materials* 35 (2012) 656–665

PIGA, L., POCHETTI F., STOPPA, L., “Application of thermal analysis techniques to a sample of red mud - a by-product of the Bayer process - for magnetic separation”, *Thermochimica Acta*, n. 254. pp. 337-345, 1995.

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

PONTIKES, Y.; RATHOSSI, C.; NIKOLOPOULOS, P.; ANGELOPOULOS, G. N. D.; JAYASEELAN, D.; LEE, W. E.. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. *Ceramics International* 35 (2009) 401–407

PRADO, U. S.; MARTINELLI, J. R.; SENE, F. F.; BRESSIANI, J. C.. Obtenção de vidros e vitrocerâmicas utilizando lama vermelha gerada na produção do alumínio. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 2006.

RIBEIRO, D.V.; LABRINCHA, J.A.; MORELLI, M.R.. **Análise da difusão de cloretos no concreto contendo lama vermelha**. *IBRACON Structures and Materials Journal* . vol. 5, nº 2, p 137-152, 2012.

ROSKILL REPORTS. The Economics of Bauxite & Alumina. Disponível em [www.roskill.co.uk/index.html](http://www.roskill.co.uk/index.html)

SALOPEK, S., STRAZISAR, J., “The Influence of red mud impoundments on the environment”, *Light Metals*, pp. 41-44, 1993.

SANTOS, I.S.S., RAMIRES, M.V.V., SILVA, H.C., KERN, A.P., CAMARGO, S.A., SEGADÃES, A.M., KNISS, C., ACCHAR, W., KUHNEN, N.C., HOTZA, D. Pré-laboratory assensment of the reuse potential of industrial wastes in Clay-based produtcts. *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*. Madrid, ES, p.503-510, 2004.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. O que são resíduos? Disponível em <http://www.sebrae.com.br/setor/agroenergia/o-setor/residuos-e-dejetos/o-que-e/>. Acessado em agosto de 2012.

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Apostila. Alumínio. Curso Mantenedor Eletrotécnica. Disponível em <http://pt.scribd.com/doc/92397810/ALUMINIO-APOSTILA>. Acessado em setembro de 2012.

SENEFF, L.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Effect of red mud addition on the rheological behaviour and on hardened state characteristics of cement mortars. *Construction and Building Materials*, v. 25, 163–170, 2011.

SGLAVO, V. M., MAURINA, S., CONCI, A., SALVIATI, A., CARTURAN, G. COCCO, G., “Bautite “red mud” in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp. 245-252, 2000.

SILVA, J. F. P. Reciclagem de resíduos sólidos. Disponível em <http://br.monografias.com/trabalhos2/reciclagemresiduos/reciclagemresiduos2.sh>. Acessado em agosto de 2012.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M.. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, pp. 322 – 338, 2007.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M; OLIVEIRA, E. H. C.; BRANDER JR., W.. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. *Química Nova* 31, No. 5, 985-989, 2008

SINGH, M, UPADHAYAY, S. N., PRASAD, P. M.. Preparation of iron rich cements using red mud. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n 7, pp.1037-1046, 1997.

SOUZA B. W.. Estudo da adição de lama de bauxita em polímero de poli (metacrilato de metila) por meio de polimerização em massa e moldagem em casting. Dissertação (Mestrado em em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo- SP. 2008

TOLEDO, R..Técnicas fototérmicas e de raios-X para o monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos . Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) –Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes-RJ. 2003.

TSAKIRIDIS, P. E., AGATZINI-LEONARDOU, S., OUSTAKADIS, P., “Red mud addition in the raw meal for the production of cement portland clinker”, *Journal of Hazardous Materials B116*, pp. 103-110, 2004.

VAN DER LAAN, S. R., VAN VLIET, A., “A concise analytical strategy applied to waste treatment technology”, *Journal of Geochemical Exploration*, n. 62, pp. 105–127, 1998.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F. de; PINATTI, D. G.. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. *Cerâmica* 46 (2000)

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N; DUALIBI FILHO, J..Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). *Cerâmica Industrial* 6 (2001) 43-49

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.. Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes-RJ. *Cerâmica* 49 (2003) 6-10

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.; MONTEIRO, S. N.. Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima. *Cerâmica* 49 (2003) 245-250

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

VIEIRA, C. M. F.; TERRONES, L. A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N.. Características e efeito da fração granulométrica < 2 µm no comportamento de queima de uma argila. *Cerâmica* 53 (2007) 249-254

WAO – World Aluminium Organization (2003). <http://www.world-aluminium.org>.

WANG, S.; Ang, H.M.; Tadó, M.O.. Novel applications of redmud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere* 72 (2008) 1621–1635

WANG, S., BOYJOO, Y., CHOUEIB, A., ZHU, Z. H., “Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud”, *Water Research*, n 39, pp. 129-138, 2005.

YANG, J.; ZHANG, D.; HOU, J.; HE, B.; XIAO, B.. Preparation of glass-ceramics from red mud in the aluminium industries. *Ceramics International* 34 (2008) 125–130

YALÇIN, N., SEVINÇ, V., “Utilization of bauxite waste in ceramic glazes”, *Ceramics International*, n 26, pp. 485-493, 2000.

YANIK, J., UDDINB, M. A., IKEUCHIB, K., SAKATAB Y., “The Catalytic Effect of Red Mud on the Degradation of poly(vinyl chloride) Containing Polymer Mixture into Fuel Oil”, *Polymer Degradation and Stability*, n. 73, pp. 335–346, 2001.

ZHANG, N.; LIU, X.; SUN, H.; LI, L.. Evaluation of blends bauxite-calcination-method red mud with other industrial wastes as a cementitious material: Properties and hydration characteristics. *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 329–335



Tabela A1: Pontos da distribuição  $F$ , 5%.

$v_1/v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	294,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,691	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,77	3,84	3,80	3,37	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,76	2,73	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,03	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

**Tabela A2:** Pontos de probabilidade da distribuição  $t$  com  $v$  graus de liberdade.

$v$	0.4	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
1	0.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	0.289	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	22.326	31.598
3	0.277	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	0.271	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.473	5.893	6.869
6	0.265	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.449	4.029	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.260	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.212
14	0.258	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.737	4.140
15	0.258	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.258	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.685	4.015
17	0.257	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.257	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.257	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.597	3.883
20	0.257	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.572	3.850
21	0.257	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.256	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.256	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.256	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.487	3.745
25	0.256	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.256	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.256	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.256	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.256	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.256	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.255	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	0.254	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	0.254	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
$\infty$	0.253	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291