

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO CERÂMICO POROSO  
UTILIZANDO RESÍDUO GRITS**

**FABRÍCIO BAGLI SIQUEIRA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
MARÇO - 2017**

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO CERÂMICO POROSO  
UTILIZANDO RESÍDUO GRITS**

**Fabrício Bagli Siqueira**

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

**Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO – 2017**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

36/2017

Siqueira, Fabrício Bagli  
Desenvolvimento de revestimento cerâmico poroso utilizando resíduo grits /  
Fabrício Bagli Siqueira. – Campos dos Goytacazes, 2017.  
xv, 140 f. : il.  
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, 2017.  
Orientador: José Nilson França de Holanda.  
Área de concentração: Materiais e meio ambiente.  
Bibliografia: f. 119-140.  
1. RESÍDUOS DE GRITS - REAPROVEITAMENTO 2.  
PROPRIEDADES 3. REVESTIMENTO CERÂMICO POROSO I.  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de  
Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD      363.7285

# **DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO CERÂMICO POROSO UTILIZANDO RESÍDUO GRITS**

**Fabrício Bagli Siqueira**

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

Aprovado em 30 de março de 2017.

Comissão Examinadora:

---

Prof.ª Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc., Engenharia Química) - UENF

---

Prof.ª Elaine Pereira Cristina (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UENF

---

Prof. Sidnei Jose Gomes Sousa (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) –  
FAETEC

---

Prof. José Nilson França de Holanda (D.Sc., Engenharia de Materiais) – UENF  
Orientador

## **DEDICATÓRIA**

Dedico em especial a Deus pela força e proteção. A minha esposa Verônica Siqueira e a meu filho Ítalo.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pelo amor e proteção.

A minha querida esposa Verônica Siqueira pelo amor, paciência, companheirismo e apoio nos principais momentos da minha vida. Ao meu filho Ítalo por ser parte da minha vida.

Aos meus pais, Ubaldino e Marlene, por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos, sempre com muita dedicação, amor, carinho, preocupação e esforço por mim.

Ao meu professor e orientador José Nilson França de Holanda pela confiança, compreensão, amizade e incentivo durante a realização desse trabalho.

Aos professores por compartilharem seus conhecimentos, e pela importante contribuição em todo desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores Márcia, Elaine e Sidnei por aceitarem fazer parte desta banca.

Aos Técnicos e funcionários da UENF: Michel com sua ajuda e amizade; Vanúsia, pelos ensaios químicos; Elaine por sua ajuda no MEV e Raios X; Geovana pelo ensaio de dilatometria;

A UENF pela oportunidade e a CAPES pelo apoio financeiro.

A FIBRIA, ao Calcário Paraíso e a Armil Mineração do Nordeste LTDA pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas nesse trabalho.

Enfim, agradeço a todos os meus familiares diretamente ligados à minha formação pessoal e/ou acadêmica, com ou sem vínculos sanguíneos, pois como bem disse Shakespeare “bons amigos são a família que nos permitiram escolher”.

Muito obrigado!

## Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	VIII
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	XIII
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	1
1.1. Considerações Iniciais .....	1
1.2. Objetivos .....	3
1.3. Justificativas .....	3
1.4. Ineditismo .....	4
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	6
2.1. Cerâmica para revestimento .....	6
2.1.1. Classificação e características de revestimentos cerâmicos .....	7
2.2. Revestimento cerâmico poroso .....	9
2.3. Matérias-primas utilizadas na fabricação de Revestimento Poroso .....	10
2.3.1. Matérias-primas plásticas .....	11
2.3.2. Matérias-primas não plásticas .....	14
2.4. Processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos .....	17
2.4.1. Processo de moagem .....	18
2.4.2. Prensagem .....	21
2.4.3. Secagem .....	22
2.4.4. Esmaltação e decoração .....	23
2.4.5. Processo de queima .....	23
2.5. Patologias dos revestimentos cerâmicos .....	24
2.6. Formulação das massas para revestimento poroso .....	24
2.7. Caracterização de massa para revestimento poroso .....	30
2.8. Resíduos sólidos .....	33
2.9. Resíduo sólido de grits .....	34
2.10. Caracterização do grits .....	37
2.11. Quantidade de resíduo sólido gerado .....	39
2.12. Potencial Poluidor do grits .....	40
2.13. Métodos de Reciclagem do grits .....	40
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	43
3.1. Matérias-primas .....	43
3.2. Metodologia .....	44
3.2.1. Beneficiamento das matérias-primas .....	44

3.2.2. Caracterização das matérias-primas .....	45
3.2.2.1. Caracterização mineralógica .....	45
3.2.2.2. Caracterização química .....	45
3.2.2.3. Análises térmicas (ATD/ATG) .....	46
3.2.2.4. Análise morfológica .....	46
3.2.2.5. Caracterização Física .....	46
3.2.2.5.1. Análise granulométrica .....	46
3.2.2.5.2. Plasticidade .....	46
3.2.3. Formulação e preparação das massas cerâmicas .....	47
3.2.4. Preparação das Massas Cerâmicas .....	47
3.2.5. Caracterizações das massas cerâmicas .....	48
3.2.5.1. Caracterização mineralógica .....	48
3.2.5.2. Analise dilatométrica .....	48
3.2.5.3. Caracterização física .....	49
3.2.6. Elaboração dos Corpos Cerâmicos .....	49
3.2.7. Secagem dos Corpos Cerâmicos .....	50
3.2.8. Propriedades Físicas após a Secagem dos Corpos Cerâmicos .....	50
3.2.8.1. Retração linear por secagem .....	50
3.2.8.2. Massa específica após secagem .....	51
3.2.8.3. Tensão de ruptura à flexão .....	51
3.2.9. Queima dos Corpos Cerâmicos .....	52
3.2.10. Propriedades Físicas dos corpos cerâmicos queimados .....	52
3.2.10.1. Retração linear de queima .....	52
3.2.10.2. Absorção de água .....	53
3.2.10.3. Porosidade aparente .....	53
3.2.10.4. Massa específica aparente .....	54
3.2.10.5. Tensão de ruptura à flexão .....	54
3.2.10.6. Caracterização microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos .....	55
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
4.1. Caracterização das matérias-primas utilizadas .....	56
4.1.1. Caracterização mineralógica das matérias-primas .....	56
4.1.2. Caracterização química das matérias-primas .....	58
4.1.3. Caracterização física das matérias-primas .....	61
4.1.3.1. Análise granulométrica das matérias-primas .....	61

4.1.3.2. Análise de plasticidade das matérias-primas .....	64
4.1.3.3. Análises térmicas das matérias-primas .....	65
4.1.4. Análise morfológica das matérias-primas .....	68
4.2. Formulação das Massas Cerâmicas de Revestimento Poroso .....	71
4.3. Caracterização das massas cerâmicas preparadas por via seca .....	77
4.3.1. Caracterização mineralógica das massas cerâmicas .....	77
4.3.2. Caracterização física das massas cerâmicas .....	78
4.3.2.1. Análise granulométrica das massas cerâmicas .....	78
4.3.2.2. Análise de plasticidade das massas cerâmicas .....	82
4.3.2.3. Análise dilatométricas das massas cerâmicas .....	83
4.4. Propriedades tecnológicas de secagem .....	84
4.5. Propriedades tecnológicas após queima .....	86
4.5.1. Retração linear de queima e absorção de água .....	86
4.5.2. Massa específica aparente .....	89
4.5.3. Porosidade aparente .....	90
4.5.4. Tensão de ruptura à flexão .....	91
4.6. Análise de fases das peças queimadas .....	92
4.7. Análise microestrutural das peças queimadas .....	95
4.8. Uso de resíduo grits em revestimento poroso .....	113
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>116</b>
5.1. Conclusões .....	116
5.2. Sugestões para trabalhos futuros .....	118
Referências Bibliográficas .....	119

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. - Estrutura cristalina da caulinita (Callister, 2007) .....	12
Figura 2.2. - a) Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico via seca; b) Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico via úmida (ABC, 2013) .....	18
Figura 2.3. - Representação esquemática da evolução da atomização de um grânulo cerâmico: (a) formação da gota à saída do bico de pulverização; (b) evaporação do líquido; (c) explosão; (d) formação da partícula sólida (Almeida, 2009) .....	20
Figura 2.4. - Esquema de preparação de massa cerâmica por via seca (Bernardes e Vitti, 1994; Sousa, 2008) .....	21
Figura 2.5. - Diagrama ternário do sistema $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CaO}$ (Sousa, 2003) .....	27
Figura 2.6. - Diagrama triaxial para as formulações (Sousa, 2003) .....	28
Figura 2.7. - Diagrama triaxial das matérias-primas (Bittencourt et.al., 2001) .....	29
Figura 2.8. - Difrações de raios X das massas cerâmicas formuladas por Sousa e Holanda, 2005 .....	31
Figura 2.9. - Diagrama de gresificação dos corpos-de-prova sinterizados. (a) M1; (b) M2 e (c) M3. (Sousa e Holanda, 2005) .....	32
Figura 2.10. - Resistência à flexão dos corpos-de-prova sinterizados. (Sousa, e Holanda, 2005) .....	32
Figura 2.11. - Esquemas de classificação dos resíduos sólidos segundo a fonte geradora (Cabral, 2007) .....	34
Figura 2.12. - Diagrama simplificado da recirculação química no processo kraft (Green e Hough, 1992) .....	35
Figura 2.13. - Ciclo de recuperação do processo kraft – esquema (Figueirêdo, 2009) .....	36
Figura 2.14. - Esquema do Reator de Apagamento (Gullichen e Fogelholn, 2000) .....	37
Figura 3.1. - Fluxograma das etapas envolvidas neste trabalho .....	43
Figura 3.2. - Resíduo sólido de grits: A) In natura; B) Beneficiado e passado em peneira de 200 mesh (75 $\mu\text{m}$ ASTM) .....	44
Figura 3.3. - A) Matriz de aço inoxidável retangular; B) Prensa hidráulica.....	49
Figura 3.4. - Corpos-de-prova após prensagem .....	50

Figura 4.1. - Difratograma de raios X do caulim: C = Caulinita; Q= quartzo; M= Mica moscovita .....	56
Figura 4.2. - Difratograma de raios X do quarzo: Q= quartzo .....	57
Figura 4.3 - Difratograma de raios X para a amostra de calcário: Ca= calcita; D= dolomita; Q= quartzo .....	57
Figura 4.4. - Difratograma de raios X para a amostra de resíduo grits: Ca = Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ); W = FeO; N = $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Pi = $\text{CaNa}_2(\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ ; Ph = $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	58
Figura 4.5. - Distribuição de tamanho de partícula do caulim .....	61
Figura 4.6. - Distribuição de tamanho de partícula do quartzo .....	62
Figura 4.7. - Distribuição de tamanho de partícula do calcário .....	63
Figura 4.8. - Distribuição de tamanho de partícula do resíduo grits .....	63
Figura 4.9. - Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o caulim .....	65
Figura 4.10. - Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o quartzo .....	66
Figura 4.11. - Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o calcário .....	67
Figura 4.12. - Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o resíduo grits .....	68
Figura 4.13. - Morfologia das partículas do caulim: (A) 200X; (B) 500X; (C)1000X; (D) mapeamento por EDS .....	69
Figura 4.14. - Morfologia das partículas do quartzo: (A) 200X; (B) 500X; (C)1000X; (D) mapeamento por EDS .....	70
Figura 4.15. - Morfologia das partículas do calcário: (A) 200X; (B) 500X; (C)1000X; (D) mapeamento por EDS .....	70
Figura 4.16. - Morfologia das partículas do resíduo grits: (A) 200X; (B) 500X; (C)1000X; (D) mapeamento por EDS .....	71
Figura 4.17. - Composições das massas cerâmicas formuladas no sistema ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ .....	74
Figura 4.18. - Diagrama triaxial para formulações .....	75
Figura 4.19. - Difratograma de raios X das massas cerâmicas: (A) M1; (B) M2; (C) M3 e (D) M4 - C - Caulinita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo; D- dolomita e Ca – Calcita .....	78

Figura 4.20. - Distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas: A) M1; B) M2; C) M3 e D) M4 .....	79
Figura 4.21. - Distribuição granulométrica das massas cerâmicas: A) M1; B) M2; C) M3 e D) M4 .....	80
Figura 4.22. - Curvas dilatométricas para as massas cerâmicas .....	84
Figura 4.23. - Retração linear dos corpos cerâmicos secos a 110º C .....	85
Figura 4.24. - Massa específica bulk dos corpos cerâmicos secos a 110º C .....	85
Figura 4.25. - Tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos secos a 110º C .....	86
Figura 4.26. - Curvas de gresificação das peças queimadas: A) M1, B) M2, C) M3 e D) M4 .....	88
Figura 4.27. - Massa específica aparente das peças cerâmicas sinterizadas .....	90
Figura 4.28. - Porosidade Aparente das peças cerâmicas sinterizadas .....	91
Figura 4.29. - Tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas sinterizadas .....	93
Figura 4.30. - Difratograma de raios X da massa cerâmica M1 sinterizada. Mu - Mulita; Q – Quartzo; G – Guelenita e A – Anortita.....	94
Figura 4.31. - Difratograma de raios X da massa cerâmica M2 sinterizada. Mu - Mulita; Q – Quartzo; G – Guelenita e A – Anortita.....	94
Figura 4.32. - Difratograma de raios X da massa cerâmica M3 sinterizada. Mu - Mulita; Q – Quartzo; G – Guelenita e A – Anortita.....	95
Figura 4.33. - Difratograma de raios X da massa cerâmica M4 sinterizada. Mu - Mulita; Q – Quartzo; G – Guelenita e A – Anortita.....	95
Figura 4.34. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1120º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	96
Figura 4.35. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1140º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	97
Figura 4.36. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1160º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	98
Figura 4.37. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1180º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	98
Figura 4.38. - EDS para a composição M1 sinterizada à temperatura de: A) 1100 °C, B) 1120 °C, C) 1140 °C, D) 1160 °C e E) 1180 °C .....	99
Figura 4.39. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1100º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	100

Figura 4.40. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1120º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	101
Figura 4.41. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1140º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	101
Figura 4.42. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1160º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	102
Figura 4.43. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1180º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	103
Figura 4.44. - EDS para a composição M2 sinterizada à temperatura de: A) 1100 °C, B) 1120 °C, C) 1140 °C, D) 1160 °C e E) 1180 °C .....	103
Figura 4.45. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1100º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	104
Figura 4.46. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1120º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	105
Figura 4.47. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1140º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	105
Figura 4.48. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1160º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	106
Figura 4.49. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1180º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	106
Figura 4.50. - EDS para a composição M3 sinterizada à temperatura de: A) 1100 °C, B) 1120 °C, C) 1140 °C, D) 1160 °C e E) 1180 °C .....	107
Figura 4.51. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1100º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	108
Figura 4.52. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1120º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	109
Figura 4.53. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1140º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	109
Figura 4.54. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1160º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	110
Figura 4.55. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1180º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X .....	110
Figura 4.56. - EDS para a composição M4 sinterizada à temperatura de: A) 1100 °C, B) 1120 °C, C) 1140 °C, D) 1160 °C e E) 1180 °C .....	111

Figura 4.57. - Microestrutura da superfície de fratura sinterizada à temperatura de 1140º C para as composições: A) M1, B) M2, C) M3 e D) M4 .....	112
Figura 4.58. - Microestrutura da superfície de fratura sinterizada à temperatura de 1140º C para as composições: A) M1, B) M2, C) M3 e D) M4.....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. - Classificação dos revestimentos cerâmicos seguindo a NRB 13818 (ABNT, 1997) .....	8
Tabela 2.2. - Classificação dos produtos pela absorção de água segundo a norma ASTM/ANSI C 973-88 (ASTM/ANSI, 1984) .....	8
Tabela 2.3. - Série dos plagioclásios (Segemar, 2000) .....	17
Tabela 2.4. - Massas cerâmicas formuladas (Sousa, 2003) .....	26
Tabela 2.5. - Óxidos para o diagrama triaxial ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ – RO+R <sub>2</sub> O+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (Sousa, 2003) .....	28
Tabela 2.6. - Principais óxidos para o diagrama triaxial [100%] [ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - RO+R <sub>2</sub> O]. (Bittencourt et al., 2001) .....	29
Tabela 2.7. - Massas cerâmicas formuladas (Sousa e Holanda, 2005) .....	30
Tabela 2.8. - Composição química do grits (Siqueira e Holanda, 2013) .....	38
Tabela 2.9. - Geração de resíduos sólidos (base seca) (CENIBRA, 2015).....	39
Tabela 3.1. - Composição das massas cerâmicas (% em peso) .....	47
Tabela 4.1. - Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso) .....	59
Tabela 4.2. - Distribuição do tamanho de partículas (% em peso) das matérias-primas .....	64
Tabela 4.3. - Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> ) dos grãos das matérias-primas .....	64
Tabela 4.4. - Limites de consistência de Atterberg do caulin (%) .....	64
Tabela 4.5. - Principais óxidos para o sistema $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – CaO .....	73
Tabela 4.6. - Óxidos para o diagrama traixial ( $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – R <sub>2</sub> O + RO) .....	75
Tabela 4.7. - Composição química estimada das massas cerâmicas formuladas .....	77
Tabela 4.8. - Distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas (%) .....	80
Tabela 4.9. - Parâmetros físicos das massas cerâmicas .....	81
Tabela 4.10. - Limite de consistência de Atterberg das massas cerâmicas (%) .....	82
Tabela 4.11. - Densidade real dos grãos das massas cerâmicas (g/cm <sup>3</sup> ) .....	82
Tabela 4.12 - Propriedades físicas dos corpos cerâmicos após secagem .....	84
Tabela 4.13. - Propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos após secagem .....	87
Tabela 4.14. - Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> ) .....	89
Tabela 4.15. - Porosidade aparente das peças cerâmicas .....	90
Tabela 4.16. -Tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas .....	91
Tabela 4.17. - Propriedades tecnológicas das massas formuladas, em comparação com as especificações da norma técnica (ISO 13006/NBR 13818) .....	114

Resumo da Tese de doutorado apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

## **DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO CERÂMICO POROSO UTILIZANDO RESÍDUO GRITS**

Fabrício Bagli Siqueira

30 de Março de 2017

**Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda**

A indústria de celulose gera no seu processo produtivo grandes quantidades de resíduos sólidos, incluindo o resíduo grits. Este trabalho teve como objetivo avaliar a incorporação de resíduo grits em substituição ao calcário em formulação de revestimento cerâmico poroso. As matérias-primas utilizadas foram: caulim, quartzo, calcário e resíduo grits proveniente da indústria de celulose. As matérias-primas foram caracterizadas quanto à difração de raios X, composição química, análise térmica, análise de tamanho de partícula, análise morfológica e plasticidade. Quatro formulações de revestimento poroso contendo 0, 5, 10 e 15 % em peso de resíduo grits em substituição ao calcário foram preparadas. As peças cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial e queimadas entre 1100 °C e 1180 °C, usando um ciclo de queima rápida. As peças cerâmicas queimadas foram avaliadas através das seguintes propriedades: retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão. Os resultados experimentais demonstraram de forma muito positiva a viabilidade de valorização do resíduo grits como uma fonte de matéria prima alternativa renovável em substituição ao calcário calcítico em massa cerâmica para fabricação de revestimento poroso (azulejo – classe BIII). Em particular, os dados experimentais (absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão) indicaram que é possível a substituição total de calcário calcítico por resíduo grits na formulação de revestimento poroso para temperatura de queima a partir de 1100 °C.

Abstract of thesis presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining  
the Doctor Degree in Material Engineering and Science

## **DEVELOPMENT OF WALL TILES USING GRITS WASTE**

Fabrício Bagli Siqueira

March, 30<sup>th</sup> 2017

**Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda**

The cellulose industry generates in its productive process high amounts of solid wastes, including the grits waste. This work aimed to evaluate the incorporation of grits waste in replacement of limestone in wall tile formulation. The raw materials used were: kaolin, quartz, limestone, and grits waste from the cellulose industry. The raw materials were characterized regarding the X-ray diffraction, chemical composition, thermal analysis, particle size analysis, morphological analysis, and plasticity. Four wall tile formulations containing 0, 5, 10 and 15 wt.% of grits waste in replacement of limestone were prepared. The ceramic pieces were formed by uniaxial pressing and fired between 1100 °C and 1180 °C, by using a fast-firing cycle. The fired ceramic pieces were evaluated through the following properties: linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent specific mass and flexural strength. The experimental results demonstrated very positively the viability of the valorization of grits waste as a source alternative renewable raw material in replacement of calcitic limestone in ceramic paste for the production of wall tile (BIII class). In particular, the experimental data (water absorption, linear shrinkage, and flexural strength) indicated that is possible to completely replace calcitic limestone by grits waste in the wall tile formulation at firing temperature from 1100 °C.

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações Iniciais

Um dos mais sérios problemas que a sociedade moderna enfrenta, é o da geração de resíduos industriais (Evangelista, 2011). Sua disposição de forma inadequada provoca a degradação do meio ambiente como, por exemplo, a contaminação dos mananciais de água e do solo (Collatto e Bergmann, 2009). No entanto, o reaproveitamento desses resíduos torna-se uma forma de proporcionar um destino nobre e ecologicamente correto (Siqueira, 2013).

Em todo o mundo têm sido desenvolvidas políticas de gerenciamento de resíduos sólidos, no intuito de levar os geradores a se responsabilizarem no objetivo de uma eliminação controlada (Evangelista, 2011). No Brasil, a Lei 12305/2010 é que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Seus principais objetivos e instrumentos, são apresentados no artigo 1º, e estes são:

- proteger e melhorar a qualidade do meio ambiente;
- assegurar a utilização adequada e racional dos recursos naturais; e
- preservar a saúde pública.

O processo de reutilização de resíduos industriais poluentes por incorporação em materiais cerâmicos para a construção civil tem ganhado grande destaque no Brasil e no mundo, sobretudo no campo acadêmico. Este processo consiste, por exemplo, em incorporar o resíduo em uma matriz cerâmica usada na fabricação de materiais cerâmicos para construção civil como tijolos maciços, blocos cerâmicos, telhas, revestimentos de piso e parede, argamassas e tijolos solo-cimento (Bastos et al., 2013).

Segundo Jhon (2008), a construção civil é o setor responsável pelo consumo de maior volume de recursos naturais, em estimativas que variam entre 15% e 50% dos recursos extraídos. Além disso, os seus produtos são grandes consumidores de energia. Por estas razões, é de fundamental importância o desenvolvimento de materiais alternativos que atendam a essa atividade.

Como a indústria de construção civil consome enorme volume de matérias-primas naturais, a incorporação de resíduos poluentes é atrativa devido aos seguintes fatores (Brasileiro e Matos, 2015):

- 1) Possibilita menor consumo de matérias-primas naturais;
- 2) O processo produtivo geralmente não sofre grandes modificações com a introdução de resíduo na massa cerâmica;
- 3) Produtos cerâmicos para construção civil permitem larga variabilidade de sua composição química e mineralógica; e
- 4) Possibilidade de inertizar resíduos poluentes na estrutura do material cerâmico.

A indústria de celulose gera no seu processo produtivo grandes quantidades de resíduos, sendo que, um deles é o resíduo grits (Assumpção *et al.*, 1988; Machado *et al.*, 2006; Marques *et al.*, 2014). O resíduo grits é proveniente do processo Kraft de extração de celulose durante a recuperação da soda cáustica. Este resíduo sólido é rico em carbonato de cálcio (calcita), que em geral é acondicionado em aterros próximos às fábricas (Miranda *et al.*, 2011). No entanto, Machado *et al.* (2006), afirma que a disposição ilimitada deste resíduo no solo pode causar sérios problemas ambientais como: i) a poluição do ar pela exalação de odores, fumaça, gases tóxicos ou material particulado; ii) poluição das águas superficiais pelo escoamento de líquidos percolados ou carreamento de resíduos pela ação das águas de chuva e poluição do solo; e iii) poluição das águas subterrâneas pela infiltração de líquidos percolados. Neste contexto, a busca de uma solução correta, na forma de uma alternativa viável economicamente e ambientalmente para disposição final deste abundante resíduo é de alto interesse da indústria de celulose e da sociedade como um todo.

Nos últimos anos diversos trabalhos sobre a incorporação de resíduo da indústria de celulose, em específico o resíduo grits têm sido desenvolvidos, tais como: a incorporação em blocos prensados de encaixe de solo-cimento (Pinheiro *et al.*, 2011), substituição do agregado graúdo na fabricação de concreto (Lima, 2010), o uso em correção da acidez do solo (Teixeira, 2003), aplicação em solos de estradas florestais (Pereira *et al.*, 2007), a substituição parcial do cimento na fabricação do tijolo solo-cimento (Siqueira, 2013), a substituição parcial da argila por dregs/grits para fabricação de produtos de cerâmica vermelha ou estrutural, tais como tijolos, blocos e

telhas cerâmicas (Ribeiro, 2010) e a substituição parcial da argila por grits, na fabricação de telhas (Caux, 2006).

Os resultados têm demonstrado que esses resíduos têm melhorado a resistência à compressão, a absorção de água e a durabilidade dos materiais aos quais são incorporados com o resíduo grits (Siqueira, 2013). No entanto, verifica-se na literatura que não existem trabalhos sobre a incorporação de resíduo sólido grits em massas cerâmicas triaxiais para revestimento poroso (azulejo), em substituição ao calcário calcítico.

Neste contexto, o presente trabalho de doutoramento avaliou a possibilidade do desenvolvimento de revestimento cerâmico poroso (azulejo) incorporado com resíduo grits proveniente da indústria de celulose, com ênfase especial sobre o processamento, propriedades e microestrutura sinterizada.

## **1.2. Objetivos**

O objetivo principal da presente tese de doutorado é a formulação e caracterização de massas cerâmicas contendo resíduo grits proveniente da indústria de celulose para produção de um novo revestimento cerâmico poroso (azulejo) durante o processo de queima rápida. Neste trabalho o resíduo grits foi incorporado à massa cerâmica em substituição ao material carbonato tradicional (calcário calcítico) que é uma matéria-prima natural.

Os objetivos específicos são:

- a) Formulação, preparação e caracterização das massas cerâmicas incorporadas com resíduo grits;
- b) Preparação de corpos cerâmicos usando ciclo de queima rápida;
- c) Caracterização física e mecânica dos corpos cerâmicos queimados;
- d) Análise microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos queimados.

## **1.3. Justificativas**

Atualmente a geração de grandes quantidades de resíduos sólidos poluentes tem despertado significante interesse da área acadêmica no desenvolvimento de alternativas viáveis para a valorização e reciclagem desses materiais. Isto por si só já justifica o trabalho de doutoramento. No que tange especificamente ao resíduo sólido grits, a relevância se dá pela crescente quantidade deste resíduo gerado no setor de

celulose e papel no Brasil, o que demanda a busca de novas alternativas para destino final desses resíduos de forma ambientalmente correta. Além de que, esse resíduo é rico em carbonato de cálcio (calcita), constituinte principal do calcário calcítico, que é uma das matérias-primas usadas na fabricação de diversos materiais cerâmicos. Neste trabalho esse resíduo foi usado na formulação de massa cerâmica para revestimento poroso (azulejo) em substituição de quantidades crescentes ao calcário calcítico.

Do ponto de vista científico, é importante estudar o entendimento da interação entre os componentes do resíduo e da matriz cerâmica, que levem à completa inertização do resíduo sólido grits. O efeito do resíduo na microestrutura sinterizada é crucial para o entendimento da densificação e controle das propriedades físicas e mecânicas dos corpos cerâmicos para revestimento poroso.

Portanto, esse estudo não apenas apresenta o benefício ambiental de destinar corretamente o resíduo grits proveniente da indústria de celulose nacional, para uma solução tecnológica viável, como também contribui para uma menor utilização de calcário calcítico proporcionando o surgimento de novos materiais para a construção civil.

Este trabalho está inserido na diretriz principal do Setor de Materiais e Meio Ambiente (SEMMA) do LAMAV/UENF, ao qual tem como prioridade, apresentar soluções para problemas ambientais que envolvam o emprego de materiais.

#### **1.4. Ineditismo**

Na presente tese de doutorado foi realizado um estudo da incorporação do resíduo grits, em substituição parcial ou total do calcário calcítico, em uma formulação tradicional para revestimento poroso de base branca. Ênfase especial foi dada à influência do resíduo sobre o processamento, propriedades e microestrutura sinterizada das peças de revestimento poroso. Destaca-se que a introdução do resíduo grits na formulação para revestimento poroso levou a formação de novas fases cerâmicas de alta temperatura. Estas fases desempenham um importante papel no desenvolvimento microestrutural durante a queima, que pode afetar o desempenho do revestimento poroso. Por isso, é muito importante determinar as novas fases formadas e a evolução da microestrutura do novo revestimento cerâmico poroso (azulejo) incorporado com resíduo grits, bem como correlacionar essas fases aos materiais de partida, processamento e propriedades do produto final. Até o presente

isso não tem sido feito, o que evidencia o ineditismo do trabalho de doutoramento proposto.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Cerâmica para revestimento

O termo “cerâmica” vem da palavra grega Keramikos, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são atingidas normalmente através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura chamado de cozimento (Callister, 2008). Segundo a ANFACER (2014), a cerâmica é o material artificial mais antigo produzido pelo homem, e surgida do momento em que o homem saiu das cavernas e se tornou um agricultor. Durante essa mudança foi necessário à construção de abrigo, vasilhas para armazenar água, alimentos colhidos e sementes para a próxima safra.

As primeiras cerâmicas para revestimento arquitetônico só surgiram por volta de 500 a.C., permanecendo por vários séculos como materiais de uso restrito devido ao alto custo. Avanços no setor foram introduzidos pelos ceramistas italianos por volta de 1950 pela transformação dos processos de produção (Mancini, 2006).

A cerâmica tem seus primórdios no Brasil na Ilha de Marajó. A cerâmica marajoara aponta a avançada cultura indígena que floresceu na ilha. Estudos arqueológicos, contudo, apontam a presença de uma cerâmica mais simples, que indica ter sido criada na região amazônica por volta de cinco mil anos atrás (ANFACER, 2014). No início do século 20 começaram a construir ladrilhos hidráulicos, e posteriormente, pastilhas cerâmicas, vidros e azulejos. Com a criação do Sistema Financeiro de Habitação e do Banco Nacional, a partir da década de 1960, despertou uma possibilidade de crescimento na produção de material de construção civil. No início dos anos 70 a produção atingiu uma demanda continuada fazendo com que houvesse uma ampliação significativa da fabricação de cerâmica, possibilitando o surgimento de novas empresas desse ramo no país (Gorine e Correa, 1999).

A cerâmica de revestimento é uma mistura de argilas e outras matérias-primas inorgânicas, queimadas em altas temperaturas, sendo utilizadas em larga escala pela arquitetura (Cavalcante, 2010).

Os revestimentos cerâmicos possuem vantagens competitivas quando comparados com os demais revestimentos. As vantagens consistem na facilidade de limpeza, no seu potencial decorativo e na sua durabilidade. E suas desvantagens estão relacionadas com a colocação, que de modo geral é considerada difícil, cara, demorada e “suja”, em comparação com outros tipos de revestimentos. Mas levando

em consideração a sua crescente produção, pode-se dizer que até o momento as vantagens estão superando as desvantagens (ANFACER, 2014).

A classificação dos revestimentos cerâmicos é realizada levando em consideração o local de sua aplicação. Os revestimentos para parede ou azulejos devem apresentar alta porosidade, alta estabilidade dimensional e facilidade de instalação, já os revestimentos para piso devem apresentar alta resistência mecânica, baixa porosidade e absorção de água (Zauberas et.al, 2004).

Segundo Moraes (2007), a placa cerâmica pode ser utilizada para os revestimentos de pisos, paredes, na forma de azulejos, ladrilhos e pastilhas, tanto em ambientes residenciais, públicos e comerciais como industriais. O desempenho técnico do material explica suas vantagens de uso:

- Proteção contra infiltrações externas;
- Maior conforto térmico no interior das edificações;
- Boa resistência às intempéries e à maresia;
- Proteção mecânica de grande durabilidade;
- Longa vida útil;
- Fácil limpeza e manutenção.

### **2.1.1. Classificação e características de revestimentos cerâmicos**

A norma NBR 13817:1997 da ABNT baseada no padrão ISO 13006 classifica as placas cerâmicas para revestimento segundo seguintes critérios:

- a) Esmaltados e não esmaltados;
- b) Método de fabricação: extrudado (A), prensado (B), e outros (C);
- c) Grupos de absorção de água: Ia, Ib, IIa, IIb e III;
- d) Classes de resistência à abrasão superficial, em número de 5;
- e) Classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- f) Classe de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- g) Aspecto superficial ou análise visual.

Baseado na NBR 13818 (ABNT, 1997), observa-se que a absorção de água é uma das principais características dos revestimentos cerâmicos. A sua porosidade aberta se expressa pelo percentual de absorção de água calculado sobre o peso total

da peça. Quanto menor for à quantidade de água que ele poderá absorver menor será a porosidade do revestimento cerâmico e melhores serão suas características técnicas e resistência, sendo os mesmos classificados como: porcelanato, grês, semigrês, semiporoso e poroso. A Tabela 2.1 mostra o tipo de produto com a correspondente codificação dos grupos de absorção de água e o módulo de resistência à flexão em função do método de fabricação com destaque ao método de prensagem.

**Tabela 2.1. – Classificação dos revestimentos cerâmicos seguindo a NRB 13818 (ABNT, 1997).**

Grupos	AA (%)	MRF (MPa)	Método de fabricação			Denominação Usual
			Extrusão A	Prensagem B	Outros C	
I	Ia	AA ≤ 0,5	≥ 35	A I	Bla	Porcelanato
	Ib	0,5 ≤ AA ≤ 3,0	≥ 30		Blb	Grês
II	IIa	3,0 ≤ AA ≤ 6,0	≥ 22	Alla	BIIa	Semigrês
	IIb	6,0 ≤ AA ≤ 10,0	≥ 18	Allb	BIIb	
III	AA > 10,0	≥ 12	Allc	BIII	CIII	Poroso

MRF = Módulo de Ruptura à Flexão

AA = Absorção de Água

Pode-se também distinguir materiais vitrificados de não vitrificados, simplesmente pela absorção de água, conforme mostrada na Tabela 2.2 (Cavalcante, 2010).

**Tabela 2.2. – Classificação dos produtos pela absorção de água segundo a norma C 973-88 (ASTM/ANSI, 1984).**

Revestimentos cerâmicos				
Absorção de água	AA ≤ 0,5	0,5 ≤ AA ≤ 3	3 ≤ AA ≤ 7	7 ≤ AA ≤ 18
Classificação	Muito vitrificado	Vitrificado	Semivitrificado	Não vitrificado*
* revestimentos para paredes (azulejos)				

Os pisos cerâmicos denominados vitrificados, ou seja, materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por fases cristalinas dispersas em matriz vítreia, são encontrados no mercado na forma de porcelanato e grês.

O porcelanato é o termo que se refere às características técnicas do produto que substancialmente lembram as porcelanas (Varela *et al.*, 2009).

O grès é definido como qualquer produto esmaltado, embora denso, impermeável e resistente o suficiente para resistir a arranhões com uma ponta de aço, difere-se do porcelanato que tem raiz etimológica do termo porcelana, que denomina o material cerâmico mais nobre em evidência e apreciado há séculos (Brito, 2009).

Os materiais denominados de “grês” podem ser definidos como um material muito compacto, constituído por fases cristalinas imersas em uma fase vítreia (Melo, 2006), e que pela norma 13818 (ABNT, 1997), são classificados no grupo Blb, o que significa que seu percentual de absorção de água está no intervalo  $0,5 \leq AA \leq 3$  (ABNT, 1997). O porcelanato pertence ao grupo Bla, que é o grupo dos elementos com percentual de absorção de água contido no intervalo de 0 a 0,5 %. Já os revestimentos cerâmicos porosos são materiais de alta porosidade, não vitrificado, classificados no grupo BIII, onde apresentam valores de absorção de água  $> 10\%$ .

Em geral, aos materiais cerâmicos estão atribuídas algumas características como: formas (retangulares, quadrados ou ortogonais), dimensões (compreendidos entre 10X10 e 60X120 cm), suas características técnicas (resistência mecânica, absorção de água e resistência à abrasão a vidrado) e decorativas. São classificadas em vários grupos, conforme mostrada na Tabela 2.1 (ABNT, 1997). Essa classificação está relacionada ao método de fabricação e a absorção de água do produto acabado (Sousa, 2008).

## **2.2. Revestimento cerâmico poroso**

Segundo a NBR 13818 (ABNT, 1997), os revestimentos cerâmicos porosos são aqueles fabricados por prensagem e adequados para fixação em parede (azulejos), e pertencem especificamente ao grupo BIII. Tais produtos são usados geralmente no revestimento de interiores residenciais e em trabalhos decorativos.

Sheppard (1993), afirma que é uma classe de materiais caracterizados por uma rede tridimensional de poros dispostos de forma regular e interconectados entre si através de canais.

As características atribuídas a um revestimento cerâmico poroso são apresentadas a seguir (Zauberas e Riella, 2000; Oliveira, 2000; Steven *et al.*, 2006):

- Máxima estabilidade dimensional durante a queima, com valor de retração linear de queima inferior a 1,5 %;
- Porosidade aberta (medida como absorção de água) compreendida entre 10 e 20 %;
- Módulo de ruptura à flexão igual ou superior a 15 MPa (placas com espessura inferior a 7,5 mm) ou igual ou superior a 12 MPa (placas com espessura superior ou igual a 7,5 mm).

O principal formato de fabricação já foi o 30 x 30 cm, porém com a evolução tecnológica dos processos de queima (biqueima rápida e monoqueima rápida) as dimensões foram sendo adaptadas a formatos maiores tais como o de 25 x 33 cm, 33 x 45 cm e até mesmo o de 40 x 60 cm (Galdino, 2010 e Sousa, 2008).

Para ser considerado um produto de qualidade, o revestimento poroso deve apresentar uniformidade dos azulejos empregados, tanto no que se refere a suas dimensões quanto ao seu aspecto (Sousa, 2008).

### **2.3. Matérias-primas utilizadas na fabricação de Revestimento Poroso**

Segundo Pinheiro (2005), matéria-prima é todo material que sirva de entrada para um sistema de produção qualquer. Ainda de acordo com o mesmo autor, o termo matéria-prima se refere a todos os materiais incorporados ao produto no processo de fabricação.

No âmbito comercial existe uma classificação das massas cerâmicas adequadas para a produção de revestimento poroso, as quais podem ser distinguidas em vermelhas e brancas. Em ambos os casos as matérias-primas utilizadas são constituídas por duas tipologias fundamentais:

- Matérias-primas plásticas (argilosas)
- Matérias-primas não plásticas (desplastificantes)

As massas cerâmicas possuem em sua formulação principalmente caulinita, ilita, calcita, dolomita, feldspato sódico ou potássico, talco e quartzo. A proporção entre os minerais presentes nas massas é a principal responsável pelas fases cerâmicas formadas na queima do revestimento, além das condições de queima (temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera do forno) e do tamanho das partículas no produto a

verde. Consequentemente, junto às condições de processamento, a composição mineralógica influencia diretamente a propriedade do produto acabado (Sousa, 2008).

### **2.3.1. Matérias-primas plásticas**

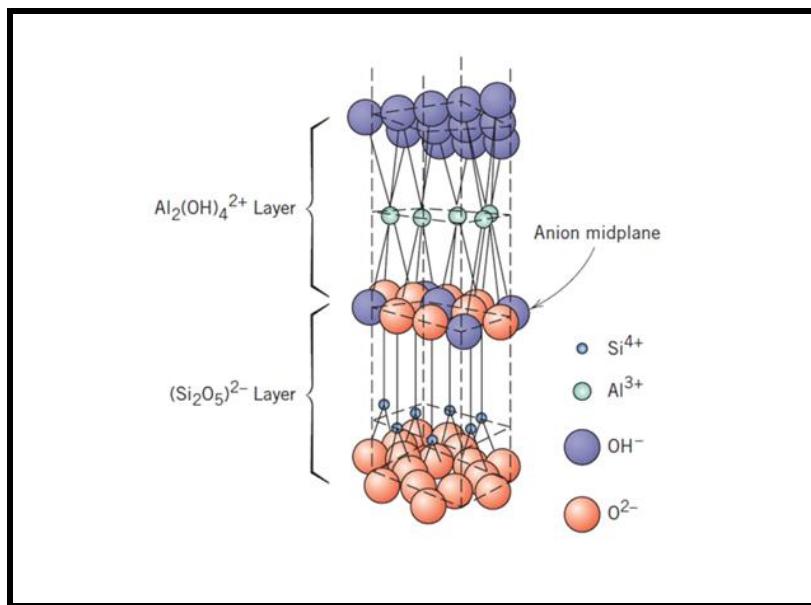
Essas matérias são tidas como aquelas que conferem importantes características na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como plasticidade (trabalhabilidade), resistência mecânica a cru, e no tratamento térmico (sinterização), estrutura e cor (Motta *et al.*, 2002). As principais matérias-primas plásticas utilizadas em revestimentos cerâmicos porosos são argilas (de queima branca ou vermelha) e os caulins.

A plasticidade de uma matéria-prima cerâmica está relacionada à propriedade desse material de mudar sua forma sem ruptura, sob a ação de uma força externa, bem como retenção da nova forma após a retirada da força (Santos, 1989). Neste sentido o termo “trabalhabilidade” pode ser usado como sinônimo de plasticidade.

#### **Argilas**

Argila é definida como uma rocha finamente dividida, com elevado teor de partículas com diâmetro equivalente inferior a 2 µm, constituída em grande parte por argilominerais, podendo conter impurezas e minerais acessórios não plásticos e finamente divididos como quartzo, carbonatos, feldspatos e micas (Verduch, 1995). É também comum a presença de certo teor de matéria orgânica que também é considerada como impureza. As argilas são de natureza e origem muito variáveis, apresentando, portanto, características e propriedades bem distintas (Santos, 1989). Na fabricação de revestimentos cerâmicos, onde as matérias-primas estratégicas são as argilas, os argilominerais de maior interesse são a ilita e a caulinita.

A Figura 2.1 mostra a estrutura cristalina da caulinita. A mesma se apresenta com um empilhamento regular de uma folha tetraédrica de  $\text{SiO}_4$  e de uma folha octaédrica de hidróxidos de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ), ligados entre si por um íon de oxigênio. Sua fórmula estrutural é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de composição em peso:  $\text{SiO}_2 = 46,54\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\%$  e  $\text{H}_2\text{O} = 13,96\%$ . Sua característica durante a queima é a formação de uma fase líquida bem gradual, sendo assim uma ampla faixa de queima pode ser obtida (Sousa, 2008).



**Figura 2.1. - Estrutura cristalina da caulinita (Callister, 2007).**

A estrutura da ilita apresenta um empilhamento regular de duas folhas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  e uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio. No caso da ilita, ocorre uma maior substituição isomórfica do alumínio por silício, e existe um cátion neutralizante de potássio entre as camadas. Pode ocorrer uma eventual substituição do alumínio por ferro e magnésio como cátion octaédral. Sendo assim, a ilita apresenta um comportamento mais fundente que a caulinita com formação de uma fase líquida mais abundante e de forma mais rápida (Santos, 1989).

Nas argilas usadas na fabricação de revestimentos cerâmicos, dentre as impurezas mais comuns, destacam-se os sais solúveis ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), matéria orgânica, e outros tipos de impurezas tais como calcita, dolomita, pirita, carbono e biotita (Sánchez *et al.*, 1996).

Os sais solúveis, provenientes de matéria-prima, gases de combustão e água, dentre os mais comuns estão os sulfatos (Na, K, Ca, Mg, F), carbonatos e nitratos alcalinos. O principal defeito causado por eles é eflorescência (Sousa, 2008).

Eflorescências são depósitos salinos que aparecem na superfície dos produtos queimados (Albaro, 1991).

No caso de revestimentos porosos, o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) não é considerado uma impureza, pois o mesmo regula a porosidade, bem como atua na diminuição da expansão térmica por umidade (Beltrán *et al.*, 1996).

Em pavimentos gresificados o carbonato de cálcio é indesejável em percentuais superiores a 3 % e em temperaturas superiores a 1100 °C, pois o óxido de cálcio

(CaO), produto de sua decomposição, fornece formação de fase líquida de forma brusca provocando assim elevada retração e deformação das peças (Sousa, 2008).

Está também presente nas argilas, a matéria orgânica, normalmente na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico. O linhito se origina da decomposição de matéria vegetal, em geral da madeira que é constituída de ceras, resinas, celulose, hemicelulose e lignina (Pinto, 2003).

Na composição química das ceras são encontrados ácidos graxos livres, ésteres de ácidos graxos, álcoois superiores e hidrocarbonetos. O ácido húmico é uma substância que contém grupos carboxílicos e recebe este nome porque foi extraído pela primeira vez do húmus do solo (Santini *et al.*, 1962).

Para a fabricação de revestimentos cerâmicos em que se utiliza ciclo rápido de queima, o percentual máximo de matéria orgânica recomendada é inferior a 0,1 %, no caso de pavimentos gresificados, e inferior a 0,2 % para revestimento poroso (Sousa, 2008).

Não sendo obedecidos os percentuais pode-se ocorrer um tipo de defeito denominado de “coração negro” que são fases vítreas de coloração que varia de verde escuro a negra proveniente da reação da sílica e alumina presentes nos argilominerais com compostos de ferro na sua forma reduzida (Albaro, 1991).

## Caulim

Caulim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente por caulinita e haloisita, cuja principal característica é propiciar à peça a cor branca após a queima. Essa característica deve-se à ausência de óxido de ferro ou à sua baixa porcentagem (menos de 0,5 %). Além disso, o caulim contém outras substâncias sob a forma de impurezas, consistindo em areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, entre outros (Silva, 2005).

O caulim contém porcentagens de alumina superiores a 30 %, o que aumenta sua refratariedade, dessa forma tornando-se útil para fabricação de piso cerâmico vitrificado e de massas que exigirão elevadas temperaturas (mais de 1.250° C). Apresenta granulometria mais grosseira que às demais argilas (menor que 0,2 mm). Devido ao tamanho maior de sua partícula, apresenta plasticidade inferior, menor contração de secagem, menor resistência mecânica a seco e mais rápida decantação (Almeida *et al.*, 2011).

O caulim tem muitas aplicações industriais. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa de pH; tem cor branca; apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga; é pouco abrasivo; possui baixas condutividades de calor e eletricidade; e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (Silva, 2001).

### **2.3.2. Matérias-primas não plásticas**

As matérias-primas não plásticas atuam mais na fase do processamento térmico, ao qual desempenham o papel mais relevante, que é o de controlar as transformações físico-químicas, as deformações e a densificação (Motta *et al.*, 2002).

Esses materiais são ainda qualificados de inertes e fundentes. As principais matérias-primas não plásticas utilizadas em revestimentos cerâmicos porosos são o quartzo e os carbonatos (cálcio e magnésio) (Sousa, 2008).

#### **Quartzo**

O quartzo é uma das formas em que o óxido de silício é encontrado na natureza sob as formas polimorfas, existindo ainda tridimita e cristobalita. Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma, a sua denominação específica (MME, 2009).

O quartzo alfa é estável à temperatura ambiente, transformando-se na variedade beta a 573°C e em tridimita a 870°C. À temperatura de 1470°C ocorre a transformação para cristobalita, até atingir o ponto de fusão a 1713 °C (Deer, 1995).

Em uma massa cerâmica, o quartzo geralmente já está presente na composição mineralógica das argilas, dos materiais fundentes, talcos e carbonatos ou ainda pode ser adicionado como material não plástico (Soares, 2010).

Quando se trabalha com cerâmica de revestimento, o quartzo tem uma função muito importante. Esse mineral age como regulador da plasticidade da massa, facilita a etapa de secagem e a saída de gases durante a queima, garante a estabilidade da queima, garante a estabilidade das peças e ajusta tanta a viscosidade da fase líquida formada durante a queima, quanto o coeficiente de expansão térmica (Wolff, 2008).

Oliveira (2000) afirma que se o quartzo for utilizado em quantidades excessivas (acima de 20% em massa) podem ocorrer trincas no corpo cerâmico, sobretudo na fase de resfriamento, devido a tensões produzidas pela transformação do quartzo-α

em quartzo- $\beta$  que ocorre a uma temperatura de 573 °C. A reatividade do quartzo livre com relação aos óxidos presentes na massa é considerada modesta já que a granulometria deste geralmente é grossa e os ciclos de queima atuais são rápidos, por isso é de suma importância controlar a quantidade e a granulometria do quartzo, devido ao seu alto ponto de fusão e por sua granulometria ser geralmente grosseira.

Também é considerável analisar a quantidade adicionada, a fim de evitar a diminuição excessiva da reatividade da massa. Em alta temperatura ocorre a dissolução de seus grãos, formando uma fase vítreia (Ferrari *et al.*, 2000). Em massas com óxido de cálcio (CaO), o quartzo finamente moído contribui para o aumento da resistência mecânica, pois durante a queima reage com o CaO formando o silicato de cálcio (Soares, 2010).

## **Carbonatos**

A calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), são as principais matérias-primas carbonácea (calcárias) utilizadas como fontes de elementos alcalinos terrosos (CaO e MgO) na indústria de revestimento cerâmico poroso (Soares, 2010).

A adição de calcita (calcário calcítico) numa massa cerâmica ou até mesmo a utilização de argilas carbonáticas promovem uma ação branqueante, regula a porosidade, promove ampla faixa de temperatura de queima, aumenta o coeficiente de dilatação térmica e diminui a expansão por umidade das peças. Isto ocorre devido à formação de fases cristalinas na temperatura de queima geralmente utilizada com pouca formação de fase líquida (Sousa, 2008).

Requerem-se alguns cuidados quando os carbonatos são utilizados em massa cerâmica, principalmente quanto à granulometria. Essa quanto mais fina melhor, pois favorecem as reações de síntese com fragmentos de materiais argilosos residuais, especialmente sílica amorfa, tornando-se possível a formação de novos compostos cristalinos a temperaturas superiores a 900 °C (Barba *et al.*, 2002). De acordo com Segura (1995), a quantidade de carbonato utilizado deve variar de 10 a 19 %, no intuito de evitar problema de expansão por umidade devido a pouca proporção de fases cristalinas resistentes a ação da umidade ou a sensível diminuição da resistência mecânica decorrente do excesso de poros abertos na peça. O ciclo de queima em massas cerâmicas deve ser projetado de modo que permita que ocorra a completa decomposição e saída do  $\text{CO}_2$ , assim como possibilite a completa reatividade dos óxidos alcalinos terrosos com os demais componentes da massa cerâmica.

## Talco

O mineral talco é um filossilicato de magnésio hidratado, apresentando fórmula química ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), podendo ainda apresentar algumas impurezas como dolomita, quartzo e compostos de ferro (Wesolowski, 1984).

De acordo com Clifton, (1985), as principais propriedades tecnológicas que tornam o talco largamente utilizado na indústria são: alta resistência ao choque térmico, leveza, suavidade, brilho intenso, alto poder de lubrificação e deslizamento, alta capacidade de absorção de óleo e graxa, baixa condutibilidade térmica e elétrica, alta área de superfície, inércia química e boa retenção como carga. Essas propriedades fazem do talco um importante mineral industrial, com vasto campo de aplicação (Parfenoff *et al.*, 1970; Santos, 1975; Dana e Hurlbult, 1984; Velho e Gomes, 1989).

Segundo Santos, (1989) e Vieira, (2007), a aplicação do talco em massa cerâmica tem as seguintes finalidades:

- modificar a fundência, pois reage com o feldspato formando eutéticos a baixas temperaturas;
- reduzir a temperatura de vitrificação da massa;
- acelerar a densificação do material;
- melhorar a resistência mecânica com formação de fases cristalinas de elevada resistência mecânica;
- aumentar a resistência ao choque térmico para ciclos de queima rápida, devido a formação de cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ).

## Feldspato

O grupo dos feldspatos é constituído de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, e raramente bário. Os feldspatos têm propriedades físicas muito similares entre si, no entanto, devido à sua composição química, se agrupam em: feldspato de potássico (ortoclásio, microclínio, sanidina, adularia), feldspato de bário (celsiana) e feldspato calco-sódico (Dana, 1970).

Uma série isomórfica é formada pela albíta e anortíta que formam uma série de soluções contínuas e sólidas em diferentes temperaturas. Esta série é denominada de plagioclásio e varia desde a albíta pura, à anortíta pura. Segundo a composição relativa de cada um desses, recebe a denominação constante da Tabela 2.3 (SEGEMAR, 2000).

**Tabela 2.3. - Série dos plagioclásios (SEGEMAR, 2000).**

<b>Plagioclásios</b>	<b>% de Albita</b>	<b>% de Anortita</b>
Albita Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	100-90	0-10
Oligoclásio	90-70	10-30
Andesina	70-50	30-50
Labradorita	50-30	50-70
Bitownita	30-10	70-90
Anortita Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	10-0	90-100

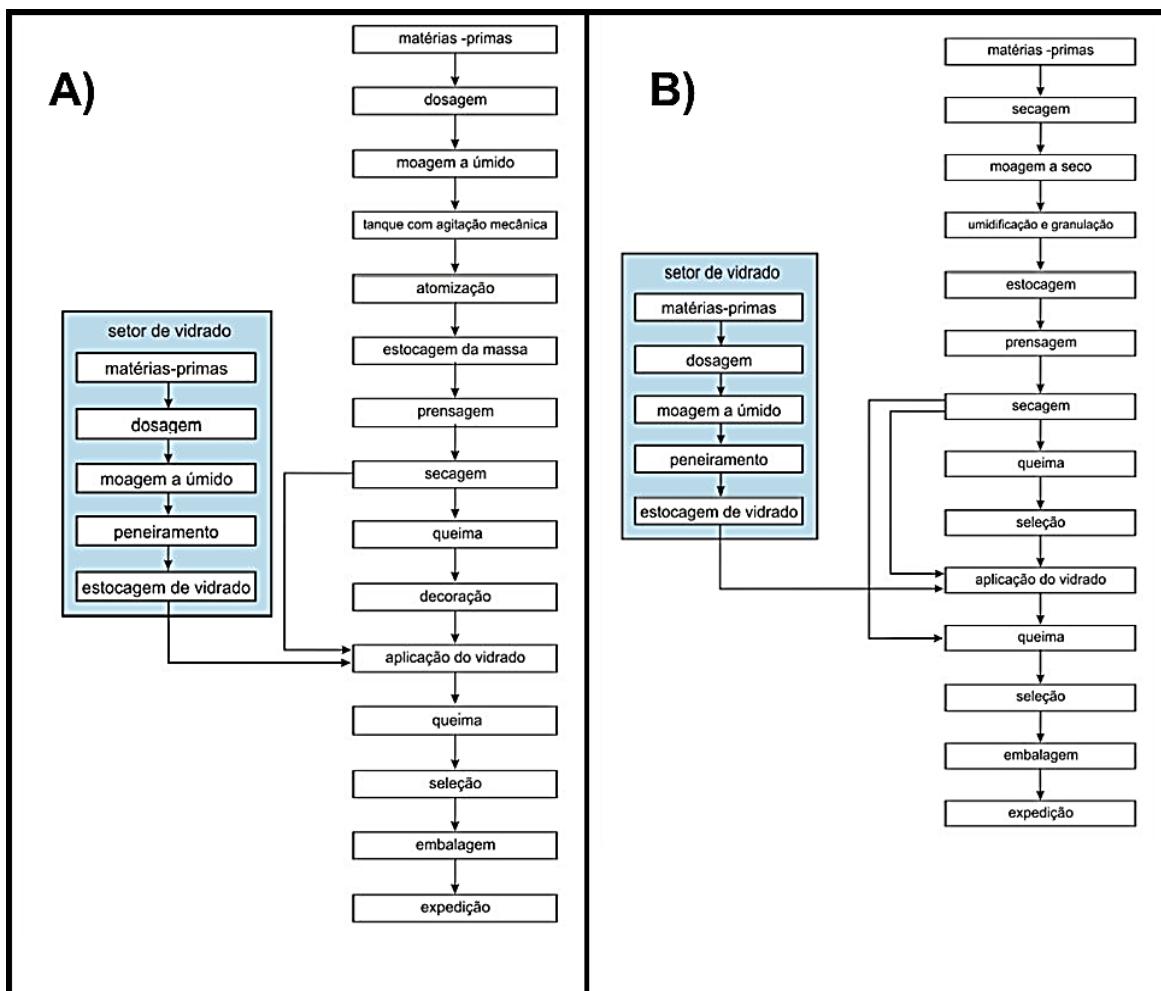
Na massa cerâmica o feldspato funciona como um fluxo, ou seja, ele forma um vidro no interior do corpo cerâmico, isso se deve ao seu conteúdo em álcalis ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ). Ele é um material cerâmico básico na manufatura de porcelana, porcelana chinesa, azulejos, cerâmica branca vitrificada e chapas de ferro esmaltadas (Ramos, 2001).

#### **2.4. Processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos**

A preparação das massas cerâmicas é considerada uma das etapas mais importantes do processo (Sousa, 2008). Levando em conta, que para a fabricação de revestimento cerâmicos (pisos e azulejos) apresentam-se uma variedade de produtos, e consequentemente possibilidades diferentes de combinações. As tais implicam no tipo de massa, na forma de preparo, na conformação, no acabamento da superfície, no tipo de queima e finalmente nas características técnicas do produto. Além disso, ressaltando para o sucesso comercial destacam-se o design das peças e sua aplicação.

O processo de fabricação adotado pela indústria cerâmica deve ser de tal forma que possibilite oferecer produtos ao mercado com as características técnicas e estéticas adequadas a um preço atrativo, que seja rentável e satisfatório para o cliente durante o uso (Soares, 2010).

A Figura 2.2a apresenta o fluxograma de fabricação de revestimentos cerâmicos com a massa preparada via seca (granulada). A Figura 2.2b mostra o fluxograma de fabricação por via úmida (atomizada).



**Figura 2.2. - a) Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico via seca; b) Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico via úmida (ABC, 2013).**

#### 2.4.1. Processo de moagem

A moagem tem por objetivo a cominuição e a homogeneização das matérias-primas. O grau de moagem pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a queima, influenciando significativamente na velocidade de decomposição dos carbonatos. Pode também favorecer, portanto, a formação de novos compostos de modo mais ou menos intenso (Lolli *et al.*, 2000). Uma reatividade forte favorece a formação de cristais e contribui para melhorar as características mecânicas do material queimado (Sousa, 2008).

O controle no processo de moagem torna-se muito importante. A moagem escassa pode provocar partículas grosseiras na massa e desencadear uma desestabilidade dimensional, proporcionar menor reatividade da massa, o que compromete as propriedades tecnológicas do produto. Por outro lado a granulometria

muito fina pode trazer alguns problemas como a fraca coesão das massas, uma baixa resistência mecânica do produto prensado e seco, períodos mais longos durante os ciclos de secagem e de queima e ainda proporcionar riscos de defeitos no produto final (Galdino, 2010).

O setor brasileiro de revestimentos cerâmicos é constituído por 93 empresas, com maior concentração nas regiões Sudeste e Sul, e em expansão no Nordeste do país. Uma característica típica da produção brasileira é a utilização de dois processos produtivos distintos em seu parque industrial: a Via Seca e a Via Úmida (ANFACER, 2014).

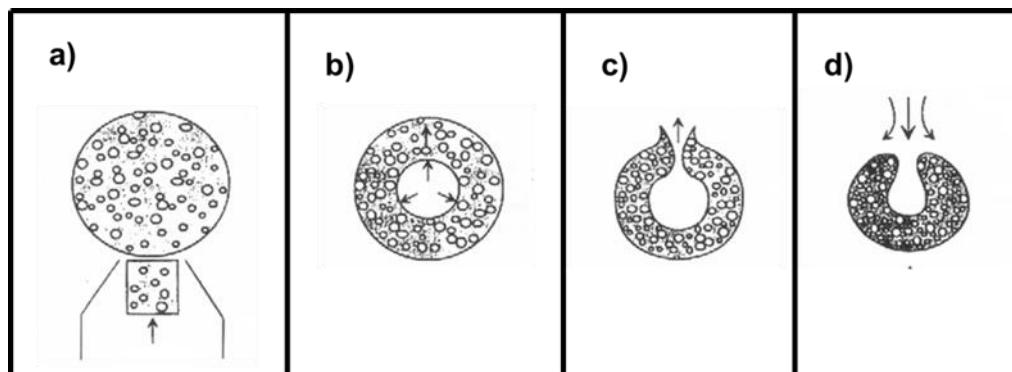
### **Moagem via úmida**

O processo via úmida responde atualmente, por 26,6 % da produção nacional de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2016). As massas depois de queimadas apresentam característica como a coloração clara, produtos com excelentes propriedades tecnológicas, e ao fim esses produtos correspondem a um alto valor agregado (Soares, 2010).

As principais matérias-primas utilizadas nesse processo consistem na argila, materiais fundentes, talcos e carbonatos. As matérias-primas contidas na composição das massas cerâmicas são homogeneizadas e armazenadas em silos. A partir daí são trituradas até um tamanho de 30 mm. A mistura de argilas é dosificada gravimetricamente e é introduzida num moinho de bolas, com água e defloculante em proporções adequadas. A concentração de sólidos utilizada varia entre 60 e 70 % (em peso). Os defloculantes são usados para aumentar a concentração da suspensão sendo necessário realizar um estudo prévio do comportamento reológico da massa formada (barbotina), para determinar a proporção ótima de sólidos e água, assim como o tipo e quantidade de defloculante usado. O silicato de sódio é um dos defloculantes mais utilizados, em proporções que variam de 0,6 até 0,8 % (em peso) (Sousa, 2008).

Na moagem, deve ser próximo de 5 % o teor de material seco (resíduo) retido em malha ABNT 250 (63 µm), na composição da barbotina. A secagem da barbotina se dá em atomizadores (spray-dryer) e a umidade do pó atomizado situa-se entre 6 e 8 % (Zaúberas e Riella, 2001). A suspensão aquosa das matérias-primas vai de encontro a uma corrente de ar quente a temperaturas entre 600 – 700 °C, ocorrendo rápida evaporação da água originando grânulos esféricos e ocos. A Figura 2.3 ilustra

a evolução da atomização de um grão cerâmico. A morfologia dos grânulos obtidos propicia uma boa fluidez da massa cerâmica durante o preenchimento da matriz de compactação. Além disso, os grânulos ocos deformam-se mais facilmente aumentando o contato entre as partículas (Almeida, 2009). Isto favorece a reatividade entre os componentes da massa cerâmica. Dessa maneira, pode-se alcançar uma maior densificação e com isso promover um aumento da resistência mecânica das peças sinterizadas (Sousa, 2008).



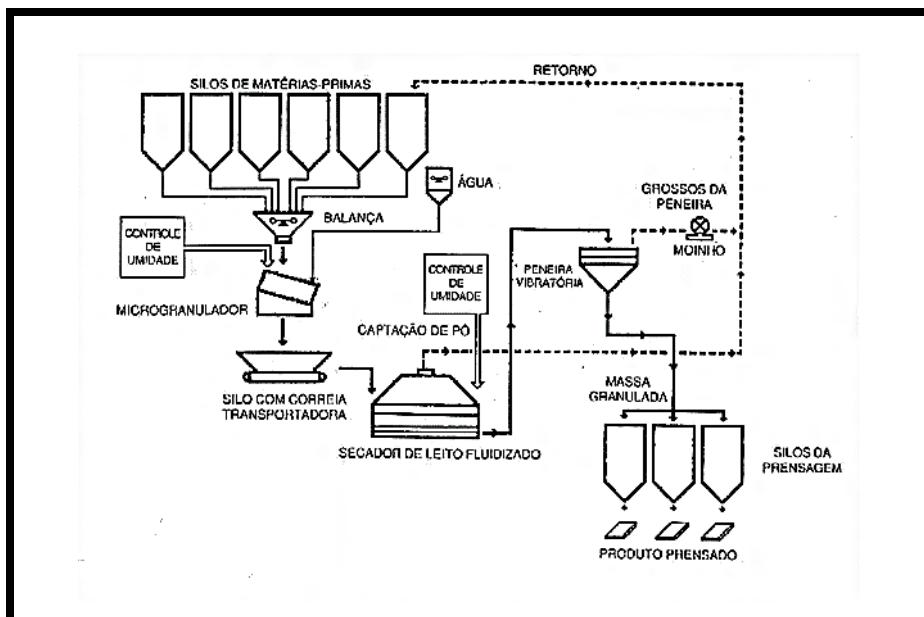
**Figura 2.3. - Representação esquemática da evolução da atomização de um grânulo cerâmico: (a) formação da gota à saída do bico de pulverização; (b) evaporação do líquido; (c) explosão; (d) formação da partícula sólida (Almeida, 2009).**

### Moagem via seca

A moagem a seco foi o primeiro método utilizado pelos nossos antepassados, e atualmente é responsável por 73,4% da produção nacional. É um método muito econômico quando comparado com o processo a úmido (ANFACER, 2016). Normalmente os equipamentos usados são: moinhos de pendulares, de martelo, de fricção ou até de bolas. Na maioria dos casos, as indústrias estão localizadas próximas às jazidas, que contam com argilas mais ou menos carbonáticas com alto teor de ferro (Galdino, 2010).

Neste processo utilizam-se normalmente os moinhos pendulares, na qual, obtém-se uma mistura com elevada proporção de partículas finas ( $80\% < 60\text{ }\mu\text{m}$ ) e uma porcentagem de partículas grossas (superior a  $200\text{ }\mu\text{m}$ ) menores que 5 %. A Figura 2.4 mostra um esquema de preparação de massa cerâmica por via seca. A mistura é ligeiramente umedecida e granulada para conseguir uma distribuição de tamanhos adequada para ser prensada nas melhores condições possíveis. Depois de

ajustar o conteúdo de água (6 – 8 %), os grânulos são armazenados em silos de repouso para serem homogeneizados. Antes da prensagem é conveniente eliminar os aglomerados não grossos (Sousa, 2008).



**Figura 2.4. - Esquema de preparação de massa cerâmica por via seca (Bernardes e Vitti, 1994; Sousa, 2008).**

Segundo Galdino (2010), a escolha do processo de produção através do processo de moagem a seco, se dá principalmente pelas questões econômico-financeiras, e a rapidez na execução do processo. Perante essas características no presente trabalho de doutoramento será dada ênfase ao processo por via seca.

#### 2.4.2. Prensagem

A prensagem é uma etapa importantíssima na fase do processo produtivo de revestimento cerâmico, pois uma compactação mal feita pode proporcionar vários defeitos ao produto final, comprometendo sensivelmente sua qualidade (Soares, 2010). Segundo Sánchez e Monfort (2003), à medida que se aumenta a pressão de compactação e a umidade, a resistência mecânica das peças a verde também aumenta.

A prensagem consiste na conformação da massa granulada com baixo teor de umidade por meio de prensas. A etapa de conformação das placas, tanto a massa cerâmica moída, no caso via seca, tanto o pó atomizado, no caso via úmida, são

carregados em caixas-moldes do tamanho de fabricação e na sequência são lançados em cavidades de prensas e submetidos a uma pressão específica, gerando a “bolacha” ou base da cerâmica. Nessa fase a “bolacha” apresenta baixa resistência mecânica e alta umidade, por esse fato passa pelo processo de secagem (Franco, 2008; FIESP, 2006).

Esta operação tem como objetivo obter peças uniformes de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, contribuir para a obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas, bem como fornecer resistência mecânica suficiente para manuseio e transporte das peças até o secador (Amorós, 2000).

O método de conformação considerado no presente trabalho é o método de conformação por prensagem uniaxial de ação simples. Essa técnica baseia-se na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um ou vários punções rígidos, obtendo-se concomitantemente a conformação e a condensação do pó cerâmico.

#### **2.4.3. Secagem**

A secagem é a etapa que se segue após a conformação da peça cerâmica crua, sendo um processo relativamente simples, mas que deve ser realizado com devido cuidado para evitar defeitos na peça compactada (Soares, 2010).

É um processo térmico que pode ser definido como a eliminação de grande parte da água contida no corpo conformado, através de sua evaporação progressiva. Nesta etapa, nota-se que a medida que a água é evaporada, ocorre a densificação da peça crua e, consequentemente, um aumento da resistência mecânica. Isto é atribuído ao empacotamento e a atração entre as partículas que promovem o aumento das forças de ligação entre elas (Oliveira, 2000). Estes valores deverão ser suficientemente altos no caso da monoqueima para suportar as solicitações mecânicas na fase de impressão serigráfica. Os valores do módulo de ruptura à flexão deverão ser superiores a 2,5 MPa. Com os ciclos de secagem atualmente utilizados, para evitar problemas de trincas e pequenas fissuras localizadas, sobretudo nas bordas das peças, é conveniente manter as variações dimensionais (retração) na fase de secagem a valores compreendidos entre 0 e 0,3 % no máximo (Sousa, 2008).

#### **2.4.4. Esmaltação e decoração**

Após a secagem, a maioria dos produtos recebem uma camada fina e contínua de um material denominado esmalte ou vidrado, que após a queima adquire aspecto vítreo. Esta camada contribui para o aspecto estético, higiênico e melhora algumas das propriedades físicas, principalmente de resistência mecânica e elétrica. A composição dos esmaltes (vidrados) é bastante variada, e sua formulação depende das características do corpo cerâmico, das características finais do esmalte e da temperatura de queima. Os esmaltes são compostos por caulins, fritas, argilas, feldspatos, e entre outros (Silva, 2005).

#### **2.4.5. Processo de queima**

O processo de queima ocorre em seguida à secagem e à esmaltação. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítreia e a soldagem dos grãos. Desta forma, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas, são obtidos produtos para as mais diversas aplicações.

Nessa etapa os produtos adquirem propriedades finais, sendo de fundamental importância na fabricação dos produtos cerâmicos. Tal eficiência depende do desenvolvimento das propriedades finais dos produtos, as quais incluem seu brilho, cor, porosidade, estabilidade dimensional, resistência à flexão, a altas temperaturas, à água, ao ataque de agentes químicos, e outros (Oliveira, 2006).

Durante a queima de revestimento poroso podem ser utilizados dois processos: monoqueima rápida (monoporosa) e biqueima rápida. A monoqueima rápida é a mais utilizada pelas indústrias, que consiste em queimar ao mesmo tempo a base e o esmalte. Esse processo confere maior ligação entre o biscoito (base) e o esmalte, dando-lhe maior resistência. O processo de biqueima é dado somente ao esmalte, haja vista que a base (biscoito) já havia sido queimada anteriormente (Franco, 2008). Por sinterizar a base e o esmalte em momentos distintos formam uma interface fraca entre eles, produzindo peças com resistência baixa ao impacto. Por queimar as peças duas vezes, o consumo de energia é maior, tornando-se bem menos econômico comparado com a monoqueima (Galdino, 2010).

## 2.5. Patologias dos revestimentos cerâmicos

Durante a queima de massas cerâmicas para revestimento poroso ocorre uma série de transformações físicas e químicas, acompanhadas por reações térmicas e processos de transferência de massa de diferentes origens em intervalos de temperatura característicos, os quais determinam as propriedades finais do produto cerâmico (Sousa, 2008).

Porém, problemas durante a produção, o assentamento e também agentes externos em contato com os revestimentos cerâmicos, podem ocasionar certas patologias, como (Cavalcante, 2010):

- Eflorescência: depósitos de sais de cor esbranquiçada que aparecem na superfície do revestimento, alterando a aparência;
- Bolor: ação de fungos, formando manchas escuras ou esbranquiçadas;
- Dilatação e retração: variação térmica e/ou de umidade causam tensões internas;
- Trincas e fissuras: quando as tensões ultrapassam o limite de resistência da placa cerâmica;
- Gretamento: quando o esmalte se rompe devido à incompatibilidade de dilatação entre a base e o esmalte, agravada pela variação de umidade e temperatura;
- Destacamento: ocorre pela dilatação do contra piso e pela falta de junta ou outros fatores distintos.

## 2.6. Formulação das massas para revestimento poroso

As formulações de massas para revestimento poroso permitem a utilização de uma variedade de matérias-primas que podem ser principalmente argilas, calcita, dolomita, feldspato, quartzo e talco (Oliveira, 2000).

É através da formulação que se busca estabelecer uma relação de proporção entre as matérias-primas que comporão o sistema pretendido (corpo cerâmico) em função das fases finais desejadas (Sánchez e Monfort, 2003). A formulação dessas fases, precedidas de intensa desgaseificação, caracteriza os produtos de revestimento poroso sinterizados em uma única queima (monoporoso) (Bittencourt, et.al., 2001).

Segundo Sánchez e Monfort (2003), após estabelecer as propriedades do produto a fabricar, as características do processo de fabricação, e o processo empregado, analisam-se as matérias-primas à disposição, faz-se um estudo das

características das massas e, formula-se. No caso do revestimento poroso alguns critérios específicos são estabelecidos (Sousa, 2008):

- a) Moderada densidade aparente a seco:  $> 1,95 \text{ g.cm}^{-3}$ .
- b) Baixa expansão após a prensagem da massa e baixa retração após secagem:
  - Expansão após prensagem:  $< 0,6 \%$ .
  - Retração por secagem:  $< 0,2 \%$ .
- c) Elevada resistência mecânica a seco:  $> 3 \text{ MPa}$ .
- d) Ausência de impurezas.
- e) Baixa retração linear por queima:  $< 1,5 \%$
- f) Baixa expansão por umidade:  $< 1,0 \%$
- g) Pouca formação de fase vítreia nas temperaturas de trabalho:
  - Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $1120 - 1150$

A composição de partida na formulação das massas para revestimentos porosos é um parâmetro muito importante. Introduzindo carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou de cálcio e magnésio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) na composição de partida se consegue uma adequada porosidade do suporte queimado e se reduz também a retração das peças durante o processo de queima. Além disso, durante a queima, os óxidos de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e magnésio ( $\text{MgO}$ ), procedentes da decomposição dos carbonatos, reagem com as fases amorfas resultantes da desidratação dos minerais argilosos formando aluminossilicatos de cálcio e magnésio que são estáveis frente à ação da umidade (Chiari *et al.*, 1996).

Escardino (1993), afirma que normalmente quanto maior o conteúdo de carbonato de cálcio da composição de partida, menor é a variação da retração linear e da absorção de água, com a temperatura no intervalo próximo a temperatura máxima de queima. O conteúdo de carbonatos recomendável na composição de partida varia de 10 a 16 %.

Sousa (2003) estudou a formulação de massas, através do método matemático e geométrico. Em seu trabalho foram formuladas quatro massas cerâmicas denominadas M1, M2, M3 e M4, conforme podemos observar na Tabela 2.4. Foi fixado o teor de argila na faixa de 70% em massa e depois foi feita a variação com conteúdo de calcário e quartzo. Estes conteúdos foram 12,15 e 18% de calcário e 18, 15 e 12% de quartzo. Na massa formulada também foi adicionada 5% de talco em substituição

do quartzo, onde se permitiu avaliar o efeito da adição do talco no processo de densificação da massa.

**Tabela 2.4. - Massas cerâmicas formuladas (Sousa, 2003).**

<b>Massa Cerâmica</b>	<b>Composição (% máxima)</b>			
	<b>Argila</b>	<b>Calcário</b>	<b>Quartzo</b>	<b>Talco</b>
<b>M1</b>	<b>70</b>	<b>12</b>	<b>18</b>	<b>0</b>
<b>M2</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>0</b>
<b>M3</b>	<b>70</b>	<b>18</b>	<b>12</b>	<b>0</b>
<b>M4</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>5</b>

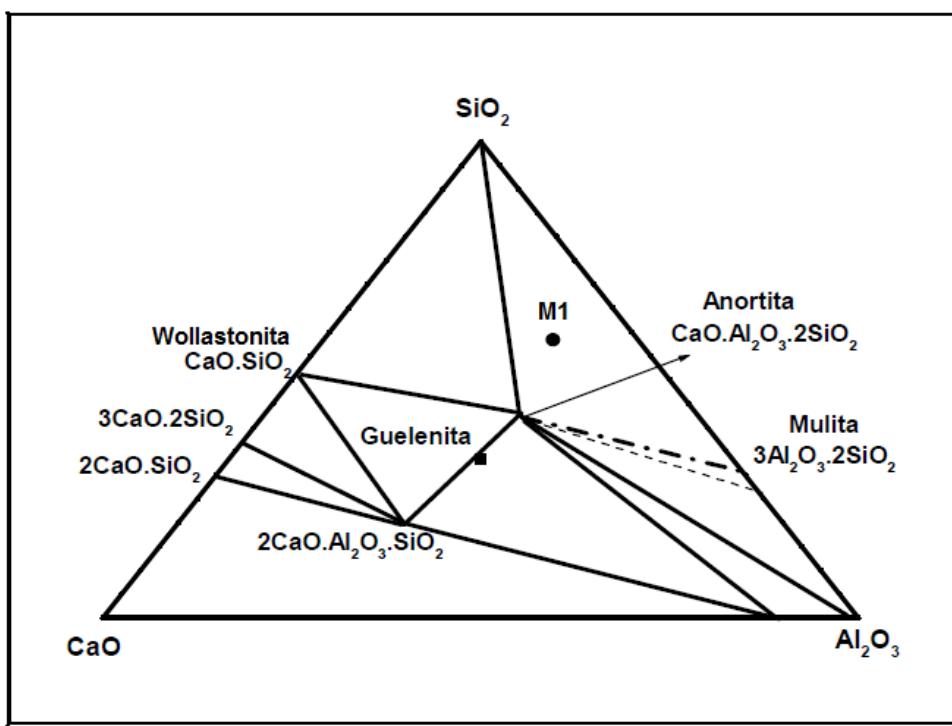
Como mostrada na Tabela 2.4, foi possível estimar as fases presentes no produto sinterizado. Neste caso de revestimento poroso com composição a base de carbonatos, o diagrama de equilíbrio de fases de maior interesse é o do sistema  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$ . Sousa, (2003) estudou a composição química das matérias-primas que foram aproximadas a 100%, em termos de três óxidos de interesse, os quais são:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . Através de sistema de equação pelo método matemático foi possível calcular os percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  para cada massa. Por exemplo, a massa M1, os valores de A1, A2 e A3 são os respectivos óxidos presente na argila. C1, C2 e C3, os presentes no calcário e Q1, Q2 e Q3 os presentes no quartzo.

$$\% \text{ SiO}_2 = A1 \times 0,70 + C1 \times 0,12 + Q1 \times 0,18 = \% \text{ SiO}_2 \text{ em M1}$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = A2 \times 0,70 + C2 \times 0,12 + Q2 \times 0,18 = \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ em M1}$$

$$\% \text{ CaO} = A3 \times 0,70 + C3 \times 0,12 + Q3 \times 0,18 = \% \text{ CaO} \text{ em M1}$$

Calculando os percentuais dos óxidos da massa cerâmica e localizando estes valores no diagrama ternário (Figura 2.5) do sistema  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$ , pode-se prever quais fases que estarão em equilíbrio no produto final. O mesmo procedimento foi utilizado nas outras massas levando em consideração os óxidos presentes no talco.



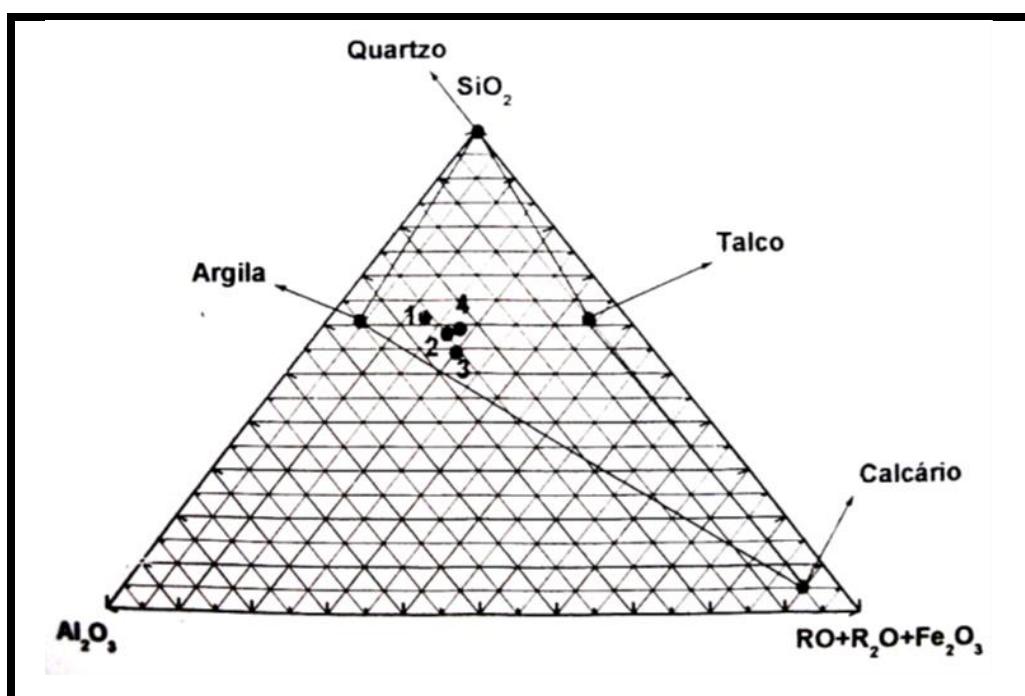
**Figura 2.5. - Diagrama ternário do sistema  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$  (Sousa, 2003).**

Pode-se analisar quais as fases formadas no diagrama, a partir das quantidades dos óxidos de mistura obtidos. Observou-se que as fases em equilíbrio são a da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), da mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) e da anortita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ), pois as composições das massas estudadas de revestimento poroso se situam no triângulo de compatibilidade que leva à formação dessas fases em equilíbrio em temperatura ambiente.

Sousa (2003), a fim de determinar a formulação para uma proporção de matérias-primas, ou seja, a quantidade de matéria-prima numa massa utilizou resultados da composição química das matérias-primas (Tabela 2.5), e obteve os óxidos que influenciam na formulação das massas cerâmicas. No caso do revestimento poroso, incluem os seguintes óxidos:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na terceira extremidade do diagrama triaxial os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos  $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que nesse caso é um produto de base vermelha. Estes valores são mostrados na Tabela 2.5, sendo que a localização das matérias-primas é mostrada no diagrama triaxial na Figura 2.6, onde qualquer ponto dentro da área formada pelas matérias-primas representa uma possível formulação de massa para revestimento poroso.

**Tabela 2.5. - Óxidos para o diagrama triaxial ( $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Sousa, 2003).**

Óxidos	Argila	Calcário	Quartzo	Talco
$\text{SiO}_2$	53,74	10,03	100,00	63,05
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32,30	1,35	0,00	1,68
$\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	13,96	88,62	0,00	35,27
Total	100,00	100,00	100,00	100,00



**Figura 2.6. - Diagrama triaxial para as formulações (Sousa, 2003).**

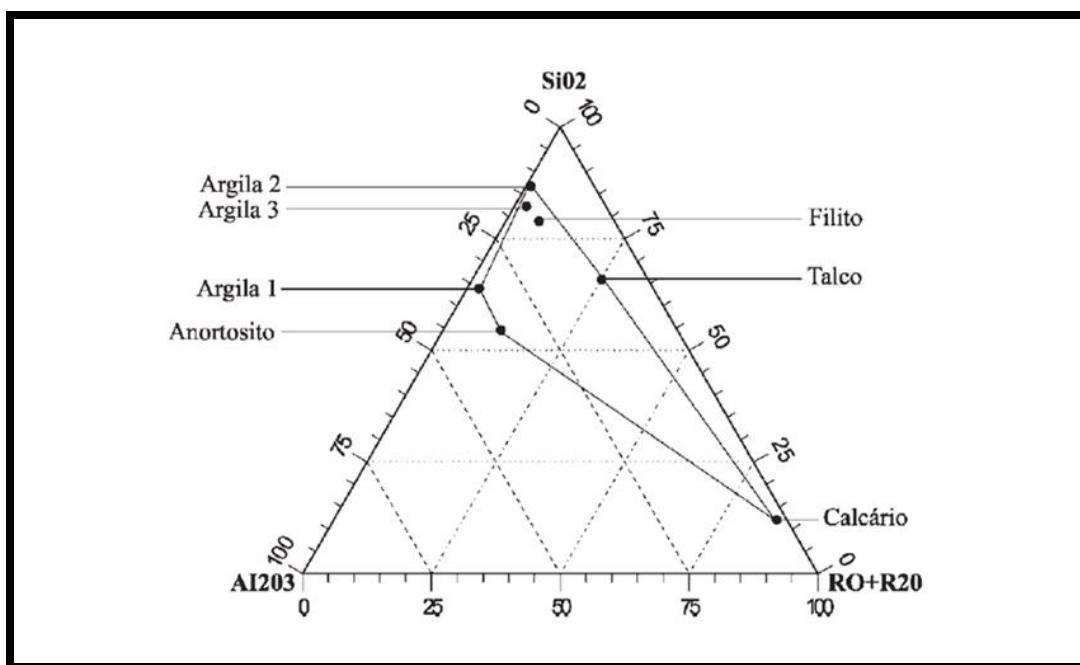
Segundo Sousa (2003), existem limitações para os métodos de formulação de materiais cerâmicos utilizando esses métodos. Uma limitação é o fato do sistemas de equações nem sempre apresentarem uma solução. Isto ocorre quando uma ou mais matérias-primas não são adequadas para determinada composição. Por outro lado, o sistema pode ter infinitas soluções. Por isso, é comum a utilização do método geométrico como recurso de visualização, para se verificar a possibilidade de solução. Uma outra limitação é a de levar em consideração somente os óxidos majoritários, e não a presença de outros óxidos, ou até mesmo impurezas, que podem desviar os campos de existência das fases de interesse. Sendo assim, qualquer variação composicional, por menor que seja, faz com que o ponto da composição formulada se desloque para outras regiões dos triângulos de compatibilidade das fases, e

consequentemente, fases secundárias poderão estar presentes junto com a fase principal)

No caso da elaboração de massas para revestimento monoporoso Bittencourt et.al., (2001), também utilizou os resultados da composição química, para basear-se nas formulações. Com os resultados obtidos das análises químicas podem-se extrair os óxidos que mais influenciam na formulação. No caso de um produto monoporoso entram a sílica, alumina e na terceira extremidade, do diagrama triaxial, a soma dos alcalinos e alcalinos terrosos. Esses valores podem ser identificados na Tabela 2.6 sendo que a localização das matérias-primas, no diagrama triaxial, mostrado na Figura 2.7. A mesma nos demonstra que qualquer ponto pode ser usado em uma formulação.

**Tabela 2.6. - Principais óxidos para o diagrama triaxial [100%] [SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO+R<sub>2</sub>O] (Bittencourt et.al., 2001).**

ÓXIDOS	Argila1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anortosito	Calcário
SiO <sub>2</sub>	63,87	86,75	82,26	65,91	78,96	54,57	12,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,87	12,36	15,47	9,04	14,64	34,27	1,95
RO+R <sub>2</sub> O	2,27	0,89	2,27	25,05	6,40	11,16	85,99
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>						



**Figura 2.7. - Diagrama triaxial das matérias-primas (Bittencourt et al., 2001).**

Bittencourt *et al.*, (2001) estudou a programação linear (PL), que é uma técnica que ajuda a aperfeiçoar os custos de um determinado processo ou produto. A PL unida ao diagrama triaxial auxiliam na visualização de uma formulação através dos óxidos presentes. O diagrama fornece a posição das matérias-primas e a PL possibilita obter diversas soluções possíveis, através de restrições registradas no software, podendo identificar a formulação que mais se adapta ao processo, com relação ao percentual de óxidos e o da massa desejada.

## **2.7. Caracterização de massa para revestimento poroso**

Conhecer as matérias-primas utilizadas e as peças cerâmicas produzidas torna-se um fator importante. Para tal, é realizada a caracterização do material cerâmico, a fim de saber se o material ou produto fabricado estão dentro das especificações estabelecidas pelas normas de revestimento poroso.

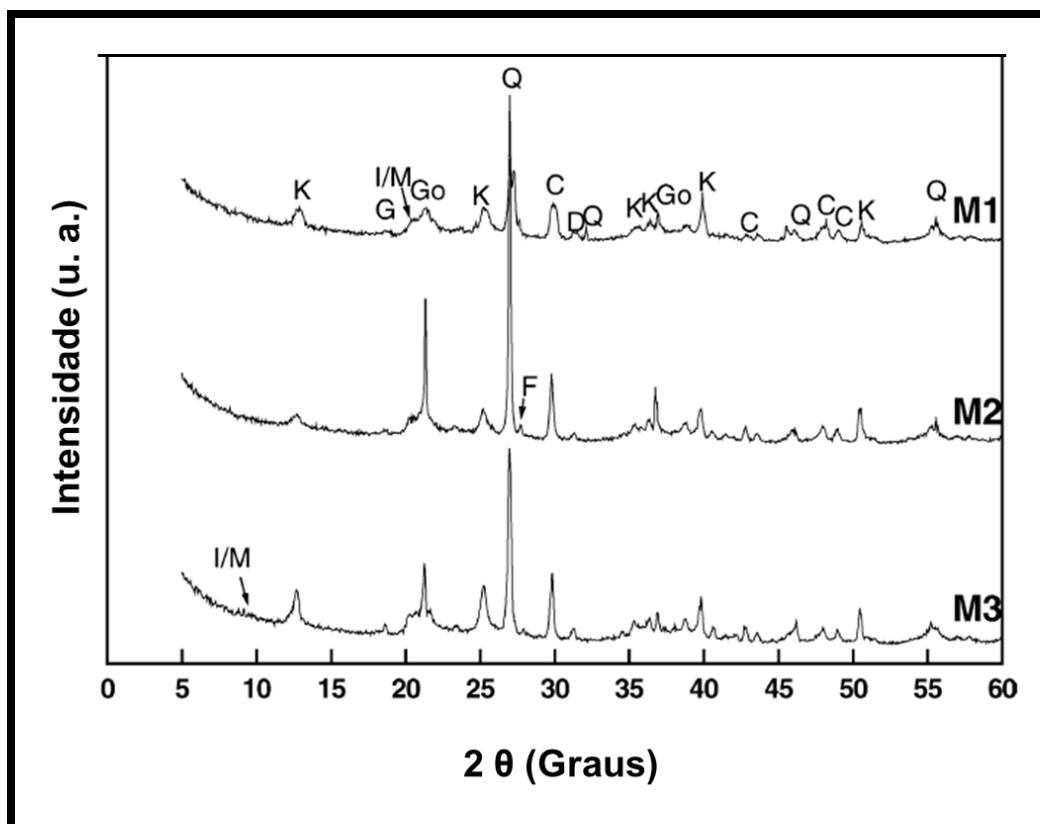
Estudos foram feitos para analisar características do material para cerâmica porosa (Pinto *et al.*, 2005; Sousa, 2003; Sousa, 2008; Sousa e Holanda, 2005).

Sousa e Holanda, (2005) utilizaram uma formulação com três massas cerâmicas (Tabela 2.7), com objetivo de obter revestimento poroso base vermelha, usando argila, calcário e quartzo. Na Figura 2.8 podemos observar a análise mineralógica da massa em estudo, onde é notável a presença de caulinita e picos característicos de quartzo, gibsita e calcita. Além de pequenas quantidades de mica muscovita e dolomita (Sousa e Holanda, 2005).

**Tabela 2.7. - Massas cerâmicas formuladas (Sousa e Holanda, 2005).**

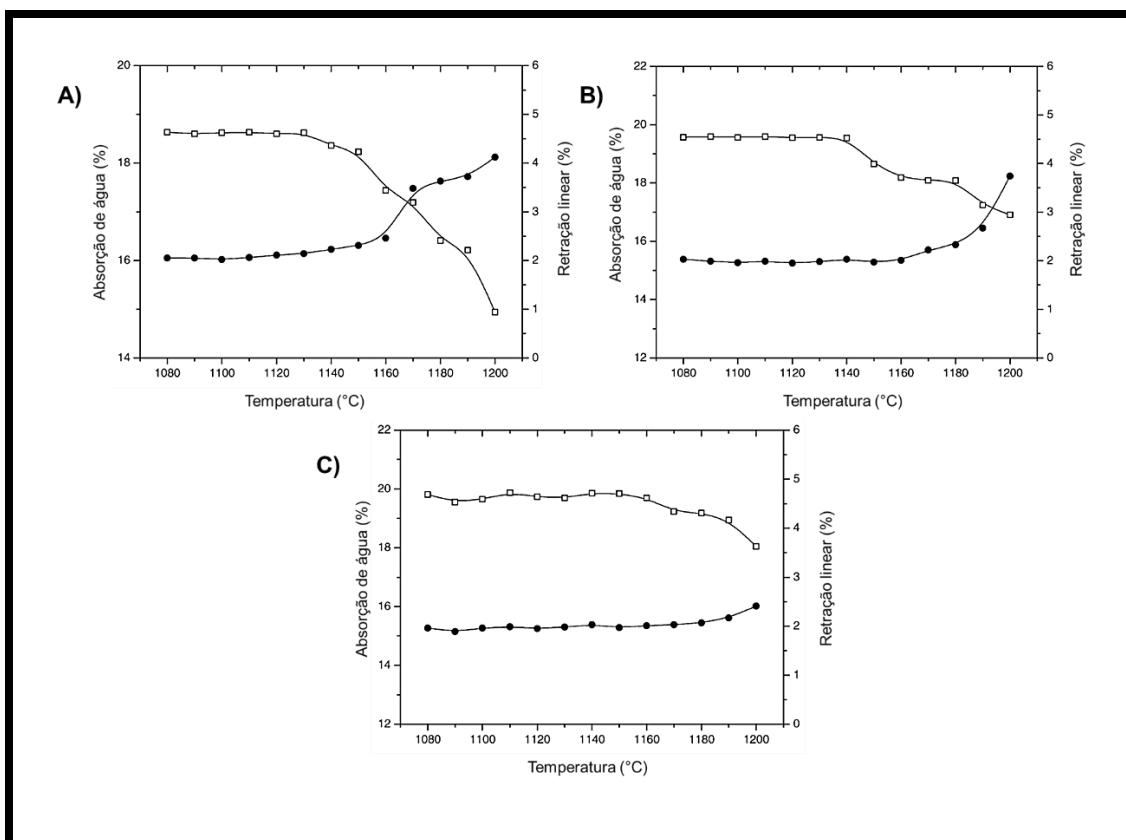
<b>Matérias-primas</b>	<b>Formulações (% em peso)</b>		
	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>
<b>Argila</b>	<b>70</b>	<b>70</b>	<b>70</b>
<b>Calcário</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>18</b>
<b>Quartzo</b>	<b>18</b>	<b>15</b>	<b>12</b>

Na Figura 2.9 podemos observar a caracterização das massas cerâmicas que foram queimadas nas temperaturas entre 1080°C a 1200°C. Os corpos-de-prova queimados foram avaliados das seguintes propriedades: retração linear, absorção de água e resistência à flexão.



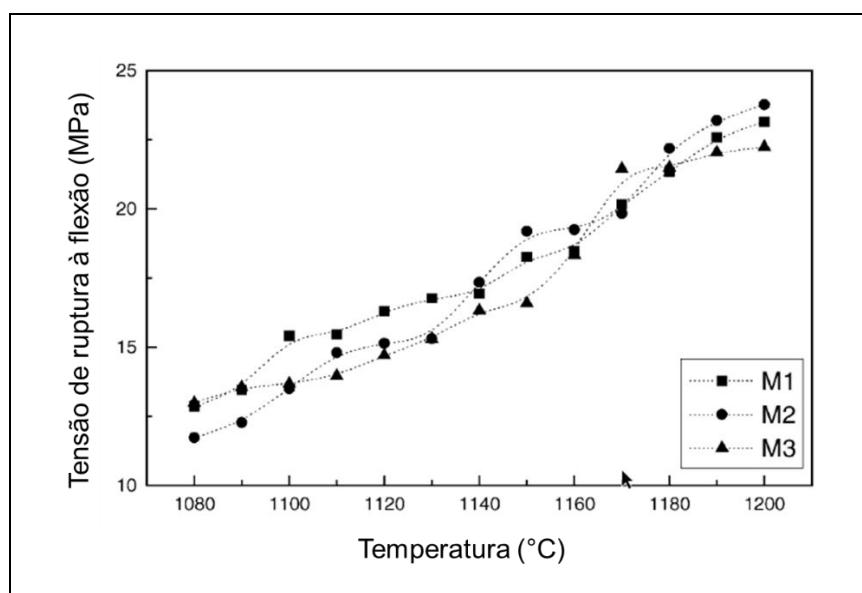
**Figura 2.8. - Difrações de raios X das massas cerâmicas formuladas por Sousa e Holanda, 2005: K= Caulinita; Q= Quartzo; D= Dolomita; C= Calcita; Go= Goetita; I/M= Ilita/Mica; G= Gibsita; F= Feldspato.**

Os resultados de absorção de água e retração linear estão mostrados na Figura 2.9 (a)-(c) através do diagrama de gresificação. Este diagrama é importante para compreensão dos efeitos do calcário na densificação dos corpos-de-prova. O gradual aumento do calcário (12-18%) tende a retardar a densificação da queima. A presença de  $\text{CaCO}_3$  modifica o curso das reações e afeta a formação da fase líquida resultando em um corpo-de-prova com alta porosidade aberta. A absorção de água e a retração linear se mostraram praticamente constantes dentro da faixa de temperatura. Nota-se que a absorção de água é o parâmetro que de acordo com a norma NBR 13818 (ABNT, 1997), define a classe para o produto de cerâmica porosa. Como mostrado na Figura 2.9 (a)-(c) todos os valores estão acima de 10%, o que indica que as massas cerâmicas preparadas se enquadram na classe BIII para revestimento poroso, e que os requisitos especificados nas normas de azulejos Brasileira foram cumpridas (Sousa e Holanda, 2005).



**Figura 2.9. - Diagrama de gresificação dos corpos-de-prova sinterizados. (a) M1; (b) M2 e (c) M3. (Sousa e Holanda, 2005).**

A resistência à flexão foi realizada nos corpos-de-prova queimados, e seu resultado pode ser visualizado na Figura 2.10.



**Figura 2.10. - Resistência à flexão dos corpos-de-prova sinterizados (Sousa, e Holanda, 2005).**

Os resultados mostram que resistência à flexão diminui com a adição do calcário. Isso se deve a formação de poros, causada pela decomposição dos carbonatos com liberação de CO<sub>2</sub> na estrutura, modificando o nível de absorção de água. E nota-se que quanto maior a temperatura, maior é a densificação, justificando o aumento da resistência à flexão das peças cerâmicas estudadas.

O calcário e a temperatura máxima de queima afeta a formação de fases cristalinas que tem o importante papel na densificação das peças cerâmicas. Os principais efeitos com o aumento do teor de calcário foi de elevar a absorção de água e diminuir a retração linear, e consequentemente retarda o processo de densificação das peças cerâmicas (Sousa e Holanda, 2005).

## 2.8. Resíduos sólidos

De acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos podem ser definidos como resíduos nos estados sólido ou semissólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Incluídos nesta definição estão os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, 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.

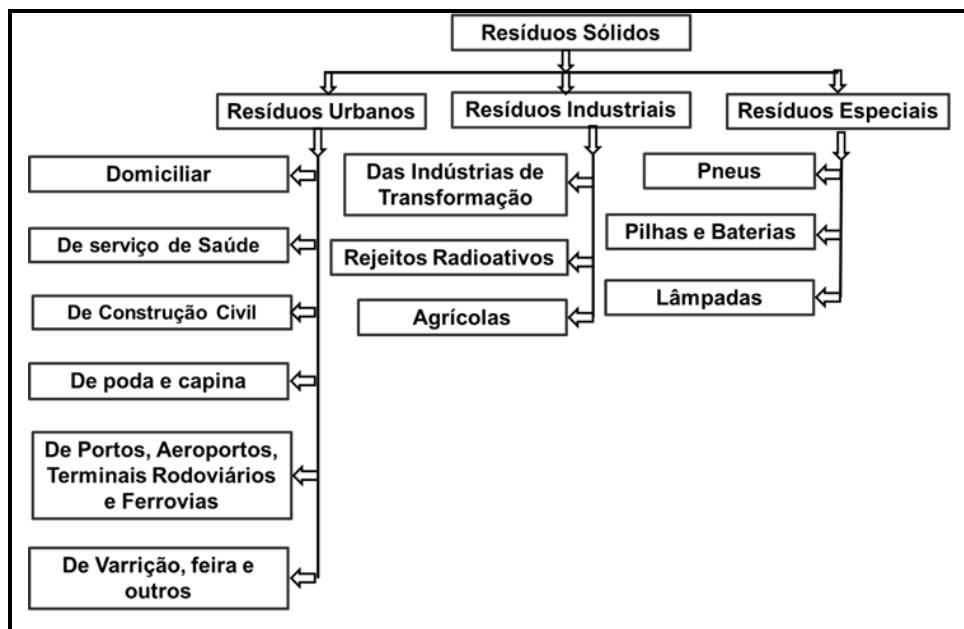
Os resíduos sólidos podem ser classificados, de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública. Dessa forma são classificados em:

- **Resíduos classe I** – resíduos perigosos: aqueles que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente ou apresentem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;
- **Resíduos classe II A** – resíduos não inertes: são aqueles que não apresentam periculosidade, mas apresentam características tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Ficam ainda incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, e os gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, assim como

líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos de água, ou que exijam para isso soluções inviáveis técnica e economicamente em face à melhor tecnologia disponível;

- **Resíduos classe II B** – resíduos inertes: são aqueles que, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de portabilidade da água, executando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Na Figura 2.11 é apresentado o detalhamento da classificação dos 18 resíduos sólidos segundo NBR 10004 (ABNT, 2004).



**Figura 2.11. - Esquemas de classificação dos resíduos sólidos segundo a fonte geradora (Cabral, 2007).**

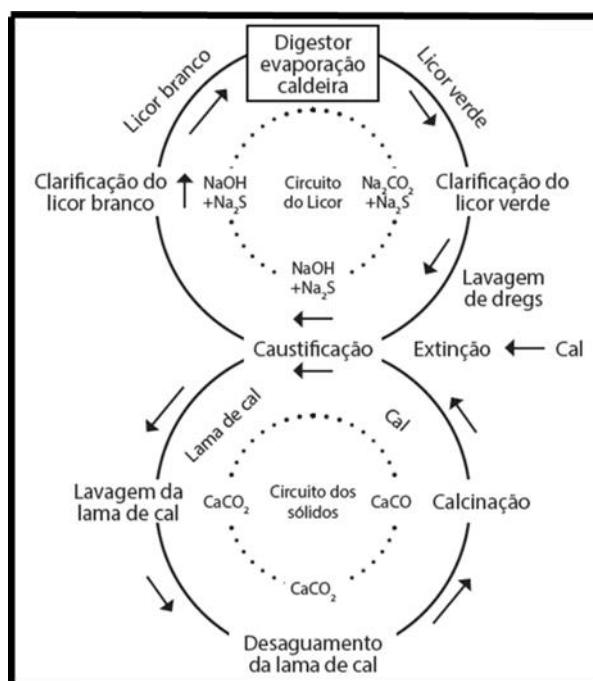
## 2.9. Resíduo sólido grits

O resíduo grits é proveniente do processo kraft de extração de celulose durante a recuperação da soda cáustica.

O Processo Kraft é o principal processo de obtenção de celulose da atualidade. Segundo Gullichen e Fogelholn (2000), este processo é a evolução do processo Soda patenteado em 1867, e que teve a primeira planta industrial em 1885 na Suécia. De acordo com Lima (2010), esse processo também é conhecido como “sulfato”, pois é utilizado o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) para reposição das perdas dos compostos químicos inorgânicos, durante a recuperação química do licor negro no processo.

Segundo Gullichen e Fogelholn (2000) o processo Kraft consiste na separação da celulose da lignina através do cozimento dos cavacos de madeira de aproximadamente 1 cm, em temperaturas que variam de 160 °C a 170 °C na presença do licor branco. O licor branco é uma solução fortemente alcalina (pH 14), sendo seus componentes ativos, o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e o sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). O licor branco também contém pequenas quantidades de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Estes últimos compostos são considerados inertes do ponto de vista do cozimento da madeira e são adicionados ao licor branco em função dos contaminantes que acompanham as matérias-primas (ou insumos) ou em consequência da ineficiência do ciclo de recuperação química. Durante o cozimento, as fibras são separadas por meio da dissolução da lignina e de parte das hemiceluloses no licor de cozimento, transformando-o em licor preto, denominado também de licor preto (Lima, 2010).

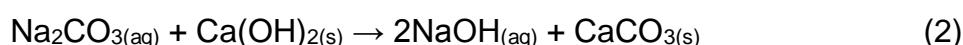
O licor utilizado é extraído do processo passando a ter a denominação de licor preto, devido à coloração adquirida durante o cozimento da madeira. Este licor preto é concentrado na evaporação e queimado em uma caldeira redutora denominada “Caldeira de Recuperação Química” (Lima, 2010). A Figura 2.12 apresenta o diagrama simplificado da recirculação química no processo Kraft.



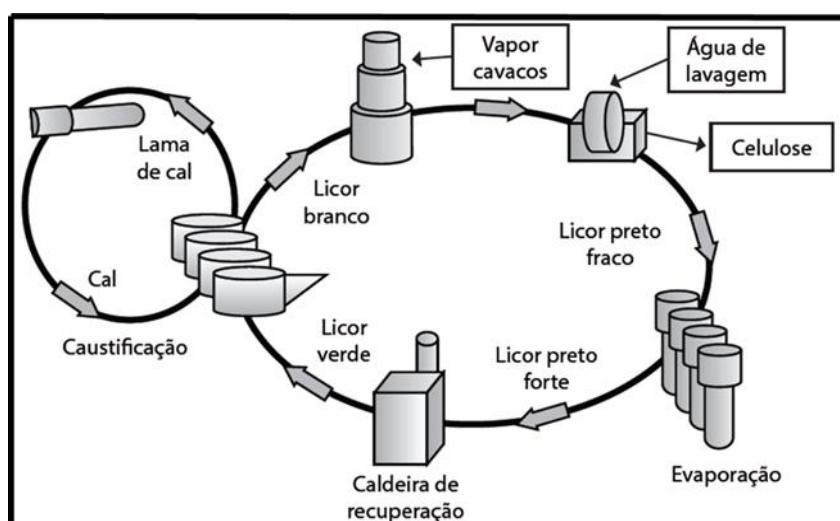
**Figura 2.12. - Diagrama simplificado da recirculação química no processo kraft (Green e Hough, 1992).**

O licor utilizado é extraído do processo passando a ter a denominação de licor preto, devido à coloração adquirida durante o cozimento da madeira. Este licor preto é concentrado na evaporação e queimado em uma caldeira redutora denominada “Caldeira de Recuperação Química” (Lima, 2010).

De acordo com Gullichen e Fogelholn (2000) esta caldeira possui duas funções principais: i) queimar o material orgânico produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; e ii) produzir um “smelt” inorgânico composto de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Este “smelt” é dissolvido em licor branco fraco gerando o chamado licor verde. Segundo Andreola *et al.* (2000) o ciclo de recuperação se fecha no sistema de reatores de caustificação, composto basicamente de um reator de apagamento seguido por vários reatores de caustificação. No reator de apagamento ocorre a formação de hidróxido de cálcio, segundo a reação 1 e, simultaneamente, a formação de hidróxido de sódio (reação de caustificação) segundo a reação 2, estendendo-se ao longo dos vários reatores de caustificação (Meneses, 2005). As reações são:

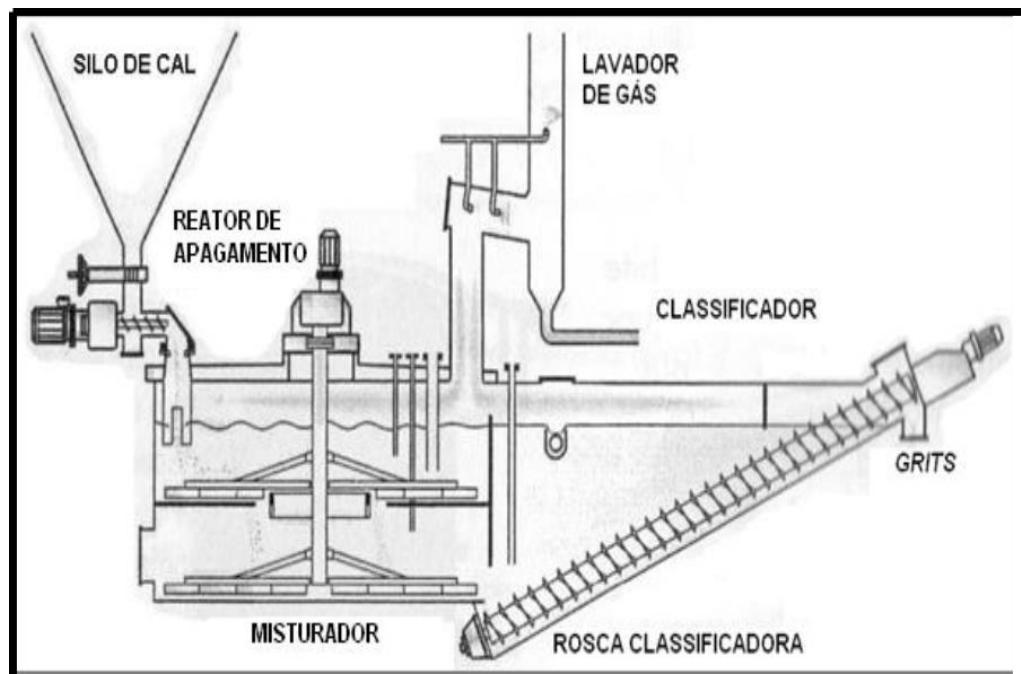


A reação 1 é fortemente exotérmica e tem rendimento máximo em torno de 70 %. A reação 2 é fracamente exotérmica (Andreola *et al.*, 2000). A Figura 2.13 apresenta o esquema do ciclo de recuperação do processo Kraft.



**Figura 2.13. - Ciclo de recuperação do processo kraft – esquema (Figueirêdo, 2009).**

De acordo com Meneses (2005), o processo de caustificação do licor verde tem dois objetivos: produzir licor branco para o cozimento da madeira e produzir lama de cal para o forno de cal. Segundo Andreola (2000) e Lima (2010), durante a caustificação são gerados duas correntes distintas: a de lama de cal (enviada para o forno de cal) e a de sólidos inertes, denominados “grits”, que são extraídos do processo e constituem-se nos principais pontos de purga dos materiais inertes no sistema. Conforme Modolo (2006) o resíduo grits tem a sua origem no forno da cal e na preparação do hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) para a caustificação do licor verde. Considerando-se que a lama de cal possui sódio residual e que no forno de cal atingem-se temperaturas da ordem dos 1200 °C, este material fundindo provoca a granulação da cal (peletização da cal), ocasionando a formação do grits. Estes são posteriormente recolhidos e retirados do processo. A Figura 2.14 apresenta o esquema do reator de caustinação, com o ponto de saída do grits.



**Figura 2.14. - Esquema do Reator de Apagamento (Gullichen e Fogelholn, 2000).**

## 2.10. Caracterização do resíduo grits

A caracterização do resíduo grits realizada por Machado *et al.* (2003), Pereira *et al.* (2006b) e Souza e Cardoso (2008), indicam que o grits é um resíduo rico em cálcio. A perda ao fogo elevada e o alto teor de óxido de cálcio (CaO) confirmam a

constituição carbonácia do resíduo grits. Foi ainda detectada a fase calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) no resíduo. Por meio da análise dos extratos de lixiviação e solubilização, o resíduo grits foi classificado como classe II A, isto é, resíduo não perigoso e não inerte (Souza e Cardoso, 2008; Machado *et al.*, 2009). Conforme Siqueira (2013) o resíduo grits in natura, apresenta uma granulometria grosseira, sendo constituído de 9 % de fração silte ( $2 < \phi \leq 60 \mu\text{m}$ ), 33 % de fração areia e 58 % de fração pedregulho. A Tabela 2.8 apresenta a composição química e a perda ao fogo do resíduo grits, segundo o trabalho de Siqueira e Holanda (2013). Segundo a Tabela 2.8, podemos observar que o resíduo grits é constituído predominantemente de CaO com cerca de 68,67 % em peso, seguido de quantidades pouco consideráveis de  $\text{SO}_3$  com 1,04 % em peso,  $\text{K}_2\text{O}$  com 1,04% em peso, SrO com 0,16 % em peso e  $\text{ZrO}_2$  com 0,01 % em peso.

Com relação à perda ao fogo do resíduo, nota-se também na Tabela 2.8 que foi relativamente alta, da ordem de 29,08 % em peso. De acordo com Carvalho e Almeida (1997), isto é devido principalmente a liberação de  $\text{CO}_2$  proveniente da decomposição de calcita para formação de CaO.

**Tabela 2.8. - Composição química do grits (Siqueira e Holanda, 2013).**

Componentes	Porcentagem em peso
CaO	68.67
$\text{K}_2\text{O}$	1.04
$\text{ZrO}_2$	0.01
SrO	0.16
$\text{SO}_3$	1.04
<b>Perda ao fogo (1000 °C)</b>	<b>29.08</b>

Segundo Morris e Nutter (1996), o resíduo grits formado no circuito cáustico de recuperação possui consideráveis teores de hidróxido de sódio e sódio cáustico dissolvido.

De acordo com Souza e Cardoso (2008) os resultados da análise granulométrica indicaram faixas granulométricas semelhantes às areias e britas naturais, sendo possível substituir os agregados naturais utilizados na dosagem de concretos e argamassas pelo resíduo.

Segundo Miranda (2011), o grits é um resíduo sólido com características arenosas e coloração acinzentada gerado na indústria de polpa kraft, caracterizada pela recuperação dos reagentes empregados no cozimento da madeira.

## **2.11. Quantidade de resíduo sólido gerado**

Segundo a Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP, 2014), nos processos industriais que envolvem a madeira, usualmente, geram-se resíduos com alto percentual de matéria orgânica. São definidos como resíduos das indústrias de base florestal as sobras que ocorrem no processamento mecânico, físico ou químico, e que não são incorporados ao produto final. As fábricas de celulose deparam-se com problemas de ordem ambiental, devido à grande quantidade de resíduos gerados (CENIBRA, 2012).

A geração de resíduos tem sido significativa no setor florestal, sendo aproximadamente 48 toneladas de resíduos para cada 100 toneladas de celulose produzida. A opção por aterro sanitário para disposição final destes resíduos é inviável, em função dos altos custos para sua implantação e manutenção, além da exigência de cuidados especiais no manuseio, tendo em vista os riscos de contaminação ambiental (Albuquerque, 2011).

Segundo a Indústria Brasileira de árvores (IBÁ), em 2015, o setor gerou 13,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos. Mediante esse dado e a porcentagem de cada tipo segundo a CENIBRA, podemos observar na Tabela 2.9 a quantidade de cada resíduo.

**Tabela 2.9. - Geração de resíduos sólidos (base seca) (CENIBRA, 2015).**

<b>Tipo de resíduo</b>	<b>%</b>	<b>Quantidade gerado (milhões de T/ano)</b>
<b>Lenhosos (Casca de madeira e serragem)</b>	<b>77,60</b>	<b>10,70</b>
<b>Grits</b>	<b>5,03</b>	<b>0,69</b>
<b>Lama de Cal</b>	<b>4,17</b>	<b>0,58</b>
<b>Lodo Biológico</b>	<b>3,60</b>	<b>0,50</b>
<b>Dregs</b>	<b>3,59</b>	<b>0,49</b>
<b>Fibra de tratamento primário</b>	<b>2,51</b>	<b>0,35</b>
<b>Rejeito de depuração</b>	<b>1,93</b>	<b>0,27</b>
<b>Cinzas</b>	<b>1,57</b>	<b>0,22</b>

De acordo com esses dados (IBÁ, 2016; CENIBRA, 2012), o resíduo sólido grits é gerado de forma bem significativa, sendo na proporção de 0,69 milhões toneladas em 2015.

## **2.12. Potencial poluidor do resíduo grits**

Este resíduo é acondicionado em aterros industriais próximos às fábricas (Lima, 2010). A maior parte das unidades possuem hoje, aterros controlados para a deposição segura de resíduos, assim como dispõe de mecanismos para a sua separação por tipos, permitindo o tratamento, reciclagem, reutilização ou valorização energética de parte de resíduos produzidos (Machado *et al.*, 2006).

Entretanto, a disposição indiscriminada do resíduo grits no solo pode causar a poluição do ar pela exalação de odores, fumaça, gases tóxicos ou material particulado; poluição das águas superficiais pelo escoamento de líquidos percolados ou carreamento de resíduos pela ação das águas de chuva e poluição do solo e das águas subterrâneas pela infiltração de líquidos percolados. Estes despejos são originários de resfriamentos, lavagens, descargas, extrações, impregnações, tratamentos químicos entre outros (Machado *et al.*, 2003).

## **2.13. Métodos de reciclagem do resíduo grits**

Por razões ambientais, econômicas e sociais, a reciclagem de resíduos sólidos é uma atividade crescente no Brasil (Conceição, 2009). Segundo o Compromisso Empresarial pela Reciclagem (CEMPRE, 2014), comparado a outros países, o Brasil apresenta elevados índices de reciclagem e tem potencial de se desenvolver ainda mais nessa área.

Segundo dados fornecidos em 2014 pela IBÁ (IBÁ, 2017), os altos investimentos da indústria e o desenvolvimento econômico do Brasil tiveram impactos expressivos na produção de celulose na última década. O segmento praticamente dobrou o volume de celulose produzido nesse período, com um crescimento médio de 6,5% ao ano, números singulares se forem comparados aos mercados mais tradicionais dessa indústria. Em 2008, o setor teve uma grande conquista: alcançou o posto de quarto produtor mundial de celulose – atrás apenas de Estados Unidos, Canadá e China. O recorde foi obtido em um período adverso, durante a crise financeira internacional. A posição foi mantida em 2010, quando o setor produziu 14

milhões de toneladas de celulose. Em 2013, a produção brasileira de celulose chegou a 15,1 milhões de toneladas.

A reciclagem de materiais é um dos pontos mais importantes no gerenciamento sustentável de resíduos, ao qual compõe a mundialmente conhecida estratégia dos três R (reduzir, reutilizar e reciclar) (IBGE, 2014).

A economia gerada com o aproveitamento de resíduo sólido é muito expressiva em função do fator escala e do aumento da vida útil do aterro industrial, já que reduz a quantidade do resíduo a ser depositado no local e ainda proporciona a eliminação dos riscos que podem ser inerentes ao acúmulo desses resíduos com o meio ambiente (PGIRS, 2008).

De acordo com o Ministério do meio Ambiente (2014), além dos benefícios ambientais, a reciclagem de materiais é uma oportunidade de negócios, atividade geradora de emprego e renda, e subsidia estratégias de conscientização da população para o tema ambiental e a promoção do uso eficiente dos recursos.

No intuito de vivificar tantos pontos positivos advindos de uma reciclagem, pesquisadores vêm obtendo bons resultados com relação à disposição final do resíduo grits (Arroja *et al.*, 2001).

Uma parceria entre a empresa Organoeste, especializada na aplicação de biotecnologia para degradação acelerada de resíduos orgânicos de classe II – não inertes, e a Aracruz Celulose para o tratamento de dregs e grits (resíduos da produção de celulose) tem gerado bons resultados. Trata-se da aplicação do fertilizante Organomax (fertilizante produzido com resíduos orgânicos de celulose e outros) no plantio de eucaliptos da Aracruz no Espírito Santo. O resultado foi a obtenção de um adubo orgânico capaz de substituir os corretivos do solo e fertilizantes NPK (nitrogênio-fósforo-potássio) convencionais, além de melhorar as características físicas e microbiológicas do solo (FIEMG, 2011).

Machado *et al.* (2003), afirma que o resíduo sólido industrial grits mostrou-se potencialmente utilizável como agente estabilizante do solo pesquisado para pavimentos de estradas florestais. Em termos de ganhos de resistência mecânica, o tratamento térmico a 600 °C foi o mais eficiente.

Segundo Martins (2006), o resíduo grits apresenta como principais compostos: a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), a portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e a pirsonita ( $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), apresentando também brucita ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) e larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Esse autor sugeriu a utilização do grits como matéria-prima para a fabricação de cimento.

Segundo Machado e Portugal (2012), quando analisado a influência das diversas frações granulométricas do resíduo grits nos parâmetros ótimos de compactação, resistência mecânica e expansão, notou-se que a fração fina do grits é a que mais contribui para ganhos de resistência mecânica, o que evidencia a sua importância na reatividade das misturas, sendo a fração pedregulho a menos influente no ganho de capacidade de suporte dos solos.

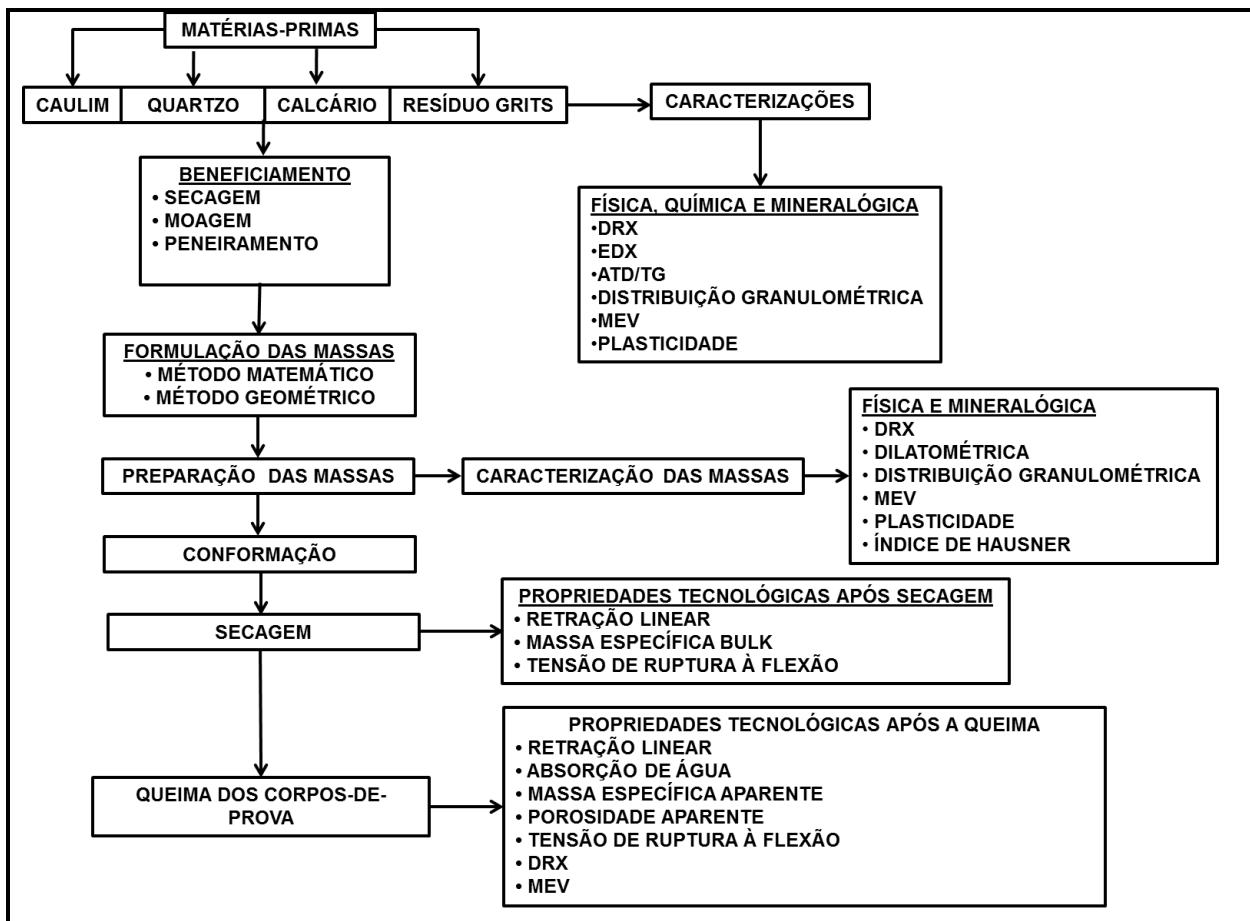
Caux em 2006 analisou a viabilidade técnica da utilização de resíduos da indústria de celulose Kraft na produção de corpos cerâmicos. A idéia foi a substituição da argila pelos resíduos de Lodo de ETA, Dregs e Grits, para aplicação em telhas. Seus resultados indicam que nas condições de processamento testados, fica limitada a taxa de incorporação dos resíduos de Lodo ETA em 25%, e os resíduos dregs e grits em 15% no total. Sendo que a formulação que continha grits apresentou quebra após a sinterização, não sendo possível a realização de análise.

Pinheiro (2010) concluiu que é possível a incorporação de até 10 % de resíduo (5 % dregs e 5 % grits) em argilas comuns utilizadas nas indústrias cerâmicas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha ou estrutural, tais como tijolos, blocos e telhas cerâmicas.

Com base no discutido anteriormente, pode-se observar que o reaproveitamento do resíduo grits ainda não está focado na incorporação em materiais de revestimento cerâmico poroso. Existem na literatura estudos sobre a incorporação de resíduo sólido de grits, em substituição parcial a argila em produtos de cerâmica vermelha ou estrutural (Caux, 2006; Wolff, 2008). Diferente destes, o presente trabalho se propõe a substituir parcialmente o calcário calcítico na fabricação de revestimento poroso de base branca. Isto significa que existe uma necessidade premente neste estudo, com ênfase especial sobre os efeitos deste resíduo nas propriedades tecnológicas, microestrutura, durabilidade e caracterização químico-ambiental de revestimento poroso. Dessa forma, a presente tese de doutorado pretende contribuir com a disposição final correta deste abundante resíduo, proporcionar a diminuição do uso de calcário calcítico e buscar o desenvolvimento de novos revestimentos porosos incorporados com resíduo sólido grits proveniente da Indústria de Celulose.

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos empregados nesta tese de doutorado, que envolve diversas etapas relacionadas às matérias-primas, o processamento e os ensaios que foram utilizados. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma experimental que foi seguido no desenvolvido deste trabalho.



**Figura 3.1. - Fluxograma das etapas envolvidas neste trabalho.**

### 3.1. Matérias-primas

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas: caulim, quartzo, calcário calcítico, resíduo sólido grits e água. O caulim e o quartzo utilizados foram fornecidos pela empresa Armil Mineração do Nordeste LTDA, localizada no município de Parelhas - RN. O calcário calcítico foi fornecido pela indústria Calcário Paraíso, localizada no município de São João do Paraíso - RJ. O resíduo sólido grits utilizado foi coletado na empresa FIBRIA CELULOSE na unidade de Aracruz - ES, localizada no município Barra do Riacho - ES. Foi utilizada a água potável da rede de distribuição

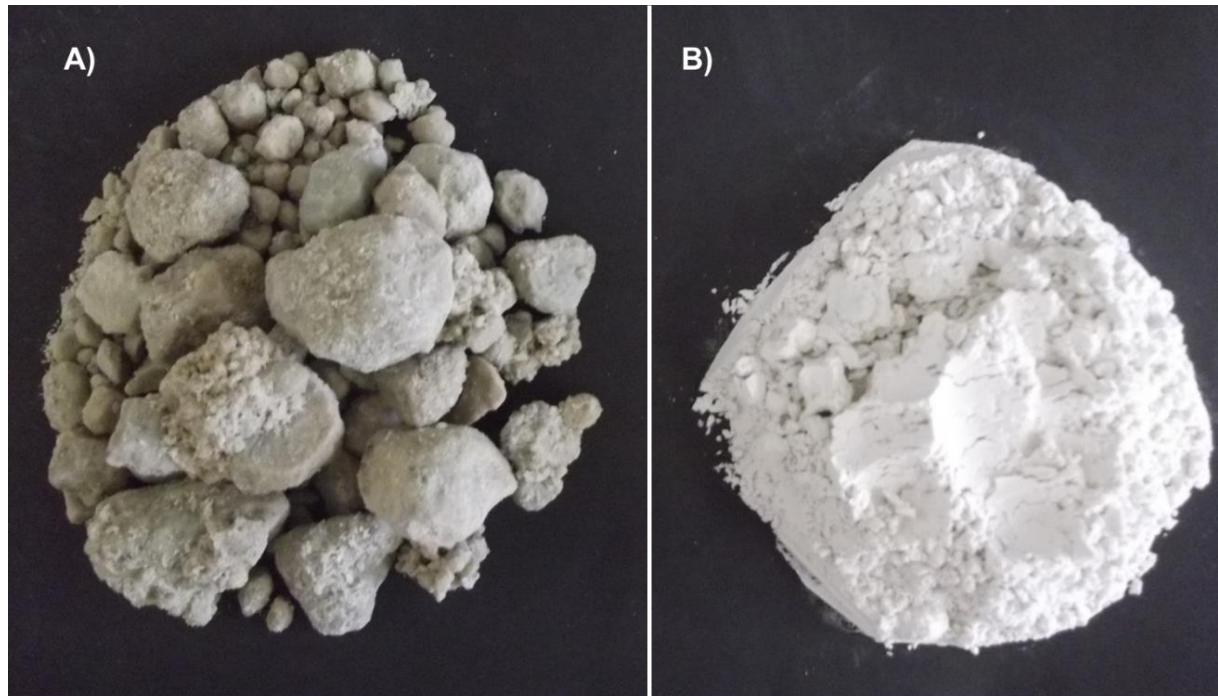
de água do município de Campos dos Goytacazes - RJ, fornecida pela Companhia Águas do Paraíba.

### 3.2. Metodologia

#### 3.2.1. Beneficiamento das matérias-primas

O beneficiamento do caulim, do quartzo e do calcário calcítico consistiu praticamente, em secagem em estufa por 24 h a 110°C e pelo processo de peneiramento para fração de < 200 mesh (75 µm ASTM).

O resíduo sólido grits in natura (Figura 3.2 A), em forma de grumos, foi coletado no aterro B (destinado a produtos inertes) da FIBRIA CELULOSE na unidade de Aracruz. Após a coleta, a amostra de resíduo foi depositada em recipientes para secagem em estufa de laboratório a 110 °C durante 48 h. O resíduo foi cominuído em um moinho de bolas, marca Gardelin, modelo 1A – MB5, e depois desagregado com graal e pistilo até a passagem completa em peneira de 200 mesh (75 µm ASTM) (Figura 3.2 B). Ao final foi colocado em vasilhames fechados para sua posterior utilização, de modo a não absorver umidade do ar.



**Figura 3.2. - Resíduo sólido de grits: A) In natura; B) Beneficiado e passado em peneira de 200 mesh (75 µm ASTM).**

### **3.2.2. Caracterização das matérias-primas**

As matérias-primas foram submetidas à caracterização mineralógica, física e química por meio de técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, análise de tamanho de partículas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), perda ao fogo e plasticidade.

#### **3.2.2.1. Caracterização mineralógica**

A análise mineralógica qualitativa dos minerais presentes nas matérias-primas foi realizada através de difração de raios X (DRX). Os experimentos foram realizados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando-se radiação monocromática de Cu-K<sub>α</sub> sob ângulo 2θ de 8 até 70°, velocidade de 1,5°/min. A identificação das fases presentes foi feita através da comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos de difração com fichas padrão JCPDS – Joint Comitee of Powder Diffraction Standards.

As fichas usadas na identificação das fases minerais foram: Mica – cartão JCPDS-ICDD: 47-0222. Moscovita – cartão JCPDS-ICDD: 21-993. Caulinita – cartão JCPDS-ICDD: 29-1488. Quartzo - cartão JCPDS-ICDD: 05-0490; 03-0419. Calcita - cartão JCPDS-ICDD: 29-0306. Portlandita - cartão JCPDS-ICDD: 15-4056. Wustita - cartão JCPDS-ICDD: 33-0664; Pirsonita - cartão JCPDS-ICDD: 36-0398. Dolomita- cartão JCPDS-ICDD: 31-0783.

#### **3.2.2.2. Caracterização química**

Para a identificação dos componentes químicos das amostras das matérias-primas, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X, de energia dispersiva (EDX), marca Shimadzu, modelo EDX-700, acoplado a um computador para o processamento de dados. A perda ao fogo das matérias-primas foi determinada de acordo com a expressão (3.1):

$$\text{PF}(\%) = \frac{(M_s - M_c)}{M_s} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Onde:

PF – perda ao fogo;

M<sub>s</sub> – massa da amostra seca a 110 °C em estufa;

$M_c$  – massa da amostra calcinada a 1150 °C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 10° C/min em forno mufla, marca Maitec, modelo FL 1300.

### 3.2.2.3. Análises térmicas (ATD/ATG)

As análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) das matérias-primas foram realizadas em um analisador simultâneo ATG-ATD, marca Shimadzu, modelo DTG-60H. O ensaio foi realizado sob atmosfera de nitrogênio (~ 25° C) até 1100° C, com uma taxa de aquecimento de 10° C/min. Essa análise teve como objetivo ajudar na detecção dos compostos químicos presentes nas matérias-primas.

### 3.2.2.4. Análise morfológica

A morfologia das partículas das matérias-primas foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por EDS, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, após cobertura das partículas com uma fina camada de paládio.

### 3.2.2.5. Caracterização Física

#### 3.2.2.5.1. Análise granulométrica

Análises granulométricas das matérias-primas foram determinadas através de procedimentos de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 2016), pelo processo combinado de sedimentação e peneiramento. Nessa etapa foi utilizado um picnômetro para determinar a massa específica real dos grãos de acordo com a norma NBR 6508-84 (ABNT, 1984b).

#### 3.2.2.5.2. Plasticidade

As propriedades plásticas (limite de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade) foram determinadas de acordo com a NBR 6459 (ABNT, 2016) e NBR 7180 (ABNT, 2016). O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado pela expressão (3.2):

$$IP = LL - LP \quad (3.2)$$

Onde:

IP – índice de plasticidade;

LL – limite de liquidez;

LP – limite de plasticidade.

### **3.2.3. Formulação e preparação das massas cerâmicas**

Esta etapa consiste na formulação das massas cerâmicas para revestimento poroso (azulejo) base branca com incorporação do resíduo sólido grits, ao qual foram obtidos seguindo a combinação do método matemático e geométrico (Sousa, 2003). As limitações desses métodos já foram descritas no capítulo de revisão bibliográfica, e a descrição detalhada dos métodos estão discutidas no capítulo de resultados e discussão.

As massas cerâmicas foram preparadas utilizando-se caulim, quartzo, calcário calcítico e resíduo sólido de grits, cujas proporções são dadas na Tabela 3.1. O resíduo sólido de grits foi gradativamente usado em substituição ao calcário calcítico que é uma matéria-prima natural. Isto se deve ao fato de que o resíduo sólido de grits é rico em carbonato de cálcio (Machado *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2006b; Souza e Cardoso, 2008 e Siqueira, 2013). A massa cerâmica MC1 corresponde à massa cerâmica padrão isenta de resíduo grits, que foi utilizada para efeito de comparação.

**Tabela 3.1. - Composição das massas cerâmicas (% em peso).**

<b>Massa cerâmica</b>	<b>Caulim</b>	<b>Quartzo</b>	<b>Calcário calcítico</b>	<b>Resíduo grits</b>
<b>MC1</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>0</b>
<b>MC2</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>10</b>	<b>5</b>
<b>MC3</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
<b>MC4</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>0</b>	<b>15</b>

### **3.2.4. Preparação das Massas Cerâmicas**

No presente trabalho foi utilizado o processo via seca na preparação das massas cerâmicas. Após a preparação, secagem e caracterização das matérias-primas individuais, foram realizadas as dosagens das massas cerâmicas por pesagem de acordo com as formulações propostas (Tabela 3.1).

As massas cerâmicas secas foram primeiramente misturadas de forma intensiva por um período de 30 minutos. Após mistura, as massas foram umedecidas com 7 % em peso em água, e granuladas manualmente em uma peneira de abertura

de 40 mesh (ABNT – 420 µm). Ao final, as massas cerâmicas foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas em um dessecador por um período de 24 horas para que fosse assegurada uma boa homogeneização da umidade.

### **3.2.5. Caracterizações das massas cerâmicas**

Após a preparação, as massas cerâmicas foram submetidas à caracterização mineralógica e física. Os procedimentos experimentais adotados são apresentados a seguir.

#### **3.2.5.1. Caracterização mineralógica**

No intuito de verificar as fases cristalinas presentes nas massas cerâmicas, foi feita uma análise qualitativa por difração de raios X. O experimento foi realizado por meio de análise por difração de raios-X (DRX), usando radiação monocromática de Cu-K $\alpha$  a uma velocidade de 1,5° por minuto, em um difratômetro convencional (Shimadzu, XRD 7000). As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com aqueles das fichas padrão JCPDS-ICDD. As fichas utilizadas foram as mesmas descritas no item 3.2.2.1.

#### **3.2.5.2. Análise dilatométrica**

O comportamento térmico das massas estudadas, foi observado através da análise dilatométrica. O equipamento utilizado foi da marca NETZSCH, modelo DIL 402 PC. As condições de realização dos ensaios foram: evolução térmica da temperatura ambiente (~ 25 °C) até 1050° C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Para realização deste ensaio foram prensados corpos-de-prova com aproximadamente 1 g sob pressão de 35 MPa, em matriz de aço com diâmetro da cavidade de 10 mm.

#### **3.2.5.3. Caracterização física**

Foram determinadas as seguintes características físicas das massas cerâmicas: distribuição de tamanho das partículas primárias, distribuição de tamanho de grânulos (peneiramento), limite de liquidez, limite de plasticidade, massa específica real dos grãos, massa específica aparente dos grânulos, massa específica dos grânulos após vibração e índice de Hausner (IH).

A análise granulométrica foi feita de acordo com o item 3.2.2.5.1.

A plasticidade foi feita de acordo com o item 3.2.2.5.2.

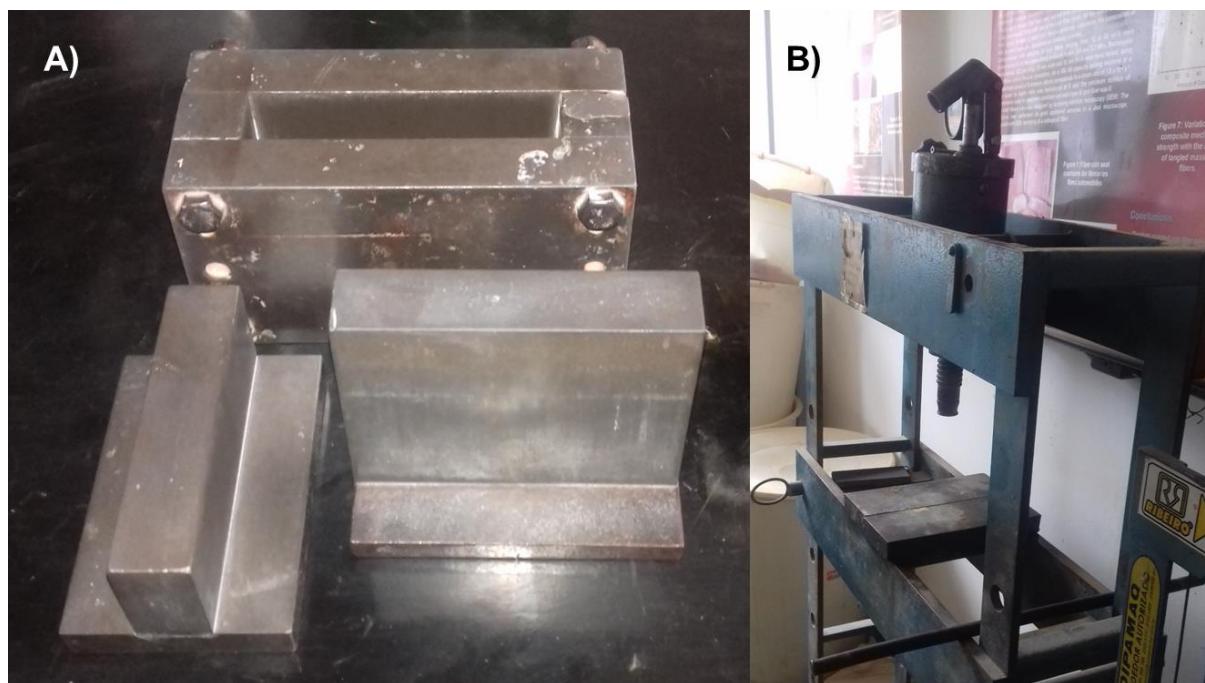
A massa específica aparente dos grânulos ( $\rho_g$ ) foi determinada a partir da razão entre a massa de grânulos ( $M_g$ ), em gramas, que ocupa o volume aparente ( $V_a$ ), em  $\text{cm}^3$ , de um recipiente cilíndrico de volume conhecido (copo de densidade).

A massa específica vibrada ( $\rho_v$ ) foi obtida mediante a vibração de um recipiente de volume conhecido (copo de densidade) ocupado pelos grânulos após vibração em 40 Hz durante 15 minutos.

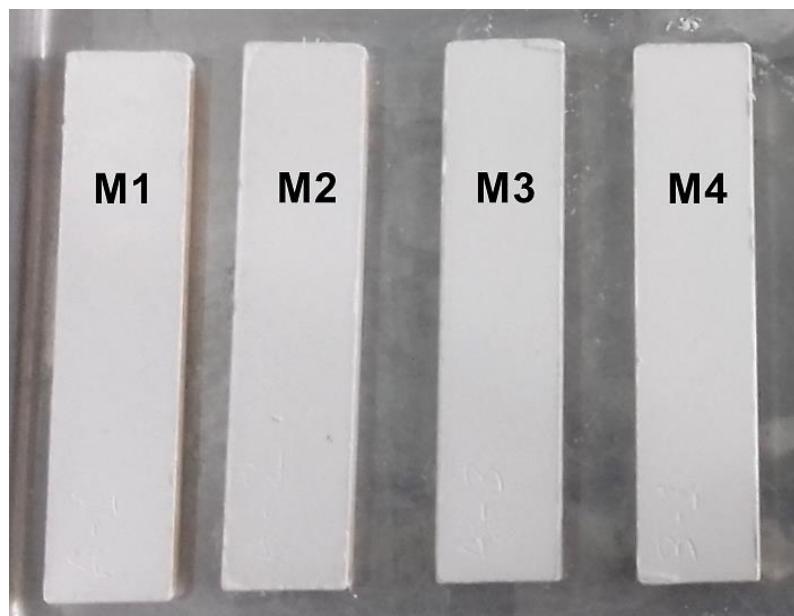
O índice de Hausner foi definido como a razão entre a massa específica vibrada dos grânulos ( $\rho_v$ ) e a massa específica aparente dos grânulos ( $\rho_g$ ).

### 3.2.6. Elaboração dos Corpos Cerâmicos

As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial em matriz de aço inoxidável retangular (Figura 3.3 A), em prensa hidráulica, da marca Schwing Siwa, modelo PHMA, com capacidade de 30 toneladas (Figura 3.3 B). A matriz de compactação foi alimentada com 40 g de massa cerâmica. A pressão de compactação utilizada foi da ordem de 50 MPa. Os corpos-de-prova obtidos consistiram de barras retangulares de dimensões de aproximadamente 115,0 x 25,4 mm, espessura inferior a 7,5 mm (Figura 3.4). Foram confeccionados um total de 150 corpos-de-prova.



**Figura 3.3. - A) Matriz de aço inoxidável retangular; B) Prensa hidráulica.**



**Figura 3.4. - Corpos-de-prova após prensagem.**

### 3.2.7. Secagem dos Corpos Cerâmicos

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa de laboratório, a 110ºC, durante 24 h. Após a secagem, os corpos cerâmicos foram submetidos a ensaios para determinação de suas propriedades tecnológicas. Foram usados cinco corpos-de-prova na determinação de valores médios de cada propriedade.

### 3.2.8. Propriedades Físicas após a Secagem dos Corpos Cerâmicos

#### 3.2.8.1. Retração linear por secagem

A retração linear por secagem (RL<sub>s</sub>) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com os procedimentos descritos pela norma MB-305 (ABNT, 1984e) pela seguinte expressão (3.3):

$$RL_s = \frac{L_o - L_s}{L_o} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde:

RL<sub>s</sub> – retração linear de secagem, em %;

L<sub>o</sub> - comprimento do corpo cerâmico úmido, em mm;

L<sub>s</sub> – comprimento do corpo cerâmico seco, em mm.

As medidas das dimensões foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital ( $\pm 0,01$  mm).

### 3.2.8.2. Massa específica após secagem

A massa específica dos corpos cerâmicos foi determinada após secagem ( $\rho_s$ ) de acordo com a seguinte expressão (3.4):

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.4)$$

Onde:

$\rho_s$  – massa específica ( $\text{g/cm}^3$ );

$M_s$  – massa, em gramas, dos corpos cerâmicos secos;

$V_s$  – volume, em  $\text{cm}^3$ , dos corpos cerâmicos secos.

As medidas de massa dos corpos cerâmicos foram feitas com o auxílio da balança digital marca Gehaka, modelo BG-2000 Classe II. As medidas lineares foram determinadas com o auxílio de um paquímetro digital Miltutoyo ( $\pm 0,01 \text{ mm}$ ).

### 3.2.8.3. Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão ( $\sigma_q$ ) (ensaio de carregamento em três pontos) dos corpos cerâmicos secos foi determinada de acordo com a norma C674-77 (ASTM, 1989), utilizando-se uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5582 numa taxa de carregamento de  $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$ . A tensão de ruptura à flexão foi calculada pela expressão (3.5):

$$\sigma_q = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.5)$$

Onde:

$\sigma_q$  – tensão de ruptura à flexão, em MPa;

P – carga aplicada, em N;

L – comprimento entre os cutelos de apoio, em mm;

b – largura do corpo cerâmico, em mm;

d – espessura do corpo cerâmico, em mm.

### 3.2.9. Queima dos Corpos Cerâmicos

A etapa de queima dos corpos cerâmicos prensados foi realizada em um forno de queima rápida, em atmosfera oxidante (ar) nas temperaturas máximas de 1100, 1120, 1140, 1160 e 1180 °C.

O ciclo de queima correspondeu às seguintes etapas (Sousa, 2003):

#### a) Etapa de aquecimento

- Da temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C) até 800 °C, com taxa de aquecimento de  $55^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ;
- De 800 até 900 °C, com taxa de aquecimento de  $15^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ;
- De 900 °C até a máxima temperatura de queima, com taxa de aquecimento de  $50^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

#### b) Patamar de temperatura máxima de queima.

- Permanência de 5 minutos na temperatura máxima de queima.

#### c) Etapa de Resfriamento

- Da máxima temperatura de queima até 600° C, com taxa de resfriamento de  $145^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ;
- De 600 °C até 100 °C, com taxa de resfriamento de  $25^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

### 3.2.10. Propriedades Físicas dos corpos cerâmicos queimados

Os corpos cerâmicos queimados foram avaliados através das seguintes propriedades: retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão.

#### 3.2.10.1. Retração linear de queima

Após a queima, foi realizada a medição dos comprimentos dos corpos cerâmicos, a fim de determinar a retração linear (RLq). Para isso, foi utilizado um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. O cálculo dos valores de retração linear foi realizado de acordo com a expressão (3.6):

$$\text{RL}_q = \frac{L_s - L_q}{L_s} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Onde:

$RL_q$  – retração linear do corpo cerâmico queimado, em %;

$L_q$  – comprimento do corpo cerâmico após queima, em mm.

$L_s$  – comprimento do corpo cerâmico antes da queima, em mm;

### 3.2.10.2. Absorção de água

A determinação dos corpos cerâmicos foi feita seguindo os procedimentos descritos na norma C 373-88 (ASTM, 1994). Na realização deste ensaio foram utilizadas 5 peças de cada formulação, uma balança digital BG-2000 Classe II, de fabricação da Gehaka, a estufa da Brasdonto, modelo 3, e um recipiente plástico, que foi utilizado como tanque de imersão.

O valor de absorção de água foi obtido por meio da expressão (3.7):

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Onde:

AA – absorção de água, em %;

$M_u$  – massa do corpo cerâmico saturado em água, em gramas;

$M_s$  – massa do corpo cerâmico seco, em gramas.

### 3.2.10.3. Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos sinterizados foi determinada realizando os procedimentos descritos pela norma C 373-88 (ASTM, 1994), de acordo com a expressão a seguir (3.8):

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Onde:

PA – porosidade aparente, em %;

$M_u$  – massa dos corpos cerâmicos saturados com água, em gramas;

$M_s$  – massa dos corpos cerâmicos secos, em gramas;

M<sub>i</sub> – massa do corpo cerâmico imerso em água, que foi medida pelo método da balança hidrostática, em gramas.

### **3.2.10.4. Massa específica aparente**

A massa específica aparente (MEA) dos corpos cerâmicos foi determinada realizando os procedimentos descritos pela norma C 373-88 (ASTM, 1994), de acordo com a expressão abaixo (3.9):

$$MEA = \frac{Ms}{Mu - Mi} \quad (3.9)$$

Onde:

MEA – massa específica aparente, em g/cm<sup>3</sup>;

M<sub>u</sub> – massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água;

M<sub>s</sub> – massa (g) dos corpos cerâmicos secos;

M<sub>i</sub> – massa (g) do corpo cerâmico imerso em água.

### **3.2.10.5. Tensão de ruptura à flexão**

A tensão de ruptura à flexão ( $\sigma_q$ ) (ensaio de carregamento em três pontos) dos corpos cerâmicos sinterizados foi determinada de acordo com a norma C674-77 (ASTM, 1989), utilizando-se uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5582 numa taxa de carregamento de 0,5 mm.min<sup>-1</sup>. A tensão de ruptura à flexão foi calculada pela expressão (3.10):

$$\sigma_q = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.10)$$

Onde:

$\sigma_q$  – tensão de ruptura à flexão, em MPa;

P – carga aplicada, em N;

L – comprimento entre os cutelos de apoio, em mm;

b – largura do corpo cerâmico, em mm;

d – espessura do corpo cerâmico, em mm.

### **3.2.10.6. Caracterização microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos**

A microestrutura dos corpos cerâmicos queimados foi analisada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de acompanhar as mudanças da microestrutura com a quantidade de resíduo incorporada e temperatura final de patamar. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550. Foi feita a análise da superfície de fratura das peças cerâmicas após metalização com uma fina camada de paládio.

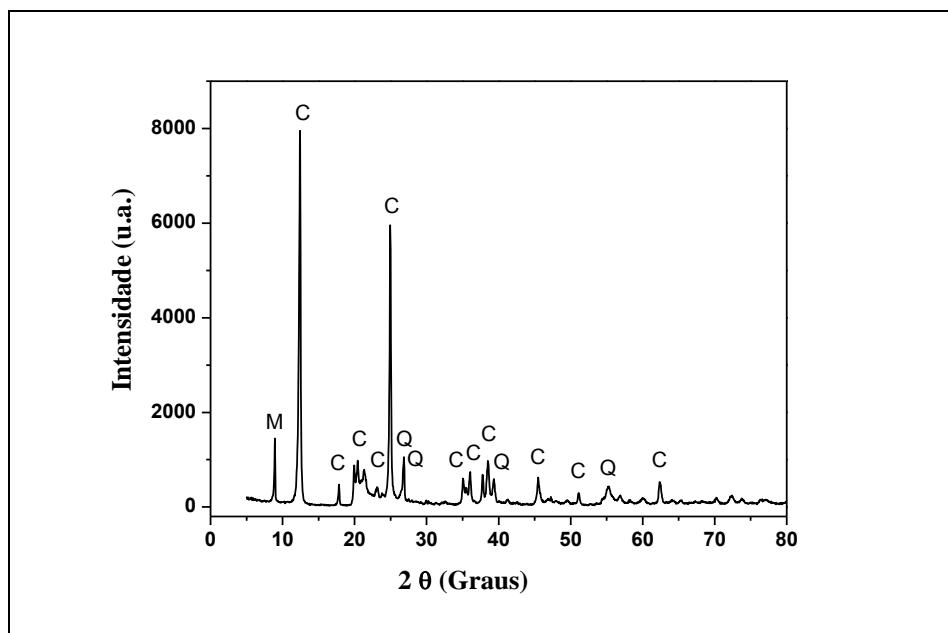
A análise mineralógica das peças queimadas foi feita por difração de raios X, na qual foram identificadas as fases cristalinas remanescentes e as novas fases que foram formadas durante o processo de queima. A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Shimadzu, XRD-7000, utilizando radiação monocromática de Cu-K<sub>α</sub> a uma velocidade de 1,5° por minuto.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização das matérias-primas utilizadas

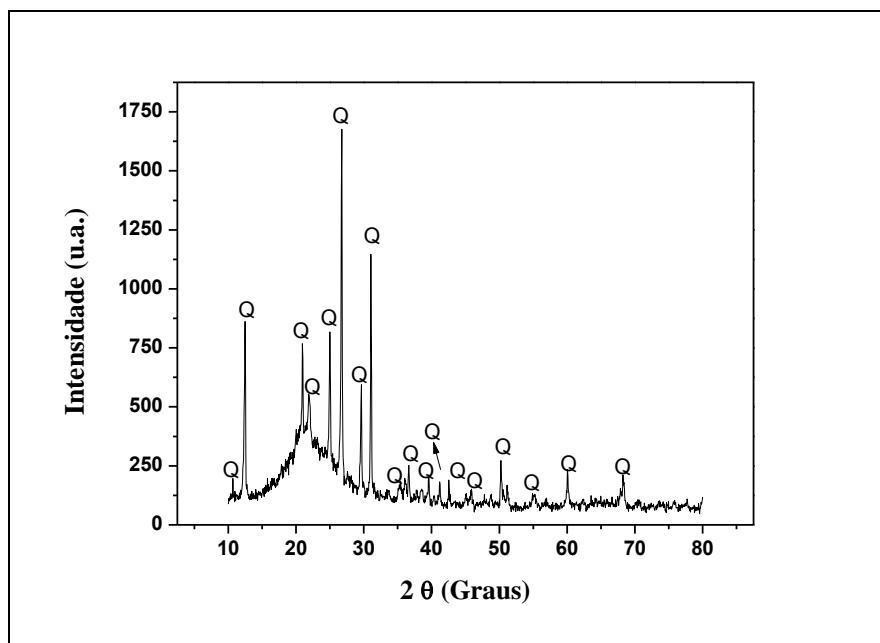
#### 4.1.1. Caracterização mineralógica das matérias-primas

Na Figura 4.1 é apresentado o difratograma de raios X para o caulim, que corresponde a uma das matérias-primas de referência neste trabalho. De acordo com os picos característicos, foram constatadas principalmente as fases cristalinas da caulinita ( $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Além disso, a amostra de caulim contém quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e mica moscovita ( $\text{K}, \text{Na}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}, \text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) como minerais acessórios.



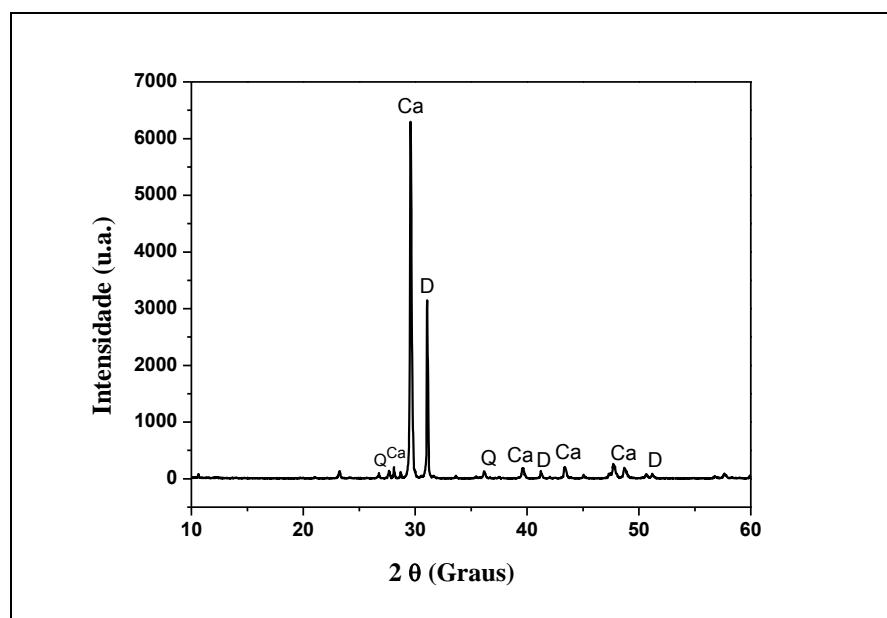
**Figura 4. 1. - Difratograma de raios X do caulim: C = Caulinita; Q= quartzo; M= Mica moscovita.**

O difratograma de raios X do quartzo utilizado é apresentado na Figura 4.2. Nota-se que foram identificados picos característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), que se apresentam bastantes intensos e de forma bem definida. Pode-se observar que não foram identificados outros minerais, o que evidencia que esta matéria-prima possui um elevado grau de pureza de  $\text{SiO}_2$ .



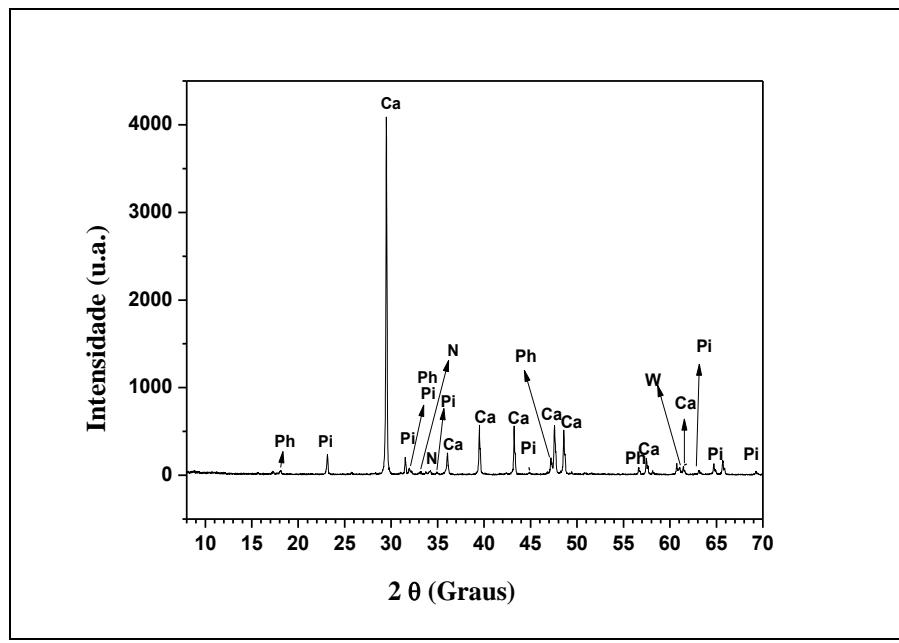
**Figura 4. 2. - Difratograma de raios X do quartzo: Q= quartzo.**

A Figura 4.3 mostra o difratograma de raios X do calcário calcítico utilizado, onde foram identificados picos característicos dos minerais presentes na amostra estudada. Pode-se observar a presença de minerais tais como a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Os picos característicos de calcita se apresentam de forma bem mais intensa em relação aos outros minerais. Isto mostra que a amostra estudada é um calcário calcítico apresentando traços de dolomita.



**Figura 4.3 - Difratograma de raios X para a amostra de calcário: Ca= calcita; D= dolomita; Q= quartzo.**

O difratograma de raios X para a amostra do resíduo sólido grits é apresentado na Figura 4.4, onde as principais fases cristalinas identificadas foram: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), wustita ( $\text{FeO}$ ), pirsonita ( $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Nota-se que o resíduo sólido grits é rico em materiais a base de cálcio, sobretudo calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Segundo Carvalho e Almeida (1997) a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza.



**Figura 4. 4. - Difratograma de raios X para a amostra de resíduo grits: Ca = Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ); W =  $\text{FeO}$ ; N =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Pi =  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Ph =  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .**

#### 4.1.2. Caracterização química das matérias-primas

A composição química e a perda ao fogo das matérias-primas utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.1. Pode-se observar que o resíduo grits é constituído essencialmente por  $\text{CaO}$ . O caulim apresenta como compostos majoritários  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , mas com predominância de sílica. O calcário apresenta alto teor de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). O quartzo é constituído essencialmente de  $\text{SiO}_2$ . Comparando a composição química com a difração de raios X (Figuras. 4.1 - 4.4), percebemos que os resultados estão se revalidando, sustentando a existência desses compostos.

**Tabela 4.1. - Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso).**

Amostras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SrO	MgO	Na <sub>2</sub> O	P.F.
Caulim	49,70	33,74	0,22	-	0,01	0,30	1,97	-	0,06	0,52	13,48
Quartzo	98,98	0,41	0,02	-	-	0,01	0,18	-	0,01	0,13	0,26
Calcário	4,23	-	0,55	0,46	-	68,48	1,05	-	-	-	25,23
Resíduo Grits	-	-	-	1,06	-	68,67	1,04	0,15		-	29,08

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.1, o caulim é constituído quimicamente por SiO<sub>2</sub> (49,70 %) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (33,74 %). O caulim além de ser o responsável por conferir uma cor branca à massa cerâmica, é um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o qual, durante a fase de vitrificação da peça regula a reação de equilíbrio (Luz e Lins, 2008). O alto conteúdo de perda ao fogo (13,48 %) do caulim é proveniente principalmente da eliminação da água de hidroxilas da caulinita. Verifica-se que as quantidades de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) são baixas. Isto indica claramente que o caulim usado é um material que proporciona um revestimento poroso de base branca.

Os conteúdos de óxidos alcalinos (K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O) obtidos na amostra de caulim são relativamente baixos. Estes óxidos estão fundamentalmente associados à presença da mica moscovita, cuja composição nominal pode ser dada por: (K,Na)(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>(Si<sub>3,1</sub>Al<sub>0,9</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> e confirmada na Figura 4.1. Deve-se ressaltar que esses óxidos são considerados agentes fundentes. Os conteúdos de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) também são baixos. Eles geralmente estão associados à presença de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>) ou carbonato duplo de cálcio e magnésio (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Pode-se observar que os compostos químicos presentes no caulim analisados estão de acordo com o seu difratograma de raios X (Figura 4.1).

Os resultados da análise química indicam que o quartzo usado neste trabalho é relativamente puro (98,98 %), sendo constituído quase que completamente de SiO<sub>2</sub>, o que corrobora o difratograma de raios X apresentado na figura 4.2. A baixa perda ao fogo (0,26 %) está relacionada à perda de água fisicamente adsorvida na superfície das partículas do quartzo.

O calcário utilizado é constituído principalmente por CaO, e pequena quantidade SiO<sub>2</sub> como mineral acessório. O elevado teor de CaO (68,48 %) está

associado à presença de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), na forma de calcita conforme detectado por difração de raios X (Figura 4.3). Foi detectado ainda teor de  $\text{SiO}_2$  (4,23 %) que pode estar relacionado à sílica livre presente comumente em calcários, corroborando com o difratograma de raios X (Figura 4.3), que apresentou picos característicos de quartzo. Outros óxidos como  $\text{K}_2\text{O}$  (1,05 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,55 %), e  $\text{SO}_3$  (0,46%), também foram encontrados em pequenas quantidades, e são considerados também impurezas encontradas em calcários. A perda ao fogo (25,23%) está relacionada à decomposição dos carbonatos (calcita) e está de acordo com o valor de perda ao fogo para calcários calcíticos, que prevê um valor de perda ao fogo de até 44 % (Sampaio *et al.*, 2005). Pode-se notar a ausência do óxido de Mg na composição química. Isso ocorre devido ao calcário calcítico apresentar um teor entre 0 a 1,1 % de Mg em sua composição química (Silva *et al.*, 2010), quantidade pequena, que muitas vezes, não é detectada em instrumentos de fluorescência de raios X. Outro fator se deve a esse elemento ser leve e muitas vezes difícil de quantificar para esse tipo de análise (Oliveira, 2000). Porém, sua presença pode ser comprovada no DRX do calcário (Figura 4.3), que apresenta picos característicos de dolomita.

Os resultados da composição química e perda ao fogo da amostra do resíduo grits apresentadas na Tabela 4.1, demonstram que ele é constituído predominantemente de CaO com cerca de 68,67 % em peso, seguido de quantidades pouco consideráveis de  $\text{SO}_3$  com 1,06 % em peso,  $\text{K}_2\text{O}$  com 1,04 % em peso e SrO com 0,15 % em peso. A quantidade de CaO presente no resíduo é muito próxima da quantidade do calcário, sendo um indicativo de que quando se substitui o calcário pelo grits, as propriedades tendem a ser semelhantes após a etapa de queima.

Com relação à perda ao fogo do resíduo, nota-se também na Tabela 4.1 que foi relativamente alta, da ordem de 29,08 % em peso. Isto é devido principalmente a liberação de  $\text{CO}_2$  proveniente da decomposição de calcita para formação de CaO, o que corrobora com o difratograma de raios X (Figura 4.4), que apresentou picos característicos de calcita. A reação de decomposição do  $\text{CaCO}_3$  que pode ser observado na equação química 4.1 (Carvalho e Almeida, 1997).



O resíduo grits também apresentou valor de umidade higroscópica de 0,5 %, sendo esta propriedade usada para designar a máxima quantidade de água, em

porcentagem, que uma amostra de um material é capaz de absorver da atmosfera, em forma de vapor, e manter em equilíbrio com o ambiente (Siqueira, 2013).

#### 4.1.3. Caracterização física das matérias-primas

##### 4.1.3.1. Análise granulométrica das matérias-primas

As Figuras 4.5 – 4.8 apresentam a análise granulométrica das matérias-primas. As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram a distribuição do tamanho de partículas e a massa específica real dos grãos das matérias-primas estudadas, respectivamente.

A análise granulométrica do caulim é mostrada na Figura 4.5. Observa-se que o caulim apresenta um percentual de 30 % de partículas abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , que corresponde à fração argila. O teor de silte ( $2 < \phi \leq 60 \mu\text{m}$ ) é cerca de 70 %. Para uma matéria-prima rica em caulinita, a granulometria parece ser mais grosseira. Porém, os caulins apresentam partículas mais grossas (Barba *et al.*, 2002). Outro fator a ser considerado é a contaminação do caulim por quartzo, como mostrado no difratograma de raios X (Figura 4.1). De acordo com Souza (2012), impurezas tais como o quartzo reduz o teor de alumina, diminuindo assim o teor de argilominerais (fração argila). De acordo com a Tabela 4.3, o valor de massa específica apresentado pelo caulim é de 2,55 g/cm<sup>3</sup>, o que está próximo da faixa de alguns caulins industriais do Brasil usados para materiais de queima branca (2,58 – 2,63 g/cm<sup>3</sup>) (Pinheiro, 2005).

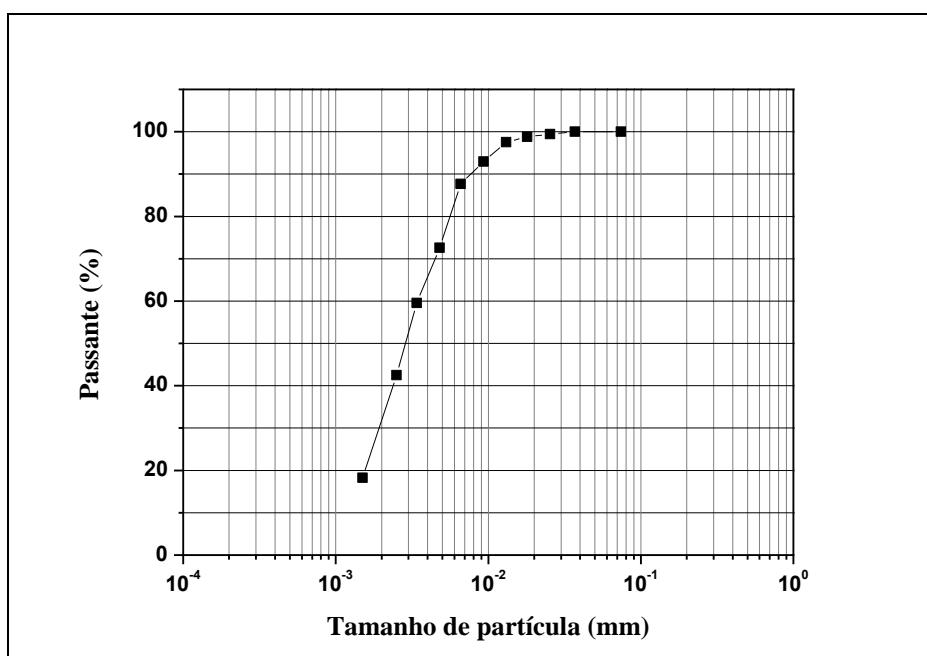
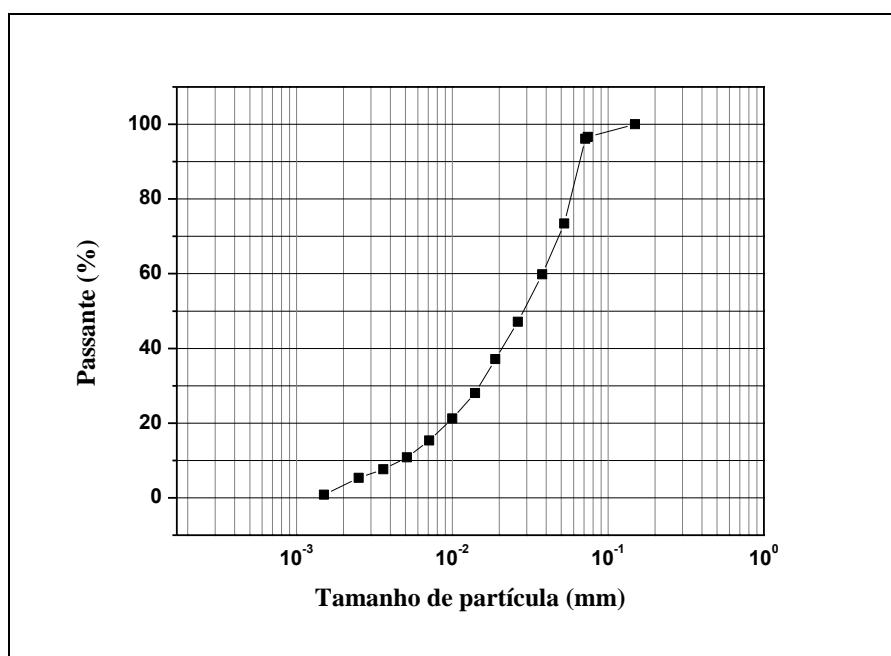


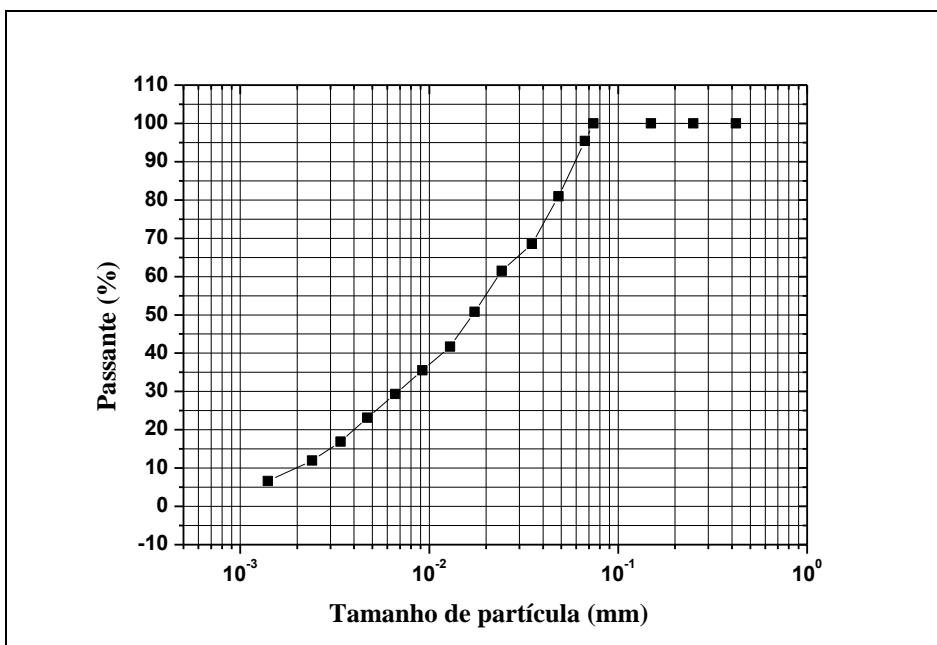
Figura 4.5. - Distribuição de tamanho de partícula do caulim.

Na Figura 4.6 podemos observar a análise granulométrica do quartzo. Verifica-se que o teor de argila ( $< 2 \mu\text{m}$ ) é de 3 %. A fração silte ( $2 < \phi \leq 60 \mu\text{m}$ ) obtida é de 79,6 %. E a quantidade de fração areia ( $60 \mu\text{m} \leq \phi < 600 \mu\text{m}$ ) está em torno de 17,4 %. Esses valores mostram que o quartzo apresenta um alto percentual de partículas grossas. O valor da massa específica real dos grãos de quartzo é de  $2,65 \text{ g/cm}^3$  (Tabela 4.3). A elevada massa específica apresentada pelo quartzo pode estar relacionada à sua estrutura atômica (Pinheiro, 2008).



**Figura 4.6. - Distribuição de tamanho de partícula do quartzo.**

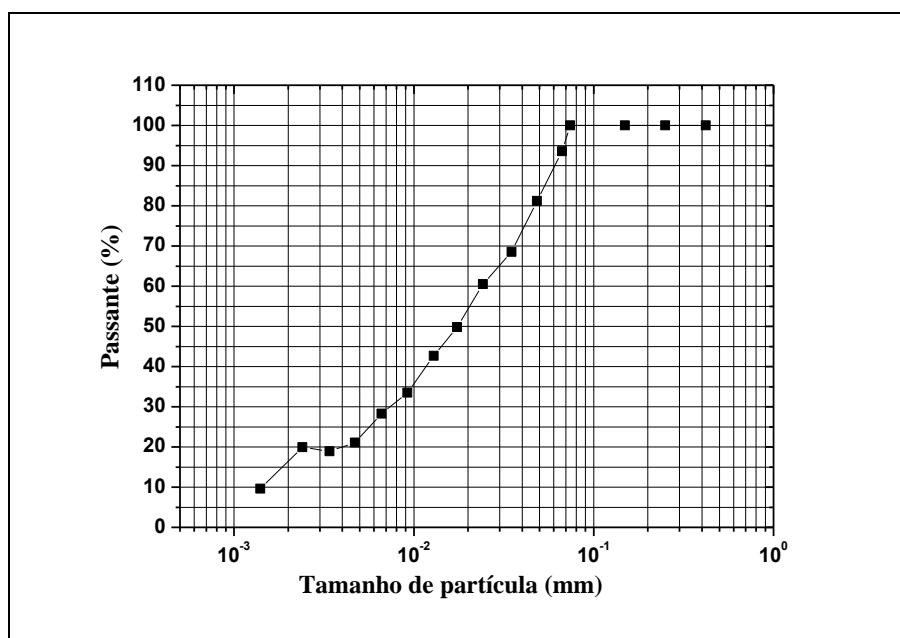
A Figura 4.7 mostra a distribuição de tamanho de partícula do calcário utilizado, onde se observa o teor de argila no valor de 9,9 %, teores de silte e areia de 80,3 % e 9,8 %, respectivamente. Esses valores comprovam que o calcário utilizado nesse trabalho apresenta altos teores de partículas grosseiras. O valor da massa específica real dos grãos apresentado pelo calcário, observado na Tabela 4.3, é de  $2,58 \text{ g/cm}^3$ , o que está de acordo com os dados apresentados pela literatura (ABC, 2015).



**Figura 4.7. - Distribuição de tamanho de partícula do calcário.**

A curva de distribuição de tamanho de partícula do resíduo grits é apresentada na Figura 4.8. Verifica-se que o resíduo tem um teor de argila no valor de 12,73 %, de silte de 81,29 % e de areia 5,98 %. Observa-se que a distribuição granulométrica do grits é muito próxima do calcário, sendo um fator positivo na incorporação da massa padrão em substituição parcial e total do calcário pelo resíduo grits.

O valor da massa específica real dos grãos da amostra do resíduo grits obtido foi de 2,82 g/cm<sup>3</sup> (Tabela 4.3).



**Figura 4.8. - Distribuição de tamanho de partícula do resíduo grits.**

**Tabela 4.2. - Distribuição do tamanho de partículas (% em peso) das matérias-primas.**

Tamanho de partícula	Caulim	Quartzo	Calcário	Resíduo grits
< 2 µm	30	3	9,9	12,73
2 µm ≤ φ < 60 µm	70	79,6	80,3	81,29
60 µm ≤ φ < 600 µm	-	17,4	9,8	5,98

**Tabela 4.3. - Massa específica real (g/cm<sup>3</sup>) dos grãos das matérias-primas.**

Caulim	Quartzo	Calcário	Resíduo grits
2,55	2,65	2,58	2,82

#### 4.1.3.2. Análise de plasticidade das matérias-primas

A Tabela 4.4 apresenta os valores dos limites de consistência de Atterberg somente do caulim, devido às demais matérias-primas terem sido classificadas como não plásticas. Os limites de consistência são as variáveis que melhor expressam as condições de trabalhabilidade dos solos. O limite de plasticidade (LP) está relacionado à quantidade de água mínima necessária para que o estado de consistência plástico seja adquirido. O limite de liquidez (LL) está relacionado à quantidade de água em que o material apresenta uma consistência de lama, ultrapassando assim, a faixa de consistência plástica. Valores elevados podem conduzir a maiores dificuldades no destorramento e também no processo de mistura dos componentes.

Nota-se que o caulim estudado apresentou limite de liquidez em torno de 48,8 %, limite de plasticidade 26,6 %, e índice de plasticidade de 22,4 %.

**Tabela 4.4. - Limites de consistência de Atterberg do caulim (%).**

Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
48,8	26,6	22,4

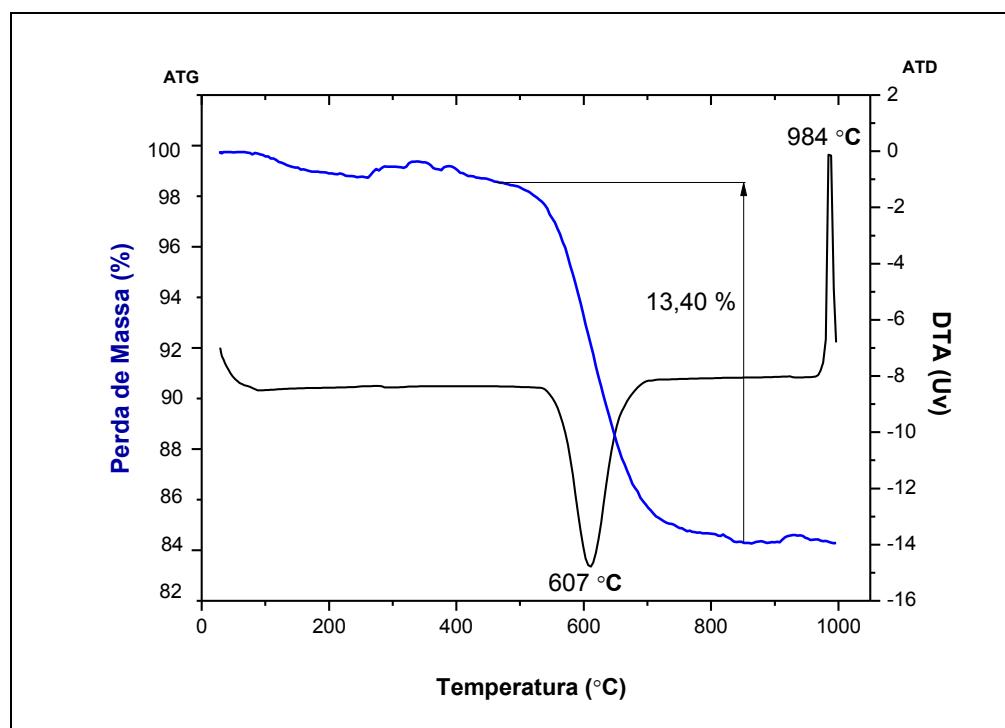
Segundo Maestrelli *et al.* (2013), materiais que apresentam IP entre 1 e 7% são considerados fracamente plásticos, de 7 a 15% são medianamente plásticos e acima de 15% altamente plásticos. De acordo com essa classificação, o valor de índice de plasticidade (IP) determinado indica que esse caulim é altamente plástico (IP > 15%). O valor mínimo ideal para a produção cerâmica é de 15% (Mahmoudi *et al.*, 2008), indicando que o caulim estudado pode ser utilizado para este fim. A elevada

plasticidade está associada com produtos com uma maior resistência mecânica após prensagem (Maroto e Azcárate, 2015).

#### 4.1.3.3. Análise térmica das matérias-primas

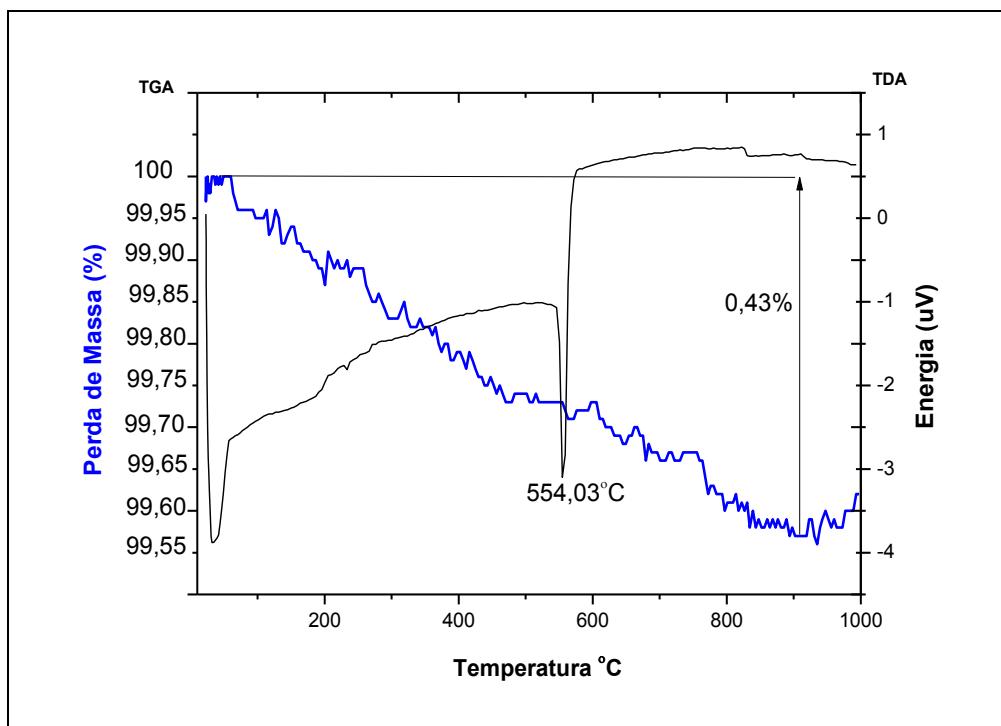
O comportamento térmico das matérias-primas foi estudado por meio de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). A Figura 4.9 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica do caulim. Pode-se notar um comportamento típico do mineral caulinita, o que também confirma que a caulinita é o argilomineral predominante no caulim utilizado. Observa-se um pico endotérmico por volta de 607 °C que está relacionado a desidroxilação da caulinita, a qual se transforma em metacaulinita. O pico exotérmico em aproximadamente 984° C corresponde à decomposição da metacaulinita, formando novas fases cerâmicas, como uma estrutura espinélio (Al-Si) (Chen *et. al.*, 2004), ou a nucleação de mulita primária (Santos, 1989).

A partir da curva termogravimétrica, pode-se observar a perda de massa, no valor de 13,40 % característica da desidroxilação da caulinita. Observa-se que a perda de massa total obtida da curva TG está correlacionada com o valor da perda ao fogo de 13,48 % (Tabela 4.1).



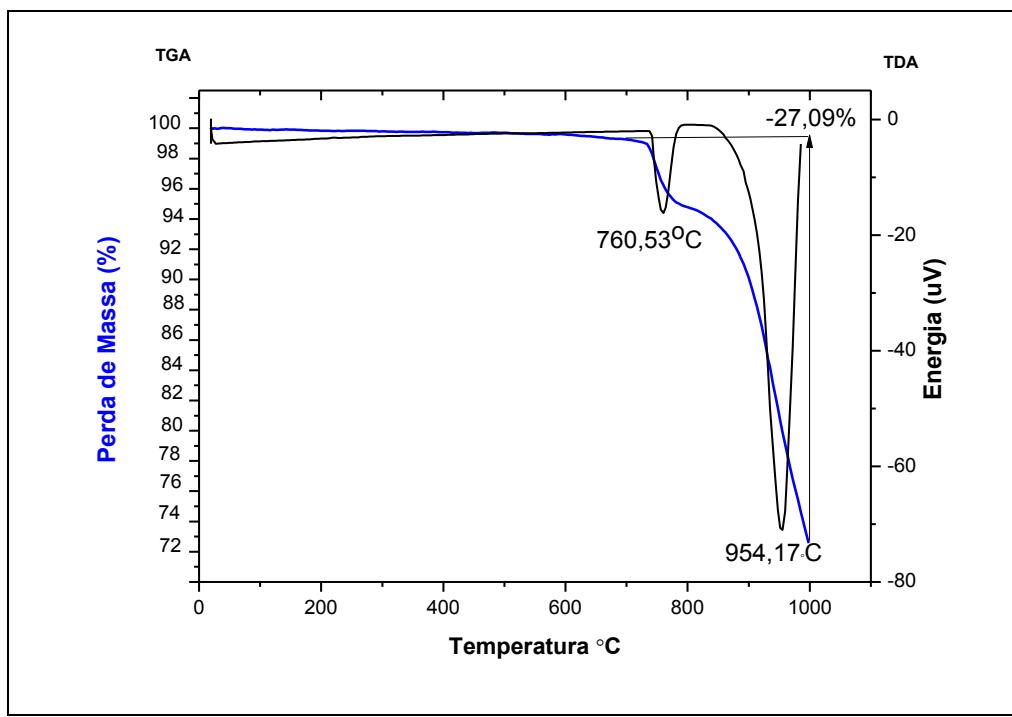
**Figura 4.9. - Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o caulim.**

A Figura 4.10 mostra as análises térmicas: diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) para o quartzo. Verifica-se em 554,03 °C um pico endotérmico que está relacionado à transição reversível do quartzo  $\alpha$  para  $\beta$ . A amostra apresentou uma pequena perda de massa, obtida da curva TG de 0,43 % durante o aquecimento, que está relacionada com a remoção de água fisicamente adsorvida.



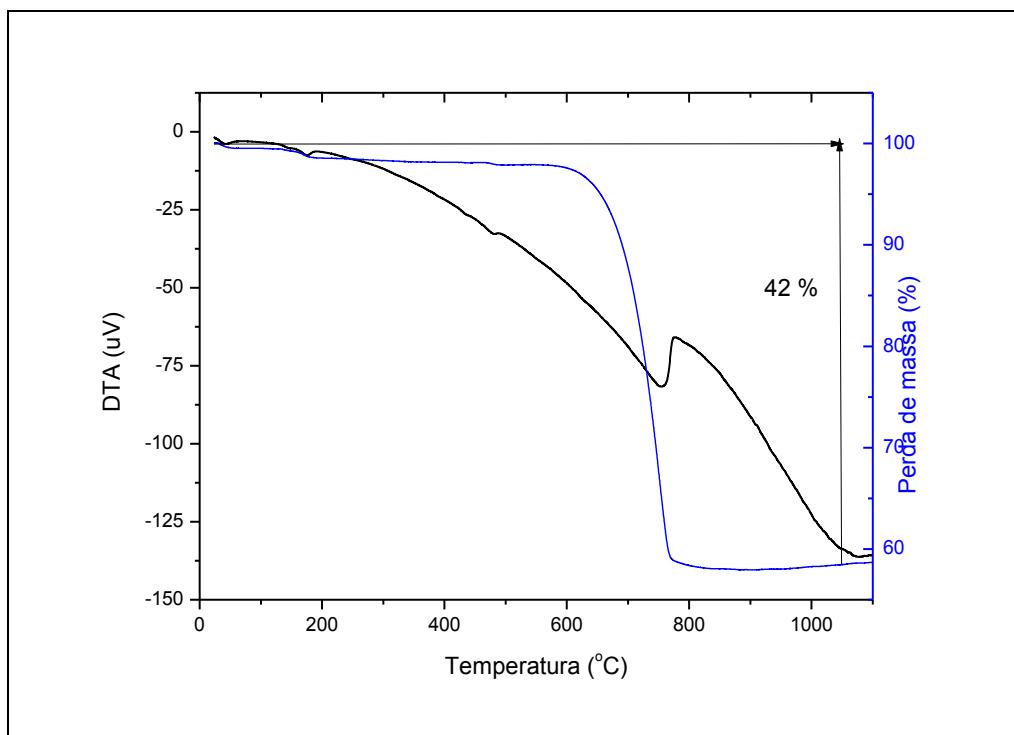
**Figura 4.10. - Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o quartzo.**

A Figura 4.11 apresenta a análise térmica (ATG e ATD) do calcário utilizado. Nota-se uma perda de massa de 27,09 %, no intervalo de temperatura de 700 a 960 °C, onde se observa um pico endotérmico a 760,53 °C, que corresponde à decomposição da dolomita, logo após outro evento endotérmico a 954,17 °C correspondente à decomposição da calcita e a liberação de CO<sub>2</sub>. O percentual de perda de massa é bem próximo do encontrado na perda ao fogo da análise química apresentado na Tabela 4.1, que foi de 25,23 %.



**Figura 4.11. - Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o calcário.**

A curva de análise térmica diferencial (ATD) para a amostra de resíduo grits estudado é apresentada na Figura 4.12. A curva de ATD é caracterizada por quatro eventos endotérmicos em distintas regiões de temperatura. O primeiro evento endotérmico por volta de 42,76 °C está relacionado à perda de água fisicamente adsorvida sobre as superfícies das partículas do resíduo grits. O segundo evento endotérmico em torno de 174,80 °C pode estar relacionado à desidratação da pirsonita ( $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ , carbonato de cálcio e sódio hidratado). O terceiro evento endotérmico em torno de 478,81 °C está provavelmente associado à desidroxilação da portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Em seguida observa-se outro evento endotérmico intenso, em torno de 756,04 °C, que é devido principalmente à decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ , calcita). Esse evento intenso proporcionou uma grande perda de massa, girando em torno de 42 %. Esta alta perda de massa provavelmente está relacionada principalmente à decomposição do carbonato de cálcio para formação de  $\text{CaO}$  e liberação de  $\text{CO}_2$  e da portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) que se decompõe em  $\text{CaO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Estes resultados estão em concordância com os resultados de DRX e ATD e com a literatura (Ribeiro, 2010).



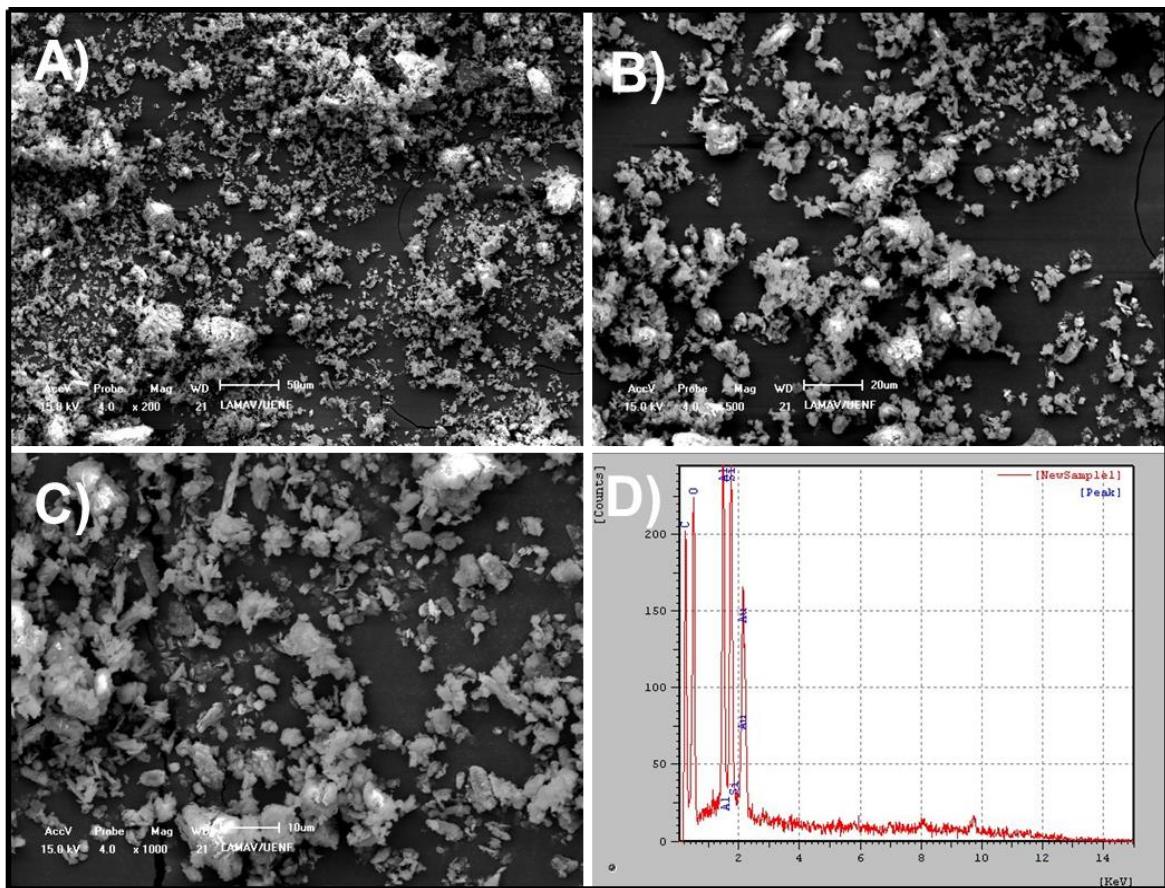
**Figura 4.12. - Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o resíduo grits.**

#### 4.1.4. Análise morfológica das matérias-primas

A morfologia dos pós das matérias-primas utilizadas no presente trabalho e o mapeamento por EDS podem ser observados nas figuras de 4.13 - 4.16.

Na Figura 4.13 são apresentados a morfologia do pó de caulim estudado e o mapeamento por EDS. Observa-se que o caulim é constituído de placas de lamelas de caulinita. Isto é corroborado pelo EDS que identifica elementos presentes na amostra como Al e Si, que fazem parte da composição desse argilomineral e pode ser comprovado nas análises química e mineralógica da amostra de caulim.

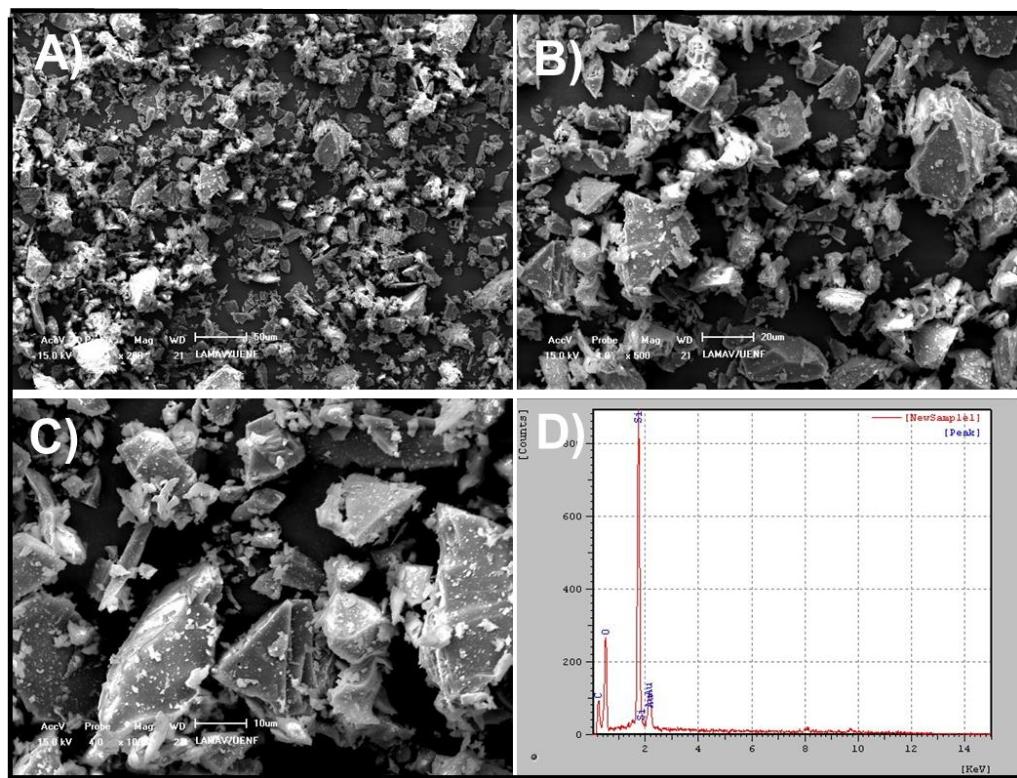
O espectro por EDS do caulim indicou a presença de Al e Si, os quais são comprovados através dos dados da análise química (Tabela 4.1) e mineralógica do caulim (Figura 4.1).



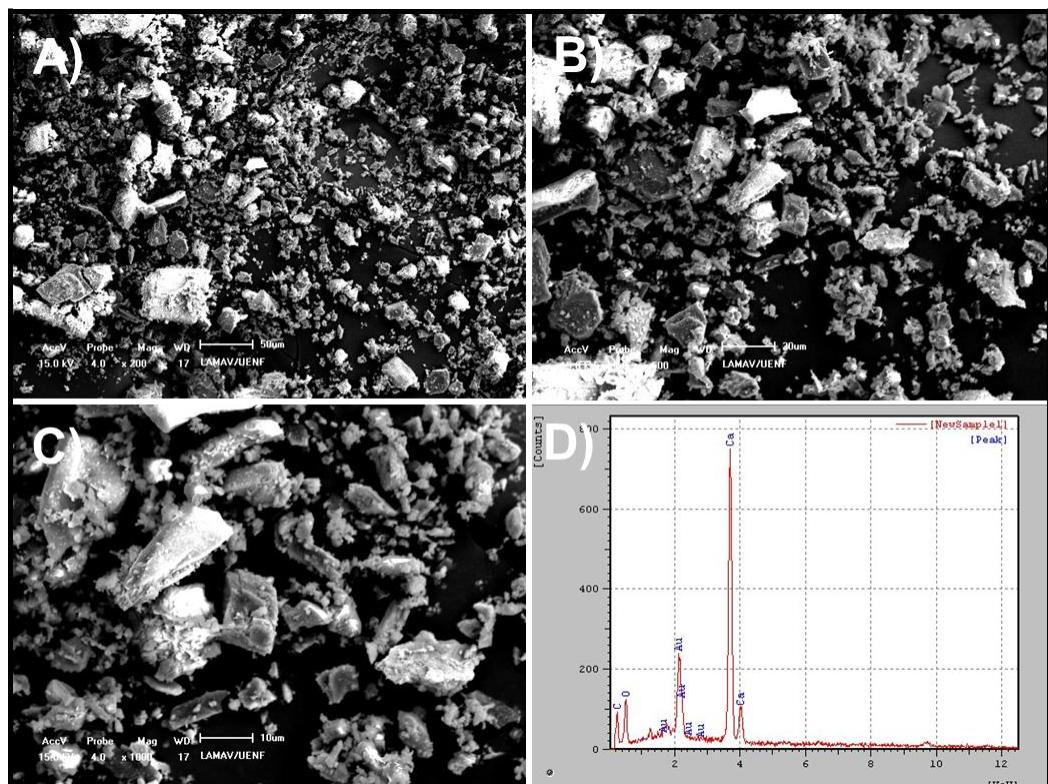
**Figura 4.13. - Morfologia das partículas do caulim: (A) 200X; (B) 500X; (C)1000X; (D) mapeamento por EDS.**

A Figura 4.14 mostra a morfologia das partículas e o espectro de EDS do quartzo. Observa-se uma morfologia irregular com aspecto angular das partículas de quartzo. Ainda, pode ser identificado no EDS a presença de Si, principal elemento químico encontrado nesse mineral, sendo comprovado em sua análise química (Tabela 4.1) e também na sua análise mineralógica (Figura 4.2).

A Figura 4.15 apresenta a micrografia e o EDS obtida por microscopia eletrônica de varredura do calcário. Podem-se observar partículas com morfologia irregular. O EDS apresenta picos característicos de cálcio, o que está de acordo com os resultados de análise química (Tabela 4.1) e mineralógica do calcário (Figura 4.3), onde apresenta a calcita como mineral predominante em calcários calcíticos.



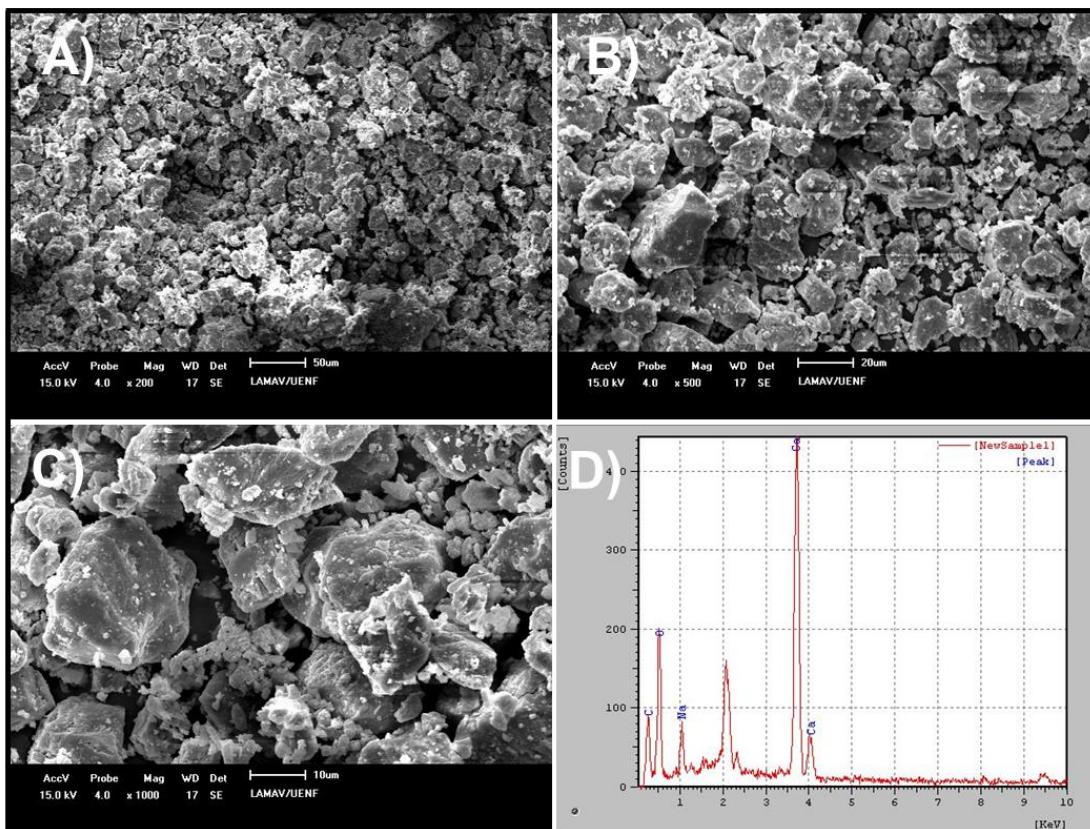
**Figura 4.14. - Morfologia das partículas do quartzo: (A) 200X; (B) 500X; (C)1000X; (D) mapeamento por EDS.**



**Figura 4.15. - Morfologia das partículas do calcário: (A) 200X; (B) 500X; (C)1000X; (D) mapeamento por EDS.**

Os aspectos morfológicos e o EDS das partículas do pó do resíduo grits são apresentados na Figura 4.16. O pó de resíduo grits consiste basicamente de partículas com morfologia irregular. Nota-se também que o pó de resíduo grits apresenta uma larga distribuição de tamanho de partículas, comprovando os dados granulométricos do resíduo (Figura 4.8).

No EDS obtido para a amostra do resíduo grits, foram detectados os seguintes elementos: C, O, Na, e Ca. Estes resultados são consistentes com os dados de composição química (Tabela 4.1) e difração de raios X (Figura 4.4).



**Figura 4.16. - Morfologia das partículas do resíduo grits: (A) 200X; (B) 500X; (C)1000X; (D) mapeamento por EDS.**

#### 4.2. Formulação das Massas Cerâmicas de Revestimento Poroso

No presente trabalho, foi feita uma combinação dos métodos matemático e geométrico de formulação de materiais cerâmicos (Sousa, 2008). Estes métodos fazem uso de duas ferramentas fundamentais: as composições químicas das matérias-primas e diagramas de equilíbrio de fases relacionados com os três óxidos

majoritários, considerados os principais formadores das fases desejadas no produto final.

Foram formuladas quatro massas cerâmicas denominadas de M1, M2, M3 e M4, conforme apresentadas na Tabela 3.1. A massa cerâmica M1 foi considerada como uma “massa cerâmica padrão” fixando-se o teor de caulim em 70% e os teores de calcário e quartzo em 15%. Estas proporções foram baseadas em uma formulação previamente estudada em um trabalho anterior (Sousa, 2003).

Na formulação da massa cerâmica M2 foi fixado o caulim em 70 %, quartzo em 15 %, com consequente redução no teor de calcário para 10 % e introdução de 5 % de resíduo grits. Para a massa cerâmica M3 foram mantidas as proporções de caulim e quartzo, reduzindo o calcário para 5 % e adicionando 10 % de resíduo grits. Já na massa M4 todo o calcário foi substituído pelo resíduo grits. A partir das composições químicas das matérias-primas, em termos dos óxidos majoritários e de maior interesse e após terem sido estabelecidas às proporções de cada matéria-prima (Tabela 3.1), aplicou-se o método matemático que determinou a quantidade de cada óxido majoritário no produto final.

De posse dos valores das proporções de matérias-primas adicionadas (Tabela 3.1) e dos dados de composição química (Tabela 4.1) foram calculados os percentuais dos principais óxidos (majoritários) e que mais influenciam nas formulações de massas cerâmicas para revestimento poroso base branca.

Para este tipo de produto os seguintes óxidos são considerados fundamentais:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a soma dos óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ).

Os óxidos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram selecionados por serem os componentes majoritários da estrutura cristalina dos argilominerais e consequentemente fazem parte das fases cristalinas formadas durante a queima do suporte cerâmico. Os óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) são os principais responsáveis pela formação de fase líquida e densificação do material a temperaturas superiores a 1000 °C (Sousa, 2008).

As propriedades finais do revestimento poroso têm estreita relação com a presença de fases de cálcio e magnésio (silicatos e aluminossilicatos). Por isso a importância dos óxidos alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ).

Os procedimentos adotados para a formulação das massas pelo método matemático foram os seguintes:

- Primeiramente, os resultados das composições químicas das matérias-primas foram aproximados a 100 % como se houvessem somente os óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . Os valores são apresentados na Tabela 4.5.
- Em seguida, as composições químicas das massas cerâmicas foram calculadas através dos sistemas lineares de equação apresentados nas Equações 4.2 – 4.13.

**Tabela 4.5. - Principais óxidos para o sistema  $\text{SiO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CaO}$  (%).**

Amostras	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	% Final
Caulim	59,35	40,29	0,36	100
Quartzo	99,58	0,41	0,01	100
Calcário	5,82	0	94,18	100
Grits	0	0	100	100

Caulim      Quartzo      Calcário      M1

$$\% \text{SiO}_2 = 59,35 \times 0,70 + 99,58 \times 0,15 + 5,82 \times 0,15 = 57,36 \% \text{ SiO}_2 \quad (4.2)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 40,29 \times 0,70 + 0,41 \times 0,15 + 0,0 \times 0,15 = 28,26 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad (4.3)$$

$$\% \text{CaO} = 0,36 \times 0,70 + 0,01 \times 0,15 + 94,18 \times 0,15 = 14,38 \% \text{ CaO} \quad (4.4)$$

Caulim      Quartzo      Calcário      Grits      M2

$$\% \text{SiO}_2 = 59,35 \times 0,70 + 99,58 \times 0,15 + 5,82 \times 0,10 + 0,0 \times 0,05 = 57,06 \% \text{ SiO}_2 \quad (4.5)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 40,29 \times 0,70 + 0,41 \times 0,15 + 0,0 \times 0,10 + 0,0 \times 0,05 = 28,26 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad (4.6)$$

$$\% \text{CaO} = 0,36 \times 0,70 + 0,01 \times 0,15 + 94,18 \times 0,10 + 100 \times 0,05 = 14,67 \% \text{ CaO} \quad (4.7)$$

Caulim      Quartzo      Calcário      Grits      M3

$$\% \text{SiO}_2 = 59,35 \times 0,70 + 99,58 \times 0,15 + 5,82 \times 0,05 + 0,0 \times 0,10 = 56,77 \% \text{ SiO}_2 \quad (4.8)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 40,29 \times 0,70 + 0,41 \times 0,15 + 0,0 \times 0,05 + 0,0 \times 0,10 = 28,26 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad (4.9)$$

$$\% \text{CaO} = 0,36 \times 0,70 + 0,01 \times 0,15 + 94,18 \times 0,05 + 100 \times 0,10 = 14,96 \% \text{ CaO} \quad (4.10)$$

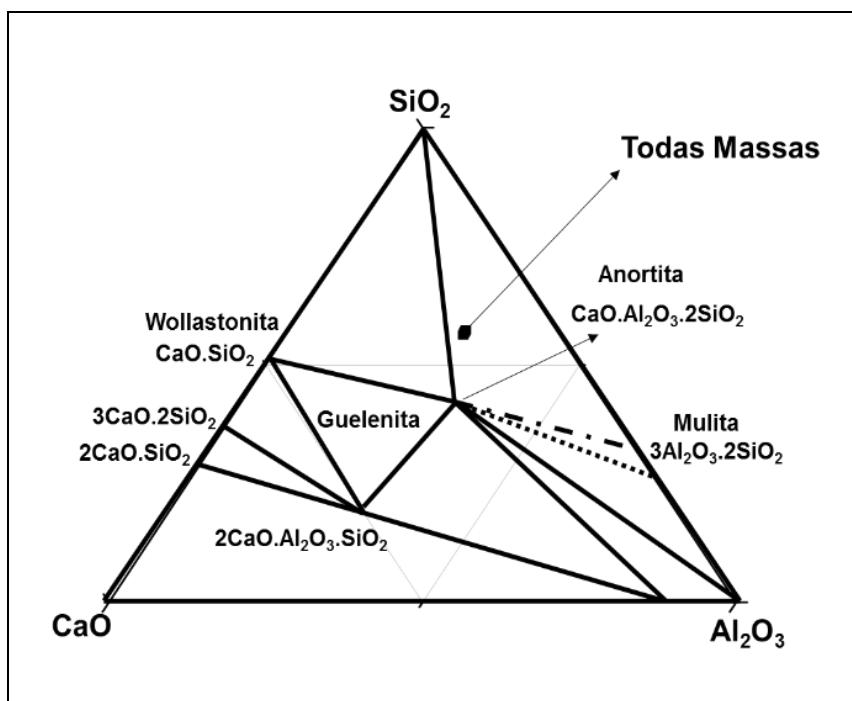
Caulim      Quartzo      Calcário      Grits      M4

$$\% \text{SiO}_2 = 59,35 \times 0,70 + 99,58 \times 0,15 + 5,82 \times 0,00 + 0,0 \times 0,15 = 56,08 \% \text{ SiO}_2 \quad (4.11)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 40,29 \times 0,70 + 0,41 \times 0,15 + 0,0 \times 0,00 + 0,0 \times 0,15 = 28,26 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad (4.12)$$

$$\% \text{CaO} = 0,36 \times 0,70 + 0,01 \times 0,15 + 94,18 \times 0,00 + 100 \times 0,15 = 15,25 \% \text{ CaO} \quad (4.13)$$

A partir das quantidades dos óxidos (majoritários e de maior interesse) das composições químicas das massas cerâmicas formuladas, pode-se prever quais são as fases que irão se formar no produto final. Estas composições foram representadas no diagrama de equilíbrio de fases para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ , apresentado na Figura 4.17.



**Figura 4.17. - Composições das massas cerâmicas formuladas no sistema ternário  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ .**

Pode-se observar que as massas cerâmicas estão situadas no triângulo de compatibilidade das fases sílica ( $\text{SiO}_2$ ), anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). E nota-se que praticamente houve uma sobreposição de pontos. Isto se deve a composição química do resíduo de grits ser próxima a do calcário, e durante a substituição a relação de  $\text{CaO}$  ficar muito próxima.

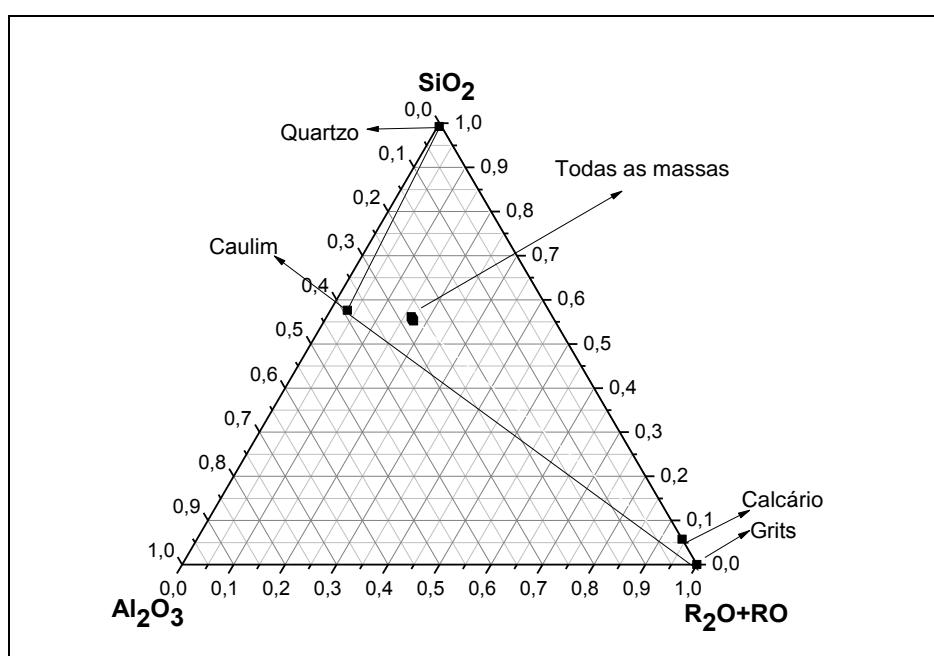
Em formulação de materiais cerâmicos, o que normalmente se deseja é determinar as proporções de matérias-primas, isto é, a quantidade de cada matéria-prima em uma massa cerâmica. Com os resultados de composição química das matérias-primas (Tabela 4.1), foi possível extrair os óxidos que mais influenciam na formulação das massas cerâmicas. No caso de um produto monoporoso de base branca, entram na formulação os seguintes óxidos:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e na terceira extremidade do diagrama triaxial, a soma dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos ( $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ ) (Bittencourt *et al.*, 2001; Fiori *et al.*, 1989). Esses valores são mostrados

na Tabela 4.6, sendo que a localização das matérias-primas é mostrada no diagrama triaxial (Figura 4.18), onde qualquer ponto dentro da área formada pelas matérias-primas representa uma possível formulação de massa cerâmica.

**Tabela 4.6. - Óxidos para o diagrama triaxial ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ ) (%).**

Amostras	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$	
Caulim	57,60	39,1	3,30	100
Quartzo	99,26	0,41	0,33	100
Calcário	5,74	0	94,26	100
Grits	0	0	100	100

Foram selecionados quatro pontos dentro do diagrama, ou seja, dentro da área restringida pelas matérias-primas. Estes quatro pontos são referentes às massas cerâmicas M1, M2, M3 e M4 (Figura 4.18). Tendo selecionado os pontos no diagrama triaxial, foram extraídos os percentuais de cada óxido ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ ), para cada massa cerâmica. Como podemos observar, os pontos encontram-se todos praticamente na mesma posição. Isto aconteceu devido à formulação ter variado apenas a proporção de resíduo grits em substituição ao calcário, e como suas composições químicas são muito próximas, praticamente não houve alteração na posição dos pontos.



**Figura 4.18. - Diagrama triaxial para formulações.**

Para o cálculo das proporções de matérias-primas tem-se que, para M1, M2, M3 e M4 o teor de caulim e quartzo foi fixado em 70 e 15 %. Para as massas M2, M3 e M4 o teor de grits foi de 5, 10 e 15 % em substituição ao calcário. E os cálculos podem ser observados nas equações 4.14 - 4.25.

### **Massa M1**

$$\% \text{ SiO}_2 = 57,60 \times 0,70 + 99,26 \times 0,15 + 5,74 \times 0,15 = 56,12 \quad (4.14)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = 39,1 \times 0,70 + 0,41 \times 0,15 + 0,0 \times 0,15 = 27,43 \quad (4.15)$$

$$\% \text{ R}_2\text{O+RO} = 3,30 \times 0,70 + 0,33 \times 0,15 + 94,26 \times 0,15 = 16,45 \quad (4.16)$$

### **Massa M2**

$$\% \text{ SiO}_2 = 57,60 \times 0,70 + 99,26 \times 0,15 + 5,74 \times 0,10 + 0,0 \times 0,05 = 55,78 \quad (4.17)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = 39,1 \times 0,70 + 0,41 \times 0,15 + 0,0 \times 0,10 + 0,0 \times 0,05 = 27,43 \quad (4.18)$$

$$\% \text{ R}_2\text{O+RO} = 3,30 \times 0,70 + 0,33 \times 0,15 + 94,26 \times 0,10 + 100 \times 0,05 = 16,79 \quad (4.19)$$

### **Massa M3**

$$\% \text{ SiO}_2 = 57,60 \times 0,70 + 99,26 \times 0,15 + 5,74 \times 0,05 + 0,0 \times 0,10 = 55,50 \quad (4.20)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = 39,1 \times 0,70 + 0,41 \times 0,15 + 0,0 \times 0,05 + 0,0 \times 0,10 = 27,43 \quad (4.21)$$

$$\% \text{ R}_2\text{O+RO} = 3,30 \times 0,70 + 0,33 \times 0,15 + 94,26 \times 0,05 + 100 \times 0,10 = 17,07 \quad (4.22)$$

### **Massa M4**

$$\% \text{ SiO}_2 = 57,60 \times 0,70 + 99,26 \times 0,15 + 5,74 \times 0,00 + 0,0 \times 0,15 = 55,21 \quad (4.23)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = 39,1 \times 0,70 + 0,41 \times 0,15 + 0,0 \times 0,00 + 0,0 \times 0,15 = 27,43 \quad (4.24)$$

$$\% \text{ R}_2\text{O+RO} = 3,30 \times 0,70 + 0,33 \times 0,15 + 94,26 \times 0,00 + 100 \times 0,15 = 17,36 \quad (4.25)$$

Calculou-se então a composição química das formulações obtidas, a partir das análises químicas reais das matérias-primas. Com o resultado de todos os óxidos presentes na mistura final e o conhecimento prévio dos efeitos provocados por cada um deles, é possível se prever algumas características do produto final. A Tabela 4.7 apresenta as composições químicas das massas formuladas, que possuem para cada um de seus óxidos a contribuição dos óxidos presentes nas matérias-primas utilizadas.

**Tabela 4.7. - Composição química estimada das massas cerâmicas formuladas (%)**

Massas	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SrO	MgO	Na <sub>2</sub> O	P.F.
M1	50,28	23,68	0,25	0,07	-	10,48	1,56	-	0,04	0,38	13,26
M2	50,07	23,68	0,21	0,11	-	10,49	1,56	-	0,04	0,38	13,46
M3	49,86	23,68	0,18	0,14	-	10,50	1,56	0,01	0,04	0,38	13,65
M4	49,64	23,68	0,16	0,16	-	10,51	1,56	0,02	0,04	0,38	13,85

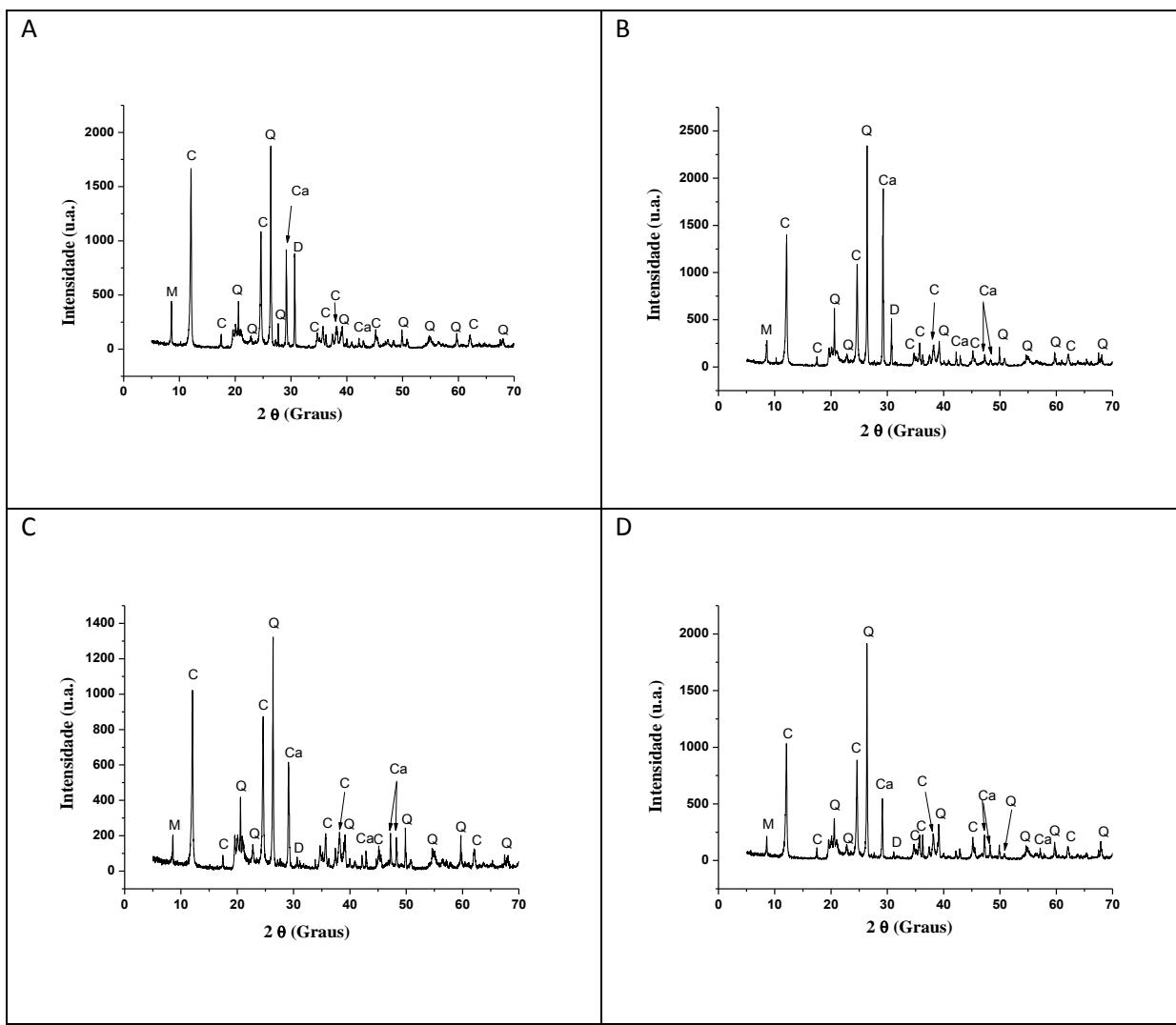
Baseado na Tabela 4.7, podemos observar que a adição do resíduo grits em substituição ao calcário, praticamente não alterou a composição química. Esse resultado corrobora com a Tabela 4.1, a qual representa a composição química das matérias-primas, onde foi observado que o calcário e o resíduo grits possuem uma composição química muito parecida. Com relação à perda ao fogo, podemos analisar que o aumento da porcentagem de resíduo nas massas, provocou um aumento na perda ao fogo. Este fato tem relação com o aumento da porcentagem de resíduo grits presente na massa, visto que a perda ao fogo do resíduo grits é maior que a do calcário.

#### **4.3. Caracterização das massas cerâmicas preparadas por via seca**

##### **4.3.1. Caracterização mineralógica das massas cerâmicas**

Os difratogramas de raios X para as massas cerâmicas M1 (isenta de resíduo grits), M2 (com 5 % de resíduo grits), M3 (com 10 % de resíduo grits) e M4 (com 15 % de resíduo grits) são apresentados nas Figuras 4.19 A-D, respectivamente. Observa-se que as fases identificadas para as amostras foram: caulinita, quartzo, mica moscovita, calcita e dolomita.

A adição do resíduo grits não alterou as fases encontradas, o que corrobora com a composição química das massas cerâmicas apresentadas na Tabela 4.7, as quais praticamente não alteraram com a adição do resíduo grits incorporado.



**Figura 4.19.** - Difratograma de raios X das massas cerâmicas: (A) M1; (B) M2; (C) M3 e (D) M4 - C = Caulinita; M = Mica moscovita; Q = Quartzo; D = dolomita e Ca = Calcita.

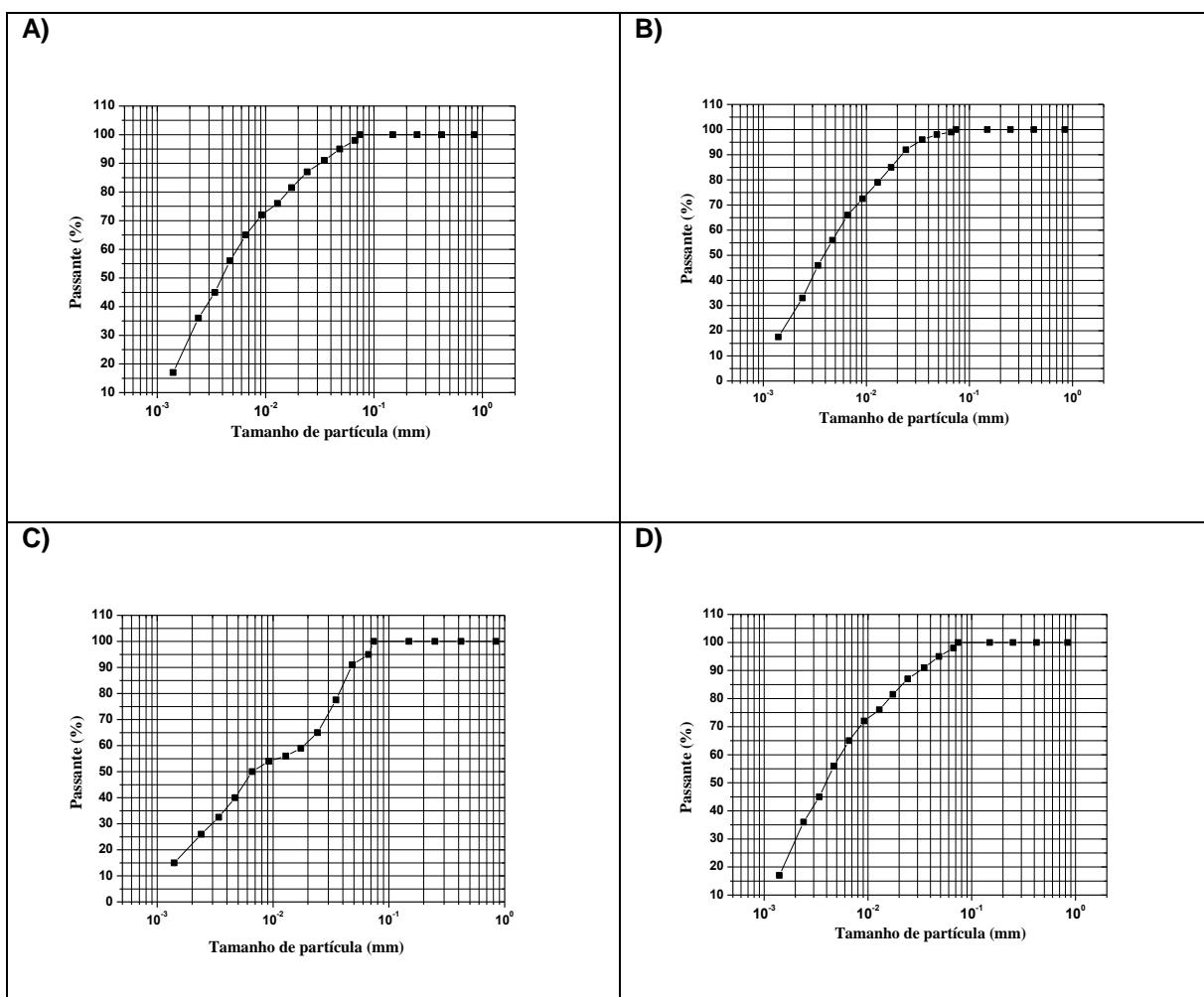
#### 4.3.2. Caracterização física das massas cerâmicas

##### 4.3.2.1. Análise granulométrica das massas cerâmicas

As curvas de distribuição de tamanho das partículas primárias que compõem as massas cerâmicas são apresentadas na Figura 4.20. As frações granulométricas foram obtidas pela técnica combinada de peneiramento e sedimentação.

Pode ser observado na Tabela 4.8 que os valores de fração argila ( $< 2 \mu\text{m}$ ) obtidas para M1, M2, M3 e M4 foram de 25 %, 25 %, 24 % e 26 % respectivamente. Verifica-se que o teor de silte ( $2 \leq \phi < 60 \mu\text{m}$ ) para as massas nessa mesma ordem foram de 73 %, 74 %, 73 % e 72 %. Os teores de areia ( $60 \leq \phi < 600 \mu\text{m}$ ) foram de 2 %, 1 %, 3 %, e 2 % respectivamente. A adição do resíduo grits na massa cerâmica

referência praticamente não provocou modificações na granulometria. Isso indica que a adição do resíduo grits tende a permanecer com as características físicas do calcário, confirmando uma semelhança na distribuição granulométrica entre os mesmos (Tabela 4.2).



**Figura 4.20. - Distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas: A) M1; B) M2; C) M3 e D) M4.**

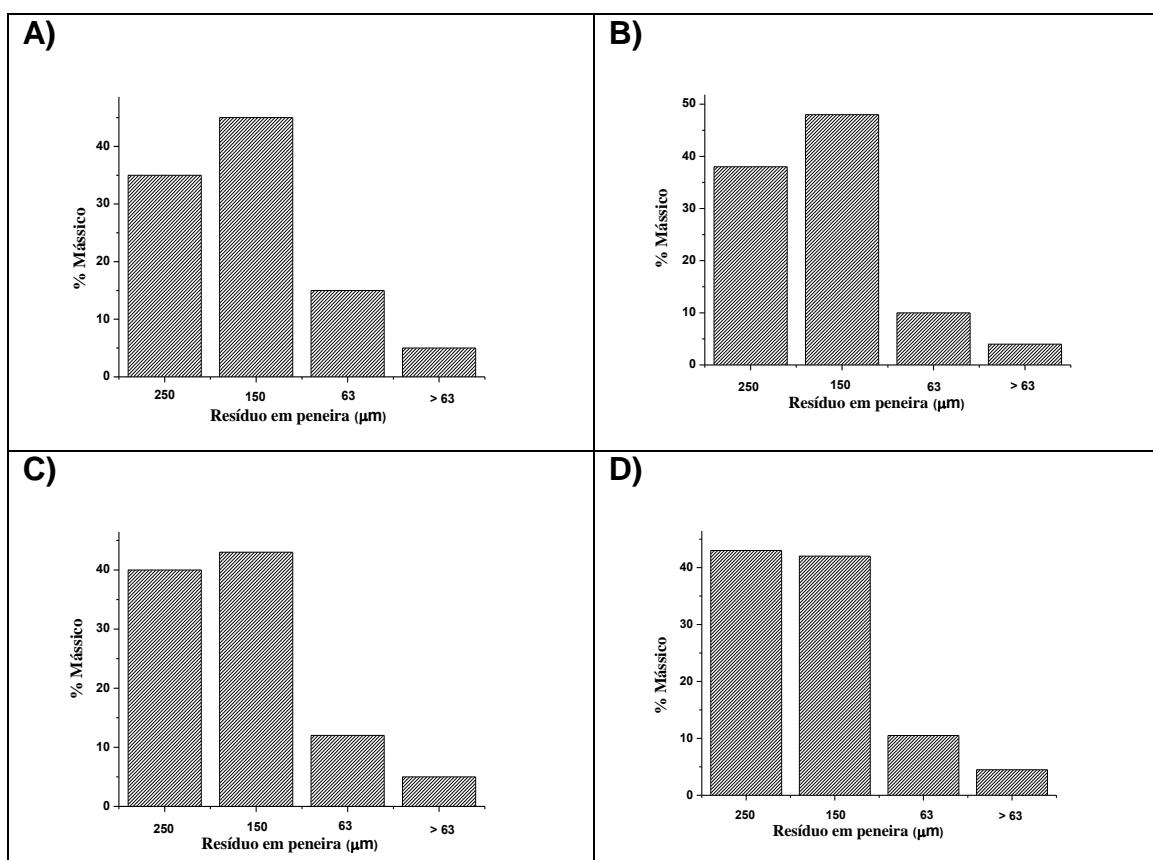
Observa-se também que as massas cerâmicas preparadas apresentam cerca de 97 % - 99 % de partículas com diâmetro esférico equivalente ou inferior a 60  $\mu\text{m}$ , correspondendo à fração silte e argila. Isso pode indicar um bom nível de cominuição das matérias-primas. Esta granulometria mais fina pode favorecer a reatividade entre as partículas na etapa de sinterização, devido a essas partículas desenvolverem elevadas superfícies específicas. A reatividade entre as partículas auxilia as reações físicas e químicas em altas temperaturas proporcionando novas fases cerâmicas e densificação das peças cerâmicas. A granulometria mais fina permite também reduzir

as dimensões das impurezas contidas nas massas cerâmicas de modo que não causam problemas aos esmaltes.

**Tabela 4.8. - Distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas (%).**

Massas cerâmicas	Fração Argila (< 2 µm)	Fração Silte (2 ≤ φ < 63 µm)	Fração Areia (63 ≤ φ < 200 µm)
M1	25	73	2
M2	25	74	1
M3	24	73	3
M4	26	72	2

A Figura 4.21 (A-D) mostra os gráficos de distribuição de tamanho de grânulos para as massas cerâmicas granuladas. Verifica-se que para todas as massas a maior fração dos grânulos encontra-se no intervalo de tamanho de grânulos de 250-150 µm.



**Figura 4.21. - Distribuição granulométrica das massas cerâmicas: A) M1; B) M2; C) M3 e D) M4.**

Segundo a literatura (Lolli *et al.*, 2000), as massas cerâmicas granuladas encontram-se em um intervalo intermediário de tamanho de grânulos. Podemos observar também que de acordo que o calcário vai sendo substituído pelo resíduo grits, a porcentagem de material retido em peneiras nos intervalos de 250-150 µm tem um aumento muito pequeno. Este evento está relacionado com o beneficiamento das matérias-primas, na qual foram todas passadas em peneiras de 200 mesh (ASTM, 63 µm).

A Tabela 4.9 apresenta os dados de massa específica aparente dos grânulos ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), densidade vibrada ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e índice de Hausner (IH) para as massas cerâmicas granuladas com 7 % de umidade. Este parâmetro físico é um indicativo da fluidez das massas cerâmicas.

O índice de Hausner das massas cerâmicas corresponde à relação entre a massa específica vibrada pela massa específica aparente, que está fundamentalmente relacionado a escoabilidade do pó. Quando o índice da massa granulada estiver mais próximo da unidade (1), comprovará a sua maior escoabilidade e indicará uma boa fluidez da massa cerâmica obtida pelo processo via seca.

Verifica-se que as massas cerâmicas apresentaram um valor de índice de Hausner no intervalo de 1,19 – 1,29, destacando-se a massa cerâmica M1 com o menor índice. Isto indica que a massa granulada apresenta uma fluidez eficiente de modo que os grânulos se acomodem melhor no volume da matriz de compactação. Este parâmetro se torna particularmente importante para os processos de fabricação atuais cada vez mais automatizados. Isto representa um ganho em tempo e um aumento da eficiência do processo de compactação (Sousa, 2008).

**Tabela 4.9. - Parâmetros físicos das massas cerâmicas.**

Massa Cerâmica	Características dos Pós		
	Massa específica aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Massa específica vibrada ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Índice de Hausner (IH)
M1	0,67	0,80	1,19
M2	0,69	0,86	1,25
M3	0,64	0,81	1,26
M4	0,66	0,85	1,29

Nota-se que à medida que o calcário calcítico é substituído pelo resíduo grits, a massa cerâmica tende a apresentar uma redução na escoabilidade. Este evento é devido ao tamanho das partículas do resíduo grits (Figura 4.16), que em comparação às do calcário (Figura 4.15) são mais irregulares, implicando no final na redução da escobabilidade das massas cerâmicas para revestimento poroso.

#### **4.3.2.2. Análise de plasticidade das massas cerâmicas**

Podem ser observados na Tabela 4.10 os limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas estudadas. Observa-se que o efeito da adição do resíduo grits é uma diminuição muito pequena da plasticidade das massas comparadas com a massa referência (M1). Este resultado já era esperado uma vez que o comportamento dos grânulos das massas (Figura 4.21) praticamente não tiveram diferenças em comparação à massa referência. A plasticidade é um fator significativo, influencia na conformação das massas cerâmicas, retração de secagem e queima dos corpos cerâmicos. Os valores de Índice de Plasticidade (IP) para as massas cerâmicas estudadas estão dentro dos valores recomendados pela literatura para revestimento cerâmico (Sánchez e Monfort 2003), os quais estão compreendidos na faixa intermediária de  $10 < IP < 25\%$ .

Com relação à análise de densidade real dos grãos (Tabela 4.11), observa-se que os valores praticamente não variam com a adição de resíduo.

**Tabela 4.10. - Limite de consistência de Atterberg das massas cerâmicas (%).**

Limites de consistência de Atterberg	M1	M2	M3	M4
Limite de liquidez (%)	39,1	37,6	37,5	37,0
Limite de plasticidade (%)	21,3	20,1	20,2	19,8
Índice de plasticidade (%)	17,8	17,5	17,3	17,2

**Tabela 4.11. - Densidade real dos grãos das massas cerâmicas ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).**

M1	M2	M3	M4
2,51	2,51	2,52	2,52

#### 4.3.2.3. Análise dilatométricas das massas cerâmicas

As curvas dilatométricas das massas cerâmicas preparadas são apresentadas na Figura 4.22. Como pode ser visto, estas curvas apresentaram um comportamento similar com relação à forma e tendências em todo o intervalo de temperatura estudado. As diferenças pequenas observadas podem ser atribuídas às diferentes proporções de resíduo adicionado em substituição ao calcário nas massas cerâmicas.

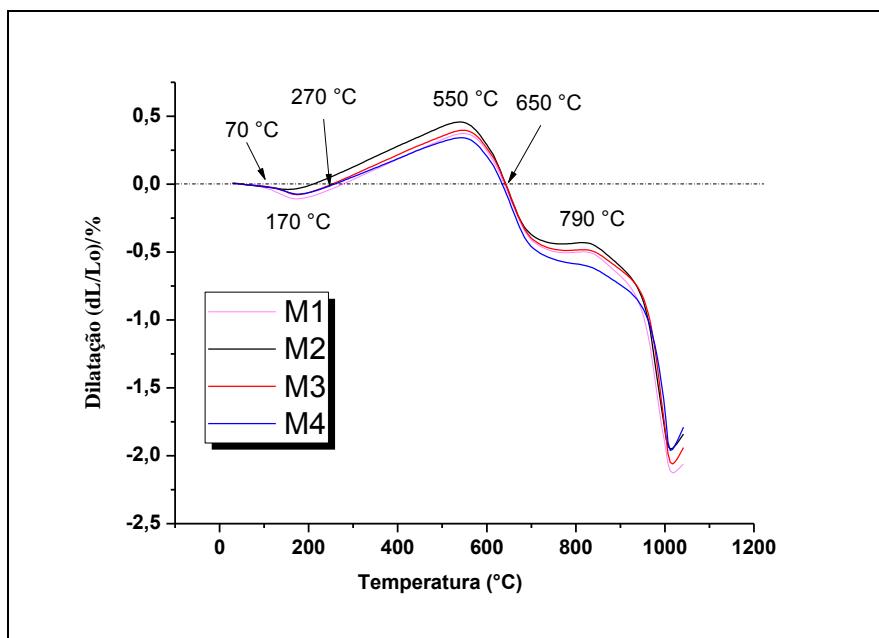
Observa-se inicialmente um comportamento de retração linear que começa em 70 °C e vai até aproximadamente 270 °C. Este fato está relacionado à perda do teor de água fisicamente adsorvida na superfície dos argilominerais (Caulinita e Mica) e da perda de água de hidratação da portilandita. Em seguida existe um comportamento de expansão linear até cerca de 550 °C, seguida de uma leve inflexão entre 550 e 650 °C causada pela transformação do quartzo  $\alpha - \beta$ . A seguir, a partir de 650 °C ocorre uma retração causada pela transformação da caulinita em metacaulinita com a perda de água estrutural. Em torno de 790 °C ocorre à decomposição do calcário para formar principalmente óxido de cálcio (CaO) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Contudo, o difratograma de raios X do calcário (Figura 4.3) mostrou também a presença de dolomita (CaMgCO<sub>3</sub>). De fato, o calcário utilizado na composição das massas cerâmicas é rico em calcita (CaCO<sub>3</sub>), com dolomita e quartzo como as maiores impurezas. Por isso, as reações de decomposição parecem ocorrer simultaneamente, resultando em CaO e MgO, com predominância de CaO.

Durante a sinterização de massas cerâmicas contendo caulinita e carbonatos esperam-se a formação de fases cristalinas como a guelenita (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) e anortita (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>) (Traoré *et al.*, 2003). Primeiramente a guelenita é cristalizada, como uma fase intermediária e metaestável, a partir da metacaulinita, proveniente da decomposição dos carbonatos (Jordán *et al.*, 2001). A equação 4.26 detalha a reação química:



Em seguida ocorre a formação de anortita a partir da guelenita, a qual se combina com sílica e alumina, proveniente da decomposição da metacaulinita, ou com partículas finas de quartzo remanescente para formar Anortita (Galdino, 2010). A reação de formação da anortita pode ser expressa da seguinte forma:





**Figura 4.22. - Curvas dilatométricas para as massas cerâmicas.**

#### 4.4. Propriedades tecnológicas após secagem

Os valores das propriedades tecnológicas das peças de cerâmicas secas a 110 °C são apresentados na Tabela 4.12. Para melhor visualização dos efeitos da incorporação do resíduo grits nas propriedades das peças cerâmicas foram construídos gráficos para retração linear de secagem (RLs), massa específica bulk (MEB) e tensão de ruptura à flexão ( $\sigma_s$ ) de acordo com as Figuras de 4.23 à 4.25.

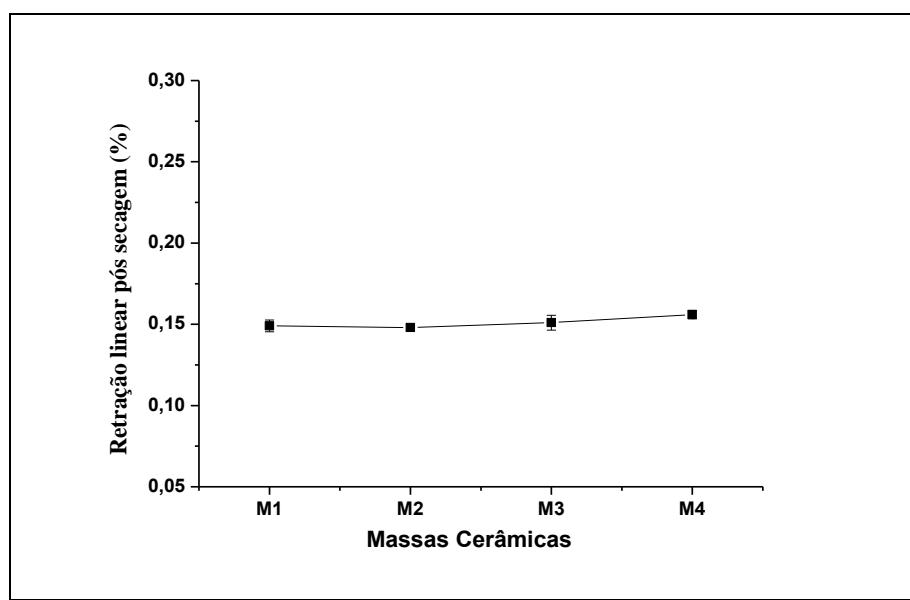
**Tabela 4.12. - Propriedades físicas dos corpos cerâmicos após secagem.**

Massa Cerâmica	Propriedades de Secagem		
	RLs (%)	MEB (g/cm³)	$\sigma_s$ (MPa)
M1	<b><math>0,149 \pm 0,03</math></b>	<b><math>1,91 \pm 0,01</math></b>	<b><math>2,74 \pm 0,01</math></b>
M2	<b><math>0,148 \pm 0,02</math></b>	<b><math>1,90 \pm 0,02</math></b>	<b><math>2,89 \pm 0,05</math></b>
M3	<b><math>0,151 \pm 0,04</math></b>	<b><math>1,91 \pm 0,01</math></b>	<b><math>3,09 \pm 0,03</math></b>
M4	<b><math>0,156 \pm 0,02</math></b>	<b><math>1,93 \pm 0,01</math></b>	<b><math>3,52 \pm 0,04</math></b>

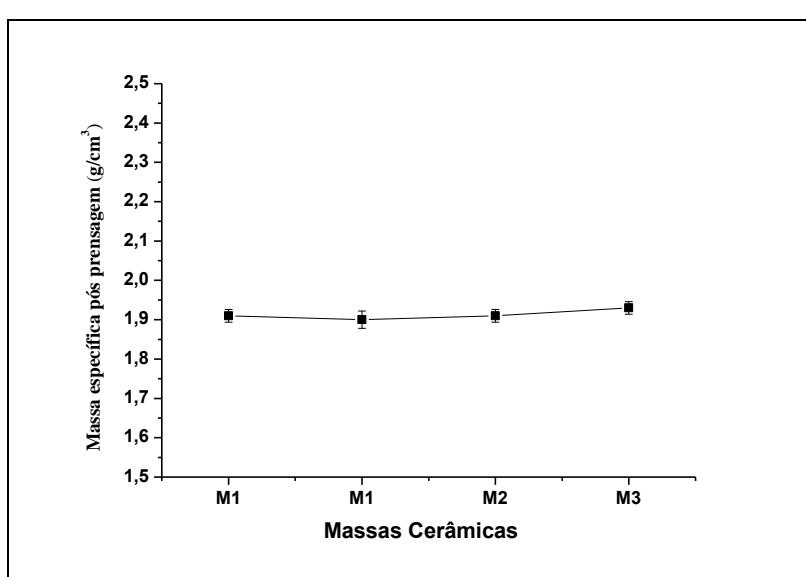
Pode-se observar na Figura 4.23, que a adição do resíduo grits não provocou variações significativas na retração linear de secagem das peças verdes. Esse fato é importante uma vez que contribui para evitar trincas, fissuras e empenamento no corpo cerâmico. De modo similar, como exposto na Figura 4.24 à adição do resíduo grits praticamente não influenciou a massa específica bulk das peças cerâmicas. Isto significa que ocorreu pouca variação no empacotamento das massas granuladas. No

caso da tensão de ruptura à flexão podemos observar que o aumento da porcentagem de resíduo grits em substituição ao calcário na massa cerâmica, provocou melhorias na resistência de tensão de ruptura à flexão.

Na etapa de secagem, para evitar problemas de trincas e fissuras localizadas, é conveniente manter as variações dimensionais a valores compreendidos entre 0 e 0,3 % no máximo (Escardino, 1993). Assim sendo, todas as massas estudadas apresentaram valores desta propriedade dentro do intervalo recomendado pela literatura.



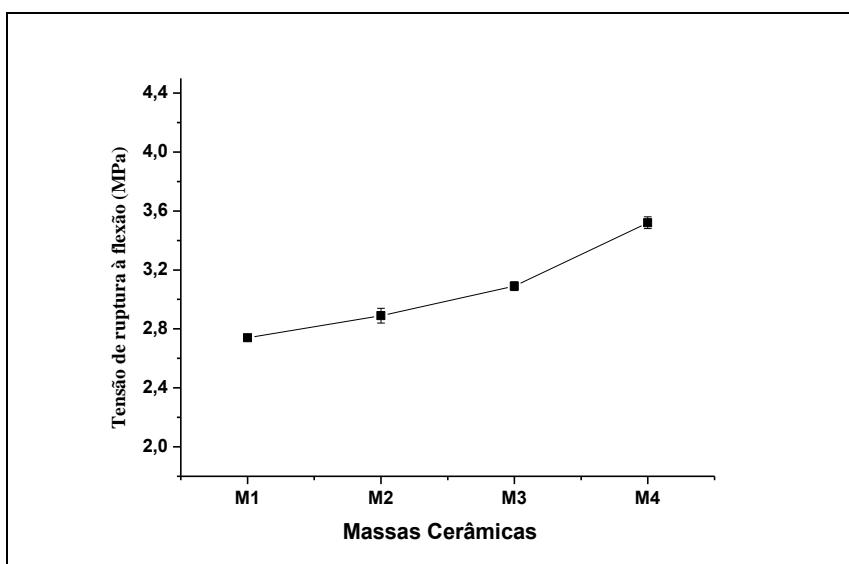
**Figura 4.23. - Retração linear dos corpos cerâmicos secos a 110º C.**



**Figura 4.24. - Massa específica bulk dos corpos cerâmicos secos a 110º C.**

Segundo Zauberas e Riella (2001) o intervalo de massa específica aparente após secagem de peças cerâmicas típicas para a fabricação de revestimento poroso está compreendido entre 1,90 – 2,00 g.cm<sup>-3</sup>. Dessa forma, os corpos cerâmicos obtidos neste trabalho encontram-se dentro do intervalo utilizado pela indústria.

Em monoqueima, os valores de tensão de ruptura das peças após secagem deverão ser superiores a 2,5 MPa para que as peças suportem a etapa de esmaltação (Oliveira, 2000). Nota-se que para todas as massas estudadas os valores de resistência mecânica estão de acordo com os valores recomendados pela literatura (Figura 4.25).



**Figura 4.25. - Tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos secos a 110º C.**

#### 4.5. Propriedades tecnológicas após queima

Com o objetivo de identificar a qualidade das peças de cerâmicas para revestimento poroso da classe BIII foram determinadas neste trabalho as seguintes propriedades de interesse tecnológico: retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão.

##### 4.5.1. Retração linear de queima e absorção de água

A densificação das peças cerâmicas foi acompanhada através de diagramas de gresificação. A gresificação dos corpos cerâmicos é um parâmetro importante que permite entender a evolução da microestrutura do material durante a sinterização. Segundo Melchiades *et al.* 1996 o diagrama de gresificação é a representação gráfica que permite acompanhar simultaneamente as variações do nível de porosidade

aberta, medida pela absorção de água (AA), e o grau de sinterização medido pela retração linear (RL) em função da temperatura de sinterização. Isto permite avaliar se determinada massa cerâmica é sensível às variações de temperatura e condições de processamento.

Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados de retração linear e absorção de água para as propriedades tecnológicas das peças de revestimento poroso. E para melhor visualização desses resultados são apresentados os diagramas de gresificação na Figura 4.26 (A - E).

**Tabela 4.13. - Propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos após queima.**

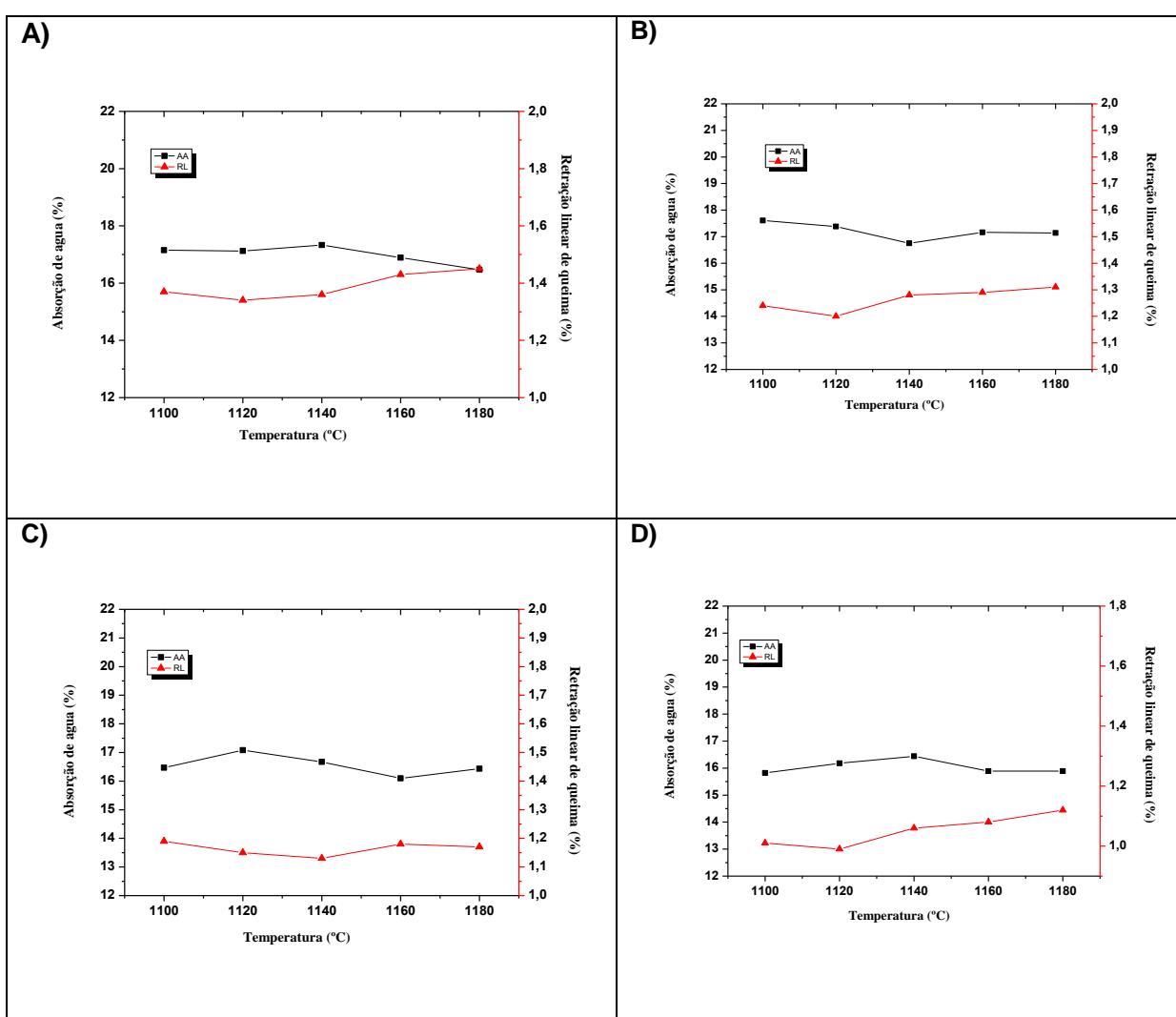
Massas cerâmicas	Temperaturas (°C)				
	1100	1120	1140	1160	1180
Retração linear (%)					
M1	1,37 ± 0,03	1,34 ± 0,02	1,36 ± 0,03	1,43 ± 0,01	1,45 ± 0,01
M2	1,24 ± 0,03	1,20 ± 0,01	1,28 ± 0,01	1,29 ± 0,03	1,31 ± 0,04
M3	1,19 ± 0,01	1,15 ± 0,01	1,13 ± 0,01	1,18 ± 0,03	1,17 ± 0,03
M4	1,01 ± 0,03	0,99 ± 0,01	1,06 ± 0,02	1,08 ± 0,01	1,12 ± 0,04
Absorção de água (%)					
M1	17,15 ± 0,114	17,12 ± 0,112	17,33 ± 0,182	16,89 ± 0,132	16,47 ± 0,142
M2	17,61 ± 0,123	17,38 ± 0,165	16,75 ± 0,132	17,16 ± 0,165	17,14 ± 0,115
M3	16,47 ± 0,132	17,08 ± 0,166	16,67 ± 0,133	16,10 ± 0,125	16,43 ± 0,123
M4	15,82 ± 0,131	16,18 ± 0,121	16,44 ± 0,154	15,89 ± 0,132	15,89 ± 0,115

Na Figura 4.26 (A - E) é possível observar que a retração linear de queima e a absorção de água são influenciadas tanto pela adição do resíduo grits quanto pela temperatura de sinterização.

Verifica-se que para as formulações com resíduo grits (M2, M3 e M4) ocorreu uma redução na retração linear das peças cerâmicas comparadas com a massa de referência (M1). Este redução é coerente com a diminuição da absorção de água para essas massas. Este comportamento está relacionado principalmente à presença de carbonato de cálcio (calcita), presente na composição química do resíduo grits (Tabela 4.1). Esse fato altera o curso das reações que ocorrem nas massas cerâmicas, sobretudo, a altas temperaturas. São formadas fases cristalinas que não são produzidas em sua ausência e que afetam as propriedades físicas do produto final. Estas fases interferem nas reações de formação de fase líquida que preenche progressivamente os poros abertos e, consequentemente, provoca um aumento da retração linear e uma redução na absorção de água à medida que se aumenta a

temperatura de queima. Como visto nas curvas dilatométricas (Figura 4.22) o CaO formado na decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) reage com sílica e alumina procedentes da decomposição dos argilominerais (principalmente caulinita) formando fases cristalinas a base de cálcio (silicatos e alumino-silicatos de cálcio) (Sousa, 2008).

Observa-se que as massas cerâmicas apresentaram valores de absorção de água na faixa entre 15,82 – 17,61 %, que está de acordo com o valor recomendado (> 10 %) pela norma NBR ABNT 13818 e utilizado na indústria revestimento cerâmico. De acordo com Oliveira (2000) durante a queima a retração linear deve ser inferior a 1,5 %. Dessa maneira, pode-se afirmar que, as massas cerâmicas elaboradas no presente trabalho, sob estas condições de processamento e queima, apresentam boa estabilidade dimensional com retração linear de queima entre 0,99 e 1,45 %.



**Figura 4.26. - Curvas de gresificação das peças queimadas: A) M1, B) M2, C) M3 e D) M4.**

#### 4.5.2. Massa específica aparente

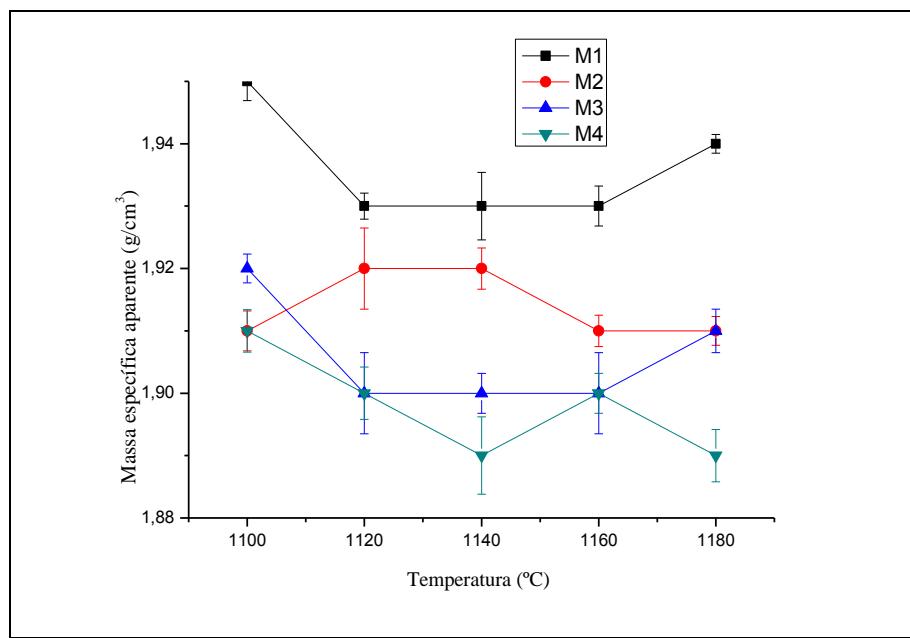
São apresentados na Tabela 4.14, os resultados da massa específica aparente corpos cerâmicos analisados. Para melhor visualização do efeito da adição do resíduo e da temperatura de sinterização, foi construído o gráfico da massa específica aparente, conforme mostrado na Figura 4.27.

**Tabela 4.14. - Massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>).**

Massas cerâmicas	Temperaturas (°C)				
	1100	1120	1140	1160	1180
Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )					
M1	1,95 ± 0,03	1,93 ± 0,02	1,93 ± 0,06	1,93 ± 0,03	1,94 ± 0,02
M2	1,91 ± 0,03	1,92 ± 0,06	1,92 ± 0,03	1,91 ± 0,02	1,91 ± 0,02
M3	1,92 ± 0,02	1,90 ± 0,06	1,90 ± 0,03	1,90 ± 0,06	1,91 ± 0,03
M4	1,91 ± 0,03	1,90 ± 0,04	1,89 ± 0,06	1,90 ± 0,03	1,89 ± 0,04

Analizando a Tabela 4.14 e a Figura 4.27, verifica-se que a temperatura de queima teve uma influência relativamente pequena na massa específica aparente.

Os resultados mostram que as massas cerâmicas contendo o resíduo grits apresentam um valor um pouco menor de massa específica aparente quando comparadas com a massa referência (M1). Isso se deve fundamentalmente ao resíduo adicionado ter tido o mesmo tipo de beneficiamento das outras matérias-primas, aos quais foram passadas em peneiras de 200 mesh. Também se compararmos a composição química do resíduo grits e do calcário (Tabela 4.1), percebemos que é muito próxima, o que implica em um comportamento bem similar durante a substituição do calcário pelo resíduo grits. O valor um pouco menor, pode ter ligação de uma maior liberação de gás CO<sub>2</sub>, por parte do resíduo grits. Esse gás se desprende do corpo cerâmico, gerando regiões vazias, proporcionando maior espaçamento entre as partículas, retardando o processo de coesão das mesmas. Nota-se que esse fato é percebido com maior clareza quando analisamos a M4, que possui a menor massa específica aparente e menor retração linear de queima (Figura 4.26 D) quando comparado com as demais massas cerâmicas.



**Figura 4.27. - Massa específica aparente das peças cerâmicas sinterizadas.**

#### 4.5.3. Porosidade aparente

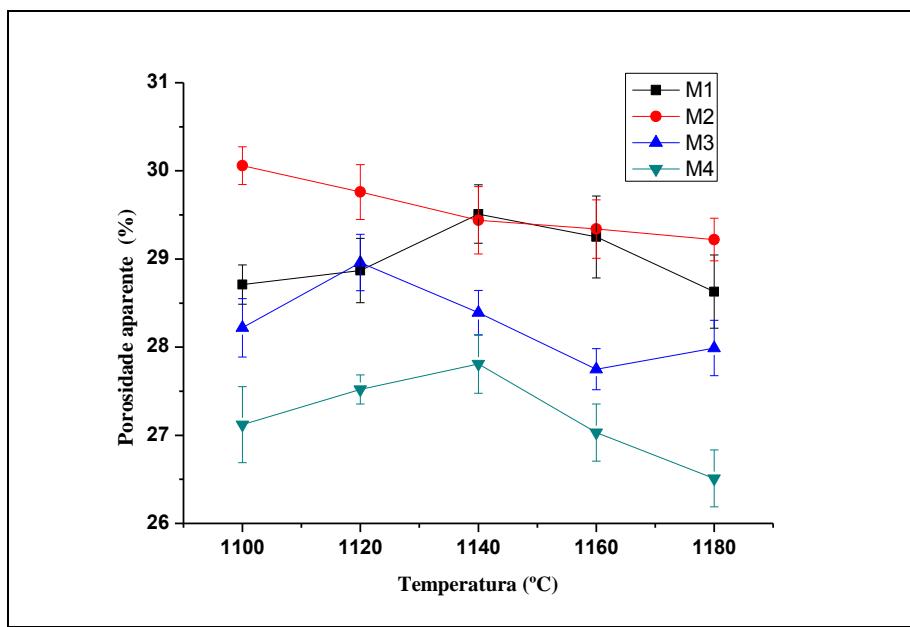
Os resultados de porosidade aparente obtidos para as peças cerâmicas estão apresentados na Tabela 4.15 e na Figura 4.28.

A porosidade aparente está relacionada à quantidade de poros que se formam durante a queima nas peças cerâmicas. A Figura 4.28 apresenta a porosidade aparente em função da temperatura de queima e do percentual de resíduo grits para as peças cerâmicas. Pode ser analisado que às massas M3 e M4 possuem os menores valores de porosidade aparente.

Nota-se que os resultados de porosidade se assemelham ao comportamento de absorção de água mostrado nas curvas de gresificação (Fig. 4.26 A – D). Esse procedimento também pode ser observado para a massa específica aparente em que os comportamentos são semelhantes.

**Tabela 4.15. - Porosidade aparente das peças cerâmicas.**

Massas cerâmicas	Temperaturas (°C)				
	1100	1120	1140	1160	1180
Porosidade aparente (%)					
M1	28,71 ± 0,22	28,87 ± 0,36	29,51 ± 0,33	29,25 ± 0,46	28,63 ± 0,42
M2	30,06 ± 0,21	29,76 ± 0,31	29,44 ± 0,38	29,34 ± 0,33	29,22 ± 0,24
M3	28,22 ± 0,33	28,96 ± 0,32	28,39 ± 0,25	27,75 ± 0,23	27,99 ± 0,32
M4	27,12 ± 0,43	27,52 ± 0,16	27,81 ± 0,33	27,03 ± 0,32	26,51 ± 0,32



**Figura 4.28. - Porosidade Aparente das peças cerâmicas sinterizadas.**

#### 4.5.4. Tensão de ruptura à flexão

A Tabela 4.16 apresenta os resultados de tensão de ruptura à flexão obtida para as propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos. E a Figura 4.29 mostra uma melhor visualização desses resultados.

Na comparação dos dados de tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização, pode-se visualizar que ocorre um aumento com o acréscimo da temperatura de sinterização para todas as massas, esse comportamento deve-se à redução da porosidade e da absorção de água.

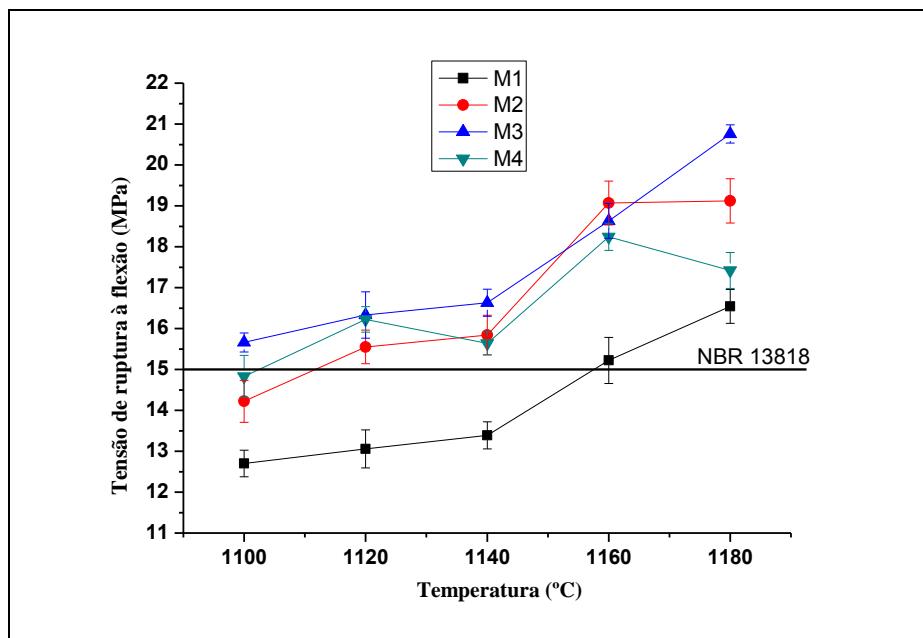
**Tabela 4.16. -Tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas.**

Massas cerâmicas	Temperaturas (°C)				
	1100	1120	1140	1160	1180
Tensão de ruptura à flexão (MPa)					
M1	12,70 ± 0,32	13,06 ± 0,46	13,39 ± 0,33	15,22 ± 0,56	16,54 ± 0,41
M2	14,22 ± 0,51	15,55 ± 0,41	15,84 ± 0,48	19,07 ± 0,53	19,12 ± 0,54
M3	15,66 ± 0,23	16,33 ± 0,56	16,63 ± 0,33	18,63 ± 0,42	20,76 ± 0,22
M4	14,83 ± 0,51	16,22 ± 0,31	15,64 ± 0,28	18,24 ± 0,33	17,52 ± 0,44

Pode-se observar que em todas as temperaturas a M3 conseguiu alcançar o valor estabelecido pela NBR 13818 (ABNT, 1997), que é de ser superior a 15 MPa.

Nota-se também que nessa formulação foi atingido o maior valor de tensão de ruptura à flexão, para a temperatura de 1180 °C.

A massa referência só alcançou 15 MPa nas temperaturas acima de 1160 °C. Para a massa M2 o valor estabelecido por norma foi atingido em temperaturas acima de 1115 °C, e para a massa M4 pouco acima de 1110 °C.



**Figura 4.29. - Tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas sinterizadas.**

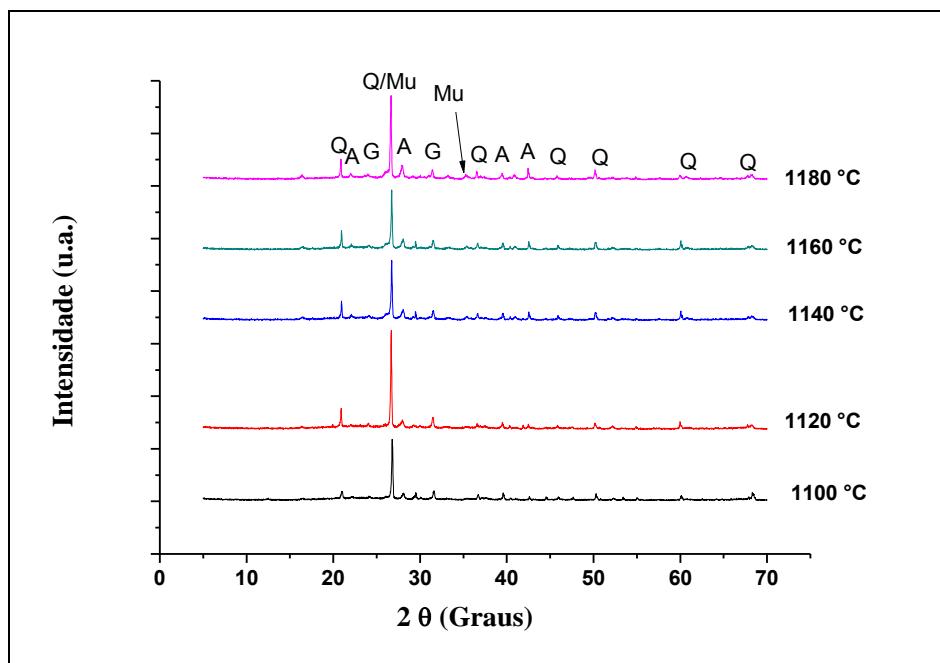
#### 4.6. Análise de fases das peças queimadas

A formação de novas fases cristalinas durante a sinterização exerce uma grande influência sobre as propriedades tecnológicas do produto final. Por esse motivo, foram avaliadas as transformações de fases através dos difratogramas de raios X para as peças de revestimento poroso preparadas com as massas M1, M2, M3 e M4 queimadas em diferentes temperaturas. Para efeito de comparação, nas Figuras de 4.30 – 4.33 são apresentados os difratogramas de Raios X. As fases cristalinas identificadas em todas as amostras foram: Mulita, quartzo, guelenita, e anortita. Foram identificados picos característicos de novas fases formadas durante a etapa de sinterização. Verifica-se que a fase remanescente para todas as massas de revestimento poroso em todas as temperaturas avaliadas foi o quartzo (4.19 A-D). Foram detectados picos característicos das novas fases formadas como: Anortita (JCPDS-ICDD: 02-0523), Guelenita (JCPDS-ICDD: 01-0982) e Mulita (JCPDS-ICDD: 15-0776 e 02-0415).

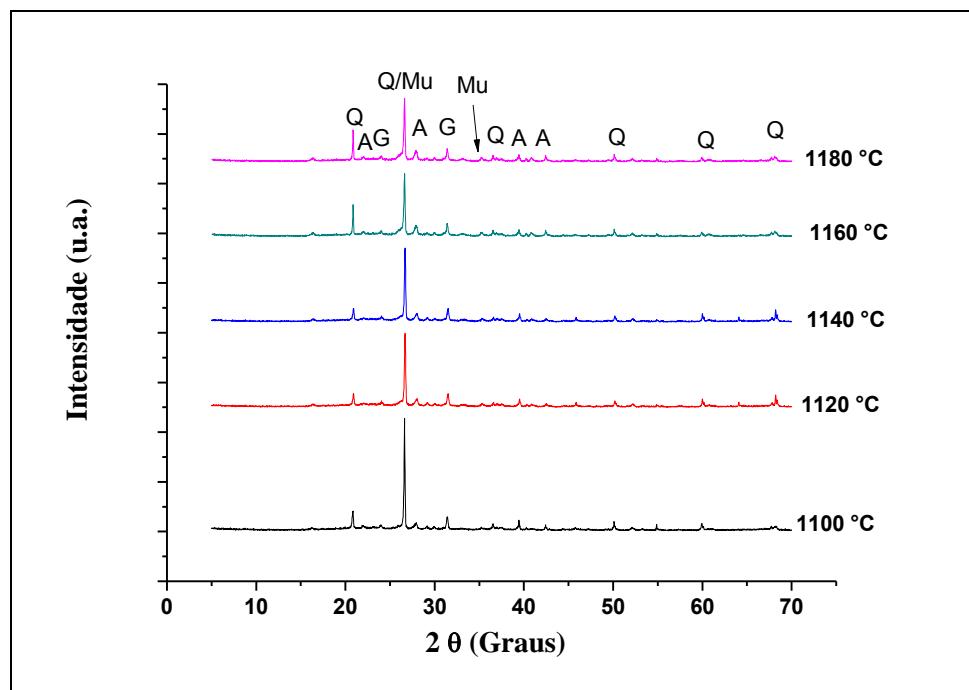
Observa-se em todas as temperaturas a ausência da caulinita. Isso ocorre devido sua mudança ao longo do ciclo de queima, que se inicia a 450 °C e se completa a 650 °C, onde há formação da metacaulinita amorfa, o que colaborou para a formação da mulita. Por isso, seus picos são observados em todas as temperaturas de queima. A mica/ilita desaparece em todas as temperaturas, isso ocorre, pois a partir de 900° C suas estruturas cristalinas são destruídas (Santos, 1989). Durante a sinterização de massas cerâmicas contendo carbonatos, como no caso das massas estudadas, pode ocorrer uma sequência preferencial de reações, metacaulinita – Guelenita – Anortita, nesta ordem. Primeiramente a Guelenita, é cristalizada, como uma fase intermediária e metaestável, a partir da metacaulinita, que é proveniente da decomposição dos argilominerais e óxido de cálcio, formados durante a decomposição dos carbonatos (Jordán *et al.*, 2001). Em seguida a anortita é formada a partir da Guelenita que se combina com sílica e alumina provenientes da metacaulinita ou partículas finamente divididas de quartzo remanescente (Traoré *et al.*, 2003).

A identificação das fases estão de acordo com os resultados que eram esperados pelo diagrama de fases do sistema SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO (Figura 4.17). Além disso os resultados corroboram com as reações químicas discutidas na análise dilatométrica, mostrados na Figura 4.22.

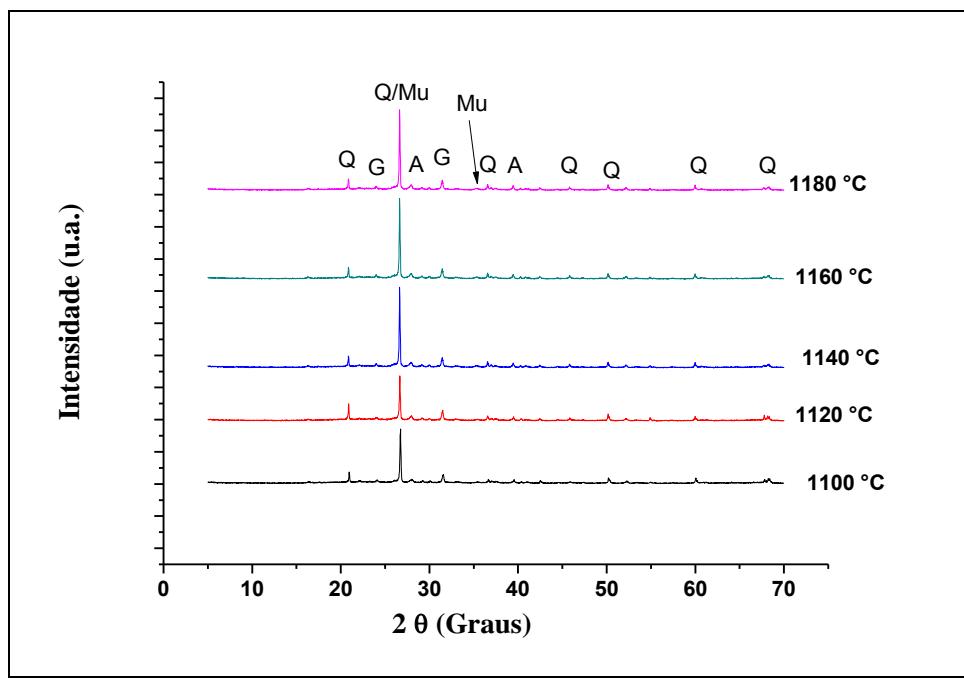
Podemos observar nas figuras 4.30-4.33, que os gráficos são praticamente idênticos, ou seja, a incorporação do resíduo grits não modificou as reações de formação das fases após a etapa de queima. Também podemos analisar que as reações levaram a formação de fases cristalinas e não existiu nenhuma fase amorfa. Isso colaborou para se obter um revestimento cerâmico com propriedades mecânicas dentro dos valores exigidos pelas normas técnicas.



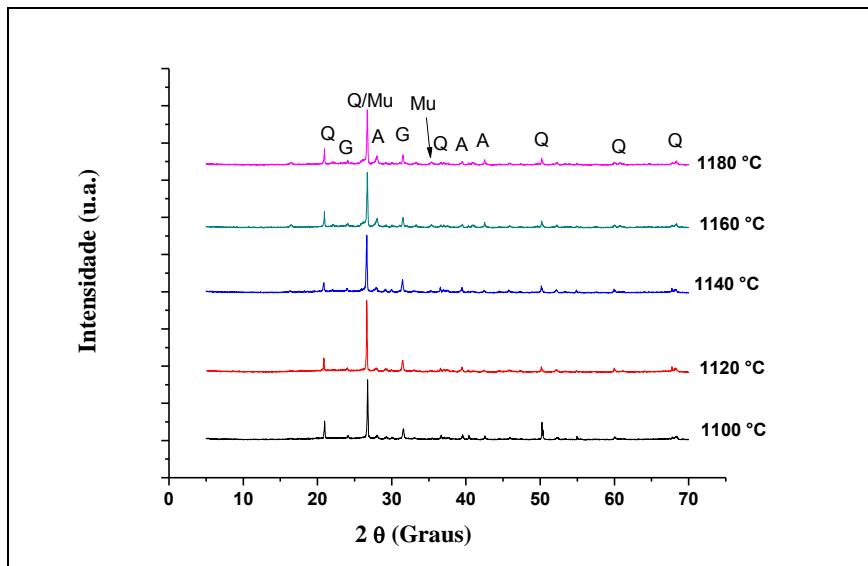
**Figura 4.30.** - Difratograma de raios X da massa cerâmica M1 sinterizada. Mu - Mulita; Q – Quartzo; G – Guelenita e A – Anortita.



**Figura 4.31.** - Difratograma de raios X da massa cerâmica M2 sinterizada. Mu - Mulita; Q – Quartzo; G – Guelenita e A – Anortita.



**Figura 4.32.** - Difratograma de raios X da massa cerâmica M3 sinterizada. Mu - Mulita; Q – Quartzo; G – Guelenita e A – Anortita.



**Figura 4.33.** - Difratograma de raios X da massa cerâmica M4 sinterizada. Mu - Mulita; Q – Quartzo; G – Guelenita e A – Anortita.

#### 4.7. Análise microestrutural das peças queimadas

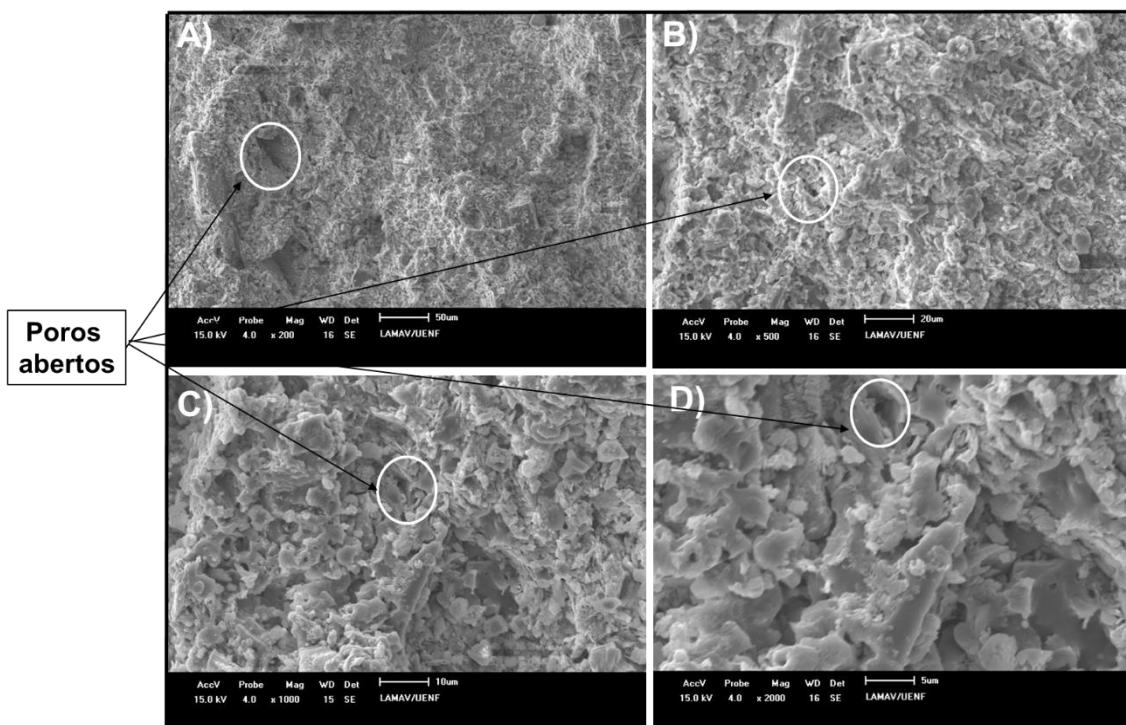
As propriedades dos materiais cerâmicos são dependentes da microestrutura sinterizada. No caso específico dos revestimentos cerâmicos porosos, objeto do presente trabalho, a análise microestrutural contribuirá para o maior entendimento do

comportamento das propriedades estudadas em função da adição de resíduo grits e da temperatura de sinterização.

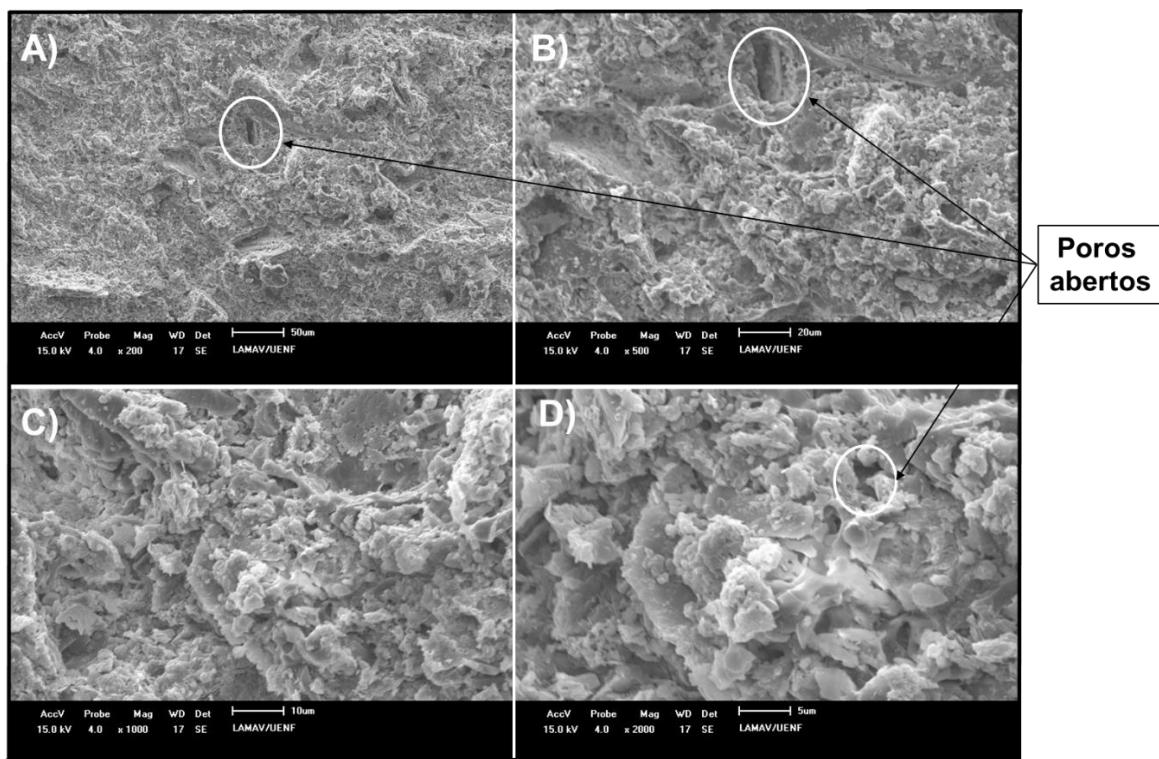
A seguir são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura para as amostras das massas cerâmicas M1 (massa referência), M2 (com 5 % em peso de resíduo), M3 (com 10 % em peso de resíduo) e M4 (com 15 % em peso de resíduo) para as temperaturas de sinterização empregadas variando de 1100°C à 1180°C.

As Figuras 4.34 a 4.38 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças preparadas com a massa cerâmica de referência (0% de resíduo grits) sinterizadas em diferentes temperaturas.

Entre 1100° C e 1180° C, (Figuras 4.34 e 4.38), nota-se uma textura altamente rugosa, e com quantidade relativamente alta de porosidade aberta conectada a zonas densas na estrutura do material. Embora já se tenha a presença de fase líquida nestas temperaturas, a quantidade de fase vítreia formada não é suficiente para cobrir a superfície inteira das amostras. A textura grosseira e a porosidade é um indicativo de que a fase líquida ainda não está completamente distribuída pela estrutura, o que é desejado em revestimento cerâmico poroso.

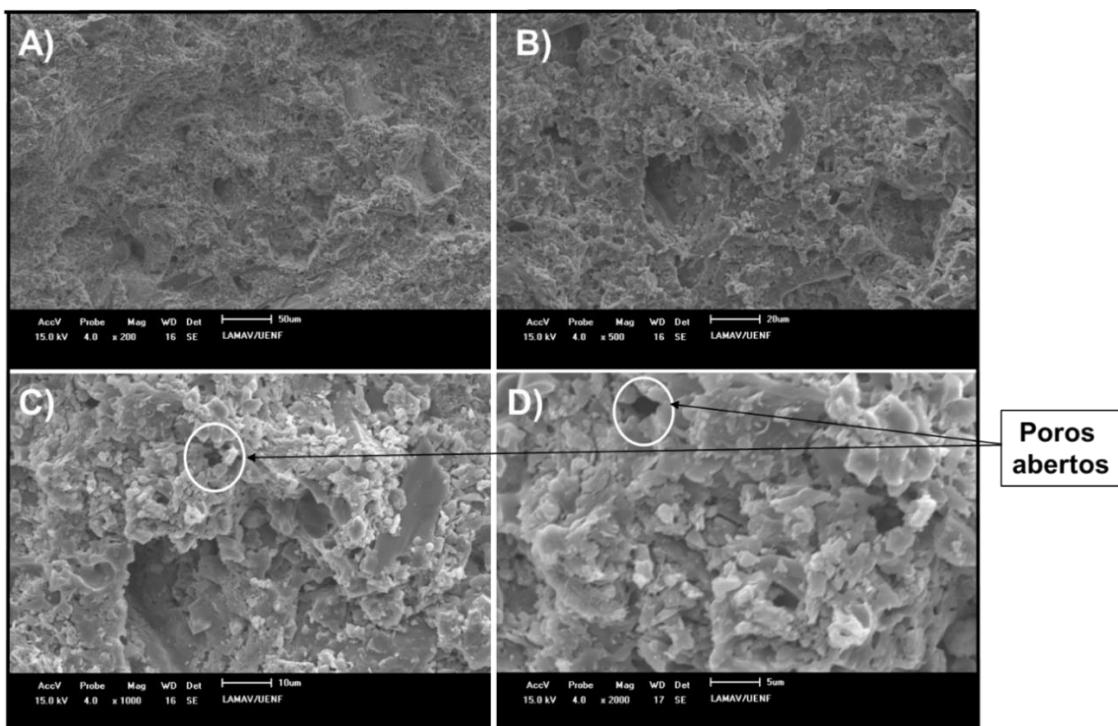


**Figura 4.34. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1100° C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**

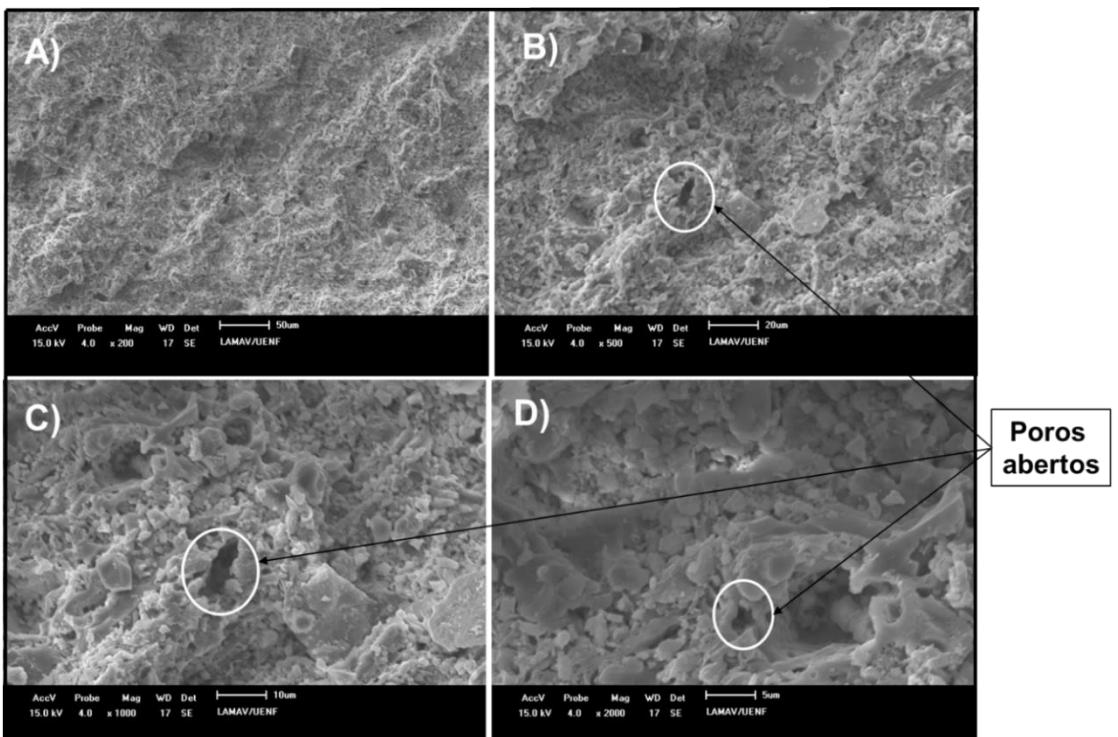


**Figura 4.35. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1120º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**

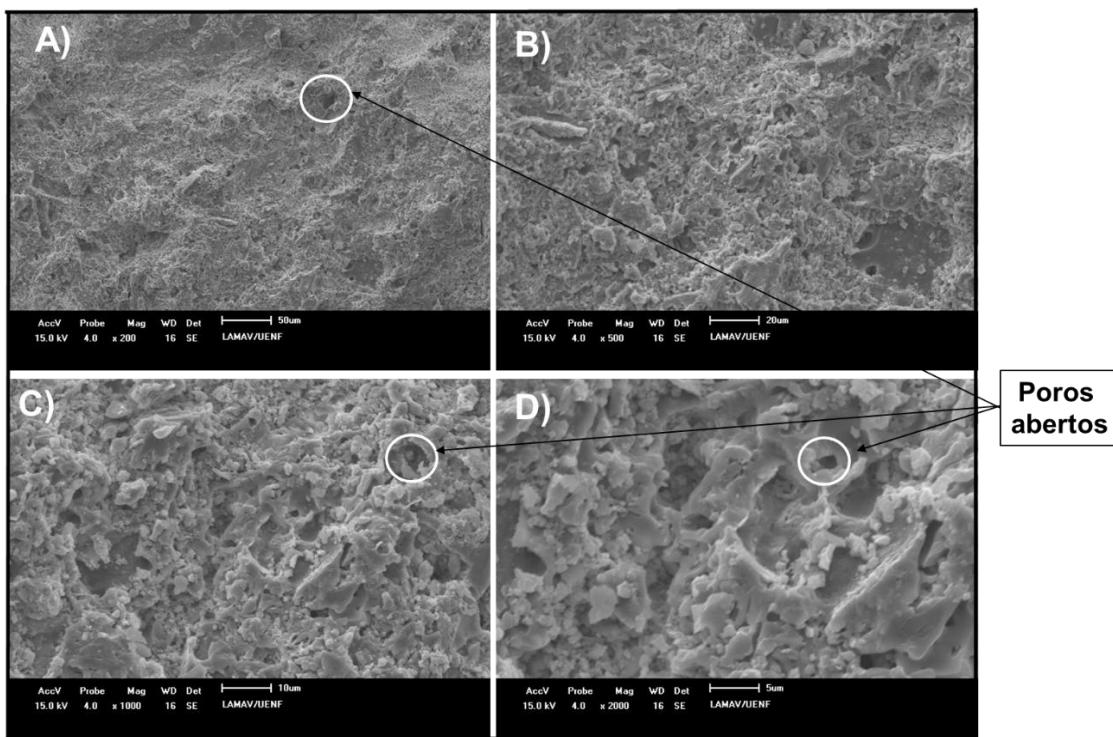
Também pode ser observado que a estrutura caminha para uma maior densificação com o aumento da temperatura. A porosidade começa a reduzir e a superfície de fratura muda de aspecto, tornando-se mais densa e menos heterogênea, o que implicou em uma redução de absorção de água, maior retração linear e maior resistência à flexão que foi discutido nas figuras 4.26 – A e 4.29.



**Figura 4.36.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1140º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.

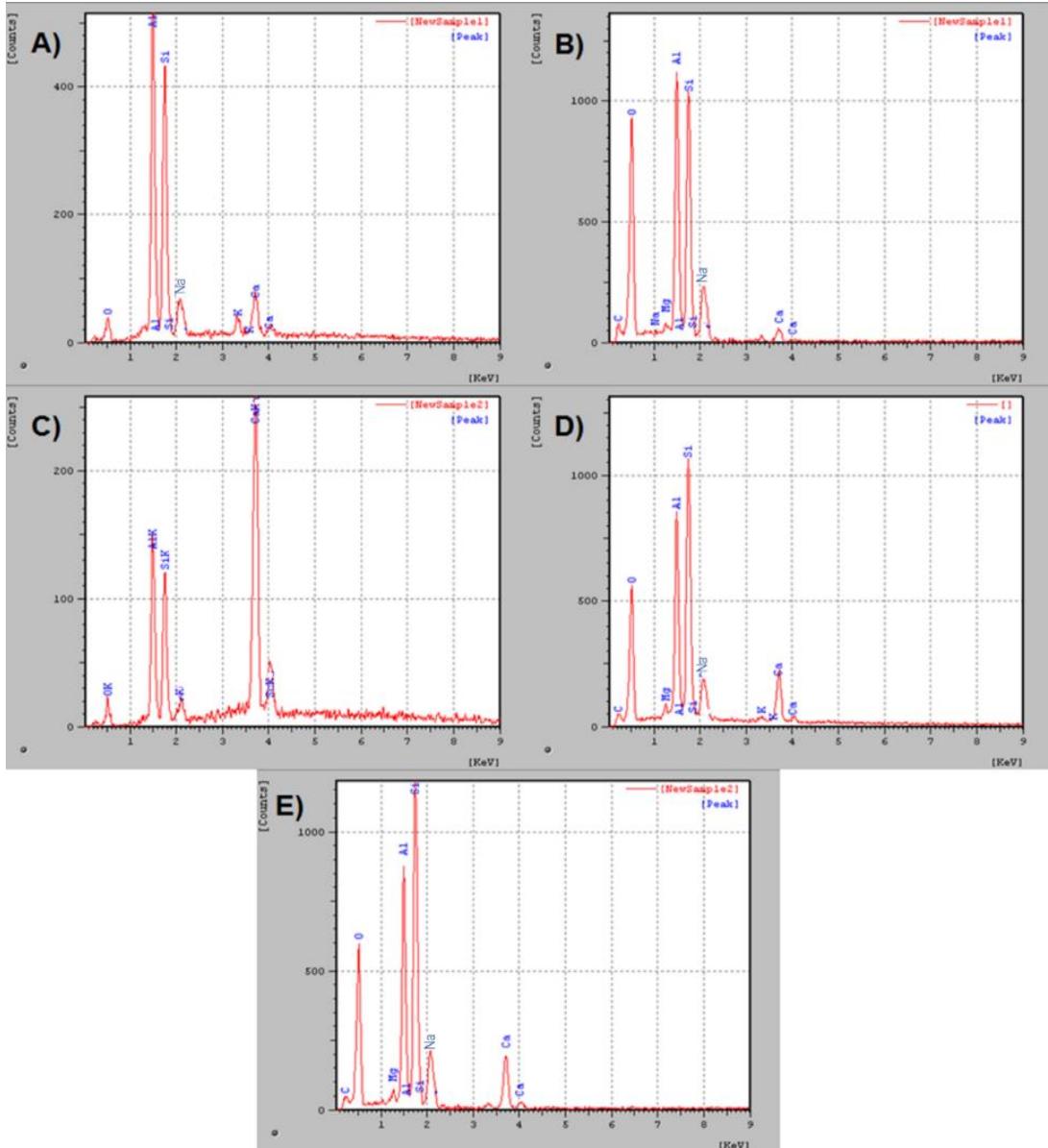


**Figura 4.37.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1160º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.



**Figura 4.38. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M1 sinterizada à temperatura de 1180º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**

A Figura 4.39 apresenta espectro de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) da superfície de fratura para as peças preparadas com a massa cerâmica de referência sinterizadas em diferentes temperaturas. O EDS é mostrado para todas as temperaturas de sinterização, nota-se picos de Al, Si, Na, Mg, O, Ca C e K, elementos presentes nas matérias-primas utilizadas para confecção de revestimento cerâmicos porosos, que corrobora com a composição química do caulim, quartzo e calcário (Tabela 4.1).

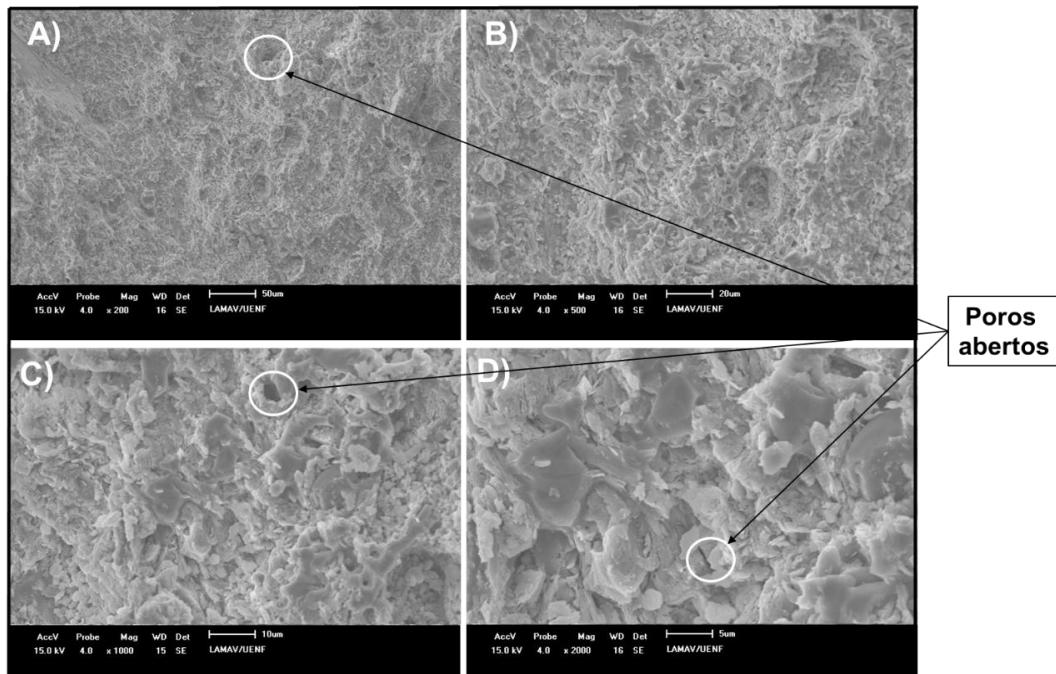


**Figura 4.39. - EDS para a composição M1 sinterizada à temperatura de: A) 1100 °C, B) 1120 °C, C) 1140 °C, D) 1160 °C e E) 1180 °C.**

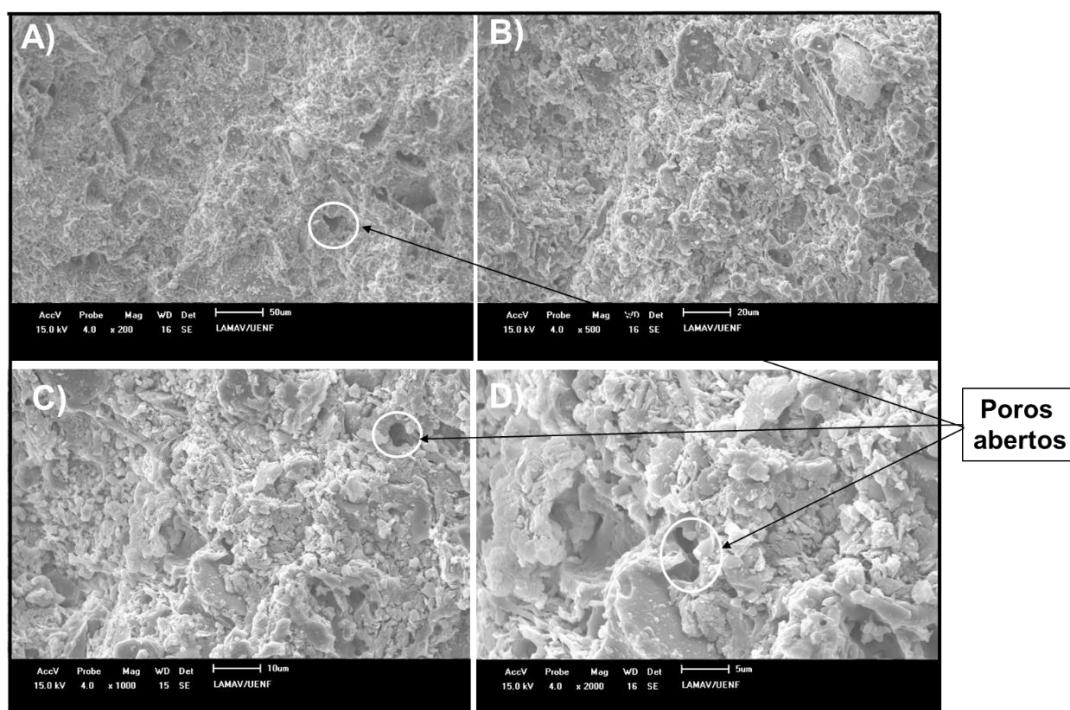
As Figuras 4.40 e 4.44 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças de revestimento cerâmico preparadas com massa M2 (caulim, quartzo, calcário e resíduo grits) queimadas em diferentes temperaturas.

As Figuras 4.40 e 4.41 apresentam as superfícies de fratura da amostra M2 queimadas nas temperaturas 1100 °C e 1120 °C, respectivamente. Verificam-se superfícies de fraturas altamente rugosas conectada a zonas densas, heterogêneas e muito porosas. Essas superfícies se diferenciam um pouco das peças das amostras M1, pois, se apresentaram um pouco menos densas, podendo ser um indicativo de

que a presença do resíduo grits tenha diminuído a densificação das peças de revestimento poroso, o que proporcionou uma absorção de água maior em comparação à M1 (Figura 4.26 A-B).

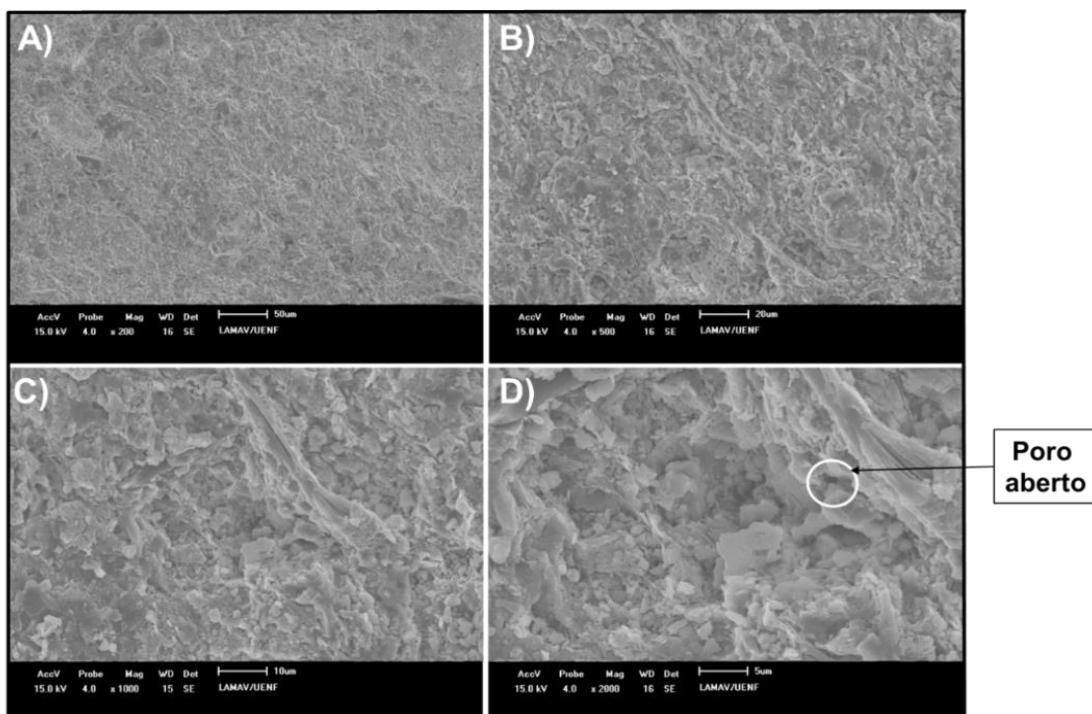


**Figura 4.40. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1100º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**



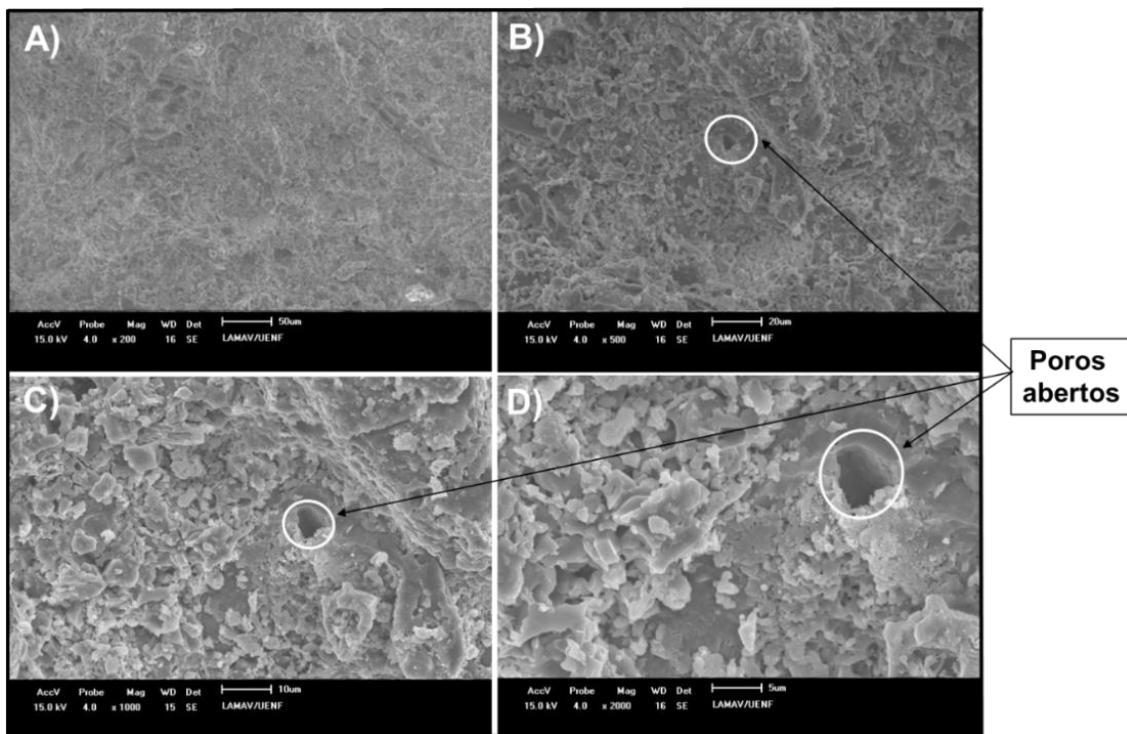
**Figura 4.41. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1120º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**

Quando se observa na Figura 4.42, que se refere a temperatura de 1140 °C de sinterização, percebemos uma redução da porosidade em comparação às temperaturas de 1100 °C e 1120 °C. Este evento implica em uma menor absorção de água e uma maior retração linear dos corpos-de-prova ensaiados.

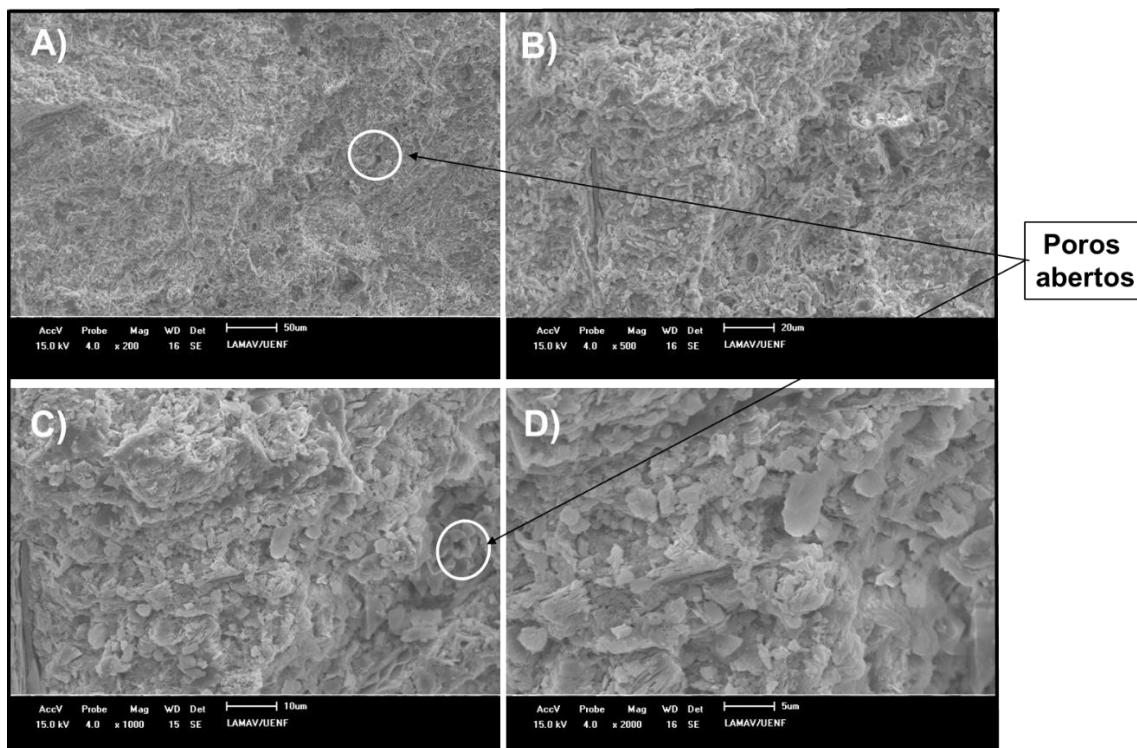


**Figura 4.42. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1140º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**

As Figuras 4.43 e 4.44 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da M2 sinterizadas em temperaturas de 1160 °C e 1180 °C, respectivamente. Percebemos que a porosidade aberta é maior em comparação às massas sinterizadas na temperatura de 1140 °C. Isto pode ser uma consequência de uma maior decomposição de CaCO<sub>3</sub>, o que implica na liberação maior quantidade de CO<sub>2</sub>, proporcionando maior porosidade aberta, e como resultado uma maior absorção de água.

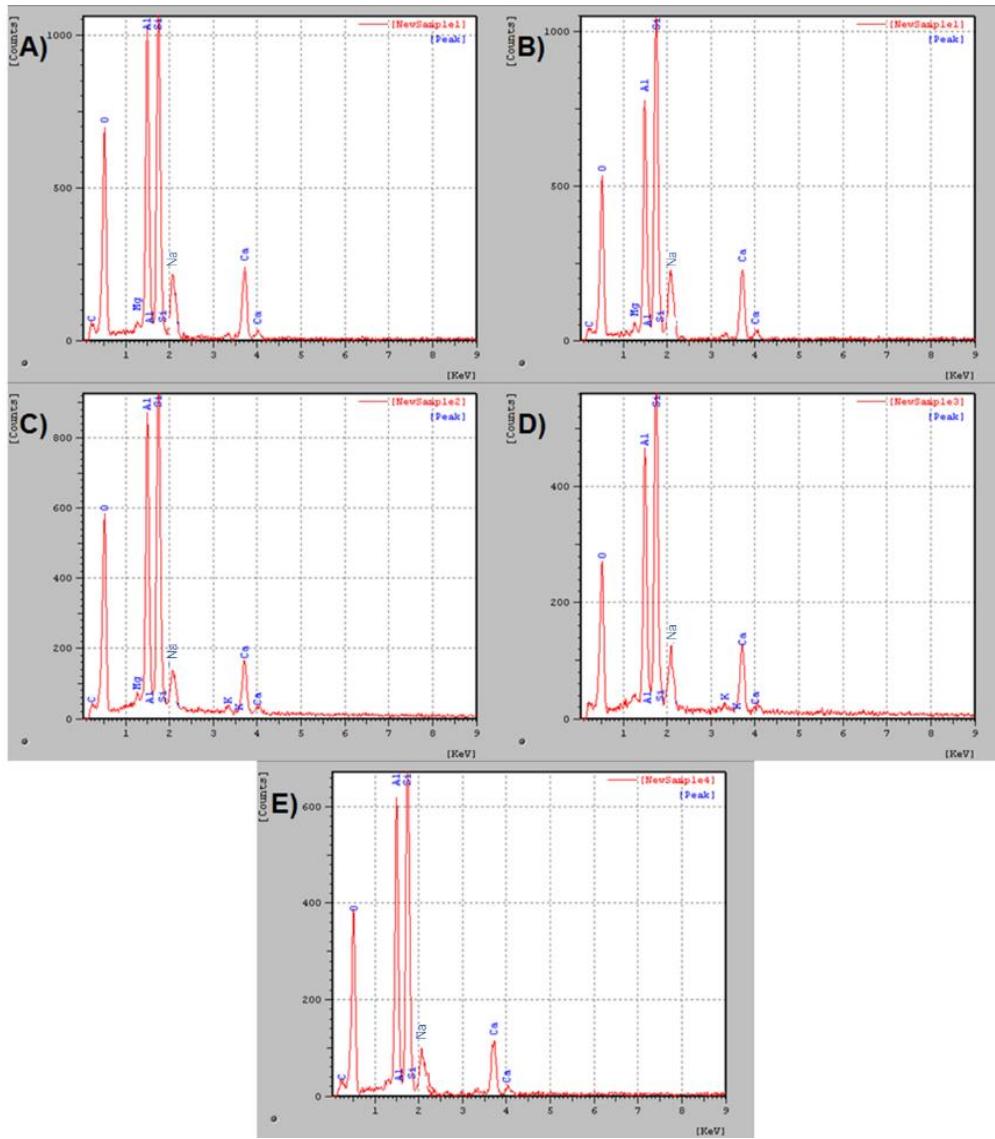


**Figura 4.43.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1160º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.



**Figura 4.44.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M2 sinterizada à temperatura de 1180º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.

O espectro de EDS para a M2 é apresentado na Figura 4.45. Pode ser observado picos de Al, Si, Na, Mg, O, C, Ca e K, elementos que estão presentes nas matérias-primas e no resíduo grits, o que também está de acordo com a composição química discutida na Tabela 4.1.

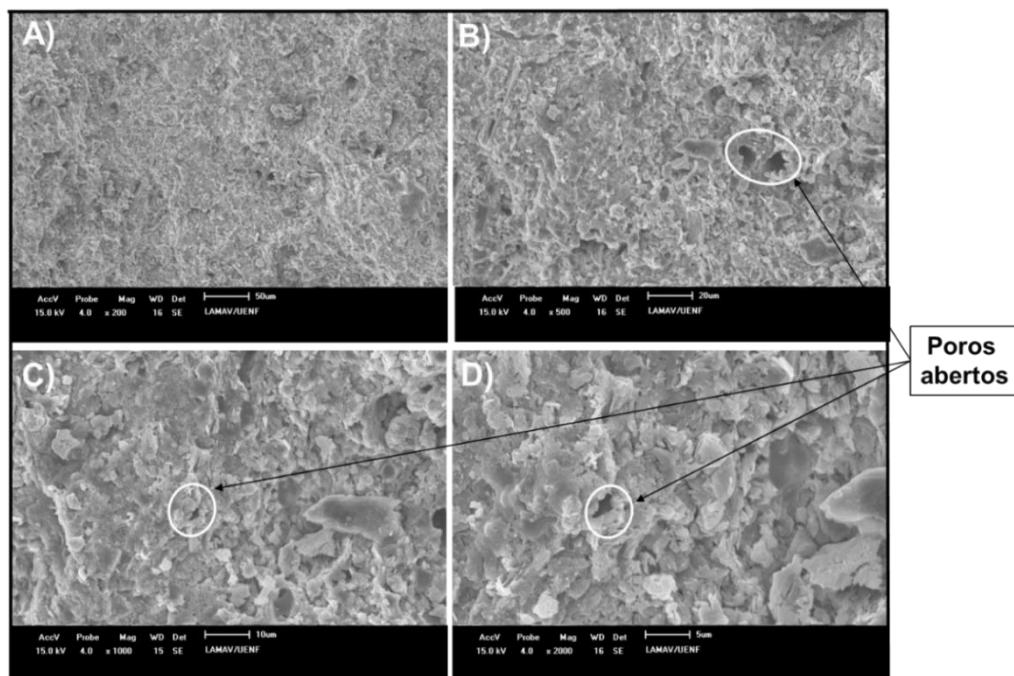


**Figura 4.45. - EDS para a composição M2 sinterizada à temperatura de: A) 1100 °C, B) 1120 °C, C) 1140 °C, D) 1160 °C e E) 1180 °C.**

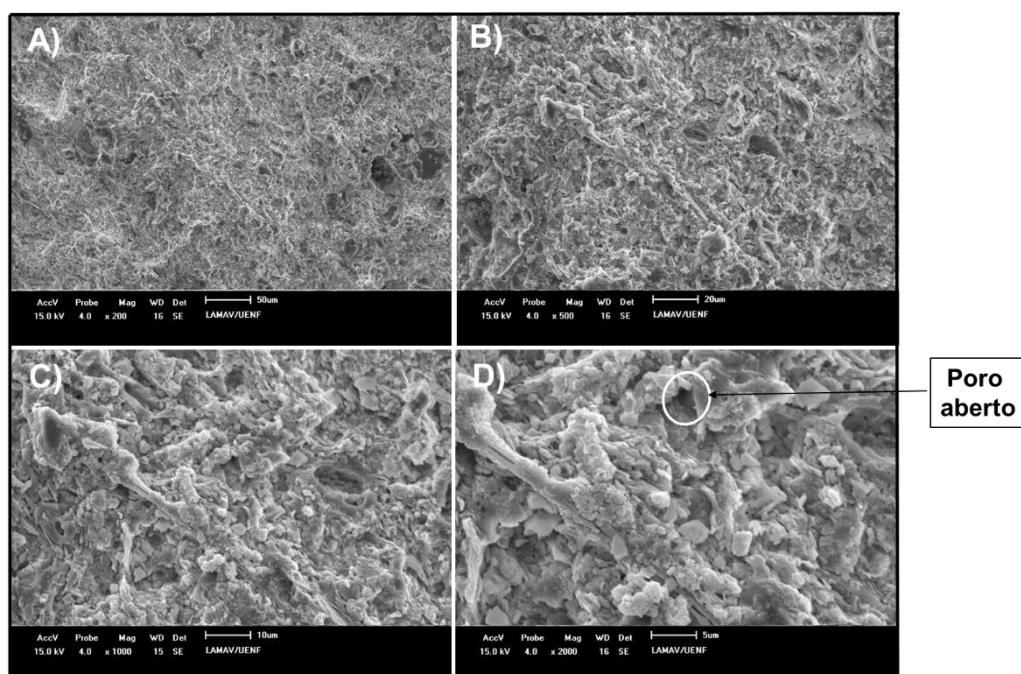
As Figuras de 4.46 a 4.50 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças de revestimento com massa M3 queimadas em diferentes temperaturas.

Podemos observar que o aumento da temperatura de sinterização, leva ao crescimento da rugosidade e da quantidade de zonas densas presentes na superfície das peças cerâmicas. A zona densa fica mais notória na temperatura de 1160 °C

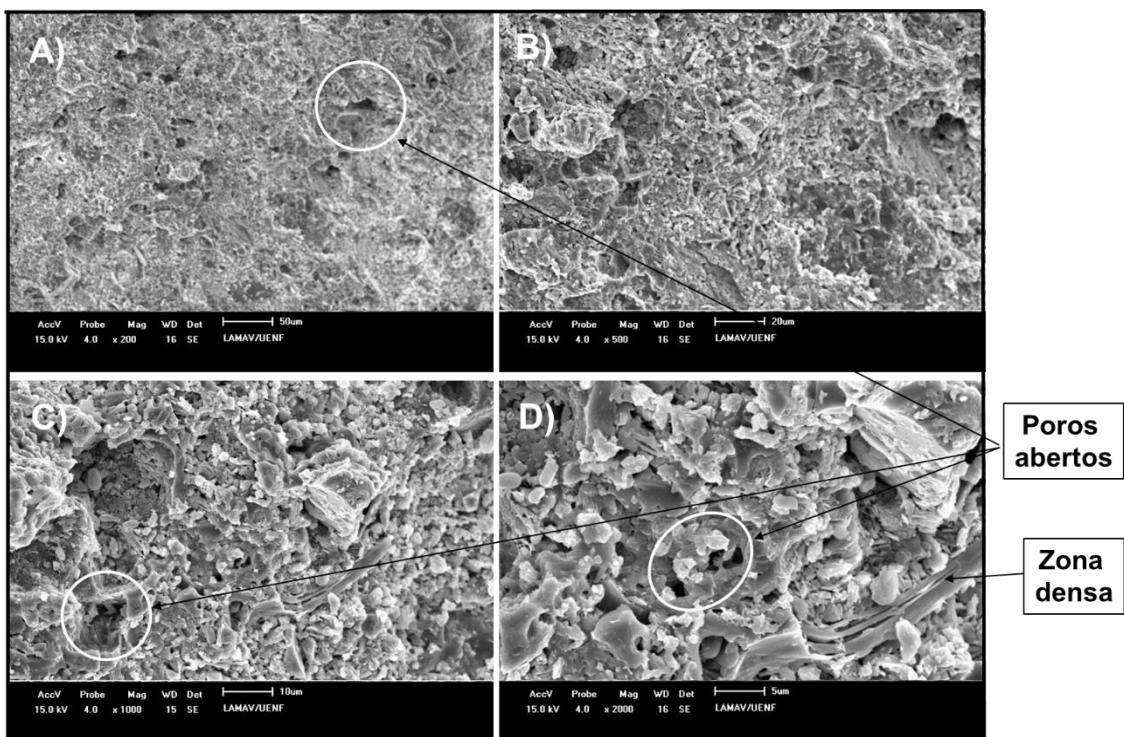
(Figura 4.49), justamente a temperatura que proporcionou a menor absorção de água para a massa M3 (Figura 4.26). Já na temperatura de 1180 °C (Figura 4.50), pode ser observada a presença de trinca, o que leva uma tendência no aumento da absorção de água em comparação às demais etapas de temperatura.



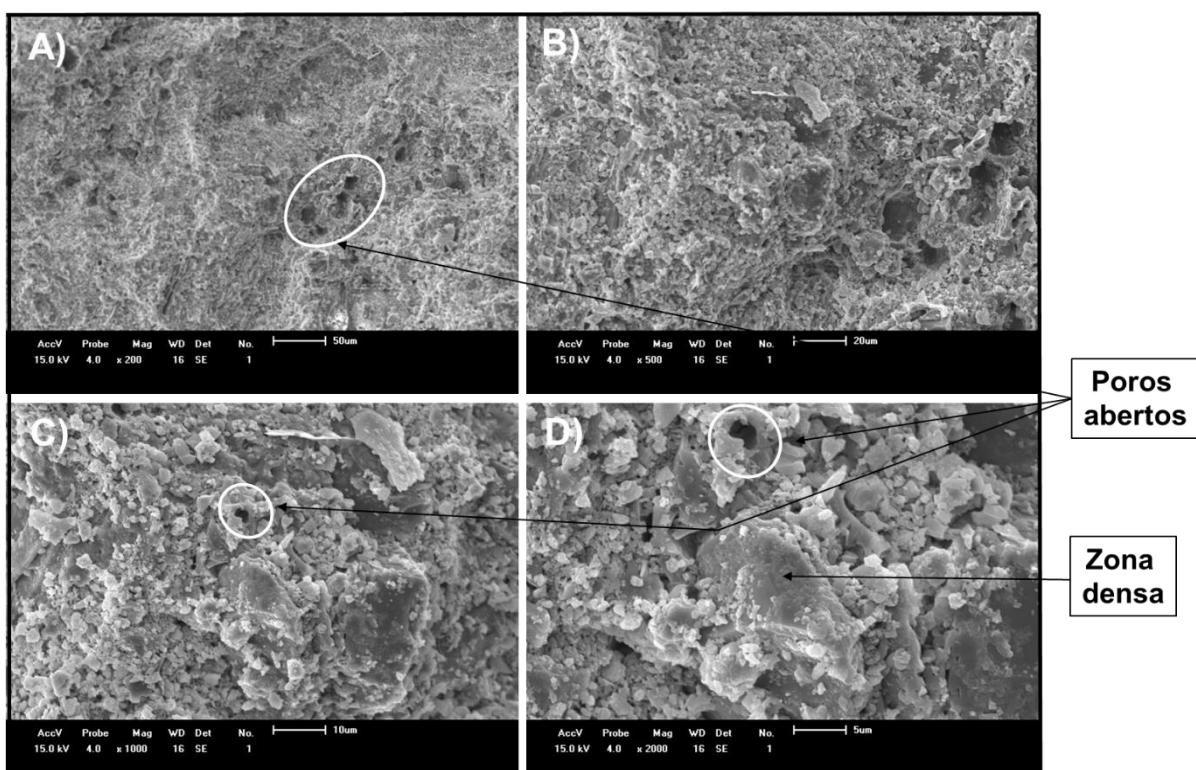
**Figura 4.46. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1100º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**



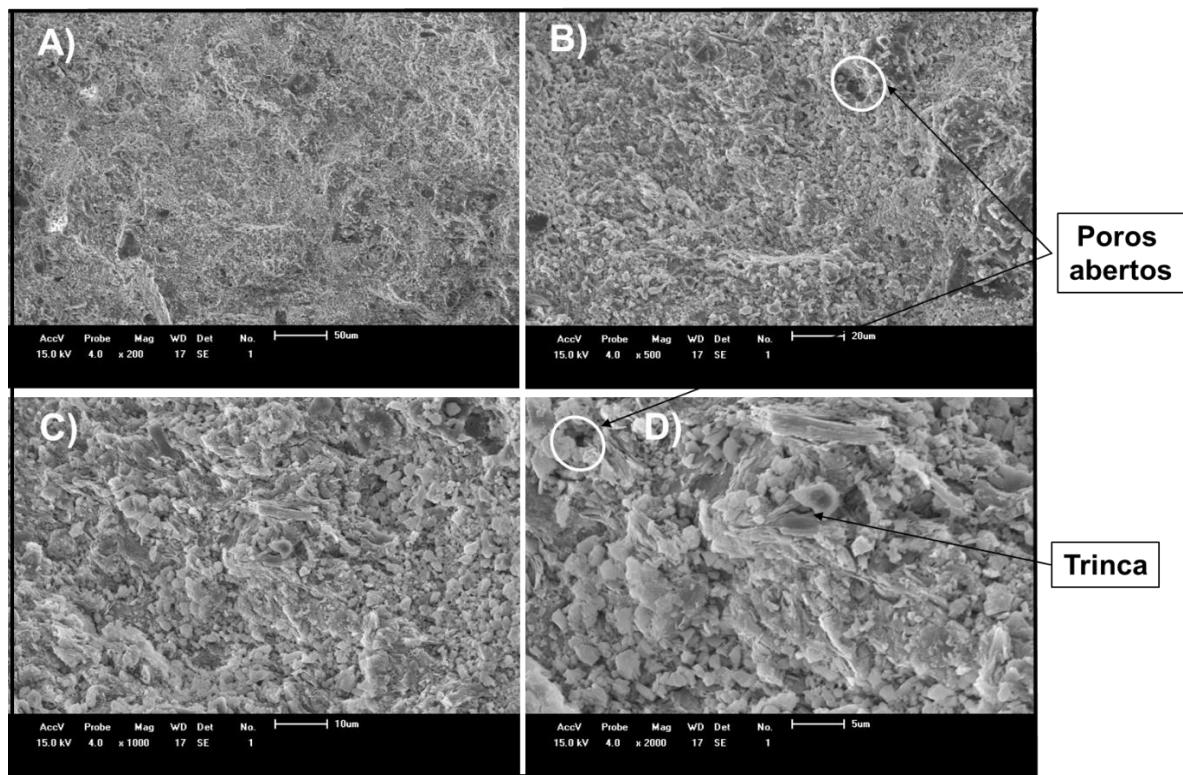
**Figura 4.47. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1120º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**



**Figura 4.48.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1140º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.

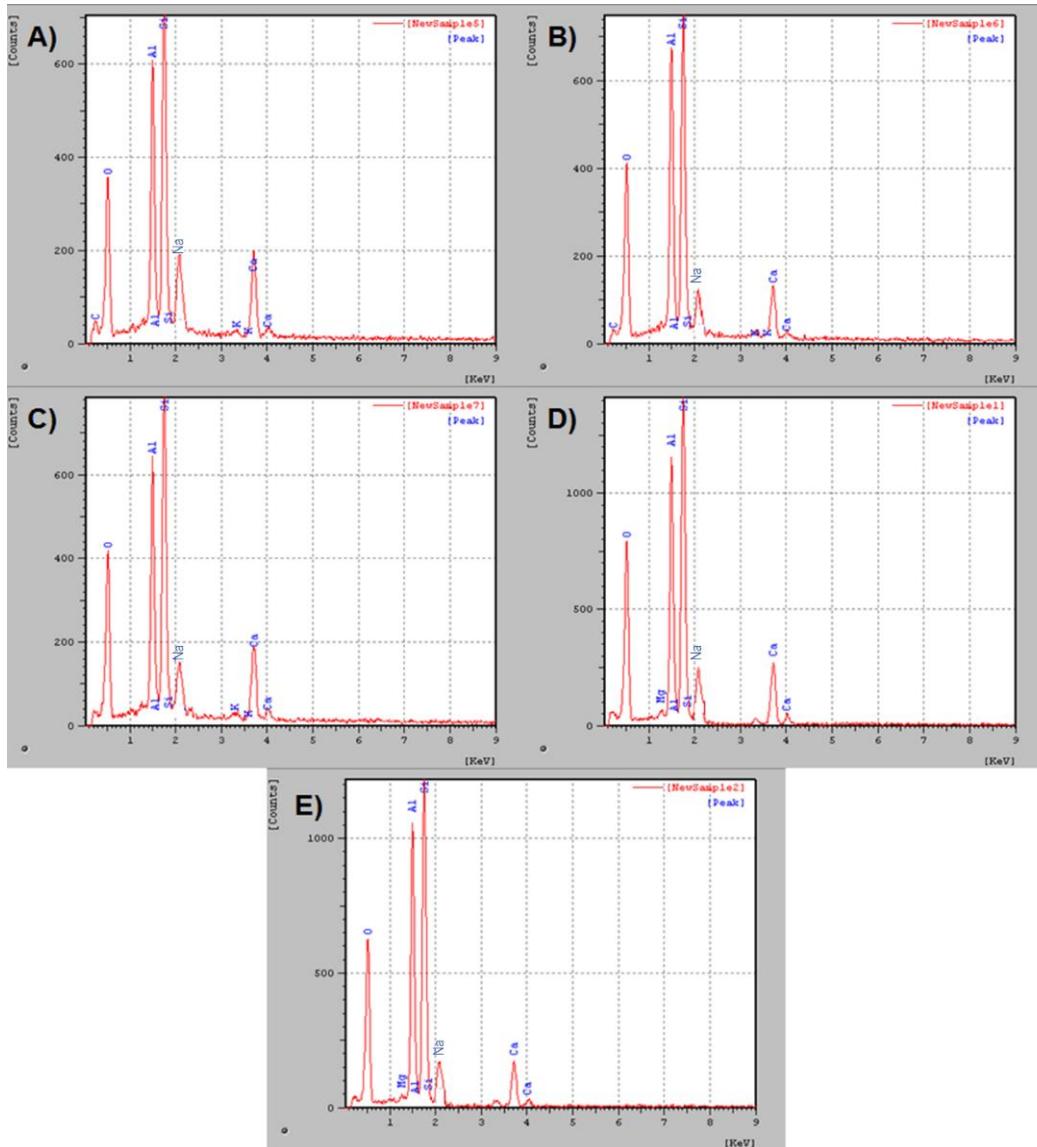


**Figura 4.49.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1160º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.



**Figura 4.50. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M3 sinterizada à temperatura de 1180º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**

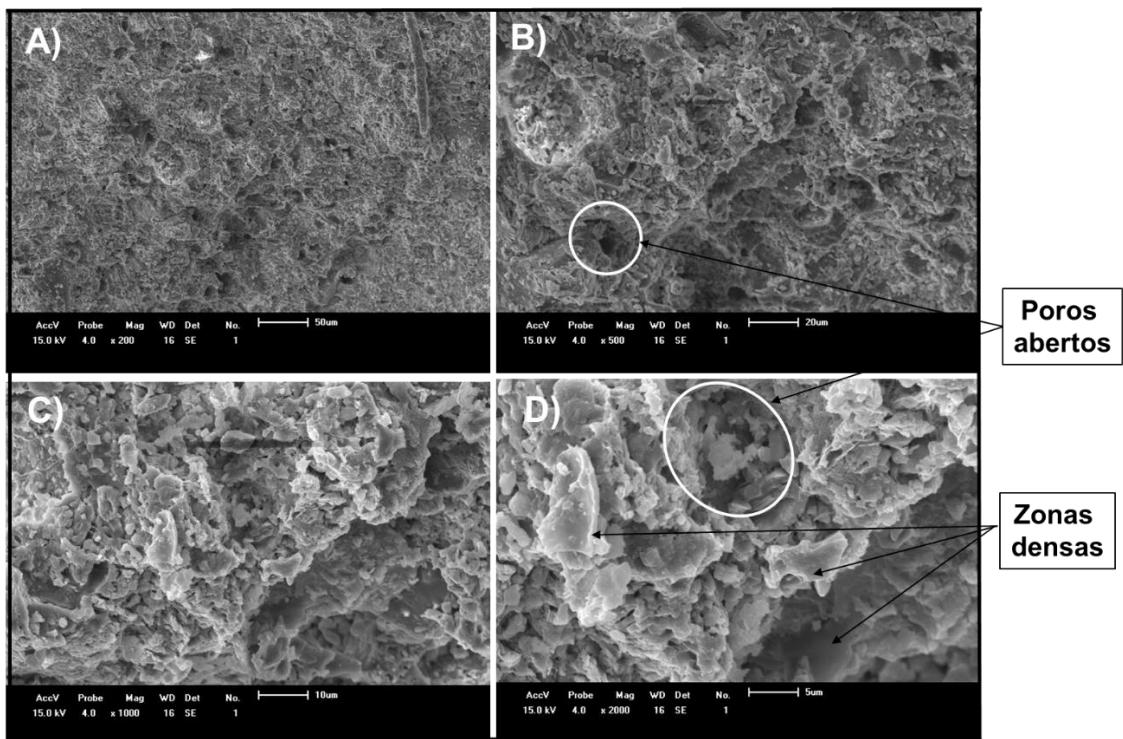
O EDS das peças cerâmicas preparadas com a massa M3 é apresentado na Figura 4.51. A figura mostra picos de Al, Si, Na, Mg, O, C, e K, elementos estes que fazem parte da composição química das matérias-primas, e que também compõem a estrutura das fases detectadas no DRX das matérias-primas (Figuras 4.1-4.5).



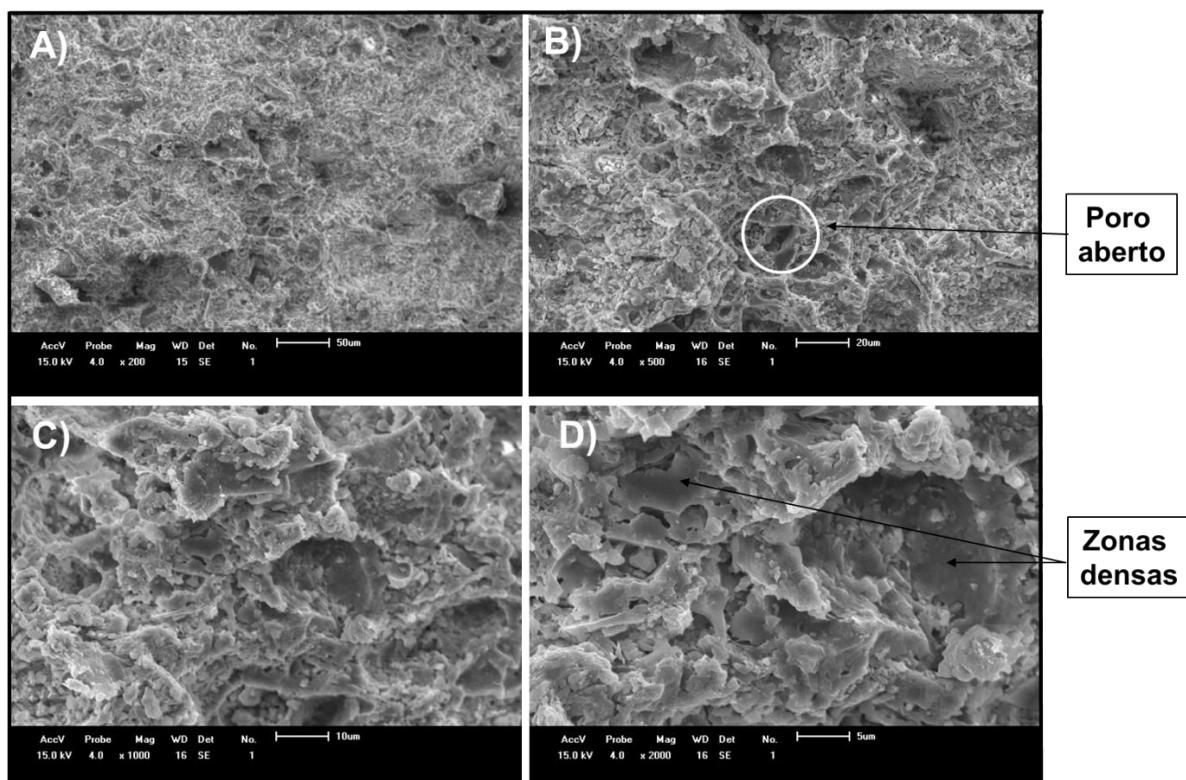
**Figura 4.51. - EDS para a composição M3 sinterizada à temperatura de: A) 1100 °C, B) 1120 °C, C) 1140 °C, D) 1160 °C e E) 1180 °C.**

As Figuras de 4.52 à 4.56 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças de revestimento com massa M4 queimadas em diferentes temperaturas.

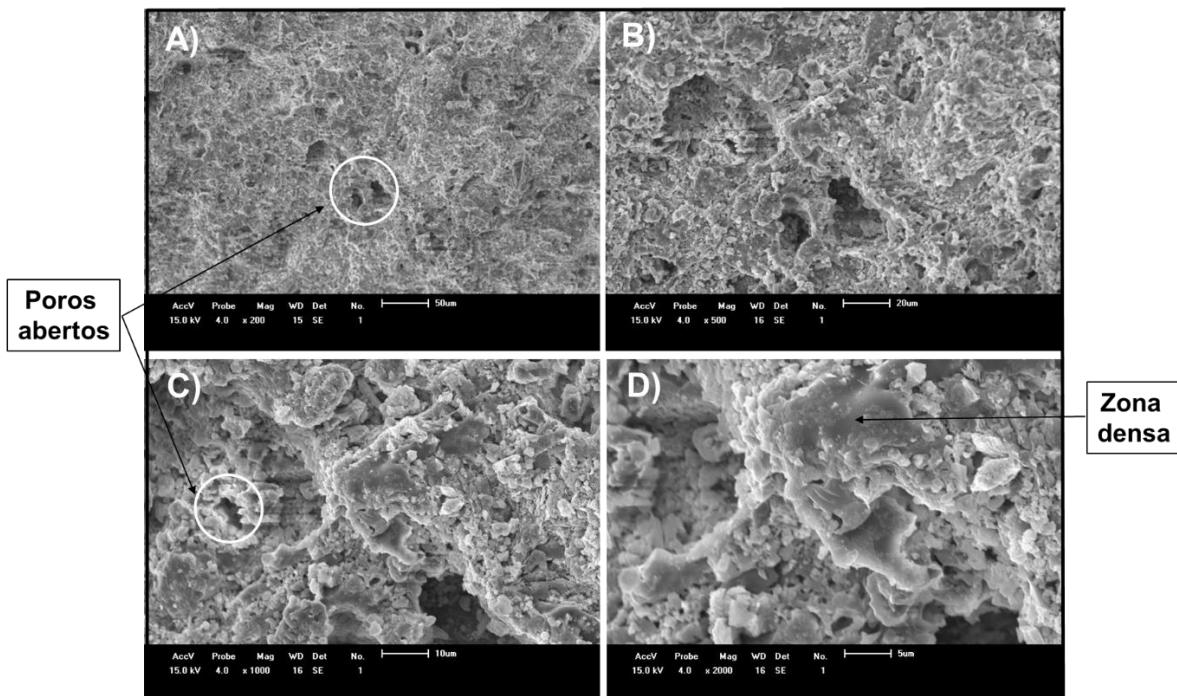
Nessas figuras percebemos uma maior quantidade de zonas densas ao longo da estrutura, o que implicou em uma menor absorção de água quando comparada às outras massas (Figura 4.26).



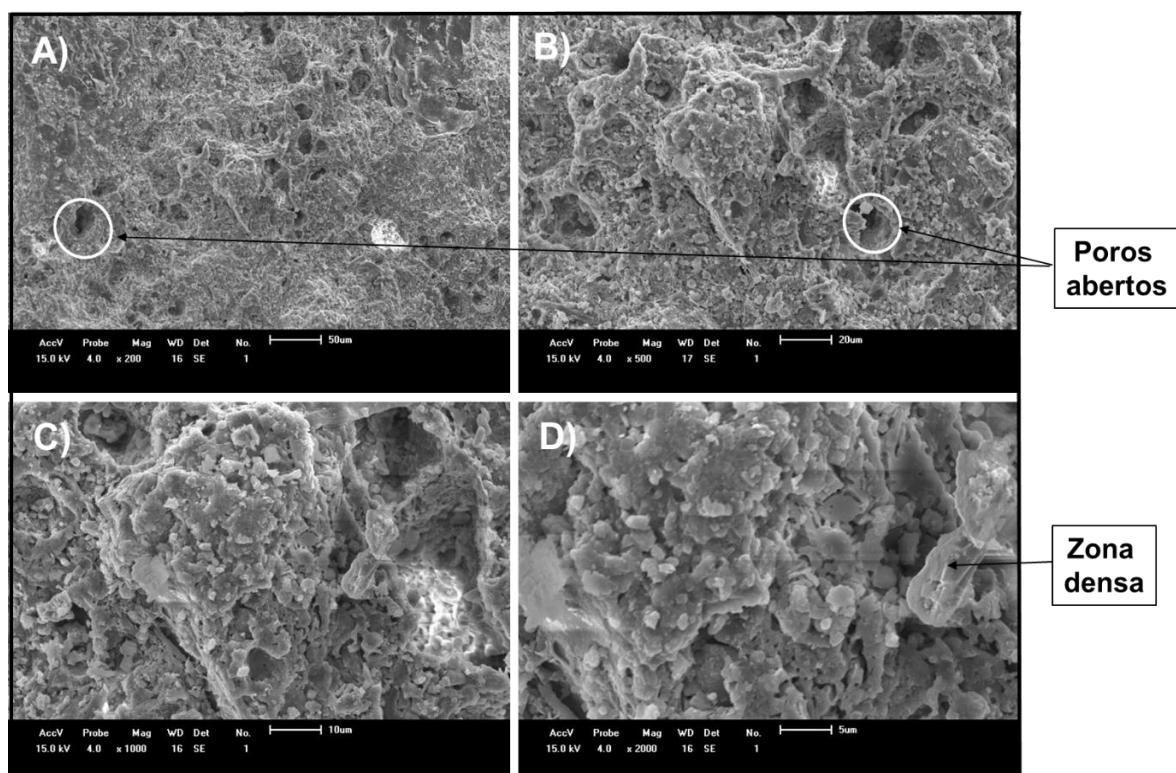
**Figura 4.52.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1100º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.



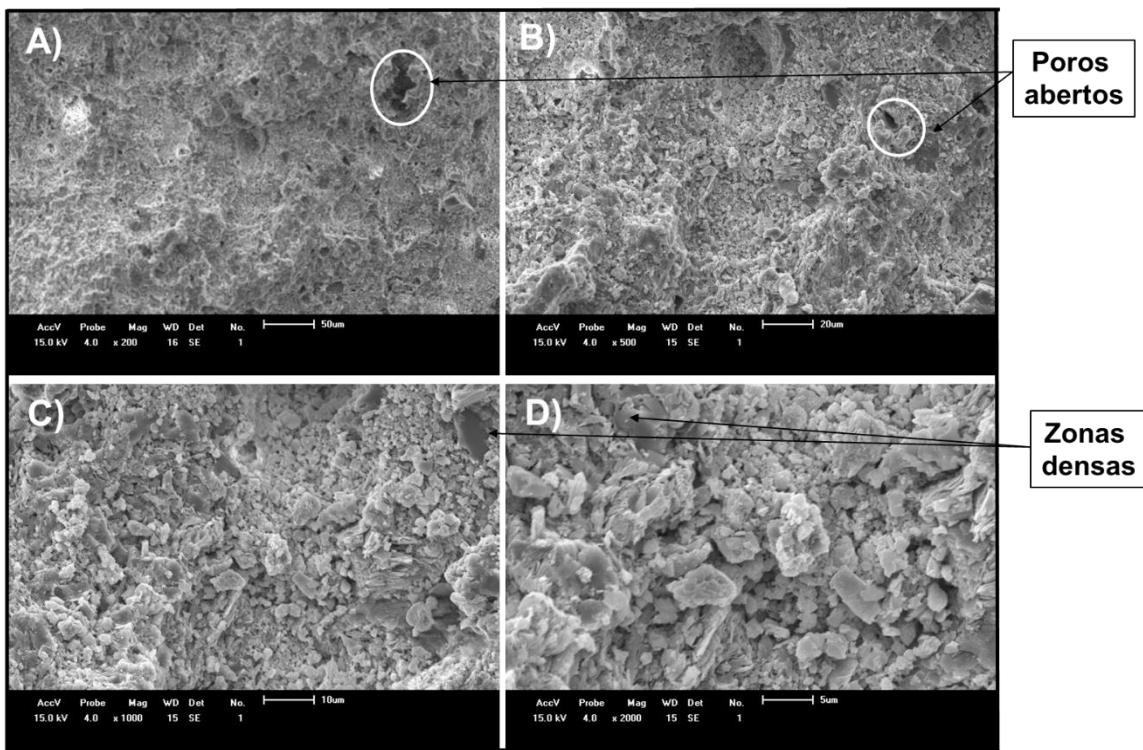
**Figura 4.53.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1120º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.



**Figura 4.54.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1140º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.

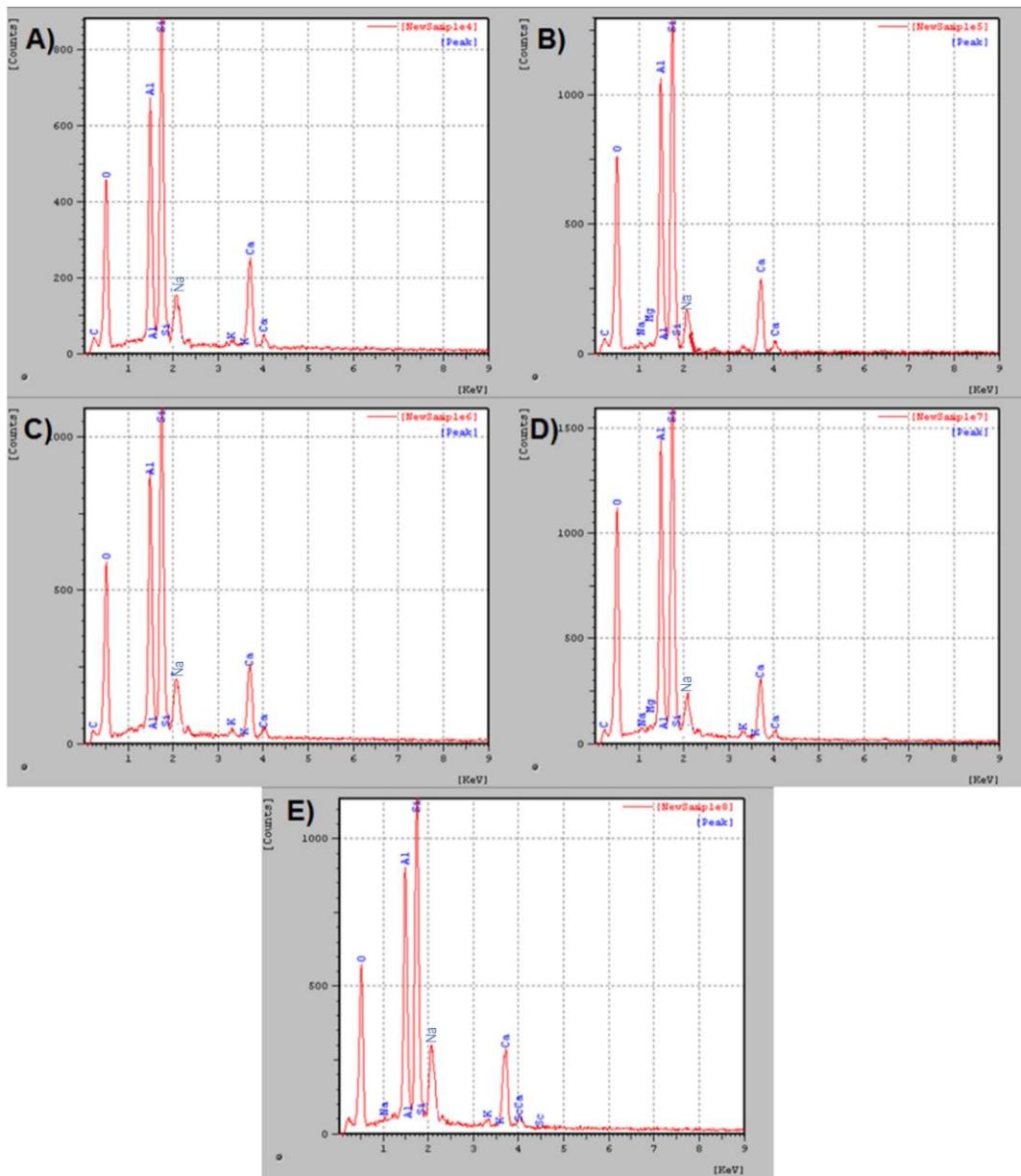


**Figura 4.55.** - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1160º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.



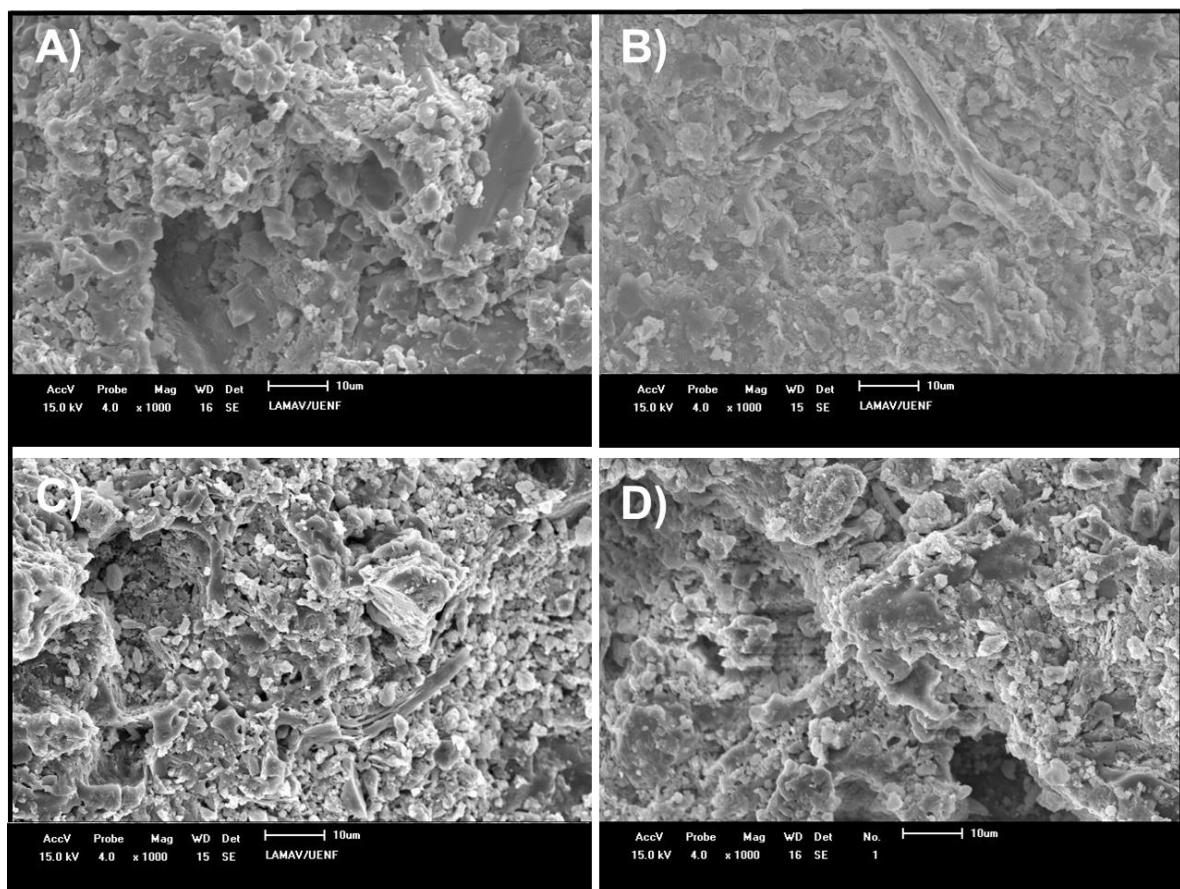
**Figura 4.56. - Microestrutura da superfície de fratura para a composição M4 sinterizada à temperatura de 1180º C: A) 200X, B) 500X, C) 1000X e D) 2000X.**

A Figura 4.57 apresenta o espectro de EDS da superfície de fratura para as peças de revestimento com massa M4 queimadas em diferentes temperaturas. Podemos observar picos evidentes de Al, Si, Mg, Na, O, C e K, corroborando com a análise química (Tabela 4.1) e difração de raios X do caulim, do quartzo e do resíduo grits (Figuras 4.1, 4.2 e 4.4).



**Figura 4.57.** - EDS para a composição M4 sinterizada à temperatura de: A) 1100 °C, B) 1120 °C, C) 1140 °C, D) 1160 °C e E) 1180 °C.

A Figura 4.58 apresenta a Microestrutura da superfície de fratura sinterizada à temperatura de 1140° C para as massas M1, M2, M3 e M4. Podemos observar que a porosidade aberta, que é uma propriedade desejada é mantida em todas composições, mesmo com a adição do resíduo grits (Figura 4.58 B-D).



**Figura 4.58. - Microestrutura da superfície de fratura sinterizada à temperatura de 1140º C para as composições: A) M1, B) M2, C) M3 e D) M4.**

#### 4.8. Uso de resíduo grits em revestimento poroso

Baseado nos resultados apresentados pode-se avaliar o potencial de utilização das massas cerâmicas formuladas no presente trabalho na fabricação de revestimentos cerâmicos do tipo poroso (BIII). Segundo a norma técnica para revestimento (ISO 13006/NBR 13818), as placas cerâmicas são classificadas em grupos segundo dois critérios, um deles é a absorção de água e o outro é o método de fabricação, que influencia seu aspecto e aplicação. As normas incluem ainda características para diferentes usos. A característica principal que serve também como critério de classificação, é a resistência mecânica das peças medida através da tensão de ruptura à flexão.

Os revestimentos classificados como BIII, são aqueles fabricados por prensagem e são adequados para fixação em paredes (azulejos). Estes devem possuir uma absorção de água superior a 10 %, sendo denominados de revestimentos cerâmicos porosos. Além disso, devem possuir tensão de ruptura à flexão igual ou superior a 12 MPa (placas com espessura superior ou igual a 7,5 mm) ou igual ou

superior a 15 MPa (placas com espessura inferior a 7,5 mm). No presente trabalho, as peças sinterizadas apresentaram uma espessura inferior a 7,5 mm, devendo então apresentar uma tensão de ruptura à flexão igual ou superior a 15 MPa.

A Tabela 4.17 apresenta os valores de absorção de água e de tensão de ruptura à flexão das peças sinterizadas no intervalo de 1100 °C à 1180 °C em comparação com os valores requeridos pelas normas técnicas para revestimento.

**Tabela 4.17. - Propriedades tecnológicas das massas formuladas, em comparação com as especificações da norma técnica (ISO 13006/NBR 13818).**

T (°C)		1100	1120	1140	1160	1180	Norma
<b>AA (%)</b>	M1	17,15 ± 0,114	17,12 ± 0,112	17,33 ± 0,182	16,89 ± 0,132	16,47 ± 0,142	> 10
	M2	17,61 ± 0,123	17,38 ± 0,165	16,75 ± 0,132	17,16 ± 0,165	17,14 ± 0,115	
	M3	16,47 ± 0,132	17,08 ± 0,166	16,67 ± 0,133	16,10 ± 0,125	16,43 ± 0,123	
	M4	15,82 ± 0,131	16,18 ± 0,121	16,44 ± 0,154	15,89 ± 0,132	15,89 ± 0,115	
<b>σ (MPa)</b>	M1	12,70 ± 0,32	13,06 ± 0,46	13,39 ± 0,33	15,22 ± 0,56	16,54 ± 0,41	≥ 15
	M2	14,22 ± 0,51	15,55 ± 0,41	15,84 ± 0,48	19,07 ± 0,53	19,12 ± 0,54	
	M3	15,66 ± 0,23	16,33 ± 0,56	16,63 ± 0,33	18,63 ± 0,42	20,76 ± 0,22	
	M4	14,83 ± 0,51	16,22 ± 0,31	15,64 ± 0,28	18,24 ± 0,33	17,52 ± 0,44	

Podemos observar que em termos de absorção de água, todas as massas atingem o valor estabelecido pela norma.

No caso de tensão de ruptura à flexão, verifica-se que a massa M1 só atinge as especificações da norma técnica, em temperatura a partir de 1160 °C.

As massas M2 e M4 apenas não alcançam 15 MPa na sinterização em 1100 °C, acima dessa temperatura todas as outras temperaturas atendem o valor estabelecido pela norma.

Todas as temperaturas de sinterização utilizadas para a massa M3, alcançam os valores estabelecidos pela norma técnica.

As massas cerâmicas elaboradas mostraram boa estabilidade dimensional dentro de certos intervalos de temperatura de sinterização, o que implicou em uma

baixa retração linear. Para todas as massas a retração linear foi inferior a 1,5 %, valor este indicado pela literatura (Oliveira, 2000).

Tendo como base os resultados e discussão da presente tese, pode-se afirmar que as massas cerâmicas estudadas possuem potencial para serem utilizadas na fabricação de revestimento cerâmico poroso de base branca (classe BIII), utilizando o processo via seca. Além disso, torna-se notório o potencial do resíduo de grits como fonte alternativa de  $\text{CaCO}_3$  para substituição do calcário, que é uma matéria-prima natural.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1. Conclusões

Nesta tese de doutorado, estudo relacionado com a formulação e caracterização de revestimento poroso incorporado com resíduos grits foi realizado. Este estudo permitiu obter as seguintes conclusões:

1. Os resultados experimentais indicaram que é possível o desenvolvimento de revestimento cerâmico poroso tipo BIII incorporado com resíduo grits proveniente da indústria de celulose. Além disso, o reuso de resíduo grits em revestimento poroso pode ser uma alternativa tecnológica viável para o descarte final mais apropriado para este abundante material de resíduo sólido poluente.
2. O resíduo sólido grits é quimicamente composto principalmente de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e possui uma perda ao fogo de 29,08 %. Do ponto de vista mineralógico, é constituído principalmente de material a base de cálcio, principalmente calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).
3. Os métodos de formulação das massas cerâmicas utilizados, apesar de suas limitações, mostraram-se bastante eficientes. Por meio deles, foi possível prever a formação das fases cristalinas presentes no produto sinterizado.
4. No presente trabalho foram formuladas, preparadas e caracterizadas quatro massas cerâmicas contendo até 15 % em peso de resíduo grits. O resíduo grits quando incorporado à massa cerâmica modifica as suas características física, química e mineralógica. A adição do resíduo grits provoca variação na plasticidade das massas ( $\text{IP} = 17,2 - 17,8 \%$ ).
5. As massas cerâmicas preparadas pelo processo via seca, apresentaram um bom nível de cominuição com a maioria das partículas apresentando tamanho inferior 60  $\mu\text{m}$ . Dessa forma, a reatividade entre os diversos componentes das massas cerâmicas foi favorecida. A maior parte dos aglomerados das massas encontram-se no intervalo de tamanho de

grânulos de 250-150  $\mu\text{m}$ , que representa um tamanho intermediário de grânulos.

6. Verificou-se com incorporação do resíduo grits de modo gradativo, houve um aumento na tensão de ruptura à flexão das peças secas a 110 °C.
7. A incorporação do resíduo grits influencia as propriedades tecnológicas de sinterização. A retração linear aumenta com o aumento da temperatura de sinterização e diminui com a adição do resíduo grits, mas os valores foram mantidos dentro do que especifica a literatura. De uma forma geral a absorção de água diminui influenciada tanto pelo aumento de temperatura, quanto com a adição de grits. A porosidade aparente segue o mesmo comportamento da absorção de água, diminui os poros com o aumento da temperatura. Para a massa específica aparente, verifica-se que a temperatura de queima e o resíduo grits não influenciam. A tensão de ruptura à flexão aumentou com a temperatura de sinterização.
8. Os difratogramas de raios X das peças sinterizadas revelaram a presença de fases como a Mulita, quartzo, guelenita, e anortita, que corroborou com os resultados de análise dilatométrica. A presença dessas fases está de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ . Estas fases exerceram grande influência sobre as propriedades do produto sinterizado. Observou-se um aumento da tensão de ruptura à flexão das peças, à medida que estas fases foram formadas. Além disso, estas fases foram as principais responsáveis pela boa estabilidade dimensional das massas cerâmicas durante a sinterização.
9. Foi verificado que a incorporação do resíduo grits influencia a microestrutura sinterizada das peças de revestimento cerâmico. Em geral o resíduo grits e o aumento da temperatura de sinterização contribuíram para uma superfície de fratura mais densificada.
10. Segundo as especificações das normas técnicas NBR 13818 e ISO 13006, as peças cerâmicas sinterizadas para revestimento poroso (azulejo) devem apresentar  $\text{AA} > 10\%$  e  $\sigma \geq 15 \text{ MPa}$ . Além disso, devem apresentar boa

estabilidade dimensional durante a sinterização. Para todas as massas e em todas as temperaturas de queima o valor da absorção de água foram acima de 10 %. A massa M1 começa a atingir a especificação em termos de tensão de ruptura à flexão nas temperaturas acima de 1160 °C, a massa M2 o valor estabelecido pela norma foi atingido em temperaturas acima de 1115 °C, a M3 conseguiu alcançar o valor estabelecido em todas as temperaturas e a massa M4 alcança o valor especificado acima de 1110 °C. Em termos de estabilidade dimensional todas as massas e etapas de temperaturas apresentaram uma retração linear inferior a 1,5 %.

11. Finalmente, com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que o resíduo grits seja adicionado em substituição total ao calcário (M4) à massa cerâmica para fabricação de revestimento cerâmico poroso (azulejo) classe - BIII.

## **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

1. Investigar outros resíduos sólidos industriais para substituição do calcário em revestimento poroso da classe BIII.
2. Processo em escala industrial de peças de revestimento cerâmico poroso da classe BIII contendo resíduo grits.
3. Caracterização ambiental das peças de revestimento poroso BIII contendo resíduos grits, com ênfase especial sobre o potencial poluidor (lixiviação e solubilização) e emissão gasosa durante o processo de queima.
4. Estudo de propriedades como difusividade térmica e condutividade térmica das massas cerâmicas contendo resíduo grits. Além disso, é importante também o estudo da expansão por umidade.

## Referências Bibliográficas

Agenda ambiental na administração pública; <http://pactoglobalcreapr.files.wordpress.com/2010/10/a3p.pdf> em 17/10/2013 página mantida pelo Ministério do Meio Ambiente

Albaro, J.L.A. (1991) Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos. 1<sup>a</sup> Ed., Castellón - España, Instituto de Tecnología Cerámica - AICE, 200p.

Albuquerque, E.R.G.M. (2011) Aproveitamento do resíduo da indústria de celulose no cultivo do bambu. Tese (Mestrado em Química) – Recife – PE, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE, 52p.

Almeida, G. M. B.; Kamikawachi, D. S. L.; Manfrim, A. M. P.; Souza, I. P.; Izumida, F. H.; Felippo, A.; Zaúberas, R. T.; Melchiades, F. G; Boschi, A. O. (2011) Glossário de revestimento cerâmico. Cadernos de Terminologia, São Carlos, 4 : 03-56.

Almeida, S. I. S. (2009) Caracterização dos Granulados para Prensagem Isostática de Louça de Faiança, Grés e Porcelana. Tese (Mestrado em Engenharia Cerâmica e do Vidro) – Aveiro-Portugal, Universidade de Aveiro – UA, 104p.

Amorós, J. L. A. (2000) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. Cerâmica Industrial v. 05, nº 5. 23-28p.

American Society for Testing and Materials (1989) Flexural Properties of Ceramic Materials. ASTM - C 674 – 77.

American Society for Testing and Materials (1994) Test method for water absorption, bulk density and apparent porosity. ASTM- C373-88.

American Society for Testing and Materials (1994) Water Absorption. ASTM - C-973-88.

Andreola, R.; Vieira, O; Santos, O; Jorge, L. (2000) Modelagem e simulação de um reator de caustificação. In: CIADICYP - Congresso Iberoamericano de Investigación em Celulosa y Papel.

Arroja L., Capela I., Cabral F., Ferreira V., Matos M., Pereira F. (2001) Sludge management in Kraft pulp mills, Specialised Conference in Sludge Management: regulation, treatment, reutilisation and disposal, October 25-27, Acapulco México.

Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). Evolução da Produção Brasileira de Celulose; <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/139> em 21/01/2014 página mantida pela BRACELPA.

Associação Brasileira de Cerâmica (ABC). Informações técnicas, fluxogramas; <http://www.abceram.org.br/asp/fg03.asp> em 09/01/2014 página mantida pela ABC.

Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP); <http://www.abtcpblog.org.br/?m=20110301> em 11/01/2016 página mantida pela ABTCP.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984) Análise Granulométrica - Solo: NBR 7181. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984) Determinação de limites de plasticidade - Método de ensaio: NBR 7180. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984) Determinação do limite de liquidez - Método de ensaio: NBR 6459. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984) Determinação da massa específica: NBR 6508. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984b) Grãos de Solos que Passam na Peneira de 4,8mm – Determinação da Massa Específica: NBR 6508-84. Rio de Janeiro-RJ.

American Society for Testing and Materials – ASTM (1989) Flexural Properties of Ceramic Materials: C 674 – 77. USA.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) Amostragem de resíduos sólidos: NBR 10007. Rio de Janeiro.

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

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) Resíduos Sólidos – Lixiviação: NBR 10005. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) Resíduos Sólidos - Solubilização: NBR 10006. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de normas Técnicas (1984) Retração por secagem: MB 305. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1997) Placas cerâmicas para Revestimento – Classificação: NBR 13817. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1997). Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificações e Métodos de Ensaio: NBR 13818. Rio de Janeiro.

Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos – ANFACER; <http://www.anfacer.org.br> em 17/01/2016 página mantida pela ANFACER.

Associação Nacional de Indústria Cerâmica; <<http://www.anicer.com.br>> em 15/01/2014 página mantida pela ANICER.

Assumpção, R.M.V.; Pinho, M.R.R.; Cahen, R.; Philipp, P. (1988) Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: IPT, 1:169-319.

Barba, A., Beltrán, V., Feliú, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002)

Materias Primas Para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas. 2<sup>a</sup> Ed, Castellón - España, Instituto de Tecnología Cerámica - ITC, 292p.

Bastos, R. S., Uliana, J. G., Calmon, J. L., Tristão, F. A., Vieira, G. L., Degen M. K. (2013) Revisão bibliográfica dos estudos sobre a aplicação da lama do beneficiamento de rochas ornamentais na produção de materiais de construção. Anais do 55º Congresso Brasileiro do Concreto, Rio Grande do Sul: Instituto Brasileiro do Concreto, p. 1-16.

Beltrán, V., Bagan, V., Sánchez, E., Negre, F. (1996) Materias Primas Empleadas en la Fabricación de Baldosas de Pasta Blanca en España. Técnica Cerámica. 196: 578-585.

Bernardes, L.J.L., Vitti, E.D. (1994) Via Seca: O Processo Passo a Passo. Mundo Cerâmico. 10: 38-43.

Bernardo, A.C.S.M. (2009) Otimização Estocástica Multi-objetivos na Produção de Cimento Portland com Co-Processamento de Resíduos e Adição de Mineralizadores. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Itajubá – MG, Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, 225p.

Binghan, P.A., Hand, R.J.,(2006), Vitrification of toxic wastes: a brief review, *Advances in Applied Ceramics*, 105(1): 21-31.

Bittencourt, E.L., Junior, J.C.B., Silvestre, M.D.M. (2001). Metodologia experimental para desenvolvimento de uma formulação de revestimento poroso (classificação BIII) em processo de monoporosa através da programação linear. Cerâmica Industrial, 6(4). 35-40 p.

Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J. G. L., Mierzwa, J. C., Barros, M. T. L, Spencer, M., Porto, M., Nucci, N., Juliano, N., Eiger, S. (2005) Introdução à Engenharia Ambiental. 2<sup>º</sup> ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall. 108-110p.

Brasileiro, L.L., Matos, J. M. E. (2015) Revisão bibliográfica: reutilização de resíduos da construção e demolição na indústria da construção civil. *Cerâmica*, 61: 178-189.

Brito, J. F. (2009) Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Estado da Bahia. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Salvador – BA, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 108p.

Boschi, A.O. (2002). Uma análise crítica do setor de revestimento cerâmico. *Cerâmica Industrial*. 7. 8-13p.

Bueno B. S., Vilar O. M. (1980) Mecânica dos Solos. Imprensa Universitária, UFV, Viçosa-MG, 131p.

Callister, Jr. W. D. (2007) Materials Science and Engineering: an introduction, 7th ed. University of Utah: John Wiley & Sons, Inc., 975p.

Callister, Jr. W. D. (2008) Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 706p.

Carneiro, A. P.; Brum, I. A. S.; Cassa, J. C. S. (2001) Reciclagem de entulho para a produção de materiais de construção. ENDUFBA; Caixa Econômica Federal, Salvador- BA.

Carty, W.M., Senapati, U., (1998) Porcelain – raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour, *Journal of the American Ceramic Society*, V. 81, N. 1, 3-20 p.

Carvalho, E. A., Almeida, S. L.M. (1997). Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. Série Estudos e Documentos, n º 41, Rio de Janeiro, CETEM.

Caux, L. S. (2006) Análise da viabilidade técnica da utilização de resíduos da indústria de celulose Kraft na produção de corpos cerâmicos. Trabalho de conclusão do curso de graduação em Engenharia de Materiais - Coronel Fabriciano – MG, Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – UNILESTE- MG, 74p.

Cavalcante, R. F. (2010) Estudo do potencial de utilização do resíduo da extração de esmeraldas na fabricação de cerâmica de revestimento. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Natal – RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, 103p.

Celulose Nipo-Brasileira S/A – CENIBRA. Relatório de Sustentabilidade; <http://www.cenibra.com.br> em: 22/12/2012 página mantida pela CENIBRA.

Chen, Y. F., Wang, M.C., Hon, M.H. (2004) Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, Journal of the European Ceramic Society, V. 24, N. 8, 2389-2397 p.

Chiari, L. C., Boschi, A. O. (2000) Correlações entre as Características Físicas das Matérias-Primas e as Características da Massa de Revestimentos Cerâmicos (Via Seca) Formuladas a Partir Delas. CD-ROM, Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica 44, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, p. 1-13.

Chiari, L., Oliveira, C.J., Monteiro, C.S., Forjaz, N.V., Boschi, A.O. (1996) Expansão por Umidade Parte I: O Fenômeno. Cerâmica industrial 1, 1: 6-13.

Clifton, R. A. (1985) Talc and pyrophyllite. Washington: Bureau of Mines, p.380-385 (Bulletin 675).

Collato, D., Bergmann, C. P. (2009) Emprego de Resíduo de Celulose da Indústria de Papel como Matéria-prima para Fabricação de Material Cerâmico. Cerâmica Industrial, 14 (3): 30-35.

Compromisso Empresarial pela Reciclagem – CEMPRE; <http://www.cempre.org.br> em 27/01/2014 página mantida pela CEMPRE.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Lei Nº 12305/2010 - "Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos". Publicada em 3 de agosto de 2010.

Conceição, M.M. (2009) A Reciclagem dos Resíduos Sólidos Urbanos e o uso das Cooperativas de Reciclagem – Uma alternativa aos problemas do Meio Ambiente. *Centro Científico Conhecer - ENCICLOPÉDIA BIOSFERA*, Goiânia, 5(8):01:16.

Cook, D. J. Rice husk ash. (1986) In: Swamy, R. N. (ed). Concrete technology and design – v.3: Cement replacement materials. London: Blackie & Son Ltd., 170p.

Correia, F. M. (2010) Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) Viçosa - MG Universidade Federal de Viçosa – UFV, 132p.

Crespo, M.S.H., Rincón, J.M., (2002), New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceramics International*, 27: 713-720.

Cruz, T.F.S. (2007) A arquitetura e o urbanismo de uma Vila Ferroviária. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) São Carlos – SP, Universidade de São Paulo – USP, 219p.

Dana, J.D. (1970) Manual de mineralogia. 1. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.

Dana, J. D. e Hurlbult, C. S. (1984) Manual de mineralogia. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, V.2.

Deer, W. A., Howie, R. A., Zussiman (1995) An introduction to the rock – Forming Mineral. London: Logman Group Ltda, p. 340 – 355.

Destefani, A. Z. (2009) Utilização do planejamento experimental na adição do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais para produção de blocos prensados de encaixe. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 119 p.

Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B., (1997), Recycling of industrial and urban wastes in brick production – a review. *Tile & Brick International*, 13: 218-225.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. (1997) Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro Embrapa Solos, 212p.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. (1999) Sistema brasileiro de classificação de solos - Brasília. Embrapa Produção de Informação, Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 412p.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (2006) Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Brasília, Produção de Informação, 306p.

Escardino, A. (1993) Single-fired ceramic wall tile manufacture, *Tile & Brick International*, V. 9, n.1, pp. 14-19.

Evangelista, N. (2011) Estudo da utilização de resíduos industriais de lâ cerâmica e lâ de vidro em argamassas e concreto. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT – UFOP – CETEC – UEMG, Ouro Preto – MG, 186 p.

FIBRIA; <http://www.fibria.com.br> em 10/10/2013 página mantida pela FIBRIA.

FIESP – Federação das Indústrias do estado de São Paulo (2006). Guia Técnico Ambiental da Indústria de cerâmica branca e de revestimento. Serie P+L.Cerâmica branca e de revestimento. São Paulo. 89p.

Figueirêdo, L. S. (2009) Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - UNILESTE, Coronel Fabriciano – MG, 71 p.

Freire, M.N., Sousa, S.J.G., Holanda, J.N.F. (2008), Using eggshell in red wall tiles. *Waste and Resource Management*, 161:23-27.

Ferrari, K. R., Figueiredo, P. M., Machado, L. A., Paschoal, J. O. A. (2000) Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. *Cerâmica Industrial*. 5(2): 53.

Franco, A.L.V. (2008) Revestimento cerâmico de fachada: composição, patologias e técnicas de aplicação. Monografia (Engenharia civil) apresentada a Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. 80p.

Galdino, J.N. (2010) Influencia do teor e granulometria da calcita e da temperatura de sinterização no desenvolvimento de massas para revestimento poroso (BIII). Tese (Doutorado em engenharia química) – Natal – RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 202p.

Gomes, N.S. (2003) Influência de ativadores químicos e de adições minerais no comportamento de concretos frente a cloretos. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Santa Maria – RS, Universidade de Santa Maria – UFSM, 201p.

Gorine, A. P. F., Correa, A.R. (1999) Cerâmica para revestimento. BNDES – setorial, Rio de Janeiro, n.10, 201-252 p.

Green, R. P.; Hough, G. (1992) Chemical recovery in the alkaline pulping processes. 3. ed. Atlanta: Tappi, 208 p.

Gullichen, J.; Fogelholn, C-J. (2000) Chemical pulping (book 6) in Papermaking science and technology.Helsinki: Fapet, 693 p.

Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ). Relatório de Sustentabilidade; [http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2016\\_.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf) em: 06/01/2016 página mantida pelo IBÁ.

Iqbal, Y., Lee, W.E.,(2000) Microstructural evolution in triaxial porcelain, Journal of the American Ceramic Society, V. 83, N. 12, 3121-3127p.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) Papel e celulose de mercado: diagnostico da competitividade brasileira / Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social; [http://biblioteca.ibge.gov.br/d\\_detalhes.php?id=226346](http://biblioteca.ibge.gov.br/d_detalhes.php?id=226346) em 21/01/2014 página mantida pelo IBGE.

International Standard ISO 13006, Ceramics Tiles— Definitions, Classification, Characteristics and Marking, 1998.

Jennys, H. (1994) Factors of Soil Formation. A System of Quantitative Pedology. New York: Dover Press, 191p.

John, V. M. (2008) A construção, o meio ambiente e a reciclagem; [http://www.reciclagem.pcc.usp.br/a\\_construcao\\_e.htm](http://www.reciclagem.pcc.usp.br/a_construcao_e.htm) em 23/04/2013 página mantida pela USP.

Jordán, M.M., Safeliu, T., de la Fuente, C. (2001) Firing Transformations of Tertiary Clays Used in the Manufacturing of Ceramic Tile Bodies. Applied Clay Science 20, 87-95.

Júnior, V. M. T., Mymrine, V., Ribeiro, R. A. C., Ponte, H. A. (2007) Reciclagem de Resíduos Industriais em Materiais Cerâmicos. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, ABC. Salvador, BA. 8p.

Karstensen, K.H., Kinh, N.K., Thang, L.B. (2006) Environmentally sound destruction of obsolete pesticides in developing countries using cement kilns. Environmental Science & Policy, 9: 577-586.

Lébeis, V. D. L. (2003) Viabilidade do uso do resíduo da fabricação do papel em argamassas. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) -Campinas- SP. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 96p.

Lima, E. S. (2010) Utilização de resíduo grits da fabricação de celulose pelo processo kraft como agregado graúdo para concreto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Coronel Fabriciano – MG, Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – Unileste MG, 87p.

Lolli, L., Nassetti, G., Marino, L.F.B. (2000) *A Preparação a Seco de Massas Cerâmicas*. Cerâmica Industrial 5, 2: 23 - 27.

Luz, A. B.; Lins, F. A. F. (2008) *in Rochas & Minerais Industriais uso e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, Vol. 1, 867p.

Machado, C.C., Pires, J.M.M., Pereira, R.S., Fontes, M.P.F., Lima, D.C., (2006), Comportamento químico e ambiental de resíduos sólidos em pavimentos de estradas florestais. *Scientia Forestalis*, 70:131-136.

Machado, C.C.; Pereira, R. S.; Pires, J. M. M., (2003), Influência do tratamento térmico do resíduo sólido industrial (Grits) na resistência mecânica de um latossolo para pavimentos de estradas florestais. *Revista Árvore*, Viçosa, 27 (4): 543-550.

Machado, C.C., Pires, J.M.M., Pereira, R.S., Fontes, M.P.F., Lima, D.C., (2006), Comportamento químico e ambiental de resíduos sólidos em pavimentos de estradas florestais. *Scientia Forestalis*, 1 (70):131-136.

Machado, C.C., Portugal, C.R.M. (2012) Comportamento geotécnico de misturas granulométricas de solo-grits. *Revista Árvore*, Viçosa, 36, (3): 519-526.

Machado, C.C.; Santanna, G.L.; Lima, D. C.; Carvalho, C. A. B; Pereira, R. S.; Fernandes, D.C.M., (2009), Comportamento geotécnico de misturas granulométricas de solo-grits. *Revista Árvore*, Viçosa, 33 (3): 555-562.

Maestrelli, S.C.; Roveri, C.D.; Nunes, A.G.P.; Faustino, L.M.; Aiello, G.F.; Pinto, L.P.A.; Manochio, C.; Cal, T.M.L.; Ribeiro, F.F.; Mariano, N.A. (2013) “Estudo de caracterização de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas, MG”, *Cerâmica* 59, 242.

Mahmoudi, S.; Srasra, E.; Zargouni, F. (2008) The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: optimization of ceramic properties”, Appl. Clay Sci. 42, 125.

Mancini, G (2006) Revestimento: O que você sabe? Disponível em: [www.azullimao.com.br/colunista3\\_34.htm](http://www.azullimao.com.br/colunista3_34.htm) em 28/06/2011 página mantida por Grasiela Mancini.

Marques, M. L., da Silva, E. J., Velasco, F. G., Júnior, C. C. M. F. (2014) Potencialidades do uso de resíduos de celulose (dregs/grits) como agregado em argamassas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campos Grande- MS, 16 (4): 423-431.

Maroto, J.M.M.; Azcárate, J.A.A. (2015) An accurate, quickand simple method to determine the plastic limit and consistency changes in all types of clay and soil: The thread bending test”, Appl. Clay Sci. 114, 497.

Mehta, P.K.; Monteiro, P. J. M. (1994) Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais. São Paulo: PINI, 573p.

Melo, M.M. (2006) Formulação e caracterização de massas de grãs porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte e com adição de chamote de telhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN.

Meneses, R.F. (2005) Modelagem do sistema de recuperação do licor de cozimento na produção de celulose. Trabalho de fim de curso – Porto Alegre – RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 23p.

Ministério de Minas e Energia – MME (2009) A mineração brasileira - Produto 27 Quartzo. Projeto de assistência técnica ao setor de energia, 32 p.

Ministério do Meio Ambiente (MMA) Brasil é referência ambiental; <http://www.mma.gov.br/informmma/item/9391-brasil-%C3%A9-refer%C3%A3ncia-ambiental> em 21/01/2014 página mantida pelo MMA.

Miranda, L. A., Alvarenga, R. C. S. S., Júnior, P. C. M. P., Júnior, E.D. P., Carvalho, C.A.B., Fossoni, D. P., Couto L. G., (2011) Avaliação do potencial do grits como material de construção na produção de tijolos de solo-cimento. Revista Árvore, Viçosa, 35, (6): 1335-1340.

Modolo, R.C.E. (2006) Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil. Tese (Mestrado em Gestão Ambiental Materiais e Valorização de Resíduos) – Universidade de Aveiro - UA, Portugal, 119p.

Montgomery, D. C. (1997) Design and analysis of experiments, 4 th edition, New York, Wiley, 704p.

Moraes, M. L. V. N. (2007) Utilização de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico tipo porcelanato. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Natal – RN, Universidade federal do rio Grande do Norte-UFRN, 156p.

Morris, L.A. and W. L. Nutter (1996). Pinus taeda seedling growth following application of ash and sludge residues from Kraft pulp mills: glasshouse and first year field trial. In P. Polglase and W. Tunningley (ed.) Land Application of Wastes in Australia and New Zealand. New Zealand Forest Research Institute, Rotorua, p. 56-66.

Motta, J. F. M., Cabral Júnior, M., Tanno, L. C., Zanardo, A. (2002) As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II. Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. Cerâmica Industrial 7, 1: 33 - 40.

Neves, C. M. M. (1989) Tijolos de solo-cimento. In: Dez alternativas Tecnológicas para habitação. Brasília. Anais. Minter / Pnud. p. 141-166.

Oliveira, A.P.N (1998) Grês porcelanato: Aspectos mercadológicos e tecnológicos. Cerâmica Industrial, Florianópolis, S.C. 34-41p.

Oliveira, A. P. N. (2000) Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. Cerâmica Industrial 5, 6: 37 - 47.

Oliveira, M. C. (2006) Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas brancas e de revestimentos. CETESB. São Paulo.

Ortigão, J.A.R. (2007) Introdução da Mecânica dos Solos dos Estados Críticos. 3º Ed. Rio de Janeiro: Terratek, 391p.

Parfenoff, A., Pomerol, C. e Tourenq, J. (1970) Les minéraux en grains. Paris: Masson. 600 p.

Pereira, R.S. (2005) Viabilidade técnica do emprego de resíduos da indústria de celulose para construção de estradas florestais. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Viçosa- MG, Universidade Federal de Viçosa -UFV, 329p.

Pereira, R. S.; Machado, C. C.; Lima, D. C.; Carvalho, C. A. B.; Pires, D. M., (2007), *Influência da imersão em água na resistência mecânica de misturas solo-grits compactadas e curadas com vistas a aplicações em estradas florestais. Revista Árvore, Viçosa*, 31(3):479-486.

Perez, E.J.A., Terradas, R., Manent, M.R., Seijas, M., Martinez, S., (1996) Inertization of industrial wastes in ceramic materials. *Industrial Ceramics*, 16(1): 7-10.

Pértile, P. (2011) Resíduo Alcalino da Indústria de Celulose em Solos Ácidos e Área Degradada. Tese (Mestrado em Manejo do Solo) - Lages- SC, Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, 107 p.

Pinheiro, B. C. A. (2005) Análise Estrutural de Porcelana Tradicional. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 117p.

Pinheiro, M. L., Alvarenga, R. C. S.S., Ribeiro, B. C., Júnior, P. R. S., Moreira, M. S. S., Fassoni, P. F. (2011) Estudo da viabilidade de incorporação de resíduo grits em blocos prensados de encaixe de solo-cimento: caracterização física de misturas solo-grits. ELECS, Vitória- ES; [http://www.dec.ufv.br/modules/mastop\\_publish/files/PublicacoesdoPrograma/alvarenga/2011/congressos/ELECS2011-2%20M%C3%A1rcia.pdf](http://www.dec.ufv.br/modules/mastop_publish/files/PublicacoesdoPrograma/alvarenga/2011/congressos/ELECS2011-2%20M%C3%A1rcia.pdf) em: 20/04/2017 página mantida pela ELECS.

Pinto, M. F., Sousa, S. J. G., Holanda, J.N.F. (2005) Efeito do ciclo de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma massa cerâmica vermelha para revestimento poroso. Cerâmica 51:225-229.

Pinto, P. A. C. (2003) Sedimentos orgânicos utilizados como fertilizantes na agricultura. Universidade do Estado da Bahia – UNEB Departamento de tecnologia e ciências sociais, Juazeiro- BA, 7p.

Plano de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos – PGIRS; <http://www.rionegro.pr.gov.br/downloads/documentos/pgrsmunvol01.pdf> em 27/12/2012 página mantida pela PGIRS.

Plano de gerenciamento integrado de resíduos sólidos – PGIRS (2008) Diagnóstico. Rio Negro – PR, ETC, 171p.

Ramos, L.J. – Feldspato; (2001) <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balançomineral2001/feldspato.pdf> em 06/01/2014 página mantida pelo Departamento Nacional de Produção Mineral.

Reed, J.S., Principles of Ceramic Processing (1995) Wiley Interscience, 2. Edition, New York, 658p.

Ribeiro, A. P. (2010) Avaliação do uso de Resíduos Sólidos Inorgânicos da Produção de Celulose em Materiais Cerâmicos. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – São Paulo- SP, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-USP, 142 p.

Russo, M. A. T. (2003) Tratamento de resíduos sólidos. Apostila do curso de tratamento de resíduos da Faculdade de Ciência e Tecnologia do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra – Portugal, 196p.

Saboya, F., Xavier, G.C., Alexandre, J., (2007) The use of the powder marble by-product to enhance the properties of bricks ceramics, *Construction and Building Materials*. 21(10): 1950-1960.

Sampaio, J.A., Almeida, S.L.M. (2008). Calcário e dolomito. Rochas e minerais industriais. CETEM, 2. ed., 363-391p.

Sampaio, V.G., Pinheiro, B.C.A., Holanda, J.N.F. (2006) Granulação e Caracterização de uma massa cerâmica para Porcelanato. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Foz do Iguaçu-PR, Brasil.

Sanchez, E. S. Caustificação. In: Curso de Recuperação de Produtos Químicos. ABTCP, São Paulo. P. 1-20.

Sánchez, E., Beltrán, V., Bagan, V., Negre, F. (1996) Aspectos a Serem Melhorados nas Características e Homogeneidades de Argilas Vermelhas Empregadas na Fabricação de Placas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 1, 3: 13 - 22.

Sánchez-Munoz, L., Cava, S. da S., Paskocimas, C.A., Cerisuelo, E. (2002) Modelamento do Processo de gresificação de Massas Cerâmicas de Revestimento. *Cerâmica* v. 48. 217-222p.

Sánchez, E. (2003) Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte I. *Cerâmica industrial*. v. 8. nº 2, 7–16p.

Sánchez, E., Monfort, E. (2003) Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento – ASPACER – Rio Claro – SP. Apostila do Curso.

Santini, P., Santos, P. S. (1962) Efeito da Matéria Orgânica em Algumas Propriedades de Argilas Plásticas Para Cerâmica Branca. *Cerâmica* 14, 53: 57 - 65.

Santos, P. S. (1975) *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras*, São Paulo: Edgard Blucher. V. 02, p. 38-39, 51, 56-57.

Santos, P. S. (1989) *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2<sup>a</sup> Edição, São Paulo: Edgard Blücher. V. 01, 408 p.

Schneider, S.J. (1991) *Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses*. USA, ASM Internacional, V. 04, 1217 p.

SEGEMAR (2000) Feldspato y Mica, SEGEMAR-Serviço Geológico Minero Argentino, INTEMIN-Instituto de Tecnología Minera, IGRM- Instituto de Geología y Recursos Minerales, Publicación Técnica SEGEMAR – UNSAM n.5, marzo, 91 p.

Segura, A. (1995) Monococción porosa. *Cerâmica*, 61 (270): 24.

Senço, W. (2007). *Manual de Técnicas de Pavimentação*, 2. ed., São Paulo, Editora Pini, v.1, 774p.

Sezzi, G. (2002) Worldwide Consumption and Production of Ceramic Tiles, *Ceramic World Review* 48: 48 – 55.

Sheppard, L.M., (1993) Porous Ceramics: Processing and Applications. *Ceramic Transactions* V. 31, Ed Kozo Ishizaki...[et al], 1993.

Silva, J.R.R. (2005) Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finas dos revestimentos cerâmicos. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Curitiba- PR, Universidade Federal do Paraná – PIPE, 67p.

Silva, I. F., Mielniczuk, J., (1997) Ação do sistema radicular de plantas na formação e estabilização de agregados do solo, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 21:113-117.

Silva, S. P. (2001) Caulim. Balanço mineral brasileiro. Departamento Nacional de produção mineral. <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf> em 17/11/2013 página mantida pela DNPM.

Silva, J.R.R. (2005) Caracterização fisico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finas dos revestimentos cerâmicos. Dissertação (mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Paraná – PIPE – Curitiba- PR. 67p.

Siqueira, F. B. (2013) Estudo da Incorporação de Resíduo Sólido de Grits nas propriedades e microestrutura de tijolo solo-cimento. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 121 p.

Siqueira, F. B., Holanda, J. N. F. (2013) Reuse of grits waste for the production of soilcement bricks. *Journal of Environmental Management*, 131: 1-6.

Sistema FIEMG; <http://www.fiemg.org.br> em 13/09/2011 página mantida pelo FIEMG.

Soares, R. A. L. (2010) Efeito da adição de carbonatos em formulação de massa para revestimento cerâmico utilizando matéria-prima do Piauí. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Natal – RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 146p.

Sousa, S.J.G. (2003) Formulação e caracterização de massas cerâmicas para revestimento poroso base vermelha utilizando matérias-primas da região de Campos dos Goytacazes- RJ. Tese (Mestrado em engenharia de materiais e meio ambiente). Universidade Estadual Norte Fluminense, UENF, 95p.

Sousa, S.J.G., Holanda, J. N. F. (2005) Development of Red Wall Tile by Dry Process Using Brazilian Raw Materials. *Ceramics International* 31: 215 – 222.

Sousa, S. J. G. (2008) Desenvolvimento de massas cerâmicas processadas por via seca com matéria-prima do Norte Fluminense visando aplicação em revestimento poroso. Tese (doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ, 118p.

Sousa, G. P., Holanda, J. N. F., (2005) Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies, *Ceramics International*, 30(1):99-104.

Sousa, S. J. G., Holanda, J. N. F. (2007) Variação microestrutural durante sinterização de revestimento cerâmico porosos. 51º congresso Brasileiro de Cerâmcia. Salvador , BA. 1-6 p.

Sousa, S. J. G., Holanda, J. N. F, (2009) Influence of the sintering temperature on the properties of red wall tile, *Silicates Industriel*s, V. 74, 267-271 p.

Souza, T. I, Cardoso, A.V, (2008) Utilização de Resíduos Sólidos da Indústria de Celulose Kraft na Fabricação de Cimento: Caracterização Físico-Química, 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

Souza, G. P., Sanchez, R., Holanda, J. N. F., (2002) Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials. *Revista Cerâmica*, São Paulo, 48(306): 102-107.

Souza, A. J, (2012) Desenvolvimento Microestrutural e de fases de Piso Cerâmico Vitrificado Incorporado com Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 110 Pág.

Steven, B. O., Odessa, N. P., Yuxin, T., Tinghong, T., Jianguo, W., Raja, R. W. (2006) Porous ceramic filters with catalyst coatings. <https://www.google.ch/patentes/US7132150> em 28/12/2016 página mantida pela United States Patents.

Swanda, A.P., (1994), Process modeling and control system evaluation for the pulp and paper recausticizing process. M.S. thesis, University of California, Santa Barbara, USA, 40p.

Taylor, G. D. (1994) Materials In Construction. London: Longman Scientific & Technical. 2<sup>a</sup> ed. 284p.

Taveira, E. S. N. (1987) O solo-cimento no campo e na cidade. Construir, morar, habitar. Coleção Brasil Agrícola, Ícone editora. 2<sup>a</sup> edição. São Paulo, SP: Ícone Editora, 120 p.

Teixeira, J. R. (2003) Utilização de resíduos sólidos alcalinos de indústrias de celulose na correção de acidez do solo. Tese (Mestrado em Ciência do Solo) – Porto Alegre – RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 121p.

Teixeira, S. R., Souza, A. E., Santos, G. T .A., Pena, A. F. V. (2008). Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, V. 91, 1883-1887 p.

Tomé Jr., J. B. (1997) Manual para interpretação de análise de solo. Livraria e Editora Agropecuária. Guaíba-RS, 247p.

Traoré, K., Kabré, T.S., Blanchart, P. (2003) Gehlenite and Anorthite Crystallization from Kaolinite and Calcite Mix. *Ceramics International* 29, 4: 377 – 383.

Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C., Rambaldi, E., (2004), Use of soda lime scrap glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix, *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1):83-92.

United States Department of Agriculture; <http://www.usdabrazil.org.br> em 22/04/2012 página pela USDA.

Valenciano, M. D. C. M. (1999) *Incorporação de resíduos agroindustriais e seus efeitos sobre as características físico-mecânicas de tijolos de solo melhorado com cimento*. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Campinas-SP, Faculdade de Engenharia Agrícola/ Universidade de Campinas - FEAGRI/UNICAMP, 102p.

Varela, M. L., Formiga, F. L., Dutra, R. P. S., do Nascimento, R. M., Paskocimas, C. A. (2009) Influência da adição de resíduo de caulim nas propriedades tecnológicas de uma massa padrão de porcelanato produzido em escala industrial. *Cerâmica*, São Paulo, 55: 209-215.

Velho, J. A. G. L., Gomes, C. S. F. (1989) Matérias primas minerais alternativas do caulino para carga e cobertura do papel. In: Geociênciam: Revista da Universidade de Aveiro, Portugal, 4(2): 181-202.

Velten, R.Z., Sant'Ana, A.P., Lima, D.C., Silva, C.H., Carvalho, C.A.B., Couto, L.G., Machado, C.C. (2006) Caracterização mecânica de misturas solo-escória de alto-forno granulada moída para aplicações em estradas florestais. *Revista Árvore*, Viçosa, 30(2): 235-240.

Verduch, A.G. (1995) Características de las Arcillas Empleadas en la Fabricación de ladrillos. *Tecnica Cerámica*. 232: 214 – 228.

Victorino, C.J.A. (2007) Introdução: Planeta água morrendo de sede. Planeta Água morrendo de sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos. 1 ed.. Porto Alegre: EDIPUCRS, p. 10 - 14.

Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N., Filho, J.D. (2001) Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). *Cerâmica Industrial*, 6(6): 43-49.

Vieira, C.M.F., Soares, J.B., Sardinha, N.A., Monteiro, S.N. (2007) Revestimento cerâmico com argila caulinítica e nefelina sienito, CD-ROM dos Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA, Brasil.

Webb, D. J. T. (1992) Lime stabilized soil blocks for third world housing. In: HILL, N.; HOLMES, S.; MATHER, D. Lime and other alternative cements. London: *Intermediate Technology*, p. 246-257.

Wesolowski, M. (1984) Thermal decomposition of talc: A re view. Thermochimica acta 78. 395-421.

Wolff, E. (2008) O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Belo Horizonte – MG, Escola de Engenharia da – UFMG, 188 p.

Zampieri, V. A. (1989) Mineralogia e Mecanismo de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Tese (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) - São Paulo – SP, Instituto de Geociências-USP, 191p.

Zampieron, S. L. M., Vieira, J. L. A. Água doce e limpa: de "dádiva" à raridade; <http://www.socioambiental.org/esp/agua/pgn/> em 03/03/2012 página mantida pela Sócio Ambiental.

Zauberger, R.T., Riella, H.G. (2001) Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas. Cerâmica Industrial 7, 1: 33 - 40.

Zauberger, R. T., Gomes, P. L. S., Diniz, C. A. R., Boschi, A. O. (2004) Planejamento estatístico de experimento aplicado ao desenvolvimento de formulações para cerâmica de revestimento. Cerâmica 50. 33-37p.