

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO POROSO  
UTILIZANDO RESÍDUO DE VIDRO PLANO E RESÍDUO DE CINZAS  
DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**KÁTIA CRISTINA PEREIRA DE FARIA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO - UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2015**

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO POROSO  
UTILIZANDO RESÍDUO DE VIDRO PLANO E RESÍDUO DE CINZAS  
DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**KÁTIA CRISTINA PEREIRA DE FARIA**

“Tese de doutorado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para obtenção de título de Doutor (D. SC) em Engenharia e Ciências de Materiais”.

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

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2015**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

18/2015

Faria, Kátia Cristina Pereira de

Formulação e caracterização de revestimento poroso utilizando resíduo de vidro plano e resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar / Kátia Cristina Pereira de Faria. – Campos dos Goytacazes, 2015.

xiv, 122 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, 2015.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 113-122.

1. RESÍDUOS INDUSTRIAIS – ASPECTOS AMBIENTAIS 2. RESÍDUOS DE VIDRO - REAPROVEITAMENTO 3. CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR – REAPROVEITAMENTO 4. CERÂMICA I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 363.728

# **FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO POROSO UTILIZANDO RESÍDUO DE VIDRO PLANO E RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**KÁTIA CRISTINA PEREIRA DE FARIA**

“Tese de doutorado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para obtenção de título de Doutor (D. SC) em Engenharia e Ciências de Materiais”.

Aprovado em 26 de fevereiro de 2015.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Roberto da Trindade Faria Jr. (Ph. D, Física) – UENF/LCFIS

---

Prof.<sup>a</sup> Luciana Lezira Pereira de Almeida ( D. Sc. Engenharia dos Materiais) – UNESA

---

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (PH. D. Sc. Engenharia Mecânica) – UENF/LAMAV

---

Prof. José Nilson F. de Holanda (D. Sc. Engenharia dos Materiais) – UENF/LAMAV  
Orientador

## **DEDICATÓRIA**

**Dedico primeiramente a Deus pela força e proteção. Aos meus Pais , irmãs , e Mauricio Rodrigues Silva, pelo carinho, apoio e por estarem sempre presentes em minha vida.**

## **AGRADECIMENTO**

**A Deus pelo amor e proteção.**

**Aos meus familiares por estarem sempre comigo, acreditando em minhas conquistas.**

**Ao meu companheiro Maurício Rodrigues Silva, pelo amor, paciência, companheirismo e apoio.**

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

**Aos técnicos e funcionários da UENF: Michel, Renan, Rômulo e Shirlene por todo o apoio e ajuda.**

**As meus amigos: Elaine, Darlan, Fabrício, Tarcília, Talita, Paula de Paula, Myriam, Thais, Thais Caldas, Cristiane, Luciana, Zulmira, Camila Amaral, Lara, Kátia Isabel, pelo apoio e ajuda nos momentos difíceis.**

**A UENF pela oportunidade e a CAPES pelo apoio financeiro.**

**Muito obrigada!**

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xii</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 – Aspectos gerais .....	1
1.2 – Objetivos.....	3
1.3 – Justificativas.....	4
1.4 – Ineditismo .....	5
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
2.1 – Cerâmica para revestimento .....	6
2.1.1 – Características de revestimentos cerâmicos .....	7
2.2 – Características produtivas dos revestimentos cerâmicos.....	8
2.2.1 – Processo de moagem .....	8
2.2.2 – Prensagem .....	10
2.2.3 – Secagem .....	11
2.2.4 – Esmaltação e decoração.....	11
2.2.5 – Processo de queima.....	11
2.3 – Revestimento cerâmico poroso.....	13
2.3.1 – Principais matérias-primas utilizadas na produção de revestimento poroso.....	14
2.3.1.1 – Argilas.....	14
2.3.1.3 – Quartzo.....	15
2.3.1.4 – Carbonatos .....	15
2.3.2 – Formulação das massas para revestimento poroso .....	16
2.3.3 – Caracterização de massa para revestimento poroso.....	20
2.4 – Vidros .....	23
2.4.1 – Reciclagem do vidro.....	25
2.4.2 – Os Vidros planos .....	26
2.4.3 – Características do resíduo de vidro plano.....	27
2.5 – Resíduos de bagaço de cana-de-açúcar .....	29
2.5.1 – Características do Resíduo de Bagaço de cana-de-açúcar (RBCA) .....	29
2.6 – Materiais cerâmicos incorporados com resíduos de vidro e CBCA.....	32
2.6.1 – Trabalhos utilizando materiais cerâmicos incorporados com resíduos de vidro. ....	33
2.6.2 – Trabalhos utilizando materiais cerâmicos incorporados com RCBCA. ....	35
2.6.3 – Trabalhos utilizando revestimento cerâmico incorporados com resíduos de vidro e CBCA. ....	38
.....	38
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE .....</b>	<b>43</b>
3.1 – Matérias-primas.....	44
3.1.1 – Argila .....	44
3.1.2 – Resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) .....	44
3.1.3 – Resíduo de vidro .....	44

3.1.4 – Calcário .....	44
3.1.5 – Quartzo .....	45
3.2 – Caracterizações das matérias-primas.....	45
3.2.1 – Caracterização mineralógica.....	45
3.2.2 – Caracterização física.....	45
3.2.3 – Caracterização química.....	46
3.2.4 – Análise térmica diferencial (ATD).....	46
3.2.5 – Análise térmica gravimétrica (ATG/ DrTGA) .....	46
3.3 – Formulação e Preparação das Massas Cerâmicas .....	47
3.4 – Preparação das Massas Cerâmicas .....	48
3.5 – Caracterização das Massas Cerâmicas.....	48
3.5.1 – Caracterização mineralógica.....	48
3.5.2 – Análises térmica .....	49
3.5.3 – Caracterização física.....	49
3.5.4 – Caracterização química.....	49
3.6 – Elaboração dos Corpos Cerâmicos.....	49
3.7 – Secagem dos Corpos Cerâmicos.....	50
3.8 – Propriedades Físicas após a Secagem dos Corpos Cerâmicos.....	50
3.8.1 – Retração linear por secagem .....	50
3.8.2 – Massa específica após secagem .....	50
3.9 – Queima dos Corpos Cerâmicos .....	51
3.10 – Propriedades Físicas dos corpos cerâmicos queimados.....	51
3.10.1 – Retração linear de queima .....	52
3.10.2 – Absorção de água .....	52
3.10.3 – Porosidade aparente .....	53
3.10.4 – Massa específica aparente .....	53
3.10.5 – Tensão de ruptura à flexão .....	54
3.11 – Análises Microestrutural e de Fases .....	54
<b>CAPÍTULO 4 –RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>55</b>
4.1 – Caracterização das matérias-primas utilizadas .....	55
4.1.1 – Análise mineralógica das matérias-primas .....	55
4.1.2 – Análise química das matérias-primas .....	58
4.1.3 – Análise granulométrica das matérias-primas .....	60
4.1.4 - Análises térmicas das matérias-primas .....	64
4.1.5 – Análise morfológica das matérias-primas .....	69
4.2 – Caracterização das Massas Cerâmicas Incorporadas com resíduos de vidro e CBCA.....	75
4.2.1 – Análise mineralógica das massas cerâmicas .....	75
4.2.2 – Análise química das massas cerâmicas .....	76
4.2.3 – Análise granulométrica das massas cerâmicas.....	77
4.2.4 – Distribuição de tamanho de grânulos das massas cerâmicas.....	79
4.2.5 - Análise térmica das massas cerâmicas incorporadas com resíduo de vidro e CBCA. ....	80
4.3 - Efeitos do resíduo de vidro e CBCA nas propriedades tecnológicas do revestimento cerâmico.....	82
4.3.1 – Avaliação das propriedades tecnológicas de secagem.....	82
4.3.2 – Avaliação das propriedades tecnológicas após queima .....	85
4.4 – Análises de Fases e Microestrutural das Peças de Revestimento Poroso Queimadas .....	92
4.4.1 - Análises de fases por difração de raios-X das peças queimadas .....	92
4.4.2 - Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura das peças queimadas.....	96
4.4.3 - Análises de micografia (Confocal) das peças queimadas .....	104
4.5 – Efeito da Incorporação do resíduo de vidro e CBCA nas peças cerâmicas após a queima	



.....	104
4.5.1 – Análise de defeitos encontrados nos corpos cerâmicos.....	108
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>110</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>113</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma do processo de granulação via seca (Sampaio et. al. 2007) .....	09
Figura 2.2 – Representação de um atomizador spray dryer (Melchiades, 2011).....	10
Figura 2.3 – Curva de queima do processo de monoqueima (Sousa, 2008).....	12
Figura 2.4 – Diagrama ternário do sistema SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CaO (Souza, 2003).....	17
Figura 2.5 – Diagrama triaxial para as formulações (Sidney, 2003).....	18
Figura 2.6 – Diagrama triaxial das matérias-primas (Bittencourt et.al., 2001).....	19
Figura 2.7 – Difrações de raios -X das massas cerâmicas formuladas. (Souza et.al. 2005).....	21
Figura 2.8 – Diagrama de gresificação dos corpos de prova sinterizados.(a) M1; (b) M2 e (c) M3. (Souza, et.al., 2005).....	22
Figura 2.9 – Resistência a flexão dos corpos de prova sinterizados. (Souza, et.al., 2005).....	22
Figura 2.10 – Representação bidimensional da estrutura (a) sílica cristalina e (b) sílica não cristalina (Callister, 2007).....	24
Figura 2.12 – Mev do resíduo de vidro plano com mapeamento de EDS. Aumento de 400X e 1000X (Caldas, 2011).....	28
Figura 2.13 – Morfologia de partículas do pó RCBCA. (Freitas, 2005).....	31
Figura 2.14 – Morfologia de partículas do pó do RCBCA calcinado a 600°C.(Cordeiro et.at., 2009).....	32
Figura 2.15 – Ensaios tecnológicos dos corpos de prova: (a) PA; (b) AA; (c) MEA; (d) RM (Pedro et.al., 2010).....	37
Figura 2.16 – Micrografia (MEV) das peças com 10, 15, 20 e 25 % de resíduo de vidro na temperatura de 1100 °C/ 1h (a-d) e a 1200 °C/1h (e-h), respectivamente (Yuruyen et.al., 2009).....	40
Figura 2.17 – Curva de sinterização em função do tempo (a) 1100 °C e (b) 1200 °C.....	41
Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia empregada.....	43
Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X para a amostra de RCBCA: Cr-cristobalita; Ck- carbonato de potássio; F-fosfato de cálcio; H-hematita; Q-quartzo; M- mulita primária .....	55
Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X para a amostra de argila: C-caulinita; Fk: feldspato potássio; Gi-gibsite; G-goetite; I-ilite; M-mica; Q-quartzo.....	56
Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X para a amostra de calcário: Ca-calcita; D-dolomita; Q-quartzo.....	57
Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X para a amostra de quartzo: Q-quartzo.....	57
Figura 4.5 - Difratoograma de raios-X para a amostra do vidro plano.....	58
Figura 4.6 – Distribuição de tamanho de partículas do RCBCA.....	61

Figura 4.7 – Distribuição de tamanho de partículas da argila.....	62
Figura 4.8 – Distribuição de tamanho de partículas do calcário.....	63
Figura 4.9 – Distribuição de tamanho de partículas do quartzo.....	64
Figura 4.10 – Distribuição de tamanho de partículas do quartzo.....	64
Figura 4.11 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da amostra de RCBCA.....	65
Figura 4.12 – Curva de análise termogravimétrica (ATG e DR ATG) da amostra de RCBCA.....	66
Figura 4.13 – Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e DTA) da amostra de argila.....	67
Figura 4.14 – Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e DTA) da amostra de calcário.....	68
Figura 4.15 – Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e DTA) da amostra de quartzo.....	68
Figura 4.16 – Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e DTA) da amostra de vidro.....	69
Figura 4.17 – Morfologia de partículas do RCBCA: a) 40 X ; b) 100 X;c) Espectro de EDS 40X.....	70
Figura 4.18 – Morfologia de partículas pó da argila: a) 200 X ; b) 500 X;c) 1000X; d)Espectro de EDS pontual (1) 1000X; e) Espectro de EDS pontual (2) a 1000X.....	71
Figura 4.19 – Morfologia de partículas de pó do quartzo: a) 200 X ; b) 500 X;c) 1000X; d)Espectro de EDS pontual a 1000X.....	72
Figura 4.20 – Morfologia de partículas de pó do calcário: a) 200 X ; b) 500 X;c) 1000X; d)Espectro de EDS pontual a 1000X.....	73
Figura 4.21 – Morfologia de partículas de pó do vidro: a) 200 X ; b) 500 X;c) 1000X; d)Espectro de EDS pontual a 1000X.....	74
Figura 4.22 – Difractograma de raios-X das massas MP1(a), MP2 (b), MP3 (c), MP4 (d) e MP5 (e): C-Caulinia; Ca-calcita; Cr-cristobalita;D-dolomita; G-goetita; Gi-gibsitita; H-hematita; Fk-feldspato de potássio; Ck-carbonato de potássio; Mi-mica; I-ilita; F-fosfato de cálcio; M- mulita primária; Q-quartzo.....	75
Figura 4.23 – Distribuição de tamanho de partículas das massas: MP1(a); MP2(b); MP3(c); MP4(d) e MP5(c).....	77
Figura 4.24 – Distribuição de tamanho de grânulos para as massas microgranuladas....	79
Figura 4.25 – Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) das amostra MP1(a), MP2(b), MP3(c), MP4(d) e MP5(e).....	81
Figura 4.26 – Retração linear das peças secas a 110 °C.....	84
Figura 4.27 – Massa específica aparente das peças secas a 110 °C.....	84
Figura 4.28 – Curvas de gresificação para as peças queimadas: MP1(a);(E) MP2(b); MP3(c); MP4(d) e MP5(e).....	86

Figura 4.29 – Massa específica aparente das peças queimadas.....	89
Figura 4.30 – Porosidade aparente das peças queimadas.....	90
Figura 4.31 – Tensão de ruptura a flexão das peças queimadas.....	91
Figura 4.32 - Difração de raios-X das peças de revestimento poroso (MP1) queimadas em diferentes temperaturas e em temperatura ambiente: A-Anortita; H-Hematita; G-Guelenita; C-Caulinita; Mu- Mulita; M-Mica; D-Dolomita; Ca-Calcita; Q-Quartzo; Fk-Feldspato de potássio; G-Goetita; Gi-Gibsite.....	93
Figura 4.33 - Difração de raios-X das peças de revestimento poroso (MP2) queimadas em diferentes temperaturas e em temperatura ambiente: A-Anortita; H-Hematita; G-Guelenita; C-Caulinita; Mu- Mulita; M-Mica; D-Dolomita; Ca-Calcita; Q-Quartzo; Fk-Feldspato de potássio; G-Goetita; Gi-Gibsite.....	93
Figura 4.34 - Difração de raios-X das peças de revestimento poroso (MP4) queimadas em diferentes temperaturas e em temperatura ambiente: A-Anortita; H-Hematita; G-Guelenita; Mu-Mulita; C-Caulinita; M-Mica; D-Dolomita; Ca-Calcita; Q-Quartzo; Fk-Feldspato de potássio; G-Goetita; Gi- Gibsite; F-Fosfato de cálcio; Cr-Cristobalita; Ck-Carbonato de potássio.....	95
Figura 4.35 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1080 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	96
Figura 4.36 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	96
Figura 4.37 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1120 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	97
Figura 4.38 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1040 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f)...	97
Figura 4.39 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1060 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f)...	98
Figura 4.40 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1080 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	99
Figura 4.41 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	99
Figura 4.42 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1120 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X .....	100
Figura 4.43 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1140 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f)...	100
Figura 4.44 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1160 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f).....	101
Figura 4.45 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1080 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	102

<b>Figura 4.46 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 4.47 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1120 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 4.48 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1140 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f)...</b>	<b>103</b>
<b>Figura 4.49 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1160 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f)...</b>	<b>104</b>
<b>Figura 5.50 - Micrografias (Confocal) da superfície e superfície 3D com ampliação de 430X das peças MP1 sinterizadas: a)1080 °C b)1100 °C c) 1120 d) 1140 °C e) 1160 °C....</b>	<b>105</b>
<b>Figura 5.51 - Micrografias (Confocal) da superfície e superfície 3D com ampliação de 430X das peças MP1 sinterizadas: a)1080 °C b)1100 °C c) 1120 d) 1140 °C e) 1160 °C....</b>	<b>106</b>
<b>Figura 5.52 - Micrografias (Confocal) da superfície e superfície 3D com ampliação de 430X das peças MP1 sinterizadas: a)1080 °C b)1100 °C c) 1120 d) 1140 °C e) 1160 °C....</b>	<b>107</b>
<b>Figura 4.53 – Cor das peças cerâmicas queimadas em diferentes temperaturas.....</b>	<b>108</b>
<b>Figura 4.54 – Fotos das peças queimadas mostrando coração negro.....</b>	<b>109</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos seguindo a NRB 13818 (ABNT, 1997).....	07
Tabela 2.2 – Massas cerâmicas formuladas(Souza, 2003).....	16
Tabela 2.3 – Óxidos para o diagrama triaxial ( $\text{SiO}_2\text{-AL}_2\text{O}_3\text{-ROR}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Souza, 2003).....	18
Tabela 2.4 – Principais óxidos para diagrama triaxial(Bittencourt et al , 2001).....	19
Tabela 2.5 – Massa Cerâmicas formuladas (Souza <i>et.al.</i> , 2005).....	20
Tabela 2.6 – Análise química das amostras de vidro plano reportada na literatura(% em peso) (Santos, 2009; Caldas,2011).....	27
Tabela 2.7 – Análise de tamanho de partículas da amostra de vidro plano (Santos,2009).....	27
Tabela 2.8 – Análise química do bagaço e casca de cana de açúcar(%)(Faria,2011).....	30
Tabela 2.9 – Composição química do RCBCA reportada na literatura (% em peso) (Faria, 2011).....	31
Tabela 2.10 – Formulações de massas caulim e cinzas volantes (Pedro <i>et.al.</i> ,2010).....	36
Tabela 2.11- Composição química das matérias-primas(% em peso) (Yuruyen <i>et.al.</i> ,2009)....	39
Tabela 2.12 - Composição das matérias-primas (Yuruyen <i>et.al.</i> , 2009).....	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 – Limite e consistência de Atterberg para a argila utilizada .....	62
Tabela 4.3 – Composição química das massas cerâmicas formuladas (% em peso).....	76
Tabela 4.4 – Limite de consistências de Atterberg para as massas cerâmicas de revestimento.....	77
Tabela 4.5 – Massa específica real ( $\text{g/cm}^3$ ) das massas cerâmicas de revestimento.....	78
Tabela 4.6 – Parâmetros físicos dos corpos de prova microgranuladas.....	80
Tabela 4.7 – Propriedades físicas dos corpos de prova cerâmicos após secagem.....	83
Tabela 4.8 – Retração linear e absorção de água das massas cerâmicas preparadas.....	85
Tabela 4.9 – Massa específica das massas cerâmicas preparadas.....	87
Tabela 4.10 – Porosidade aparente das massas cerâmicas preparadas.....	89
Tabela 4.9 – Tensão de ruptura a flexão das massas cerâmicas preparadas.....	90

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

## **FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO POROSO UTILIZANDO RESÍDUO DE VIDRO PLANO E RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**Kátia Cristina Pereira de Faria**

26 de fevereiro de 2015

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

O Brasil gera importantes fontes de resíduos sólidos com características atrativas para o aproveitamento na composição de massas de revestimento cerâmico como substituto parcial de matérias primas convencionais. Neste trabalho é dado destaque ao uso sustentável do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar proveniente da indústria de cana-de-açúcar, bem como ao resíduo de vidro plano proveniente de atividades urbana e industrial. Este trabalho tem como objetivo principal a formulação e caracterização de massa de revestimento poroso utilizando resíduo de vidro plano e resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Diversas massas cerâmicas contendo 5 % em peso de resíduo de vidro com até 5% em peso de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foram preparadas pelo processo via seca, prensadas e queimadas entre 1080°C e 1160°C usando um ciclo de queima rápida. As peças de revestimento poroso foram caracterizadas em termos de retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão. A evolução das fases e microestrutura sinterizada foram avaliadas via difração de raios-X, microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados experimentais indicaram que para as condições estudadas é possível incorporar 5 % em peso de resíduo vidro com até 2,5 % em peso de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar na massa cerâmica tradicional para revestimento poroso.

**Abstract of thesis presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Doctor's Degree in Materials Engineering and Science.**

**FORMULATION AND CHARACTERIZATION OF WALL TILE USING PLAIN  
GLASS WASTE AND SUGARCANE BAGASSE ASH WASTE**

Kátia Cristina Pereira de Faria

February 26<sup>th</sup>, 2015

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

Brazil generates important sources of solid waste sources with attractive characteristics for use in ceramic tile compositions, replacing part of the raw material used conventionally. In this work is given prominence to the sustainable use of sugarcane bagasse ash waste from the sugarcane industry, as well as the plain glass waste from the urban and industrial activities. This work has as main objective the formulation and characterization of wall tile pastes using plain glass waste and sugarcane bagasse ash waste. Several ceramic pastes containing 5 wt.% of plain glass waste and up to 5 wt.% of sugarcane bagasse ash waste were prepared by the dry process, pressed, and fired between 1080 and 1160 °C using a fast-firing cycle. Wall tile pastes were characterized in terms of linear shrinkage, water absorption, apparent density, apparent porosity, and flexural strength. Phases and sintered microstructure evolution were evaluated via X-ray diffraction, confocal microscopy, and scanning electron microscopy. The experimental results showed that it is possible to incorporate 5 wt. % of plain glass waste glass with up to 2.5 wt.% of sugarcane bagasse ash waste into a conventional wall tile composition.



# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 - Aspectos gerais

O reaproveitamento de resíduos sólidos vem aumentando e se consolidando como prática importante, que ajuda a atenuar o impacto ambiental gerado por vários setores industriais e reduzindo custos. Porém, grande parte de muitos resíduos gerados no mundo ainda não tem destino apropriado, o que se torna um dos maiores problemas da sociedade moderna. Por isso novos conceitos e soluções têm sido estudados dentro de uma visão de sustentabilidade e comprometimento com a questão ambiental (Caldas, 2012).

O Brasil é considerado o maior produtor mundial de açúcar e álcool proveniente da cana-de-açúcar. Além disso, o Brasil detém um expressivo programa de combustível para automóvel denominado de Programa PRÓ-ÁLCOOL, único no mundo. Atualmente cerca de 80 % dos veículos novos construídos no Brasil estão adaptados com a nova tecnologia de veículos com combustível flex (álcool e/ou gasolina) (Teixeira *et al.*, 2008). Isto tem levado cada vez mais a produção de álcool combustível (etanol) para o consumo interno e exportação, com grande impacto na economia do país. Por outro lado, o processo produtivo das usinas de álcool e açúcar gera grandes quantidades de bagaço de cana. Este bagaço é geralmente prensado e queimado pelas usinas na produção de energia. Este processo gera resíduo de cinzas contendo alta quantidade de óxido de silício, além de quantidades menores de óxidos de alumínio, ferro, cálcio e magnésio. Estima-se que o Brasil gera cerca de 1.200.000 toneladas de cinzas de bagaço de cana por ano, sendo que cada 250 Kg de bagaço de cana-de-açúcar queimado gera-se cerca de 6 Kg de cinzas residuais (FIESP/CIESP, 2001; Teixeira *et al.*, 2008).

Outro tipo de resíduo é o de vidro. Considerado um material cerâmico antigo, não biodegradável e não absorvido pela natureza após seu descarte, o qual pode causar um enorme impacto no meio ambiente (Barros, 2010). São constituídos por silicatos não cristalinos que também contém outros óxidos em sua composição, como CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tais óxidos influenciam em suas propriedades (Callister, 1999).

O aproveitamento e valorização de resíduos industriais poluentes em materiais cerâmicos têm ganhado grande destaque nos últimos anos (Perez *et al.*, 1996; Dondi *et al.*, 1997; Menezes *et al.*, 2002; Uslu *et al.*, 2004; Souza *et al.*, 2005; Saboya *et al.*, 2007, Caldas, 2012, Morais, 2013). Este processo consiste, por exemplo, em incorporar o resíduo numa matriz argilosa usada na fabricação de materiais cerâmicos para construção civil como tijolos, blocos cerâmicos, telhas e revestimentos para piso e parede. A incorporação de resíduos poluentes em massas cerâmicas é atrativa devido aos seguintes fatores:

- A indústria cerâmica consome enorme volume de matérias-primas naturais;
- Possibilita menor consumo de matérias-primas naturais;
- O processo produtivo geralmente não sofre grandes modificações com a introdução do resíduo na massa cerâmica;
- Produtos cerâmicos para construção civil (tijolos, blocos cerâmicos, telhas e revestimentos para piso e parede) permitem larga variabilidade de sua composição química e mineralógica; e
- Possibilita inertizar resíduos poluentes na matriz cerâmica sinterizada.

Nos últimos anos diversos trabalhos sobre a incorporação tanto de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como de resíduos de vidro em cerâmica vermelha têm sido desenvolvidos (Teixeira *et al.*, 2008; Caldas *et al.*, 2000; Freitas *et al.*, 2005; Borlini *et al.*, 2006; Souza *et al.*, 2006; Faria, 2011, Caldas, 2012, Morais, 2013). Em particular esses trabalhos são principalmente voltados para a caracterização das propriedades tecnológicas das peças cerâmicas incorporadas. Por outro lado, verifica-se na literatura, que não existem trabalhos sobre a incorporação destes dois resíduos em massas cerâmicas para revestimentos porosos de paredes comumente denominados de azulejos.

Neste contexto, o presente trabalho de doutoramento propõe avaliar o desenvolvimento e caracterização de revestimento poroso (azulejo) incorporado com resíduo de vidro e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), com ênfase especial sobre o processamento, propriedades e microestrutura sinterizada.

## 1.2 – Objetivos

O objetivo principal desta tese de doutorado é estudar a formulação e caracterização de um novo revestimento poroso incorporado com resíduos de vidros e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar durante o processo de queima rápida. Neste trabalho a argila e o quartzo, que são matérias-primas naturais, serão parcialmente substituídos pelos resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e de vidro.

. Os objetivos específicos são:

- a) Formulação, preparação e caracterização das massas cerâmicas incorporadas com resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e de vidro.
- b) Preparação de corpos cerâmicos usando ciclo de queima rápido.
- c) Caracterização física e mecânica dos corpos cerâmicos.
- d) Análise microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos queimados.

### 1.3 – Justificativas

O problema delineado anteriormente justificaria, por si, a tese de doutoramento proposto. Isto decorre do fato de que é de grande interesse científico e prático a busca de alternativas viáveis para a valorização e reciclagem de resíduos sólidos poluentes. No caso específico das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar é muito importante, pois o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Em particular, a região de Campos dos Goytacazes é produtora de cana-de-açúcar para fabricação de álcool e açúcar, podendo produzir aproximadamente 1,5 toneladas de cana-de-açúcar por ano (COAGRO, 2014). Apesar de sua importância econômica, é igualmente importante buscar soluções ambientalmente corretas para a disposição final dos resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Por outro lado, estes resíduos são ricos em sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que é uma matéria-prima usada na fabricação de diversos materiais cerâmicos. No caso do resíduo de vidro é importante estudar sua incorporação em cerâmica, a fim de diminuir a destinação do vidro em aterros sanitários, preservando assim o meio ambiente, como também a possível melhora na propriedade tecnológica, gerando produto de boa qualidade. Neste trabalho pretende-se usar esses resíduos na formulação de massa cerâmica para revestimento poroso (azulejo) em substituição parcial da argila e do quartzo. Além disso, é importante estudar o entendimento da interação entre os componentes dos resíduos e da matriz cerâmica, que levem à completa inertização do resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar e a fusão do resíduo de vidro. O efeito dos resíduos na microestrutura sinterizada é crucial para o entendimento da densificação e controle das propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos. Além disso, a reciclagem de resíduos poluentes é imprescindível e constitui-se num dos grandes desafios da sociedade moderna no século XXI, por suas repercussões econômicas, sociais e ambientais. Portanto, a tese de doutorado a ser desenvolvida no tema proposto, certamente contribuirá para o desenvolvimento técnico-científico nacional e regional.

## 1.4 – Ineditismo

No presente projeto de tese estudou-se a formulação e caracterização de revestimento poroso incorporado com resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e vidro. O revestimento poroso é um produto de revestimento cerâmico para parede que apresenta excelentes propriedades técnicas tais como alta estabilidade dimensional e baixa hidratabilidade (Escardino, 1993). As formulações cerâmicas para revestimento poroso são constituídas principalmente de argilas cauliníticas e illíticas, carbonatos e quartzo (Barba *et al.*, 2002; Escardino, 1993; Souza *et.al.*, 2009). Para temperaturas de sinterização altas (1080 - 1160 °C), como é o caso, por exemplo, de fabricação de revestimento poroso, alguns resíduos são mais facilmente incorporados dentro da microestrutura sinterizada, resultado numa completa inertização do resíduo e melhoramento das propriedades.

Neste projeto de tese foram utilizados resíduos de vidro e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), em substituição parcial da argila e do quartzo natural, numa formulação tradicional para revestimento poroso. Ênfase especial foi dada à influência dos resíduos sobre o processamento, propriedades e microestrutura sinterizada das peças de revestimento poroso. A evolução microestrutural de formulações cerâmicas triaxiais para revestimentos cerâmicos de piso e parede durante o processo de queima tem sido intensamente estudada nas últimas seis décadas. Constata-se, no entanto, que este tipo de material cerâmico continua a apresentar muitos desafios de pesquisa (Carty, 1998; Iqbal, 2000; Chen, 2004; Bragança, 2004; Lee, 2008) devido à interação complexa entre as matérias-primas e a cinética de queima. Além disso, a introdução de resíduo em formulação para revestimento poroso leva 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 produto cerâmico. Portanto, é muito importante determinar as novas fases formadas e a evolução da microestrutura do novo revestimento cerâmico poroso (azulejo) incorporado com resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e vidro, bem como correlacionar elas aos materiais de partida, processamento e propriedades do produto final. Até o presente isso não tem sido feito, o que enfatiza o ineditismo do trabalho de doutoramento proposto.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Cerâmica para revestimento

A cerâmica é o material mais antigo produzido pelo homem. O nome cerâmica origina do grego “keramos” que significa “argila queimada” ou “terra queimada”, sua matéria-prima básica é a argila, e suas propriedades são normalmente encontradas através de um processo térmico, a queima (Callister,1999). As primeiras peças cerâmicas que apareceram são da pré-história, na fase do Neolítico, onde ocorreu um grande desenvolvimento da arte cerâmica (Oliveira, 1987). Já no Brasil, as primeiras peças surgiram na Ilha de Marajó e teve sua origem na avançada cultura indígena da região. Contudo, estudos arqueológicos indicam aparecimento de uma cerâmica mais simples, na região amazônica, por volta de 5.000 anos atrás (ANFACER, 2011).

O surgimento das primeiras peças de revestimento cerâmico (azulejo), datam de 5 mil a.C.. Sabe-se também que os assírios e babilônicos usaram revestimento semelhante. Mas os árabes foram os responsáveis por levar a arte do azulejo para a Espanha, que logo após se espalhou por toda a Europa (Lima, 2013). Durante o passar dos anos a tecnologia de fabricação foi gradativamente ampliada e aperfeiçoada, e a indústria cerâmica evoluiu rapidamente, desenvolvendo novos materiais que ampliaram consideravelmente as opções de revestimentos disponíveis (Mancini, 2006).

As primeiras indústrias de cerâmica para revestimento surgiram no Brasil a partir de antigas fábricas de blocos, tijolos, telhas de cerâmica vermelha. 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 60, despertou uma possibilidade de crescimento na produção de material de construção civil. No início dos anos 70 a produção atingiu uma demanda continuada fazendo que houvesse uma ampliação significativa da fabricação de cerâmica, possibilitando o surgimento de novas empresas de cerâmica no país (Gorini *et al.*, 1999).

As vantagens competitivas de revestimentos cerâmicos com os demais

revestimentos consistem na facilidade de limpeza, seu potencial decorativo e sua durabilidade. Mas as desvantagens estão relacionadas com a instalação, que em 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, que é considerado líder do mercado (Boschi, 2002).

Os revestimentos cerâmicos são classificados de acordo com 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 e baixa porosidade e absorção de água (Zuberas *et al.*, 2004).

### 2.1.1 – Características de revestimentos cerâmicos

Em geral, aos materiais cerâmicos estão atribuídas algumas características como: formas (retangulares, quadrados ou ortogonais), dimensões (compreendidos entre 10X10 e 60X120 cm<sup>2</sup>), suas características técnicas (resistência mecânica, absorção de água e resistência à abrasão a vidro) 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).

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

Grupo	AA (%)	Método de fabricação			Denominação Usual
		Extrusão A	Prensagem B	Outros C	
I	la	AI	Bla	CI	Porcelanato
	lb		Blb		Grês
II	IIa	Alla	BIIa	CII	Semi-grês
	IIb	Allb	BIIb		Semi-poroso
III	AA >10,0	Allc	BIII	CIII	Poroso

AA – Absorção de água

De acordo com a norma 13818:1997, a absorção de água é uma das principais características dos revestimentos cerâmicos. A sua porosidade 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.

Outras características técnicas atribuídas ao revestimento cerâmico são: a máxima estabilidade durante a queima com valores de retração praticamente nulos (inferiores a 1%), e os valores do módulo de ruptura do produto entre 200 e 250 Kgf/cm<sup>2</sup>. São características que devem ser consideradas indicativas e como parâmetros de enquadramento do produto sob o perfil mercadológico, para uma dada aplicação (Oliveira, 2000).

## **2.2 – Características produtivas dos revestimentos cerâmicos**

### **2.2.1 – Processo de moagem**

As cerâmicas de revestimento (pisos e azulejos) apresentam uma variedade de produtos e conseqüentemente uma possibilidade de combinações, onde se destacam: o tipo de massa, a forma de preparo, conformação, acabamento da superfície, o tipo de queima e finalmente as características técnicas do produto. Além disso, ressaltando para o sucesso comercial destacam-se o design das peças e sua aplicação.

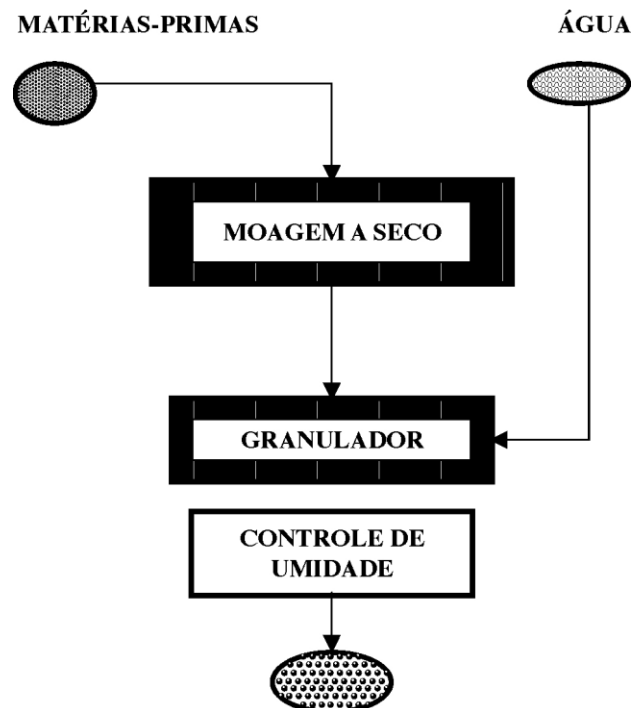
De acordo com FIESP (2006), a moagem compreende o processo de trituração da matéria-prima que fornece tamanho de partículas menores que 2 mm. Todos os componentes que se transformam na base do revestimento cerâmico, e o processo de preparação de massa por moagem podem ser: via seca ou via úmida. Esses processos estão associados, a grosso modo, a queima dos suportes (biscoito): vermelha e branca, respectivamente (Motta *et al.*, 1998).

**Via seca** - refere-se ao revestimento cerâmico feito por processo de moagem a seco das matérias-primas, e depois as massas são levemente umidificadas para prensagem. Esse processo pode ser usado na preparação de massas de base



branca, como o grês porcelanato, e também em massas de base vermelha para monoqueima rápida de pisos (Sampaio *et al.*, 2007). Além disso, em comparação a via úmida, é um processo de alto interesse prático pois reduz custos energéticos, elimina custos referentes aos aditivos e defloculantes, apresenta menor custo de manutenção e minimiza impacto ambiental, quando comparado com o processo via úmida (Lolli *et al.*, 2000).

A figura 2.1 ilustra de forma resumida a moagem via seca. Esse processo utiliza moinho de martelo e moinhos pendulares para a redução de tamanhos das partículas constituinte da massa. Para um bom rendimento dos moinhos, é necessário que as matérias-primas apresentem baixo teor de umidade ( $< 4\%$ ). Após a moagem das matérias-primas, é feita a granulação em umectadores que pulverizam a água sob pressão sobre as partículas de argila de tal maneira que se obtém teores de umidades compreendidos entre 8 e 11 %, promovendo a aglomeração das partículas gerando grânulos que serão utilizados na etapa de prensagem (Melchiades, 2011) .

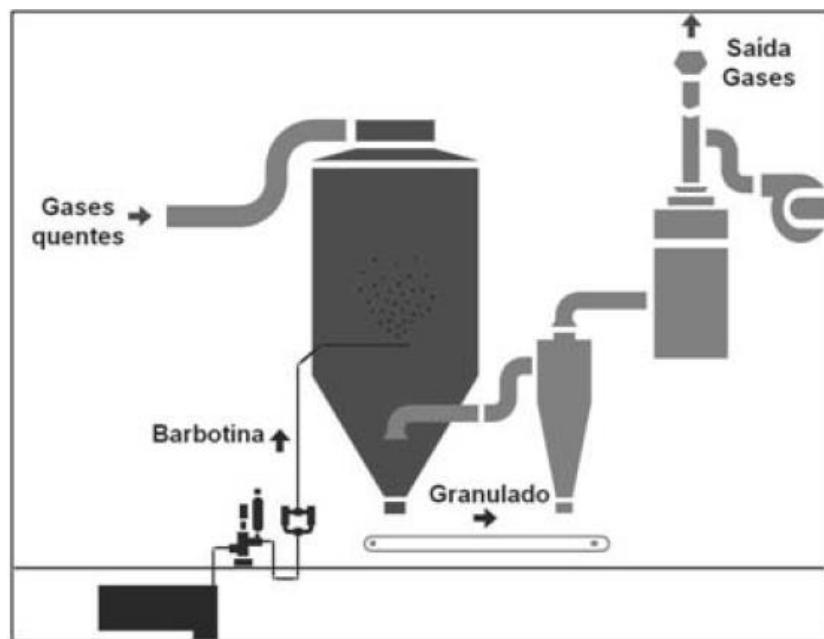


**Figura 2.1 - Fluxograma do processo de granulação via seca (Sampaio *et al.* 2007).**

**Via úmida** – é o processo que as matérias-primas passam por moagem em meio aquoso, por secagem e granulação por atomização (*spray dryer*), e logo após pela

conformação, decoração e queima. Esse processo produz revestimento a partir de misturas de várias matérias-primas (argilas, materiais fundentes, talcos, carbonatos, etc.) (Motta *et al.*, 1998; Mariante *et al.*, 2006).

O processo de moagem via úmida consiste, na preparação das matérias-primas, onde se forma uma massa chamada barbotina. Essa massa é encaminhada por tubulações até o atomizador (fig. 2.2) o qual consiste em um cilindro com bicos pulverizadores em sua periferia interna, por onde são borrifadas as gotas de barbotina. O spray da solução se mistura com o jato de ar quente ( $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ), obtido através de queima de gás natural, resultando numa massa granulada semi-seca que será encaminhada para a prensagem (FIESP, 2006). A figura 2.2 mostra o esquema resumido do processo de moagem via úmida.



**Figura 2.2 – Representação de um atomizador *spray dryer* (Melchiades, 2011).**

### 2.2.2 – Prensagem

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).

### **2.2.3 – Secagem**

Após a conformação, o produto ainda contém água. Para evitar tensões e, conseqüentemente defeitos nas peças é importante eliminar a água, provavelmente ainda da etapa de preparação da massa, de forma gradual e lenta (Franco, 2008).

Esta operação é considerada simples. Nesta fase, verifica-se a evaporação da água residual, o aumento da resistência mecânica da peça, e uma densificação causada pelo empacotamento e atração das partículas. Os ciclos de secagem utilizados atualmente são para evitar fissuras e “trincas” nas peças cerâmicas, e manter as variações dimensionais (retração) na fase de secagem nos valores compreendidos entre 0 e 0,3% no máximo (Oliveira, 2000).

### **2.2.4 – Esmaltação e decoração**

Essa é a etapa onde as peças a verde e secas recebem aplicações de esmaltes cerâmicos, tintas e decoração. Está relacionado à estética da peça final. Os esmaltes cerâmicos são compostos por caulins, fritas, argilas, feldspatos, e entre outros. Suas funções são de higienizar o produto, dar resistência à abrasão, além do efeito estético já mencionado (Silva, 2005).

### **2.2.5 - Processo de queima**

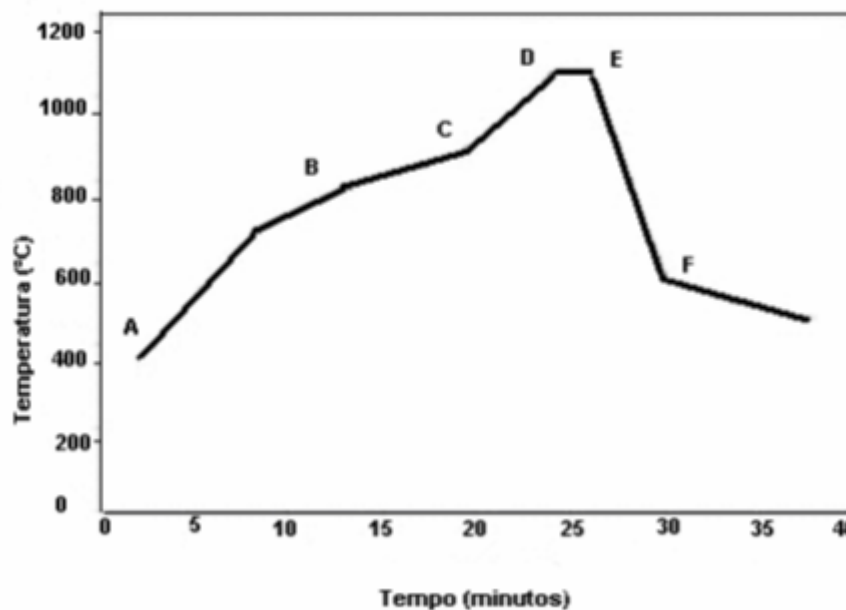
A queima em revestimentos cerâmicos é uma etapa onde se manifestam todas as operações realizadas durante a fabricação. Na sinterização as partículas se aglomeram formando uma massa coerente, que significativamente traz mudanças ao produto cerâmico, como:

- 1) Redução na área específica total;
- 2) Redução no volume aparente (menor porosidade)
- 3) Maior resistência mecânica.

É o processo de tratamento térmico, onde o corpo poroso sofre modificação no

sentido de chegar à máxima densificação possível, e adquirem as propriedades definidas desejadas (Silva, 2005).

Durante a queima podem ser utilizados dois processos: monoqueima e biqueima rápida. A monoqueima ou monoporosa (no caso de revestimento poroso) 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. A figura 2.3 ilustra as fases de queima das peças, pelo processo de monoqueima ou monoporosa, onde se observa na curva A-B (800 °C), a fase de pré-aquecimento do material, que ocorre a eliminação de água residual da peça. O trecho B-C (800 – 900 °C) ocorre à decomposição dos carbonatos e emissão de CO<sub>2</sub>. No intervalo entre 900 e 1100 °C desenvolvem-se as reações de síntese entre os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO), proveniente da decomposição dos carbonatos, compostos fundamentais para o ajuste e definição das características físico-mecânica das peças. No trecho D-E, fase máxima, completa-se o processo de sinterização do suporte, e concomitantemente o esmalte se funde e se estende completamente. Na fase E-F, ocorre o resfriamento rápido do esmalte que se estende até 600 °C. Logo após, o resfriamento ocorre lentamente para diminuir e equilibrar as tensões atribuídas à transformação do quartzo livre, ainda presente no suporte queimado (Sousa, 2008).



**Figura 2.3 – Curva de queima do processo de monoqueima (Sousa, 2008).**

O processo de biqueima é dado somente ao esmalte, haja vista que a base (biscoito) já havia sido queimada anteriormente (Franco, 2008). Por sintetizar 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).

### **2.3 – Revestimento cerâmico poroso**

Revestimentos cerâmicos porosos são materiais de alta porosidade utilizados para recobrimento de interiores e trabalhos decorativos. A norma brasileira NBR 13818 descreve os revestimentos cerâmicos porosos na classe BIII, como revestimentos fabricados por prensagem e adequados para fixação em parede (azulejos). São produtos usados geralmente no revestimento de interiores residenciais e as principais matérias-primas utilizadas para sua fabricação são argilas caulínicas e ílíticas, carbonatos, quartzo, feldspatos e talco (Sousa, 2008).

De acordo com Galdino (2010), ao se introduzir carbonato de cálcio ou magnésio na massa para fabricação de revestimento poroso, consegue-se uma porosidade adequada e se reduz também a retração das peças durante a queima. Durante a sinterização, os óxidos de magnésio e cálcio, procedentes da decomposição dos carbonatos, reagem com as fases amorfas, como sílica e alumina, procedentes da decomposição dos argilominerais presentes na argila. São formadas novas fases cristalinas à base de magnésio e cálcio que são responsáveis pelas propriedades tecnológicas do produto final.

Segundo Dutra (2002) as cerâmicas porosas apresentam um elevado potencial para serem utilizadas em diversas aplicações importantes, tais como: catalisadores, filtros, materiais para proteção contra fogo, isolantes térmicos, queimadores de gás, entre outros. É possível obter cerâmica porosa com altos valores de resistência mecânica, com elevada refratariedade e uniformidade, combinando adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento.

### **2.3.1 – Principais matérias-primas utilizadas na produção de revestimento poroso.**

#### **2.3.1.1 – Argilas**

Argila é a principal matéria-prima utilizada pelas indústrias cerâmicas. De acordo com Santos (1989), argila é um material natural de textura terrosa e de granulometria fina, quando misturado com água adquire certa plasticidade. São constituídas essencialmente por partículas cristalinas muito pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Quimicamente, os argilominerais, são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, certos valores de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Além de argilominerais, as argilas são constituídas também de algumas impurezas como quartzo, filito, feldspato, pirita, matéria orgânica entre outros. O que diferencia os argilominerais são basicamente as estruturas e as substituições que podem ocorrer dentro dessas estruturas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita, esmectita e montmorilonita (ABC, 2011).

As argilas apresentam uma enorme gama de aplicações. Ela constitui quase todos os segmentos da cerâmica tradicional. No caso de materiais de revestimento são empregadas argilas semelhantes àquelas utilizadas para a produção de cerâmica vermelha ou as empregadas para cerâmica branca e materiais refratários (ABC, 2011). Os argilominerais mais encontrados para a aplicação em revestimento são illita e a caulinita (Souza, 2008).

#### **2.3.1.2 – Caulim**

O termo caulim deriva da palavra chinesa Kauling (coluna alta), se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde esse material é obtido há muito tempo. É formado principalmente de caulinita, e apresenta cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sobre forma de impurezas, como: areia, quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio entre outros. A sua primeira utilização foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana, posteriormente sua utilização se estendeu para fabricação de plásticos, rações, pesticidas, fertilizantes, produtos alimentícios e

farmacêuticos (Silva, 2001).

O caulim é um mineral quimicamente inerte, com cor branca, pode ser usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga. É pouco abrasivo, possui baixa condutividade de calor e eletricidade, seu custo é baixo em relação à maioria dos materiais concorrentes (Mártires, 2009).

#### **2.3.1.3 – Quartzo**

O quartzo é uma forma cristalina da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sendo as outras duas cristobalita e a tridimita. Ele se apresenta estável à temperatura de  $870^\circ\text{C}$ , encontra-se fragmentado em pequenas partículas formando grandes concentrações naturais (areia) resultante de alterações das rochas. Sua aplicação de massa para material de revestimento constitui para controlar a dilatação e ajustar a viscosidade na fase líquida durante a queima, além de facilitar a secagem e a liberação de gases de queima. Pode ser também aplicado como isolante térmico, em composições de vidros e esmaltes (vidrados) e na fabricação de materiais refratários (ABC, 2011).

#### **2.3.1.4 – Carbonatos**

Os carbonatos (calcita e dolomito) são matérias-primas fundamentais para a produção do “biscoito” de revestimentos porosos (Motta *et al.*, 1998). A Calcita ( $\text{CaO}_3$ ) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore. O calcário calcítico é de longe a rocha carbonatada mais comum, seguida do dolomito e mármore, e a mais comercializada em todo mundo. Já o calcário dolomito ( $\text{CaCO}_3$   $\text{MgCO}_3$ ) acredita-se que foram formados pela substituição, no próprio calcário calcítico, do cálcio pelo magnésio oriundo de águas com elevado teor de sais de magnésio (Sampaio *et al.*, 2008).

A aplicação do calcário, calcítico ou dolomítico, em massas cerâmicas reduz a expansão por umidade, do produto final, quando a massa contém quartzo e caulim. O  $\text{CaO}$  reage com a sílica livre amorfa resultante da queima e forma uma fase líquida cálcica. Nessa mesma situação, o calcário dolomítico só encontra os mesmos resultados quando estiver em altas concentrações e em temperatura de queima elevada (Sampaio *et al.*, 2008).

### 2.3.2 – 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 diferentes entre si. É indispensável, que na mistura, esteja presente matéria-prima necessária para que haja a formação de fases cristalinas compostas de alumino-silicato de cálcio e/ou magnésio durante a queima. A formulação dessas fases, precedidas de intensa desgaseificação, caracteriza os produtos de revestimento poroso sinterizados em uma única queima (monoporoso) (Bittencourt, et.al., 2001).

Formulações de massas estudadas por Souza (2003) foi feita por método matemático e geométrico. Foram formuladas quatro massas cerâmicas denominadas M1, M2, M3 e M4, conforme mostrada na tabela 2.2. 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 2.2 – Massas cerâmicas formuladas (Souza, 2003)**

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

De acordo com as proporções utilizadas nesse trabalho, como mostrada na tabela 2.2, 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  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ . Souza, (2003) estudou a composição química das matérias-primas que foram aproximadas a 100%, em termos de três óxidos de interesse  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . Através de



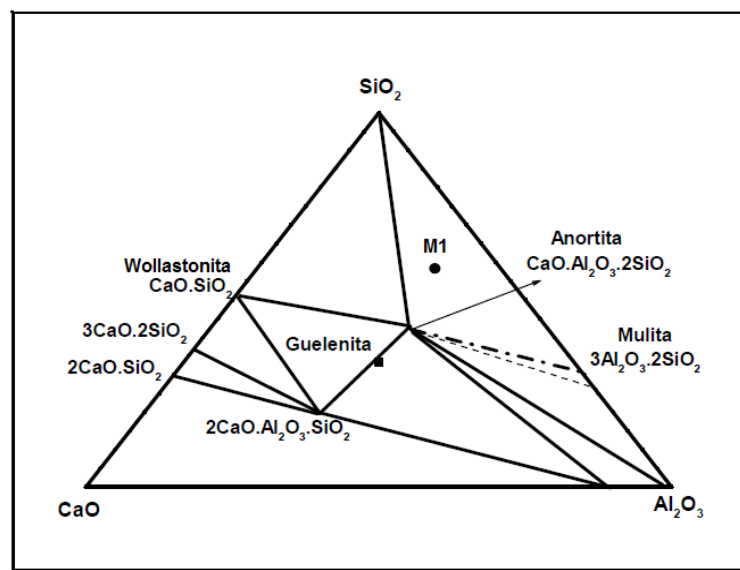
sistema de equação pelo método matemático foi possível calcular os percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  para cada massa. Por exemplo, a massa M1, os valores de A1, A2 e A3 são os respectivos óxidos presente na argila. C1, C2 e C3, os presentes no calcário e Q1, Q2 e Q3 os presentes no quartzo.

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

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

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

Calculando os percentuais dos óxidos da massa cerâmica e localizando estes valores no diagrama ternário (figura 2.4) 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 2.4 – Diagrama ternário do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (Sousa, 2003)**

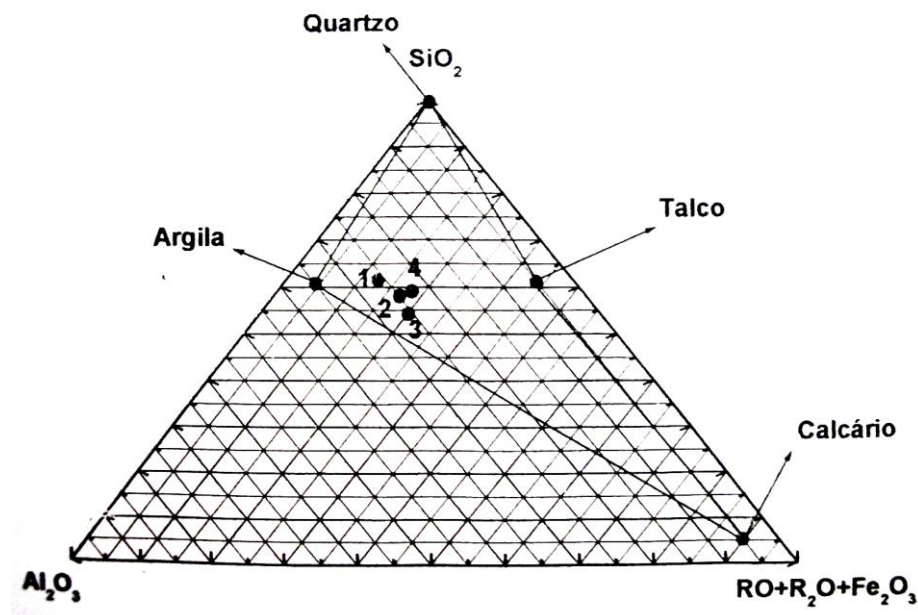
A partir das quantidades dos óxidos de mistura obtidos, pode-se analisar quais as fases formadas no diagrama. Observou-se que as fases em equilíbrio são a da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), da mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ) e da anortita ( $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO}$ ), 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.

Para se determinar a formulação para uma proporção de matérias-primas, ou seja, a quantidade de matéria-prima numa massa, Sousa (2003) utilizou resultados da composição química das matérias-primas (tabela 2.3), 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 2.3 sendo que a localização das matérias-primas é mostrada no diagrama triaxial na figura 2.5, onde qualquer ponto dentro da área formada pelas matérias-primas representa uma possível formulação de massa para revestimento poroso.

**Tabela 2.3 – 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	13,96	0,00	35,27
Total	100,00	100,00	0,00	100,00

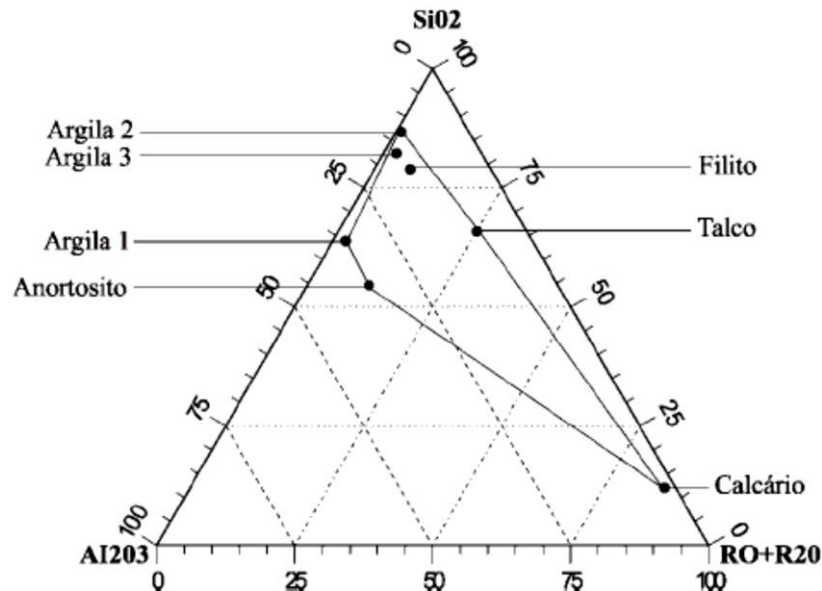


**Figura 2.5 – Diagrama triaxial para as formulações (Sousa, 2003)**

Formulações de massas para revestimento poroso feito por Bittencourt *et.al.*, (2001), também utilizou os resultados de sua composição química. No caso do produto monoporoso entra a sílica, alumina, os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, como podem ser observados no diagrama triaxial (figura 2.6). Esses valores podem ser identificados na tabela 2.4 sendo que a localização das matérias-primas, no diagrama triaxial, mostrado na figura 2.6, apresentam uma restrição pela área formada dentro do gráfico, possibilitando que qualquer ponto dentro do mesmo possa ser uma formulação utilizando todas as matérias primas.

**Tabela 2.4 – Principais óxidos para o diagrama triaxial (Bittencourt *et al.*, 2001)**

ÓXIDOS	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.	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	14,65	34,27	1,95
RO+R <sub>2</sub> O	2,27	0,89	2,27	25,05	6,40	11,16	85,99
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



**Figura 2.6 – Diagrama triaxial das matérias-primas (Bittencourt *et al.*, 2001).**

Bittencourt *et. al.*, (2001) estudaram a programação linear (PL), uma técnica que ajuda a otimizar 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. A PL também visualiza a formulação de menor custo de produção.

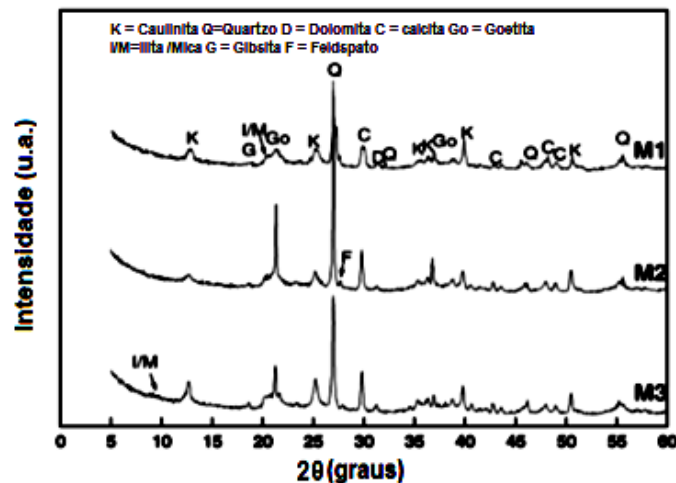
### 2.3.3 – Caracterização de massa para revestimento poroso

A caracterização do material cerâmico é uma etapa importante para se conhecer as matérias-primas utilizadas e as peças cerâmicas produzidas. As análises feitas durante o processo de fabricação são importantes, para saber se o material ou produto fabricado estão dentro das especificações estabelecidas pelas normas de revestimento poroso.

Alguns estudos (Pinto *et al*, 2005; Sousa, 2003; Sousa, 2008; Sousa *et al*, 2005) foram feitos para analisar características do material para cerâmica porosa. Sousa *et. al.* (2005) utilizou uma formulação com três massas cerâmicas (tabela 2.5), com objetivo de obter revestimento poroso base vermelha, usando argila, calcário e quartzo. Na figura 2.7 mostra a análise mineralógica da massa em estudo onde se pode observar a presença de caulinita e picos característicos de quartzo, gibsita e calcita. Além de pequenas quantidades de mica muscovita e dolomita (Sousa *et al.*, 2005).

**Tabela 2.5 – Massa cerâmicas formuladas ( Sousa *et al*, 2005).**

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



**Figura 2.7 – Difrações de raios –X das massas cerâmicas formuladas. (Souza et al. 2005).**

A figura 2.8 mostra a caracterização das massas cerâmicas (Tab.2.5) 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 a flexão. Os resultados de absorção de água e retração linear estão mostrados na figura 2.8 (a)-(c) através do diagrama de gresificação. Este diagrama é importante para compreensão dos efeitos do calcário na densificação dos corpos de prova. De acordo com Sousa *et al.* 2005, o gradual aumento do calcário (12-18%) tende a retardar a densificação da queima. A presença de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio) modifica o curso das reações e afeta a formação da fase líquida resultando num corpo de prova com alta porosidade aberta. A absorção de água e a retração linear se mostraram praticamente constante dentro da faixa de temperatura. Nota-se que a absorção de água é o parâmetro que de acordo com a norma ABNT 13818, define a classe para o produto de cerâmica porosa. Como mostrado na figura 2.8 (a)-(c) todos os valores estão acima de 10%, o que indica que as massas cerâmicas preparadas estão na classe BIII para revestimento poroso (Sousa et.al. 2005).

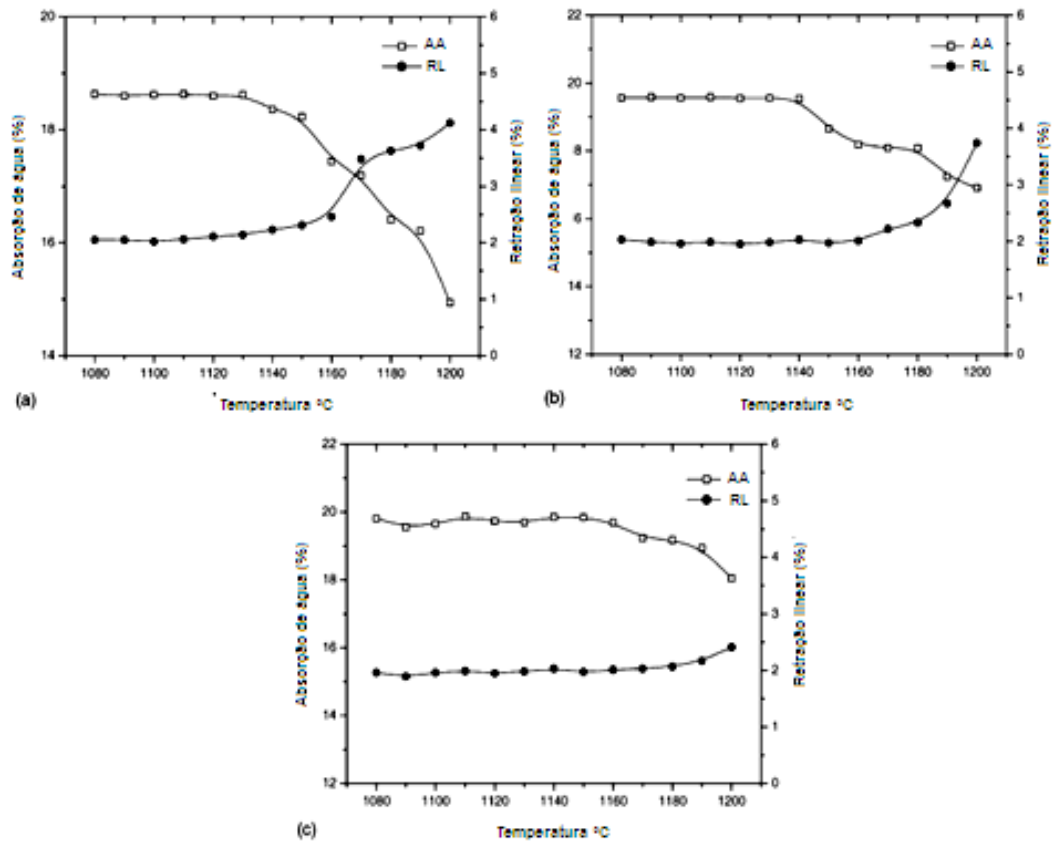


Figura 2.8 – Diagrama de gresificação dos corpos de prova sinterizados:(a) M1; (b) M2 e (c) M3. (Sousa *et.al.*, 2005)

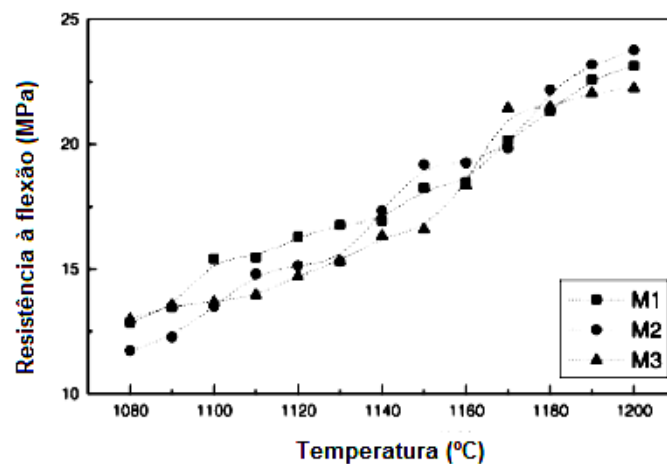


Figura 2.9 – Resistência à flexão dos corpos de prova sinterizados. (Sousa, *et.al.*, 2005)

Os resultados da resistência a flexão dos corpos de prova queimados pode ser visualizado na figura 2.9, mostram que resistência a flexão diminui com a adição do calcário. Isso se deve a formação de poros, causada pela decomposição dos carbonatos com liberação de  $\text{CO}_2$  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 cerâmica. Os principais efeitos com o aumento do teor de calcário foi de elevar a absorção de água e diminuir a retração linear, e conseqüentemente retarda o processo de densificação das peças cerâmicas (Sousa *et al.*, 2005).

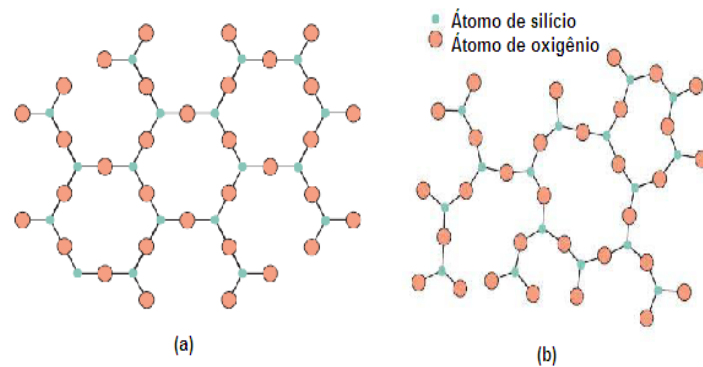
## 2.4 – Vidros

O seguinte trabalho de doutoramento visa incorporar dois resíduos, o de vidro plano e de cinzas de cana-de-açúcar (CBCA) em revestimento poroso, o que se torna imprescindível o conhecimento de tais resíduos. Nesse capítulo vamos abordar assuntos relacionados sobre vidro e seguida entraremos em discursão sobre o outro resíduo, CBCA.

Para se trabalhar com vidros é necessário conhece-los, portanto sabe-se que eles pertencem ao grupo dos materiais cerâmicos amorfos e podem ser divididos em vários tipos. As duas principais características desses materiais são a sua transparência ótica e a relativa facilidade com a qual podem ser fabricados (Callister, 2007).

Os vidros apresentam como principais e mais comuns matérias-primas a sílica, barrilha, calcário e alumina. Ao contrário da maior parte dos sólidos, o vidro não apresenta estrutura cristalina e suas propriedades se assemelham mais aos líquidos do que aos sólidos. Sua natureza amorfa é também a principal responsável por várias limitações dos processos utilizados na sua fabricação (Rocha *et. al.*, 2007).

A Figura 2.10 compara a estrutura básica de um sólido não cristalino ou vidro, constituído por sílica, tal estrutura também é conhecida por sílica fundida ou sílica vítrea.



**Figura 2.10 – Representação bidimensional da estrutura (a) sílica cristalina e (b) sílica não cristalina (Callister, 2007).**

A sílica não cristalina apresenta uma estrutura de forma desordenada e não repetitiva que varia de acordo com a história térmica do vidro, pois, depende da taxa de seu resfriamento, quando passa de líquido para sólido (Delbianco Filho, 2003). O vidro apresenta como unidade básica a estrutura tetraédrica  $SiO_4^{4-}$ , podendo também formar outras estruturas vítreas através dos óxidos formadores de rede ( $B_2O_3$  e  $GeO_2$ ), óxidos modificadores de rede ( $CaO$  e  $Na_2O$ ) e óxidos intermediários ( $TiO_2$  e  $Al_2O_3$ ) (Callister, 2007).

Assim como os plásticos, certas propriedades físicas dos vidros podem ser modificadas pela adição de um determinado tipo de aditivo. Os vidros podem ter uma impressionante diversidade de cores que podem ser obtidas pela adição de vários tipos de óxidos, como citado anteriormente E os diferentes segmentos que constituem a indústria de vidro podem ser identificados, conforme o seu uso final, em função da seguinte classificação:

- ▶ Vidro plano: impresso, temperado, laminado, refletivo ou metalizado, blindado, duplo ou insulado, duplo com cristal líquido e aramado.
- ▶ Vidro oco:
  - Vidro para uso doméstico: utilidades domésticas e Cristais;
  - Vidro para embalagem: bebidas, alimentos, higiene e beleza, e farmacêutico.
- ▶ Vidro técnico ou especial: cinescópios, monitores de vídeo, iluminação, garrafas térmicas, blocos de vidro, blocos oftálmicos e fibras de vidro.



E de forma menos usual, os vidros também são classificados, de acordo com sua composição química, como: Sodo-cálcico: abrange a maior parte dos vidros, tanto planos quanto ocos; de borossilicato: usado em utensílios resistentes ao choque térmico; ao chumbo: empregado na fabricação de copos, taças, ornamentos entre outros (Rocha *et al.*, 2007).

#### **2.4.1– Reciclagem do vidro**

A reciclagem do vidro assume um papel fundamental na preservação do meio ambiente, pois, além de diminuir a extração de recursos naturais ela também diminui o acúmulo de resíduos nas áreas urbanas. Os benefícios obtidos são enormes para a sociedade, para a economia do país e para a natureza. A geração de emprego e renda no processo de captação e comercialização do caco de vidro, e ainda aumento da vida útil dos aterros sanitários, são uma das vantagens de se reciclar vidros. E, além disso, podemos destacar a economia de energia no processo de fusão. Para cada 10% de caco de vidro na mistura economiza-se 2,5% da energia durante a fusão nos fornos industriais (Caldas, 2011).

Nem todo tipo de vidro pode ser reciclado devido à presença de produtos diferentes dos usados em embalagem na sua composição original. O ideal é que o vidro destinado às vidrarias para posterior reciclagem passe por um processo de separação cuidadoso a fim de garantir a qualidade do material. Para o aproveitamento adequado e um aumento no valor agregado do produto, o ideal é fazer a pré-lavagem dos vidros retirando dos mesmos, todo tipo de contaminante. Após a separação, os vidros deverão ser triturados a fim de diminuir o volume para o transporte. Os vidros são colocados na moega, sobem pela esteira e são triturados na câmara de moagem, estando prontos para o transporte (Cesar *et al.*, 2004) Conforme a ABIVIDRO, na reciclagem de vidro plano, o caco (float (liso) ou impresso) não deve ser misturado ao de embalagens, e sim, ser feita junto às indústrias fabricantes e através de recicladores especializados.

### 2.4.2 – Os Vidros planos

Dos tipos de vidros citados anteriormente, o vidro plano, é uma das matérias-primas utilizadas neste trabalho, portanto, é interessante saber um pouco de sua fabricação, características e reciclagem.

O vidro plano é um material produzido em forma de chapas por meio do processo de fabricação de vidro *float*, inventado por volta de 1950 e utilizado hoje como principal sistema de produção de vidro plano representando 90% da produção mundial. O processo produtivo do vidro *float* pode ser descrito resumidamente da seguinte forma. Inicialmente, as matérias-primas são misturadas com precisão e fundidas em um forno de fusão. Logo após, a massa de vidro fundido é continuamente derramada em um tanque de estanho liquefeito, quimicamente controlado. A massa flutua sobre o estanho, espalhando-se de maneira uniforme. A espessura é controlada pela velocidade da chapa de vidro, que se solidifica a medida que avança. Após um processo de resfriamento controlado, a chapa contínua de vidro é recortada ainda em movimento, formando grandes placas. É possível produzir, de maneira contínua e eficiente, placas de vidro com diversas espessuras e com graus mínimos de imperfeição. Esse vidro do tipo *float* tem a alta qualidade necessária para a utilização desse material no revestimento de edifícios e na construção de janelas e para-brisas de carros (Montano, 2013).

Em relação ao volume de produção e faturamento, este vidro fica abaixo apenas dos vidros para vasilhames. Devido a sua composição química, normalmente não é utilizado no processo de reciclagem tradicional. Entretanto, alguns fabricantes de embalagens já incorporam percentuais de vidro plano na produção. Os cacos não devem estar misturados com terra, pedras, cerâmicas e louças, pois são contaminantes que quando fundidos junto com o vidro, podem causar defeitos nas embalagens. Existe uma série de tecnologias que visam à reciclagem de vidros como; a refusão do resíduo de vidro para fabricação de novos vidros, adição como agregado ao cimento Portland, agregado para cimento asfáltico, fabricação de cerâmica celular e fabricação de novos revestimentos (Santos, 2009).

### 2.4.3 – Características do resíduo de vidro plano

Apesar do vidro plano não pode ser reciclado por meios tradicionais, alguns estudos estão sendo feitos de forma a servir como base para trabalhos futuros em reaproveitamento destes entulhos, principalmente, no que se refere ao desenvolvimento de novos materiais.

Estudos reportados na literatura (Santos, 2009; Caldas, 2011) mostram que a análise química de vidro plano se apresenta composta principalmente por sílica, soda e cal e com adição de magnésio e alumina (Tab. 2.6). Segundo Caldas (2011) óxidos de sódio (Na<sub>2</sub>O) e cálcio (CaO) são fundentes e atuam no processo de sinterização, diminuindo a temperatura de queima quando esse resíduo é utilizado em cerâmicas.

**Tabela 2.6 - Análise química das amostras de vidro plano reportada na literatura (% em peso). (Santos, 2009; Caldas , 2011)**

<i>Vidro Planos</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>TiO</i>	<i>P.F</i>
Santos, 2009	70,6	0,89	0,30	14,26	0,55	9,79	3,07	0,02	0,24
Caldas, 2011	74,47	0,76	0,18	10,93	0,43	6,97	4,30	-	1,8

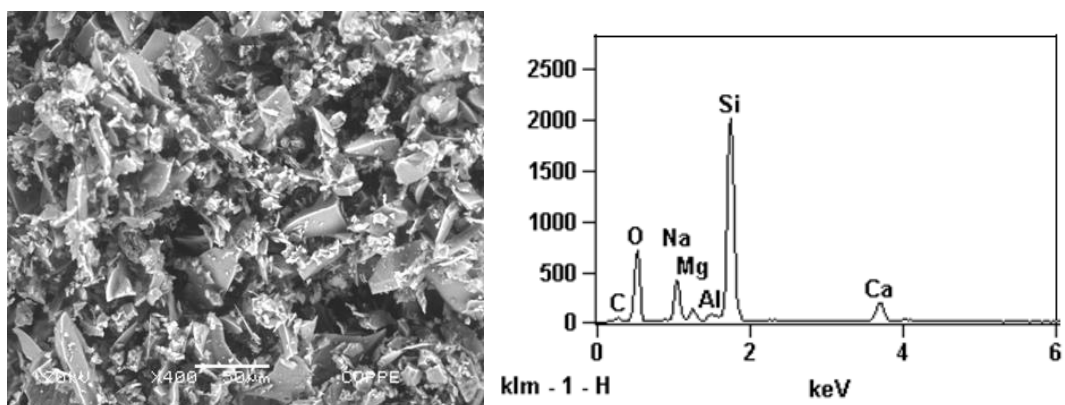
Ensaio de análise de distribuição de partícula foi feito por Santos (2009) para determinar a fração granulométrica em uma amostra (Tab. 2.7) verificou uma redução no diâmetro médio das partículas conforme a variação do tempo de moagem. E para cada tempo de moagem ocorreu uma pequena variação na temperatura de retração, como mostra o comportamento térmico do pó de vidro nas análises térmicas feitas (Fig. 2.11).

**Tabela 2.7 - Análise de tamanho de partículas da amostra de vidro plano. (Santos, 2009).**

<i>Tempo de moagem (h)</i>	<i>Diâmetro médio de partículas (µm)</i>
6	98,6
8	30,7
10	14,9

Foram observados nos resultados das análises térmicas feita com pó de vidro, que o diâmetro médio das partículas reduziu com a moagem, e ocorreu um aumento de sua reatividade, o que pode ser observado pela redução da temperatura de início de retração e máxima taxa de sinterização. O que se conclui que é viável utilizar sucatas de vidro na produção de novos materiais. Pois, nota-se que na etapa de sinterização a temperatura é baixa, aproximadamente 750°C, quando comparada aos processos cerâmicos tradicionais, que envolvem altas temperaturas de sinterização. Este fator é importante porque na produção, se o processo envolver temperatura, pode-se reduzir o consumo de energia e o impacto ambiental causado pela geração de gases. Os dados experimentais fornecem bons indicativos para futuros trabalhos em aproveitamento de sucatas de vidro, seja para produzir novas peças cerâmicas, como novos pavimentos e revestimentos, na fabricação de cerâmicos expandidos ou mesmo no desenvolvimento de novos materiais compósitos (Santos, 2009).

A Figura 2.11 mostra o MEV feito por Caldas (2011) onde analisou as imagens do pó de vidro plano. O MEV mostrou que o material é constituído por partículas angulosas e irregulares. Observou-se também partículas menores aderidas às partículas maiores ou formando aglomerados. O que concluiu que este comportamento ocorre devido à maior energia de superfície de partículas menores, favorecendo mecanismos de aglomeração. O espectro de EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios-X) identificou na amostra de vidro plano picos mais intensos dos elementos Si, O, Na, Ca e Mg, que estão de acordo com a análise química da Tabela. 2.6.



**Figura 2.11 - MEV do resíduo de vidro plano com mapeamento de EDS. Aumento de 400x e 1000x (Caldas, 2011).**

## **2.5 – Resíduos de bagaço de cana-de-açúcar**

Como o tema da presente tese também se trata da utilização de cinza de bagaço de cana de açúcar (CBCA) em adição à cerâmica de revestimento poroso, será descrito um breve texto sobre cana-de-açúcar e exposto logo adiante a caracterização dos resíduos provenientes da cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar é uma cultura típica de climas tropicais e subtropicais que se adapta com relativa facilidade a diferentes tipos de solos. É uma planta alógama, da família *gramineae* (*Proaceae*), classe monocotiledônea, é a principal matéria-prima utilizada na indústria sucroalcooleira (Cordeiro, 2006; Duarte, 2009).

No Brasil, a canavicultura está instalada numa área superior a 8 milhões de hectares, produzindo mais de 588 milhões de toneladas de cana por safra. Esses dados foram retirados de estudos feitos pela CONAB com a cooperação do MAPA (ministério da agricultura, pecuária e abastecimento) entre os dias de 31 de julho a 13 de agosto de 2011. Este levantamento foi feito por técnicos a todos os indicadores de produção em atividade da safra 2011/2012 de cana-de-açúcar. Quanto ao aspecto econômico, a lavoura de cana-de-açúcar apresentou nesta safra um desenvolvimento abaixo do ideal comparado a safra passada. As causas foram diversas, mas, o clima foi o principal causador da queda da produção de 2011 (CONAB, 2011).

Mesmo com a safra em desenvolvimento aquém do ideal, o Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo. E a cana-de-açúcar produzida é destinada à fabricação do açúcar, álcool e aguardente (Duarte, 2009). A partir da fabricação desses produtos são gerados vários resíduos, dentre eles podemos citar o bagaço de cana-de-açúcar, a torta de filtração, vinhoto, melaço, ponta de cana e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (Freitas, 2005)

### **2.5.1 - Características do Resíduo de Bagaço de cana-de-açúcar (RBCA)**

A obtenção do resíduo de bagaço da cana-de-açúcar (RBCA) é feita a partir da moagem da cana-de-açúcar, onde se extrai do caldo o açúcar e o álcool. O bagaço produzido no País (cerca de 95 %) é queimado nas fornalhas das caldeiras das usinas para geração de vapor, e o restante (cerca de 5 %) são utilizados como matéria-prima na produção de outros materiais (FIESP/CIESP, 2001).

O RBCA é formado pela casca e o bagaço da cana. Estudos feitos por Faria, 2011, da composição química do RBCA podem ser visualizados na tabela 2.8.

**Tabela 2.8 - Análise química do bagaço e casca de cana-de-açúcar (% em peso) (Faria, 2011)**

<b>Amostras</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>MO</b>
Bagaço	20,75	21,29	9,62	-	0,30	3,69	1,02	0,07	47,90
<b>Casca</b>	21,14	20,43	5,68	3,55	1,88	-	-	-	47,29

De acordo com Faria (2011), os principais componentes encontrados na casca e no bagaço foi o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Esse óxido é absorvido naturalmente pela cana-de-açúcar e transportado para toda a planta através de difusão, e se acumulam no bagaço e na casca. Outro óxido encontrado foi o enxofre (SO<sub>3</sub>), ele aparece na composição química devido estar presente em fertilizantes para suprir a sua falta no solo de plantação da cana-de-açúcar. O óxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é também encontrado em fertilizantes, sendo ele absorvido pela planta, e de suma importância para o seu processo metabólico. Os outros óxidos como: CaO, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, são encontrados em nutrientes absorvidos do solo pela cana-de-açúcar (Francisco, 1983). O RBCA apresenta grandes quantidades de matéria orgânica (MO), ela está relacionada à celulose, lignina e hemicelulose, que são os principais componentes químicos encontrados na cana-de-açúcar e ricos em teor de Carbono (Canilha *et al.*, 2007).

### **2.5.2 - Características do Resíduo de cinzas de bagaço de cana de açúcar (RCBCA)**

Como falado anteriormente, o processo produtivo das usinas de açúcar e álcool gera grandes quantidades de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar. Esse bagaço é utilizado pelas usinas sucroalcooleiras para produção de energia. É um processo gera grande quantidade de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) (Faria, 2011). Esse RCBCA contém em sua composição química óxidos de silício e alumínio, que são principais componentes, além de quantidades menores de

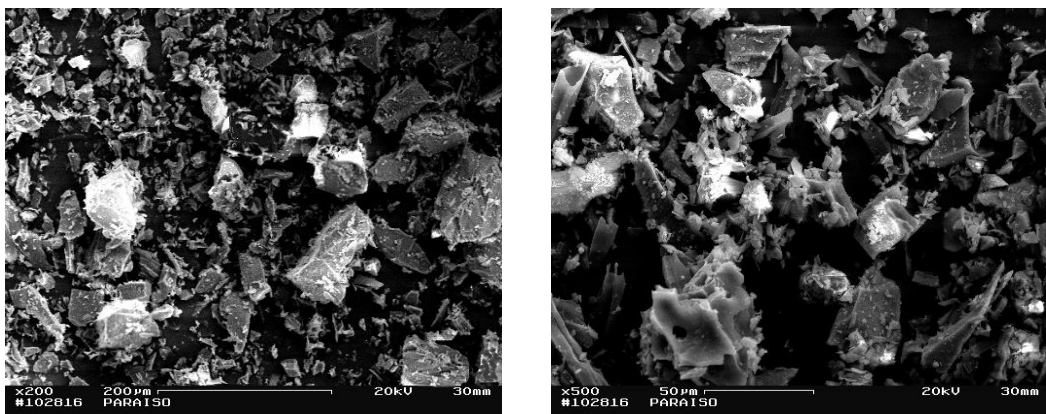
outros óxidos como ferro, cálcio, magnésio e potássio (Freitas, 2005; Teixeira et.al., 2008; Faria, 2011).

Estudos da composição química são mostrados na tabela 2.9, comparando composições estudadas na literatura (Teixeira *et.al.*, 2008; Freitas, 2005; Borlini *et.al.*, 2006). De acordo com Freitas (2005), o quartzo apresenta-se como principal contaminante do RCBCA. Os teores de  $\text{SiO}_2$  mais elevado, para os estudos reportados, pode ser justificado por uma maior contaminação de areia pelas caldeiras das usinas de cana-de-açúcar. Em todos os estudos feitos (Teixeira *et al.*, 2008; Freitas, 2005; Borlini *et al.*, 2006; Faria , 2011), a presença desse mineral é predominante também nas análises de difração de raios  $\text{-X}$ .

**Tabela 2.9 – Composição química do RCBCA reportada na literatura (% em peso) (Faria, 2011).**

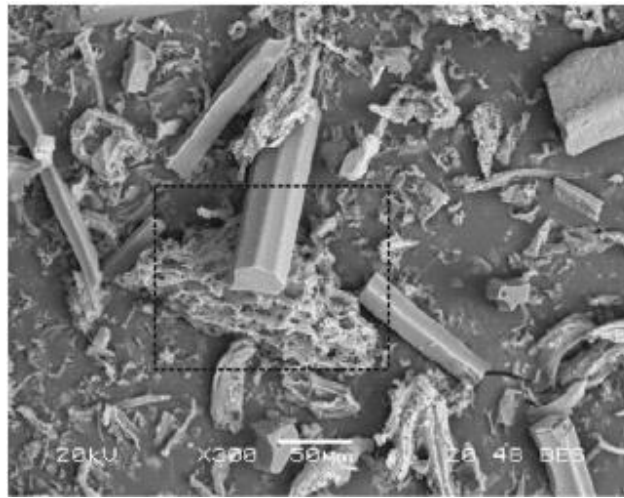
<i>Amostras</i>	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{K}_2\text{O}$
Teixeira <i>et. al.</i>	85.58	5.25	1.31	0.32	0.54	2.08	0.08	3.46
Borlini <i>et. al.</i>	77.5	4.70	3.80	0.30	2.30	2.30	0.30	5.40
Freitas	83.1/65.7	5.1/13.8	2.6/4.1	-	-	1.9/3.5	-	4.5/8.1

Os aspectos morfológicos das partículas de pó de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) são compostos de partículas com diferentes morfologias. O RCBCA estudado por Freitas (2005) (Figura 2.12) apresenta quantidades de partículas de dimensões variadas, comprovando a presença de partículas de quartzo. Estes resultados são consistentes com os dados de composição química do RCBCA (Tabela 2.9) (Faria, 2011).



**Figura 2.12 – Morfologia de partículas do pó do RCBCA. (Freitas, 2005)**

A figura 2.13(a) e (b) mostra a morfologia de partículas do RCBCA estudado por Cordeiro *et.al.*, (2009). A micrografia mostra a cinza calcinada a 600°C em forno mufla de laboratório. Ela apresenta partículas com tamanhos e formas variadas. Foi constatada a presença de partículas prismáticas, com arestas bem definidas em contraste com partículas de estrutura celular e alta porosidade. A porosidade presente na cinza estudada por Cordeiro *et al.*, (2009) é consequência da liberação de matéria orgânica durante a queima.



**Figura 2.13 – Morfologia de partículas do pó do RCBCA calcinado a 600°C (Cordeiro *et at.*, 2009).**

## **2.6 – Materiais cerâmicos incorporados com resíduos de vidro e CBCA.**

Nos últimos anos, o estudo sobre reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificado em todo mundo. Na Europa e América do Norte, ela é vista como um mercado altamente rentável. Existem empresas que financiam a pesquisa, o que faz aumentar a qualidade do produto reciclado. Concomitantemente, o aproveitamento de resíduos urbanos se destaca em virtude do crescente volume de rejeitos sólidos e da indisponibilidade de locais para o seu descarte (Menezes *et.al.*, 2002). Muitos trabalhos utilizando resíduos de vidro e CBCA (cinzas de bagaço de cana-de-açúcar) com material cerâmico vêm sendo feitos nos últimos anos (Borlini *et al.*, 2006; Caldas *et al.*, 2000; Godinho, 2004; Teixeira *et al.*, 2008; Morais, 2013; Paranhos, 2010; Faria *et al.*, 2010; Faria *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2011, Caldas, 2011), devido a indústria cerâmica se destacar em virtude de possuir elevado volume de produção, possibilitando o consumo de grandes quantidades de rejeitos e



que, aliado as características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e as particularidades do processo, a destaca como opção a reciclagem de resíduos sólidos (Menezes *et al.*, 2002).

### **2.6.1 – Trabalhos utilizando materiais cerâmicos incorporados com resíduos de vidro.**

O resíduo de vidro é matéria-prima utilizada nesse trabalho de doutoramento. É importante conhecer trabalhos com vidro, a fim de conhecer melhor os efeitos de sua incorporação em cerâmicas. Alguns estudos utilizando esse resíduo são mostrados a seguir.

Grespan Setz *et al.*, (2001) trabalharam com pó de vidro sodo-cálcico, incorporado em massa de cerâmica vermelha. O pó de vidro utilizado no estudo foi proveniente da etapa de polimento de fabricação de peças de vidro, e as peças incorporadas com o resíduo foram caracterizadas por absorção de água, retração linear e resistência à flexão em três pontos. Por causa da dispersão dos resultados nos materiais cerâmicos, os autores usaram o método estatístico de Weibull para comparar a resistência mecânica contendo diferentes teores de pó de vidro. As formulações estudadas apresentam 0, 6 e 13% em peso de vidro e a temperatura de queima foi de 1000°C. Os autores concluíram que a adição do resíduo aumenta a retração linear e diminui a absorção de água. Os resultados de tensão de ruptura, o maior valor encontrado pelos pesquisadores é para a composição com 6% de vidro ( $11,3 \pm 8,2$  MPa) seguido de perto da composição que possui 10% ( $10,7 \pm 4,5$  MPa). Nas conclusões, os autores relatam que a adição do vidro em pó aumenta a tensão de ruptura obtida pelo método de Weibull (do corpo queimado), reduz a absorção de água e aumenta a retração linear quando comparados com os corpos de prova confeccionados somente com uma argila Taguá.

Loryuenyong *et al.*, (2009) desenvolveram um estudo com o intuito de investigar a incorporação de vidro plano utilizado na construção civil em uma massa cerâmica utilizada na fabricação de tijolos. As propriedades físicas e mecânicas foram avaliadas em função da quantidade de resíduo de vidro adicionado à massa e da temperatura de queima. As amostras foram preparadas com incorporações do resíduo de vidro de 0, 15, 30 e 45% em peso. A etapa de sinterização ocorreu com

temperaturas que variaram de 1000 a 1200°C. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que a incorporação do resíduo em massa cerâmica, em quantidades adequadas, melhora propriedades físicas e mecânicas das peças. A resistência à compressão aumentou de 26 para 41 MPa e absorção de água reduziu de 2 para 3% nas amostras contendo 15 e 30% de resíduo de vidro. Estes resultados foram acentuados com temperatura de queima de 1100°C. Neste sentido, os autores sugerem 1100°C como a temperatura de queima mais apropriada. A resistência mecânica da cerâmica com 45% em peso de vidro incorporado diminuiu enquanto, a absorção de água e porosidade aberta foram significativamente aumentadas e que esta quantidade se apresenta como não adequada para incorporação em massa cerâmica para fabricação de tijolos.

Moraes *et al.*, (2013), fez um trabalho objetivando avaliar o efeito da incorporação de vidro em pó de lâmpada fluorescente, proveniente de um processo de descontaminação, na microestrutura de uma cerâmica argilosa. Foram preparadas formulações, com percentuais de vidro de até 30% em peso. Corpos-de-prova foram preparados por prensagem uniaxial a 20 MPa e queimados nas temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C. Após a queima, a microestrutura das cerâmicas foi avaliada por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X. Os resultados mostraram que resíduo de vidro lâmpada fluorescente investigado tem composição química próxima de um vidro sodo-cálcico, que provavelmente está associado com o tubo da lâmpada, como também compostos com características do revestimento fosfórico e conectores da lâmpada. As análises por DRX na cerâmica com a adição do resíduo não se observou a formação de novas fases quando comparadas às cerâmicas puras. As análises por MO e MEV indicaram que a presença do resíduo favorece uma maior sinterização da massa, provavelmente devido à presença de elementos fundentes presentes no resíduo. Entretanto, observou-se uma má dispersão das partículas do resíduo de vidro em 40 mesh, dificultando que na fase líquida, o resíduo se distribuísse homogêneo pela estrutura preenchendo a porosidade aberta. Onde os autores sugeriram uma análise mais aprofundada a respeito de tais parâmetros para um melhor aproveitamento tecnológico do resíduo de vidro incorporado à cerâmica vermelha.

### 2.6.2 – Trabalhos utilizando materiais cerâmicos incorporados com RCBCA.

Com o intuito de estudar os efeitos de cinzas de cana-de-açúcar em material cerâmico alguns estudos são mostrados incorporando esse resíduo em massa cerâmica.

Paranhos (2010) estudou grês porcelanato com resíduo de cinzas de cana-de-açúcar incorporado na massa. O intuito desse trabalho foi de substituir o feldspato pelo resíduo de cinza. Foram estudadas cinco formulações de 0, 10, 20, 30 e 40% em peso de cinzas sem calcinar, e outra formulação com três misturas de 10, 20 e 30% de cinzas calcinadas na temperatura de 1250°C.

As amostras com os corpos de prova com cinza sem calcinar foram sinterizadas nas temperaturas de 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1250°C. Para as formulações com cinzas calcinadas foram utilizadas as temperaturas de 1150°C e 1200°C. Os resultados mostraram que os corpos de prova com adição de 10 e 20% de cinza sem calcinar, obtiveram os valores de retração, absorção de água e resistência à flexão dentro das normas estabelecidas. Já as peças com 10 e 30 % de cinza calcinada, os resultados obtidos foram com valores acima das especificações. Entretanto, adição de 20% com cinzas calcinadas, os resultados para retração linear, absorção de água e resistência à flexão ficaram dentro dos valores determinados pela norma do grês.

Através dos resultados Paranhos (2010) pode concluir que a substituição do feldspato pelo resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como fundente na massa apresentou resultados satisfatórios na adição de 20%, em que obtiveram os valores que atenderam as normas vigentes (ABNT e EN) para: absorção de água, retração linear e resistência à flexão em três pontos. Que a substituição do feldspato pela cinza na formulação da massa cerâmica é viável, podendo minimizar o impacto ambiental e reduzir o custo de produção.

Mas recentemente outro trabalho com grês porcelanato foi foco de estudos. Silva *et al.*, (2011) desenvolveram um estudo sobre formulação de massas de revestimento para grês porcelanato incorporado com resíduo de cinzas de cana-de-açúcar. As matérias-primas utilizadas foram feldspato sódio (albita), caulim, quartzo e cinzas de cana-de-açúcar. O resíduo utilizado neste trabalho foi para substituir o quartzo na massa para grês porcelanato. Foram feitas quatro formulações com 0,

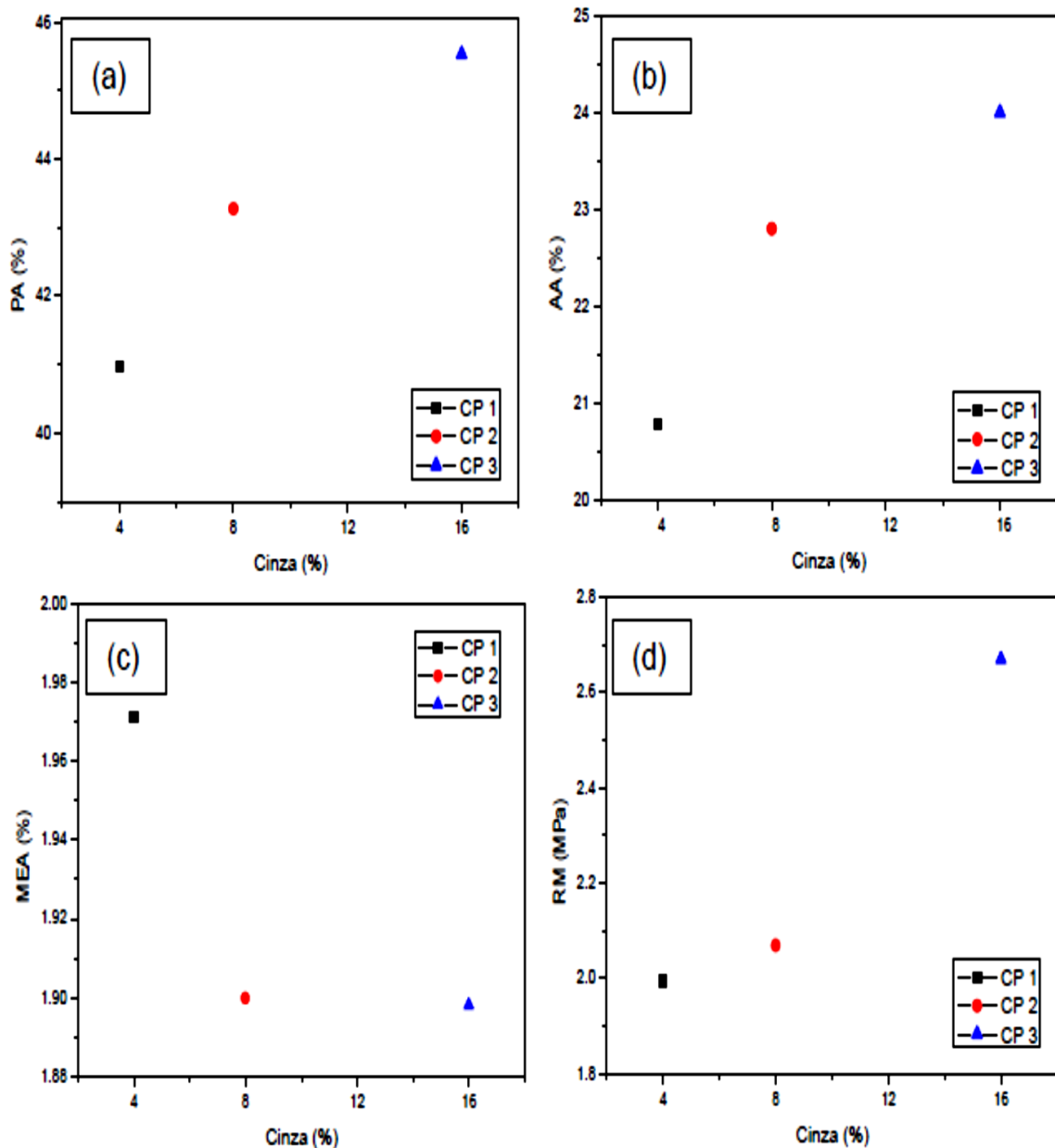
1,5%, 2,5%, e 5% de resíduo em substituição do quartzo. Os resultados experimentais deste trabalho mostraram que o resíduo de cinzas em até 5% em peso não modificou as características das massas para piso vitrificado. Os autores (Silva *et al.*, 2011) concluíram assim, que o setor de revestimento cerâmico pode ser uma alternativa para reciclagem de resíduo de cinzas de cana-de-açúcar.

Pedro *et al.*, (2010) realizaram um estudo onde prepararam cerâmica porosa utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram caulim, e como formador de poros, cinza volante de bagaço de cana-de-açúcar. As formulações utilizadas nesse trabalho estão detalhadas na Tabela 2.10 e foram umedecidas para ~15 % de água. Os corpos de provas foram sinterizados a 1100°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

**Tabela 2.10 – Formulações das massas caulim e cinzas volantes (% em peso) (Pedro *et al.*, 2010).**

<i>Formulação</i>	<i>Caulim (%)</i>	<i>Cinzas volante (%)</i>
<b>CP1</b>	96	4
<b>CP2</b>	92	8
<b>CP3</b>	84	16

Os corpos de prova compactados foram submetidos a ensaios tecnológicos de porosidade aparente (PA), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA) e resistência mecânica a flexão (RM).



**Figura 2.14 – Ensaio tecnológicos dos corpos de prova: (a) PA; (b) AA; (c) MEA; (d) RM (Pedro *et al.*, 2010)**

Os resultados tecnológicos apresentados na Figura 2.14 indicam que a porosidade dos materiais aumenta com o teor de cinza, como consequência deste resultado, a absorção de água aumenta e a massa específica aparente diminui. Para os autores (Pedro *et al.*, 2010), estes resultados são incompatíveis com a variação da resistência mecânica, que aumenta com a concentração de cinza, indicando a presença de fase vítrea e outras fases cristalinas. Os autores concluíram que os componentes da cinza, fundentes e agentes nucleantes, podem ter favorecido a

formação destas fases. De forma que são necessários novos dados para uma interpretação criteriosa destes resultados.

### 2.6.3 – Trabalhos utilizando revestimento cerâmico incorporados com resíduos de vidro e CBCA.

Yuruyen *et al.*, (2009) estudaram a possibilidade do uso de resíduos de pó de vidro e cinzas juntos para a fabricação de porcelana. O quartzo foi substituído pelas cinzas volantes e o resíduo de vidro foi adicionado parcialmente na substituição de feldspato de potássio. A composição das matérias-primas é observada na Tabela 2.11 e a formulação das massas é mostrada na Tabela 2.12.

**Tabela 2.11 – Composição química das matéria-primas (% em peso) (Yuruyen *et.al.*, 2009).**

Composição química das matérias-primas				
Matérias-primas (% em peso)				
	Resíduo de vidro	Caulim	Feldspato-potássio	Cinza volante
SiO <sub>2</sub>	72,00	48,00	65,10	44,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	37,00	19,50	19,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,75	0,12	8,11
CaO	2,00	-	0,37	16,55
K <sub>2</sub> O	-	1,85	11,00	1,41
Na <sub>2</sub> O	14,00	-	3,00	0,21
MgO	-	-	0,12	2,07
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,02	-
P.F*	-	12,20	0,25	6,61

\*Perda ao fogo

**Tabela 2.12 - Composições das matérias-primas (Yuruyen *et al.*, 2009).**

<b>Massas</b>	<b>Matérias-primas (% em peso)</b>			
	<b>Caulim</b>	<b>Cinzas</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Vidro</b>
P-1	50	25	15	10
P-2	50	25	10	15
P-3	50	25	5	20
P-4	50	25	0	25

As amostras foram queimadas num forno eléctrico com uma velocidade de aquecimento de 10 °C nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C durante um período de 1, 2, 3 e 5 horas. As amostras foram sinterizadas caracterizadas por DRX (difração de raios-X) e MEV (microscopia eletrônica de varredura). A Energia de ativação de sinterização foi determinada com base no resultado densidade nas amostras com 10, 15, 20 e 25 em peso % do resíduo de vidro. As energias de ativação aparentes foram calculados em 145, 113,5, 70,4 e 53,74 kJ / mol, respectivamente.

A Figura 2.15 (a-h) mostra o resultado do mostra o MEV, para todas as amostras estudadas, nas temperaturas de 1100 e 1200 °C por 1 hora. Pode se observar uma maior densidade com o aumento da temperatura. A figura 2.16 (a – d) a 1100 °C resultou numa micrografia mais porosa. Enquanto para 1200 °C (Fig. 2.16 (e – h)) observa-se uma superfície mais sinterizada.

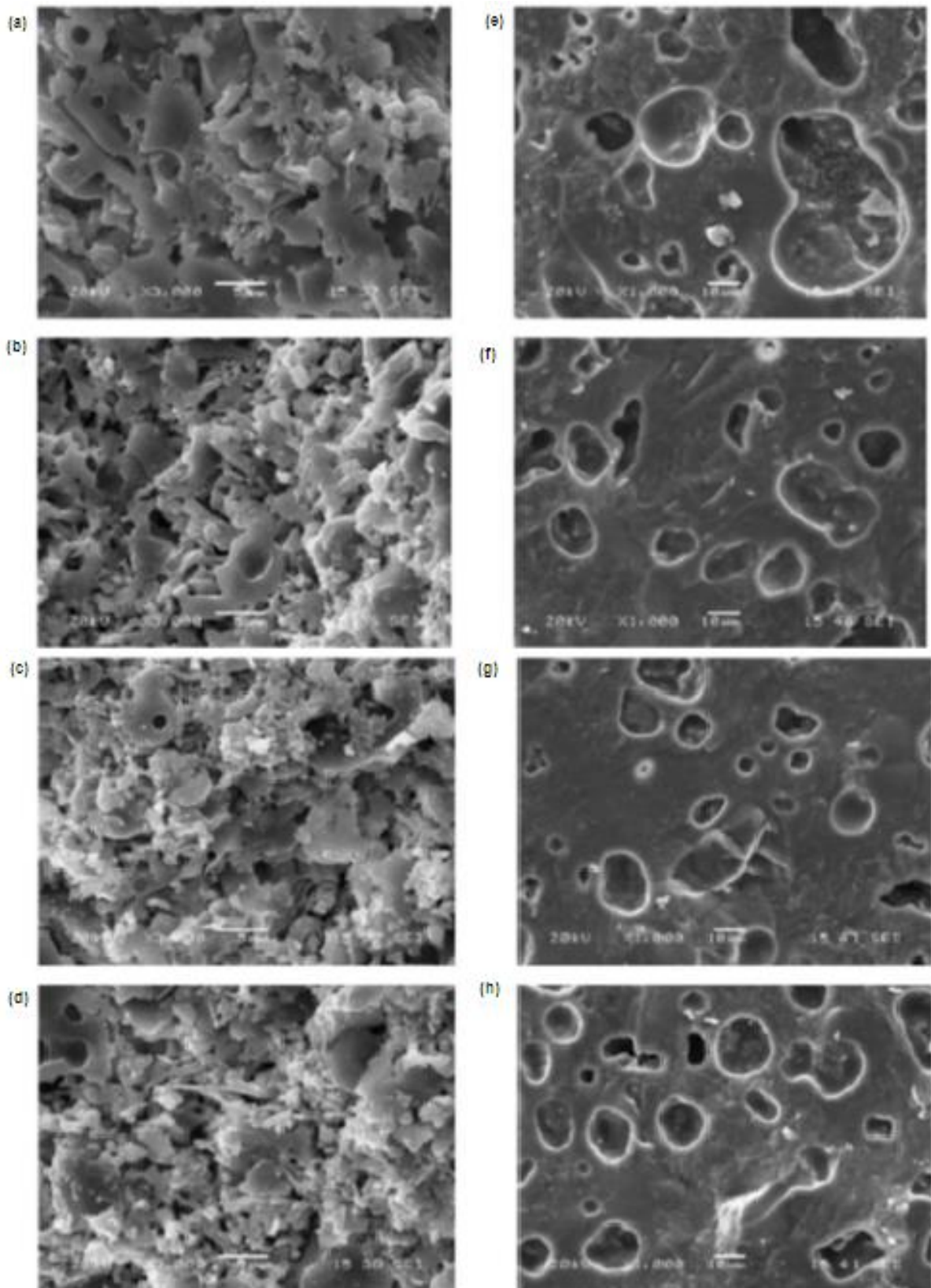
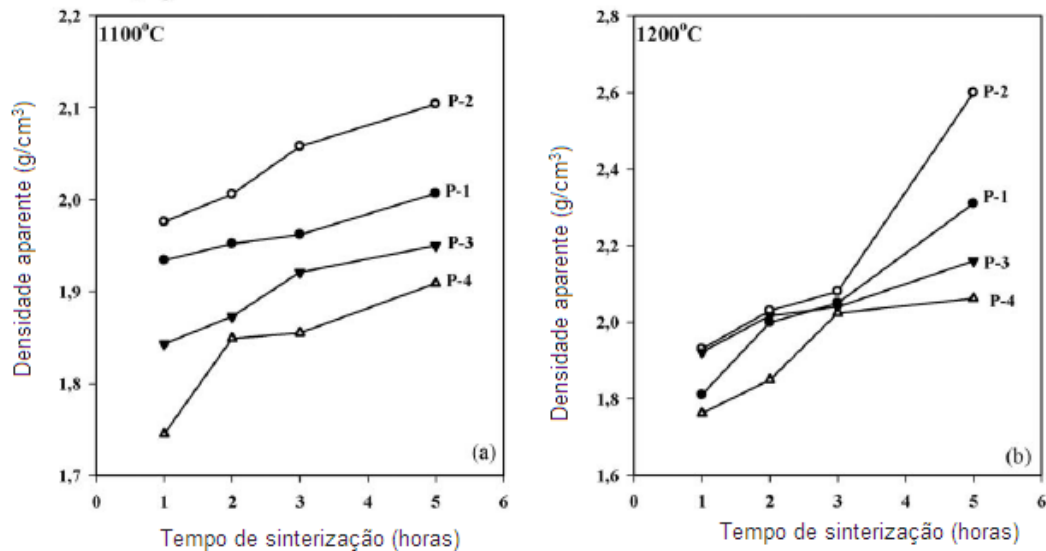


Figura 2.15 – Micrografia (MEV) das peças com 10, 15, 20 e 25 % de resíduo de vidro na temperatura de 1100 °C/ 1h (a-d) e a 1200 °C / 1h (e-h), respectivamente (Yuruyen *et al.*, 2009).



O aumento da sinterização com a adição do resíduo de vidro (10 e 15 %) em 1,2,3 e 5 horas pode ser visto na figura 2.16 (a) (b) . Isso ocorre devido o resíduo de vidro apresentar teore de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  (Tab. 2.12) maiores que o feldspato, com isso se formar uma fase de viscosidade baixa que flui facilmente preenchendo os poros abertos.



**Figura 2.16 – Curva de sinterização em função do tempo (a) 1100 °C e (b) 1200 °C (Yuruyen *et al.*, 2009).**

Os resultados de energia de ativação verificou a diminuição com o aumento da sinterização e da introdução de resíduos de vidro. Isso pode ser causado pela inclusão de óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ ) presentes no resíduo de vidro, serem maior que no feldspato. Esses óxidos diminuem a temperatura de sinterização e facilita a fusibilidade da peça. Já os resultados com a cinza volante que contem uma grande quantidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser um bom material para a porcelana. Pois, pesquisadores utilizam cinzas volantes, um subproduto das usinas termelétricas, como fonte alternativa de alumínio-silicato e matéria-prima na substituição parcial de argilas caulínicas e quartzo em composições de porcelanato. Portanto, os autores concluíram que pode ser possível, a utilização de vidro e resíduos cinza volantes em vez de quartzo e feldspato de potássio, como matérias-primas em composições de porcelana. Além disso, os resíduos de vidro, quando incorporadas em uma mistura, tem um bom potencial como novo fundente, em substituição do tradicional feldspato, e torna possível obter a microestrutura vítrea

durante a sinterização da porcelana.

De acordo com o exposto anteriormente, fica evidente que existe uma lacuna na literatura sobre o reuso de resíduos de vidro e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar na fabricação de revestimento poroso (azulejo). O presente trabalho de doutoramento pretende suprir esta lacuna. Em particular, pretende-se estudar a formulação e caracterização de um novo revestimento cerâmico poroso incorporado com resíduo de vidro e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar com ênfase especial sobre o processamento, propriedades e microestrutura sinterizada.

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Este capítulo apresenta os materiais e métodos de análise que foram utilizados neste trabalho. A Figura 3.1 mostra o fluxograma geral da metodologia que foi empregada. A descrição detalhada será dada a seguir.

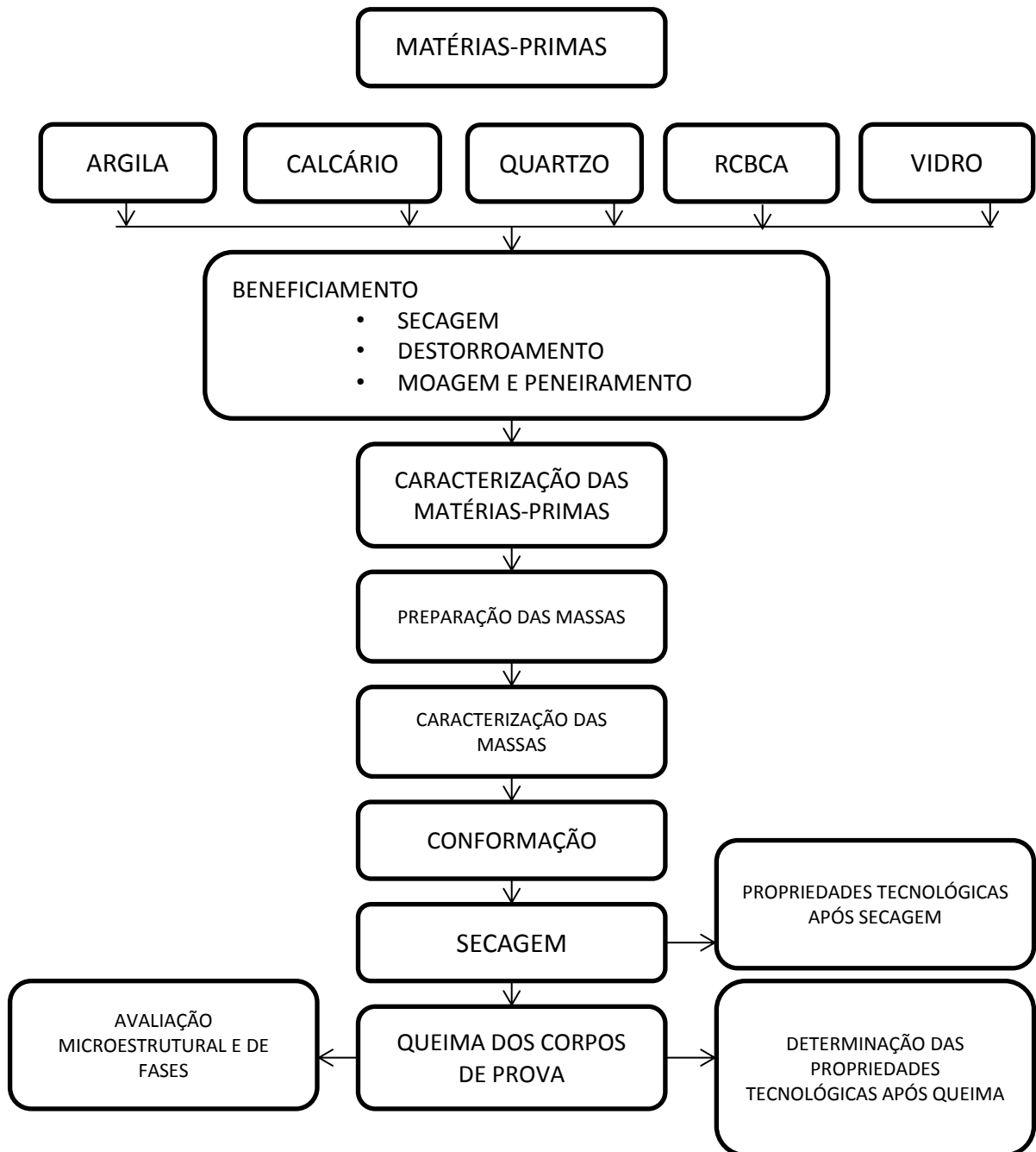


Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia empregada.

### **3.1 – Matérias-primas**

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: massa argilosa vermelha, resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA), resíduo de vidro plano (janela), calcário e quartzo.

#### **3.1.1 – Argila**

A massa argilosa que foi usada é proveniente do Pólo de Cerâmica Vermelha localizada no município de Campos dos Goytacazes – RJ, a qual é normalmente empregada para fabricação de tijolos e blocos cerâmicos. Inicialmente, a argila foi submetida a um processo de beneficiamento antes de sua utilização. Inicialmente foi seca em estufa a 110 °C por 24 horas. Depois passou pelo processo de moagem e logo após foi peneirada para a fração de < 200 mesh (75 µm ASTM).

#### **3.1.2 – Resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA)**

O RCBCA in natura em forma de pó retirada da caldeira da usina Sapucaia da cidade de campos dos Goytacazes - RJ foi submetido a beneficiamento para eliminar impurezas grosseiras indesejáveis, como restos de folhas e bagaço de cana-de-açúcar não queimada. Além disso, foi submetido ao processo de secagem, moagem e depois peneirado para a fração < 200 mesh (75 µm ASTM), para a realização dos diversos ensaios de caracterização e processamento cerâmico.

#### **3.1.3 – Resíduo de vidro**

Neste trabalho foi utilizado resíduo de vidro plano (janela). O resíduo foi coletado na forma de cacos e submetido a processo de cominuição com o objetivo

#### **3.1.4 – Calcário**

O beneficiamento do calcário, fornecido pela indústria Calcário Paraíso, consistiu praticamente em secagem em estufa por 24 h á 110°C e passou pelo

processo de peneiramento para fração de < 200 mesh (75  $\mu\text{m}$  ASTM).

### **3.1.5 – Quartzo**

O quartzo utilizado neste trabalho é um quartzo comercial, fornecido em forma de pó, e passou pelo processo de peneiramento na fração < 200 mesh (75  $\mu\text{m}$  ASTM).

## **3.2 – Caracterizações das matérias-primas**

De cada matéria-prima foi retirada quantidades suficientes para realização dos ensaios de caracterização mineralógica, física e química. Os procedimentos que foram adotados são apresentados a seguir.

### **3.2.1 – Caracterização mineralógica**

A análise mineralógica qualitativa das matérias-primas foi realizada por meio de análise por difração de raios-X (DRX), usando radiação monocromática de  $\text{Cu-K}\alpha$  a uma velocidade de  $1,5^\circ$  ( $2\theta$ ) 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 (2000).

### **3.2.2 – Caracterização física**

Foram determinadas as seguintes características físicas das matérias-primas: distribuição de tamanho de partículas, massa específica real dos grãos e no caso da argila e do RCBCA, o limite de liquidez, o limite de plasticidade e o índice plasticidade dado pela diferença entre eles. A distribuição de tamanho de partículas foi determinada de acordo com os procedimentos descritos pela norma NBR 7181-84 (ABNT, 1984a). A massa específica real dos grãos foi determinada pelo método de picnometria de líquido, de acordo com os procedimentos previstos pela norma NBR 6508-84 (ABNT, 1984b). Os limites de consistência de Atterberg foi determinados segundo os procedimentos descritos nas normas NBR 6459-84 para

limite de liquidez (ABNT, 1984c) e a NBR 7180-84 para o limite de plasticidade (ABNT, 1984d). Todos estes experimentos foram realizados no setor de caracterização de solos do Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) da UENF.

Além disso, a morfologia das matérias-primas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura/EDS, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, após cobertura das partículas com uma fina camada de ouro.

### 3.2.3 – Caracterização química

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios-X, num equipamento Shimadzu, modelo EDX 700, acoplado a um computador para o processamento de dados. A perda ao fogo, foi determinada de acordo com a expressão (3.1), e objetiva-se a observar a perda de massa por calcinação.

$$PF = \frac{M_s - M_c}{M_s} \times 100 \quad (3.1)$$

onde:

PF - perda ao fogo (%);

M<sub>s</sub> - massa da amostra seca a 110 °C (g);

M<sub>c</sub> - massa da amostra calcinada a 1000 °C por 2 horas (g).

### 3.2.4 – Análise térmica diferencial (ATD)

O ensaio de análise térmica diferencial foi realizado utilizando-se um analisador térmico, marca BP Engenharia, modelo RB3000. O ensaio será realizado da temperatura ambiente (~ 25 °C) até cerca de 1000 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

### 3.2.5 – Análise térmica gravimétrica (ATG/ DrTGA)

As análises termogravimétrica (ATG) e derivada termogravimétrica (DrTGA)

foram realizadas em um analisador térmico, marca BP Engenharia, modelo RB3000, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

### 3.3 – Formulação e Preparação das Massas Cerâmicas

Neste trabalho foram preparadas massas cerâmicas para revestimento poroso (azulejo) base vermelha incorporadas com resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) e de vidro plano (janela). As massas cerâmicas foram preparadas utilizando-se uma argila vermelha tipicamente usada na fabricação de cerâmica vermelha, resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), resíduo de vidro, calcário e quartzo, cujas proporções são dadas na Tabela 3.1. O resíduo de vidro foi usado para substituir a argila enquanto o resíduo de CBCA foi utilizado em substituição do quartzo, tanto a argila como quartzo são matérias-primas naturais. Isto se deve ao fato de que o resíduo de CBCA é rico em quartzo (Freitas, 2005; Teixeira *et al.*, 2008 ; Faria, 2011) e o resíduo de vidro apresentar óxidos fundentes e substituir o feldspato em massa argilosa para produção de material cerâmico (Caldas, 2012; Moraes, *et al*, 2013). A massa cerâmica MP1 corresponde à massa cerâmica padrão isenta de resíduos de CBCA e vidro, que foi utilizada para efeito de comparação.

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

<i>Formulações</i>	<i>Argila</i>	<i>Vidro</i>	<i>Calcário</i>	<i>Quartzo</i>	<i>RCBCA</i>
MP1	70	0	15	15	0
MP2	65	5	15	15	0
MP3	65	5	15	13,75	1,25
MP4	65	5	15	12,50	2,50
MP5	65	5	15	10	5

### **3.4 – Preparação das Massas Cerâmicas**

Neste trabalho foi utilizado o processo via seca na preparação das massas cerâmicas. Após a preparação, secagem e caracterização das matérias-primas individuais serão realizadas a dosagem das massas cerâmicas por pesagem de acordo com as formulações propostas (Tabela 3.1). Em seguida, as massas cerâmicas serão submetidas a um processo de mistura, homogeneização e microgranulação realizado num misturador intensivo, com fluxo contra corrente.

Primeiramente as massas cerâmicas secas foram misturadas de forma intensiva por um período de 35 minutos. A umidificação foi de 7% por aspersão de água (spray). Imediatamente após, as mesmas foram peneiradas em malha de 20 mesh (833  $\mu\text{m}$ ) para a eliminação dos grânulos muito grandes, e de outros aglomerados de formatos irregulares. Por fim, as massas cerâmicas foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas em um dessecador por um período de 24 horas para que seja garantida uma boa homogeneização da umidade.

### **3.5 – Caracterização das Massas Cerâmicas**

Após a preparação, as massas cerâmicas foram caracterizadas sob o ponto de vista mineralógico, físico, químico e térmico. Os procedimentos experimentais adotados são apresentados a seguir.

#### **3.5.1 – Caracterização mineralógica**

Com o objetivo 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  $\text{Cu-K}\alpha$  a uma velocidade de  $1,5^\circ$  ( $2\theta$ ) 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 (2000).



### **3.5.2 – Análises térmica**

O comportamento térmico das massas cerâmicas foi feito no LAMAV-UENF por meio de ensaios de análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (DTG) em um analisador térmico, marca BP Engenharia, modelo RB3000, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

### **3.5.3 – 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.

A massa específica aparente dos grânulos foi definida com a razão entre a massa de grânulos, em gramas, que ocupa um volume aparente, em cm<sup>3</sup>, de um recipiente cilíndrico de volume conhecido (proveta). A massa específica dos grânulos após vibração foi obtida mediante a vibração intensa do recipiente de volume conhecido (proveta) onde foi medido o volume ocupado pelos grânulos após vibração em equipamento da marca Pavitest, durante um período de 15 minutos, com frequência de 30 hertz. O índice de Hausner foi definido como a razão entre a massa específica vibrada dos grânulos e a massa específica aparente dos grânulos.

### **3.5.4 – Caracterização química**

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios-X, num equipamento Shimadzu, modelo EDX 700, acoplado a um computador para o processamento de dados. A perda ao fogo foi determinada de acordo com a expressão 3.1, mesma utilizada para caracterizar as matérias-primas.

## **3.6 – Elaboração dos Corpos Cerâmicos**

As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial em matriz de aço inoxidável retangular, em prensa hidráulica. Os corpos-de-prova utilizados

consistiram de barras retangulares de dimensões de aproximadamente 115,0 x 25,4 mm. A espessura do corpo-de-prova foi inferior a 7,5 mm. A matriz de compactação foi alimentada com cerca de 40 g de massa cerâmica. A pressão de compactação utilizada foi da ordem de 35 MPa.

### **3.7 – Secagem dos Corpos Cerâmicos**

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa a 110 °C, 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.

### **3.8 – Propriedades Físicas após a Secagem dos Corpos Cerâmicos**

#### **3.8.1 – Retração linear por secagem**

A retração linear por secagem ( $RL_s$ ) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com os procedimentos descritos pela norma MB-305 (ABNT, 1984e) pela seguinte expressão (3.2) :

$$RL_s = \frac{L_0 - L_s}{L_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

$RL_s$  – retração linear de secagem (%);

$L_0$  – comprimento do corpo cerâmico úmido (mm);

$L_s$  – comprimento do corpo cerâmico seco (mm).

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

#### **3.8.2 – Massa específica após secagem**

A determinação da massa específica dos corpos cerâmicos após secagem ( $\rho_s$ ) foi obtida de acordo com a seguinte expressão (3.3):

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.3)$$

Onde:

$\rho_s$  – massa específica (g/cm<sup>3</sup>);

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

$V_s$  – volume, em cm<sup>3</sup>, dos corpos cerâmicos secos.

### 3.9 – 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 1080, 1100, 1120, 1140, 1160 °C.

O ciclo de queima corresponderá às seguintes etapas:

#### a) Etapa de aquecimento

- Da temperatura ambiente (~ 25 °C) até 800 °C, com taxa de aquecimento de 55 °C.min<sup>-1</sup>.
- De 800 até 900 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C.min<sup>-1</sup>
- De 900 °C até a máxima temperatura de queima, com taxa de aquecimento de 50 °C.min<sup>-1</sup>.

#### 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 °C.min<sup>-1</sup>.
- De 600 °C até 100 °C, com taxa de resfriamento de 25 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.10 – 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.

### 3.10.1 – Retração linear de queima

Na determinação da retração linear ( $RL_q$ ) dos corpos cerâmicos após queima foi utilizado um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm, para a medição dos comprimentos (diâmetros). O cálculo dos valores de retração linear foi realizado de acordo com a expressão (3.4):

$$RL_q = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

$RL_q$  – indica a retração linear do corpo cerâmico queimado, em (%);

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

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

### 3.10.2 – Absorção de água

A absorção de água (AA) dos corpos cerâmicos sinterizados foi medida de acordo com os procedimentos descritos pela norma C 373-88 (ASTM, 1994), representada pela seguinte expressão (3.5):

$$AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

AA – indica a absorção de água, em (%);

$m_u$  – indica a massa do corpo cerâmico saturado em água, em gramas;

$m_s$  – indica a massa do corpo cerâmico seco, em gramas.

### 3.10.3 – 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 (3.6):

$$PA = \frac{Mu - Ms}{Ms - Mi} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:

PA – porosidade aparente, em (%);

Mu – massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água;

Ms – massa (g) dos corpos cerâmicos secos;

Mi – massa (g) do corpo cerâmico imerso em água, que será medida pelo método da balança hidrostática.

### 3.10.4 – 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 (3.7):

$$MEA = \frac{Ms}{Mu - Mi} \quad (3.7)$$

Onde:

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

Mu – representa a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água;

Ms – representa a massa (g) dos corpos cerâmicos secos;

Mi – representa a massa (g) do corpo cerâmico imerso em água.

### 3.10.5 – Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão (ensaio de carregamento de três pontos) dos corpos cerâmicos queimados foi determinada de acordo com a norma C674-77 (ASTM), com o objetivo de conhecer os valores de resistência das peças de revestimento poroso da classe BIII. Para isso, foi utilizada uma máquina de ensaio universal, marca INSTRON, modelo 5582 numa taxa de carregamento de 0,5mm/min. A tensão de ruptura à flexão foi calculada pela expressão (3.8):

$$\sigma_q = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.8)$$

Onde:

$\sigma_q$  – tensão de ruptura à flexão, 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.

### 3.11 – Análises Microestrutural e de Fases

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 ouro. A micrografia (confocal) foi utilizada para obter imagens ampliadas da amostra e distinguir detalhes da superfície das peças queimadas, através de um microscópio MOTIC Agar-scientific do LAMAV/UENF.

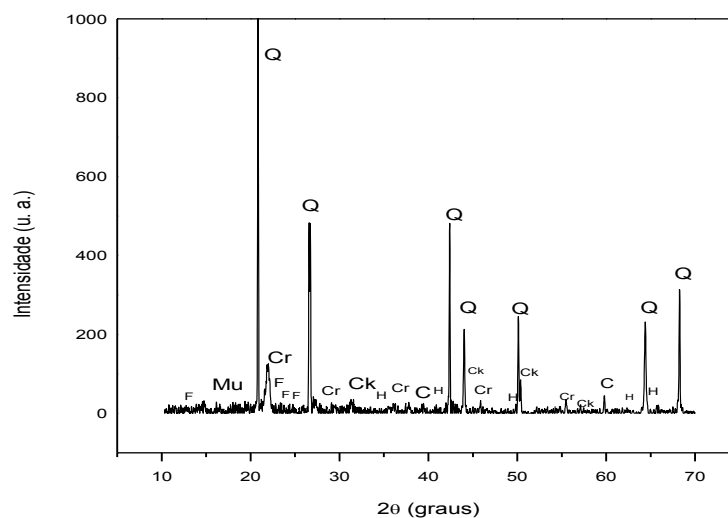
A análise mineralógica das peças queimadas foi feita por difração de raios-X, na qual serão identificadas as fases cristalinas remanescentes e as novas fases que serão formadas durante o processo de queima.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Caracterização das matérias-primas utilizadas

#### 4.1.1 – Análise mineralógica das matérias-primas

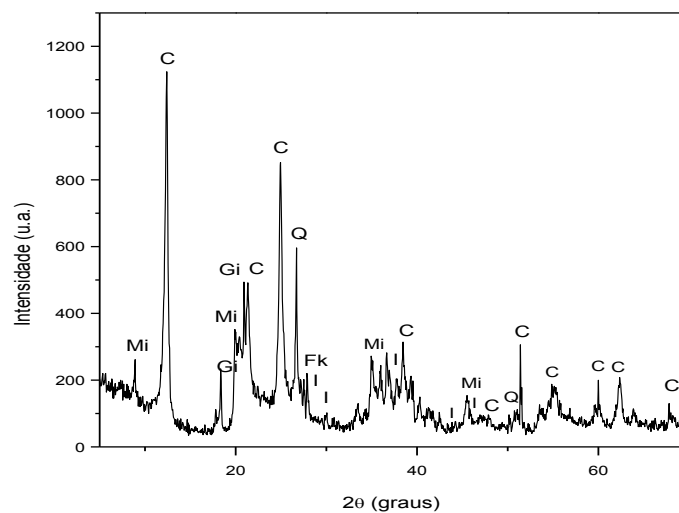
A Figura de 4.1 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) *in natura* utilizado nesse trabalho. As seguintes fases cristalinas foram identificadas na amostra do resíduo: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), mulita primária ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), fosfato de cálcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A presença de sílica em estado cristalino e na forma de quartzo livre está relacionada com a provável contaminação do resíduo por partículas de solo. Já o carbonato de potássio é um composto encontrado em cinzas vegetais (Vita *et al*, 2007).



**Figura 4.1 – Difratograma de raios-X para a amostra de RCBCA: Cr – cristobalita; Ck – carbonato de potássio; F- fosfato de cálcio; H – hematita; Q – quartzo; Mu – mulita primária.**

Na Figura 4.2 é apresentado o difratograma de raios-X para a argila vermelha usada. Pode-se observar que a argila apresenta picos característicos predominantes de caulinita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bem como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), gibsitita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e goetita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) como minerais acessórios. As presenças de ilita, mica e

feldspato potássico foram também detectadas. De acordo com a literatura o argilomineral caulinita é o principal componente mineral encontrado nas argilas vermelhas da região de Campos dos Goytacazes (Faria, 2011). Ele é responsável pela plasticidade da argila vermelha utilizada quando misturada em água e apresenta comportamento refratário na queima. A presença de gibsita faz com que haja um aumento da perda de massa durante a queima e contribui para a refratariedade da peça cerâmica. Foram identificados alguns picos de goetita, que representa o alto teor de ferro presente na argila. O quartzo é um mineral encontrado naturalmente nas argilas, considerado uma impureza, e atua como material inerte diminuindo a plasticidade do material. O feldspato potássico e illita/mica representam minerais ricos em óxidos fundentes, que são responsáveis por promover a fase líquida nas peças sinterizadas.

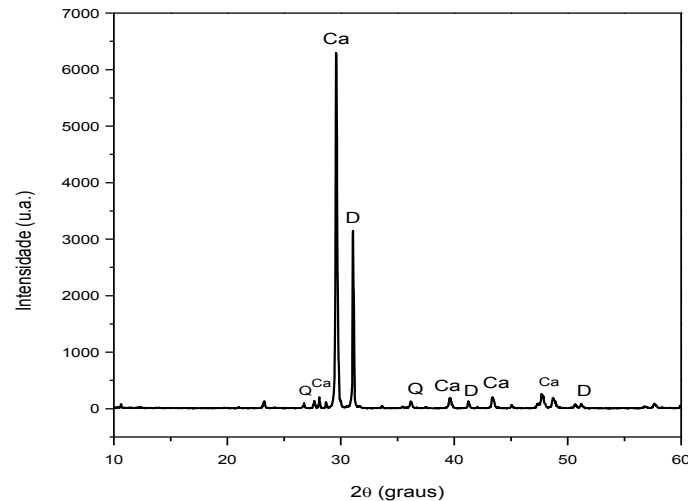


**Figura 4.2 – Difratograma de raios-X para a amostra de argila: C – caulinita; Fk–feldspato potássico; Gi – gibsita; G – goetita; I – illita; Mi – mica; Q – quartzo.**

A Figura 4.3 mostra o difratograma de raios-X do calcário 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 de quartzo são impurezas silicosas, normalmente encontrados em calcários (Sampaio *et.al.* 2008). Os picos característicos de calcita se apresentam de forma bem mais intensa em relação aos

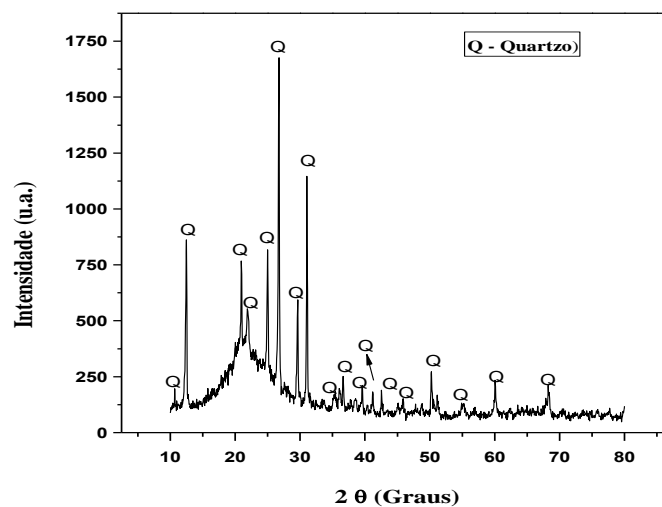


outros minerais. Isto mostra que a amostra estudada é um calcário calcítico com a dolomita como mineral acessório.



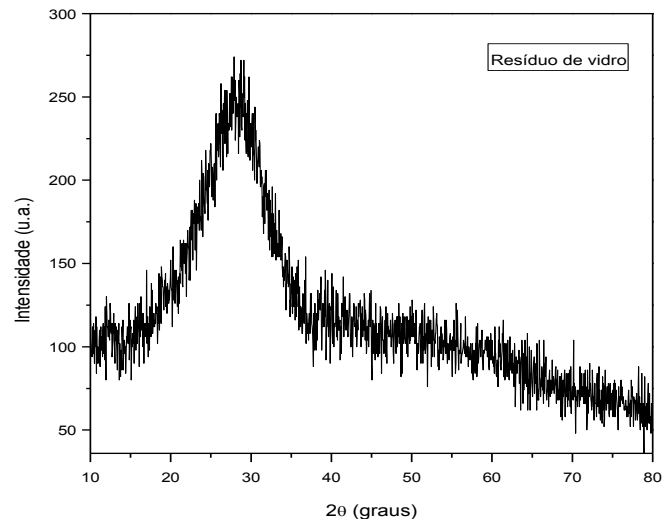
**Figura 4.3 – Difratograma de raios-X para a amostra de calcário: Ca – calcita; D - dolomita; Q – quartzo.**

A Figura 4.4 mostra o difratograma de raios-X do quartzo utilizado. 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 com 98,98 % de  $\text{SiO}_2$  conforme a composição química (Tabela 4.1).



**Figura 4.4 – Difratograma de raios-X para a amostra de quartzo: Q – quartzo.**

A Figura 4.5 mostra o difratograma de raios-X do pó de vidro utilizado. Nota-se que não ocorre à presença de picos bem definidos característicos de uma amostra cristalina, e sim bandas entre  $10^\circ$  a  $40^\circ$ , características de materiais predominantemente amorfos (Caldas, 2012).



**Figura 4.5 – Difratograma de raios-X do resíduo de vidro plano.**

#### 4.1.2 – Análise química das matérias-primas

A Tabela 4.1 apresenta os dados de composição química e perda ao fogo para as matérias-primas estudadas. Observa-se que a amostra de RCBCA é constituída principalmente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , além de uma quantidade significativa de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ . Ainda, têm-se as presenças de quantidades pequenas dos óxidos de S, Ti, Mn, P, Zr, V, Sr, Zn. De acordo com a Tabela 4.1, a amostra de RCBCA é caracterizada por elevado teor de  $\text{SiO}_2$  com cerca de 49,19 % em peso, seguido por quantidades significativas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ , que estão presentes no difratograma do RCBCA (Fig. 4.1) como: hematita e fosfato de cálcio. Nota-se também valores consideráveis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , sendo que o  $\text{K}_2\text{O}$  é proveniente do carbonato de potássio. Ainda, a perda ao fogo do resíduo foi relativamente alta, da ordem de 9,17% em peso. Isto pode estar relacionado, por exemplo, à presença de matéria orgânica na amostra de resíduo de RCBCA que é da ordem de 10,32 %.

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

Óxidos	Argila	Calcário	Quartzo	Vidro	RCBCA
SiO <sub>2</sub>	37,01	4,23	98,98	64,83	49,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,11	-	0,41	0,65	7,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,52	0,55	0,01	0,12	8,73
SO <sub>3</sub>	1,16	0,46	-	-	1,73
TiO <sub>2</sub>	1,52	-	-	<0,01	0,95
CaO	0,25	68,48	<0,01	12,33	10,02
MnO	-	-	-	-	0,20
K <sub>2</sub> O	1,97	1,05	0,02	0,73	9,47
ZrO <sub>2</sub>	0,03	-	-	-	0,09
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	-	-	-	0,05
ZnO	-	-	-	-	0,09
NiO	-	-	-	-	0,03
SrO	-	0,04	-	-	0,02
CuO	0,02	-	-	-	-
MgO	-	-	<0,01	3,00	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	<0,13	16,48	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	1,03
PbO	-	-	-	<0,01	-
P.F.*	12,07	25,19	0,26	1,83	9,7

\* PF – Perda ao fogo

A composição química da argila é constituída essencialmente por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Geralmente se utiliza a razão sílica/alumina para prever o conteúdo de argilomineral que está presente em uma argila. A argila utilizada neste trabalho apresentou uma razão sílica/alumina de aproximadamente 1,08. De acordo com estudos já realizados quanto menor for esta razão, menor será o teor de sílica livre, maior então será o teor de argilominerais que estará presente na argila e, conseqüentemente, maior será sua plasticidade (Godinho, 2004). Os valores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O para a massa argilosa pura estão relacionados às presenças dos minerais goetita e mica. O ferro é responsável pela cor avermelhada dos produtos de cerâmica vermelha após a queima. Outros óxidos como de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o de cálcio (CaO) foram encontrados na massa argilosa, porém em teores muito baixos.

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 (CaCO<sub>3</sub>), na forma de calcita conforme detectado por difração de raios-X (Fig. 4.3). Foi detectado ainda teor de SiO<sub>2</sub> (4,23%) que pode estar relacionado a sílica livre presente comumente em calcários, corroborando com o difratograma de raios-X (Fig. 4.3), que apresentou picos característicos de quartzo. Outros óxidos como K<sub>2</sub>O (1,05%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,55%), e SO<sub>3</sub> (0,46%), também foram encontrados em pequenas quantidades, e são considerados também impurezas encontradas em calcários. A perda ao fogo (25,19%) 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 44 % (Sampaio *et al.* 2005). Pode-se notar a ausência do óxido de Mg na composição química. Isso ocorre devido o 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 análise (Oliveira, 2011). Porém, sua presença pode ser comprovada no DRX do calcário (Fig. 4.3), que apresenta picos característicos de dolomita.

O vidro plano utilizado é constituído principalmente por SiO<sub>2</sub>, CaO e Na<sub>2</sub>O. Os óxidos Na<sub>2</sub>O e CaO estão presentes em grandes quantidades, caracterizando-o como um vidro sodo-cálcico. Os óxidos de sódio e cálcio são os principais modificadores de rede. O Na<sub>2</sub>O é responsável pela fluidez e solubilidade que o vidro apresenta, já o CaO, se tiver presente em grande quantidade irá favorecer a desvitrificação do vidro (Godinho, 2004). É um resíduo que apresenta também quantidades consideráveis MgO, um óxido alcalino terroso que ajuda a aumentar a durabilidade do vidro.

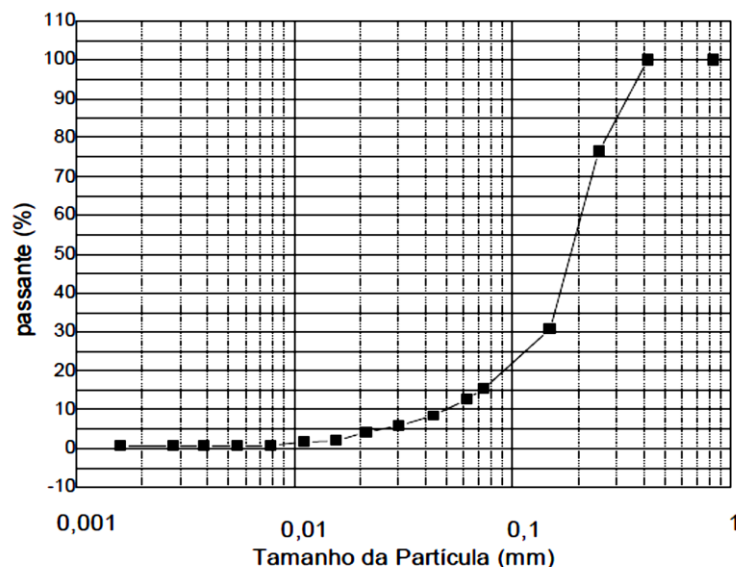
O quartzo (SiO<sub>2</sub>) utilizado apresenta elevada pureza da ordem de 98,98 % em peso. Como esperado, o quartzo apresenta baixa perda ao fogo.

#### **4.1.3 – Análise granulométrica das matérias-primas**

A análise granulométrica do RCBCA é mostrada na Figura 4.6. Observa-se que a quantidade de fração argila (< 2 µm) obtida é muito baixa da ordem de 0,7 %,

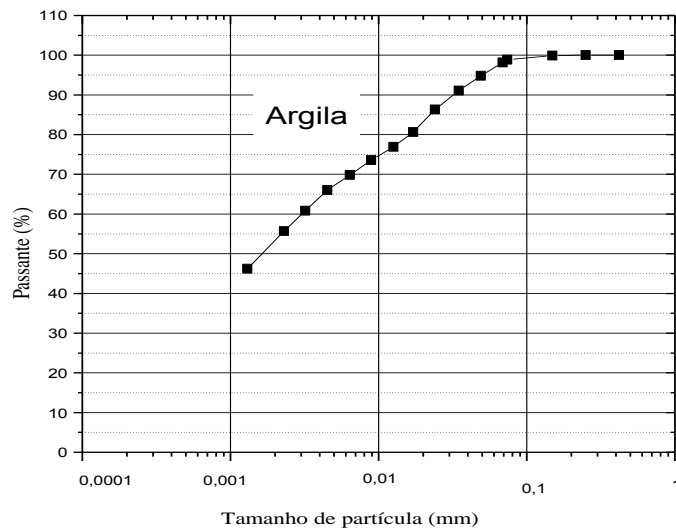
seguido de 11,5 % de silte ( $2 \leq x < 63 \mu\text{m}$ ) e fração areia ( $> 63 \mu\text{m}$ ) da ordem de 87,8 %. Isto mostra que o material de resíduo apresenta um alto percentual de partículas grosseiras, o qual indica fundamentalmente as presenças de quartzo e cristobalita.

O Valor da massa específica real dos grãos do RCBCA obtido foi de  $2,39 \text{ g/cm}^3$ , o qual reflete a sua composição mineralógica. O valor de umidade higroscópica foi de 8,7 %. Foram feitos experimentos no LECIV - UENF para determinar as propriedades plásticas do resíduo, e os resultados mostraram que é um material não plástico. Isso comprova que ele pode atuar como redutor de plasticidade nas massas cerâmicas em estudo.



**Figura 4.6 – Distribuição de tamanho de partícula do RCBCA.**

A Figura 4.7 Apresenta a curva de distribuição de tamanho de partículas da argila utilizada. A argila apresentou elevado conteúdo de partículas  $< 2 \mu\text{m}$  (fração argila) da ordem de 52,7 %. A fração silte ( $2 \leq x < 63 \mu\text{m}$ ) foi de 43,9 % e a fração areia fina ( $63 \leq x < 200 \mu\text{m}$ ) de 3,3 %. Esses valores mostram que a argila vermelha utilizada é rica em minerais argilosos. O valor da massa específica real dos grãos foi de  $2,72 \text{ g/cm}^3$ .



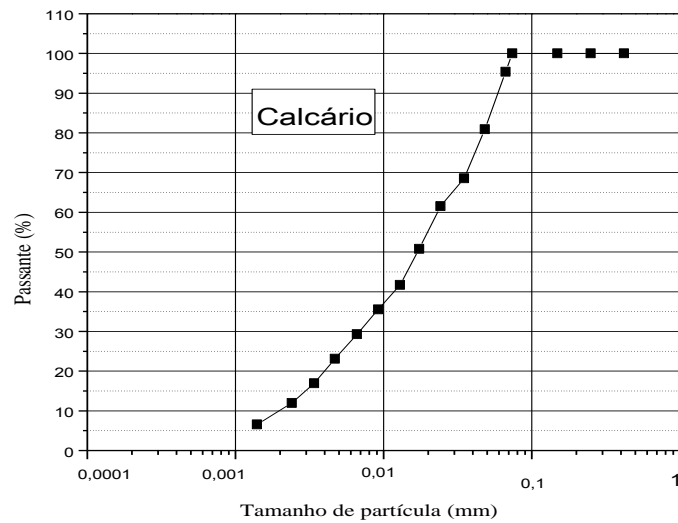
**Figura 4.7 – Distribuição de tamanho de partícula da argila.**

Na Tabela 4.2 encontram-se os valores dos limites de consistência de Atterberg para a argila utilizada. Observa-se que a massa argilosa apresenta índice de plasticidade na faixa de 43,7 %, que de acordo com a literatura, pode classificá-la como uma argila de alta plasticidade (Santos, 1989). Este resultado está em acordo com os dados de granulometria da argila corroborando o alto teor de minerais argilosos, principalmente de caulinita.

**Tabela 4.2 – Limite de consistência de Atterberg para a argila utilizada.**

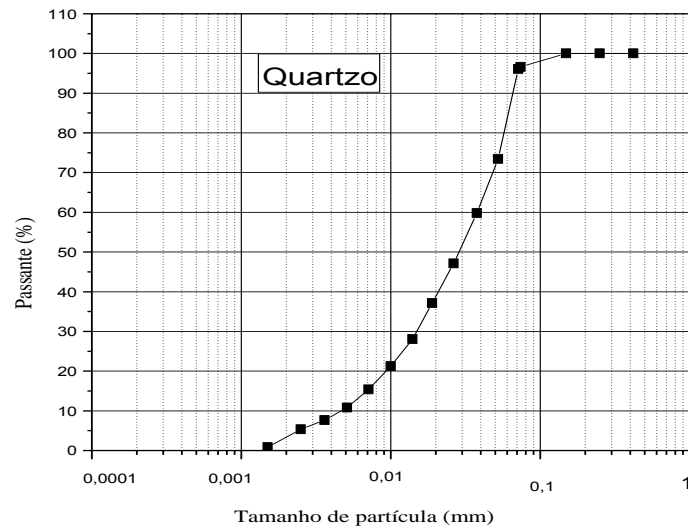
Matéria-prima	Limite de liquidez (%)	Limite de plasticidade (%)	Índice de plasticidade (%)
Argila	80,1	36,4	43,7

A Figura 4.8 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 9,9 %, respectivamente. Esses valores comprovam que o calcário utilizado nesse trabalho apresenta altos teores de partículas grosseiras. A análise dos limites de consistência de Atterberg classifica como matéria-prima não plástica, e o valor de massa específica real dos grãos de 2,74 g/cm<sup>3</sup>.

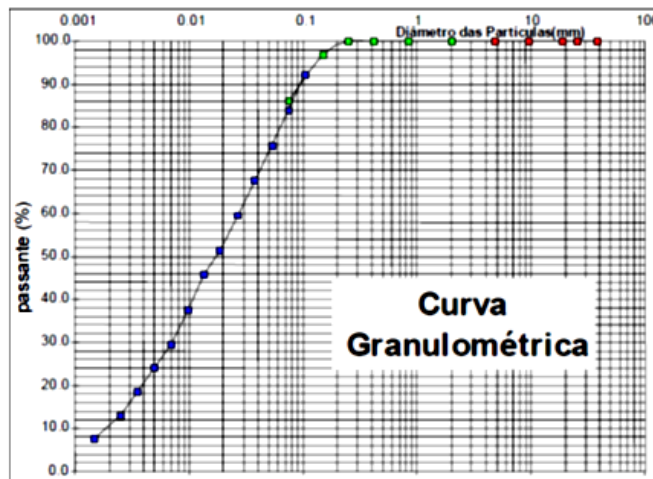


**Figura 4.8– Distribuição de tamanho de partícula do calcário.**

As análises granulométricas do resíduo de vidro plano e quartzo são mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. Observa-se que a quantidade de fração argila ( $< 2 \mu\text{m}$ ) obtidas foram de 11 e 17,4 %. Verifica-se que o teor de silte ( $2 \leq x < 63 \mu\text{m}$ ) para o vidro é de 68 % e de 79,6% para o quartzo. Os teores de areia ( $> 63 \mu\text{m}$ ) para o vidro foi de 21% e para o quartzo 3%. Esses valores mostram que o material de resíduo de vidro e o quartzo apresentam um alto percentual de partículas grossas. O Valor da massa específica real dos grãos do vidro e do quartzo foi de  $2,54 \text{ g/cm}^3$  e  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente.



**Figura 4.9 – Distribuição de tamanho de partícula do quartzo.**



**Figura 4.10 – Distribuição de tamanho de partícula do resíduo do vidro.**

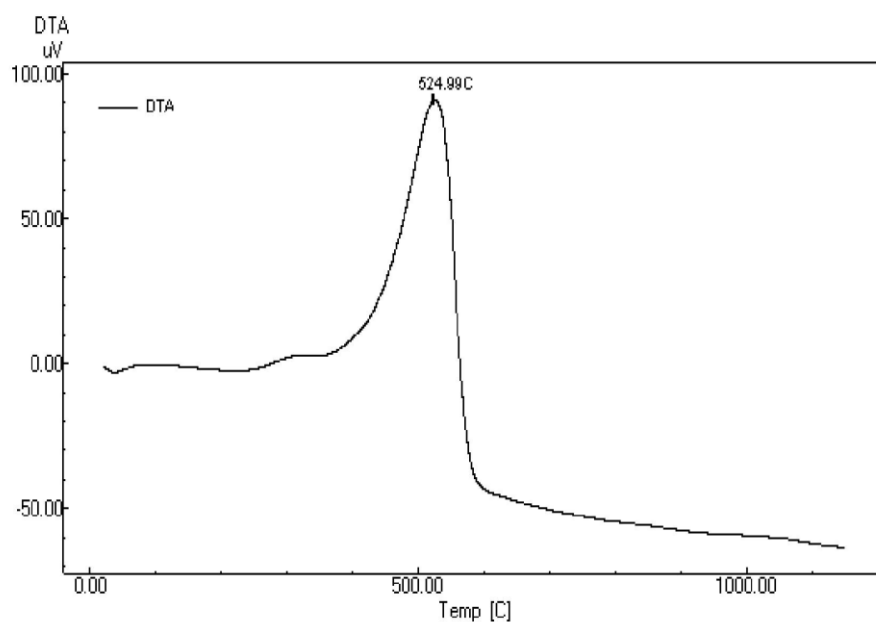
#### 4.1.4 - Análises térmicas das matérias-primas

O comportamento térmico do RCBCA e da massa argilosa foi estudado por meio de análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (ATG) e derivativa termogravimétrica (DrTGA).

A Figura 4.11 apresenta a curva de análise térmica diferencial para a amostra de RCBCA estudado. Observa-se por volta de 45 °C à presença de um pequeno evento endotérmico, que deve está relacionado à perda de água fisicamente



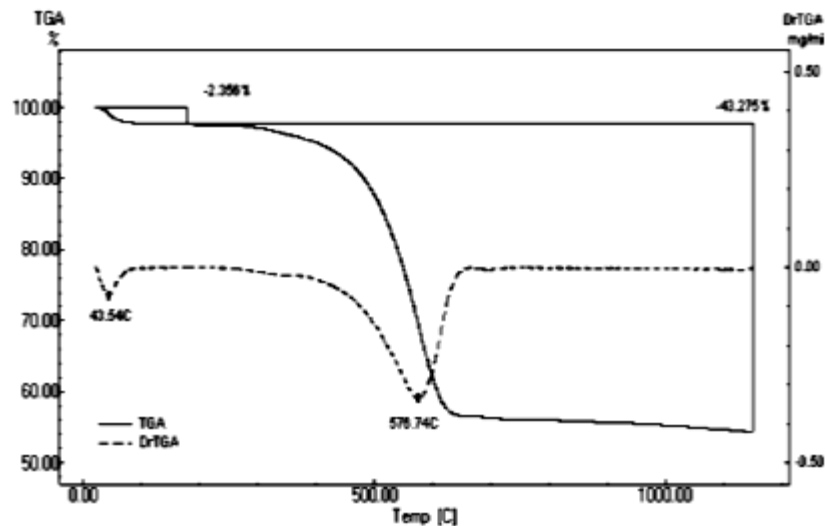
adsorvida sobre as partículas do resíduo. Um pequeno pico exotérmico é notado por volta de 350 °C. Este evento térmico se deve à combustão de carvão vegetal e matéria orgânica, revelando a presença de carbonato de potássio, presente na amostra do resíduo (Freitas, 2005), que começa a essa temperatura de 350°C até se fundir à temperatura acima de 800°C. A presença do fosfato de cálcio não é bem definida como ocorre no evento térmico para carbonato de potássio. O fosfato de cálcio muda sua estrutura para hidroxiapatita em torno da temperatura de 430 °C (Karvat, *et. al.*, 2005). O mesmo continua presente na análise até se fundir em altas temperaturas acima de 1100 °C (FLUIDINOVA, 2010). A presença de um pico exotérmico intenso é verificada na temperatura em torno de 525 °C, que está provavelmente relacionado à transformação polimórfica do quartzo  $\alpha$  para o quartzo  $\beta$ . Isto confirma a predominância de sílica livre ( $\text{SiO}_2$ ) no resíduo de RCBCA. Nota-se ainda, que nenhum outro evento térmico foi observado até temperatura de cerca de 1150°C.



**Figura 4.11 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da amostra de RCBCA.**

A Figura 4.12 mostra a curva de análise termogravimétrica (ATG) e derivativa termogravimétrica (DrTGA) do RCBCA. A curva de ATG indica que ocorreu uma grande perda de massa durante o aquecimento, através de decomposição e vaporização do material.

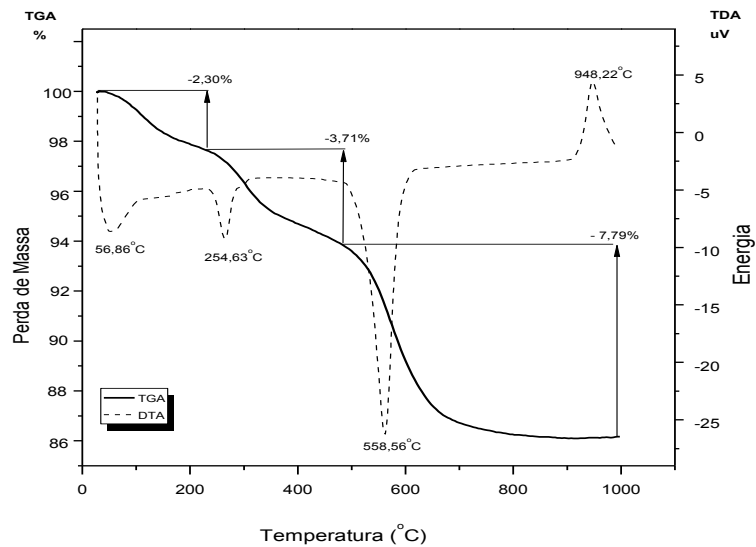
Verifica-se que na temperatura de 45 °C houve perda de massa de cerca de 2,4 %. Essa ocorrência se deve a perda de água fisicamente adsorvida nas partículas do resíduo. Observa-se uma grande perda de massa (~ 43,3%) em torno da temperatura de 576 °C, decorrente da perda de massa relacionada principalmente à combustão da matéria orgânica presente no RCBCA.



**Figura 4.12 – Curvas de análises termogravimétricas (ATG e Dr ATG) da amostra de RCBCA.**

A Figura 4.13 mostra as curvas de ATG e ATD da argila utilizada. Os aspectos fundamentais do comportamento térmico da argila são:

- Pico endotérmico na temperatura de 56,86 °C devido à perda de água fisicamente adsorvida, associado a uma perda de massa de 2,30%.
- Em 254,63 °C ocorre um evento endotérmico que está relacionada à perda de água de hidratação de hidróxidos, que está atribuído à desidratação da gibsita e goetita, confirmando o resultado de difração de raios-X. A perda de massa associada a esse pico é de 3,71%.
- Um evento endotérmico ocorre a 558,56 °C devido a desidroxilação da caulinita, associada a uma perda de massa de 7,79%. Neste caso a perda de hidroxilas leva a formação de uma fase amorfa denominada de metacaulinita.
- Em torno de 948,22 °C observa-se um pequeno pico exotérmico, que está associado ao início da nucleação da mulita que se forma a partir da metacaulinita.

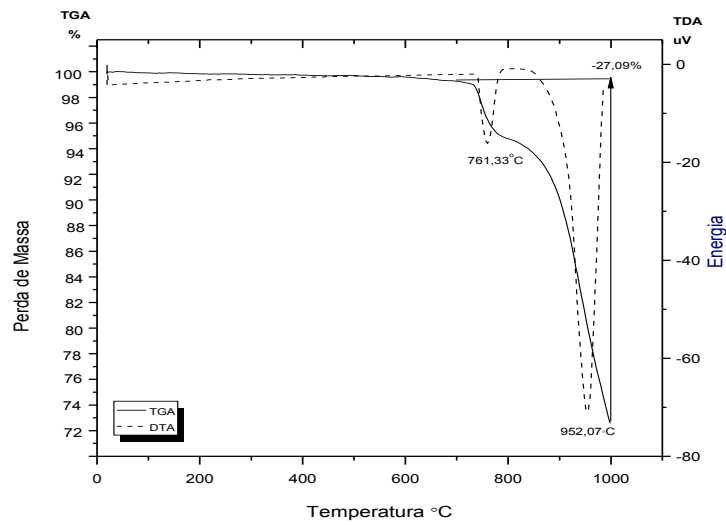


**Figura 4.13 - Curvas de análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e DTA) da amostra da argila.**

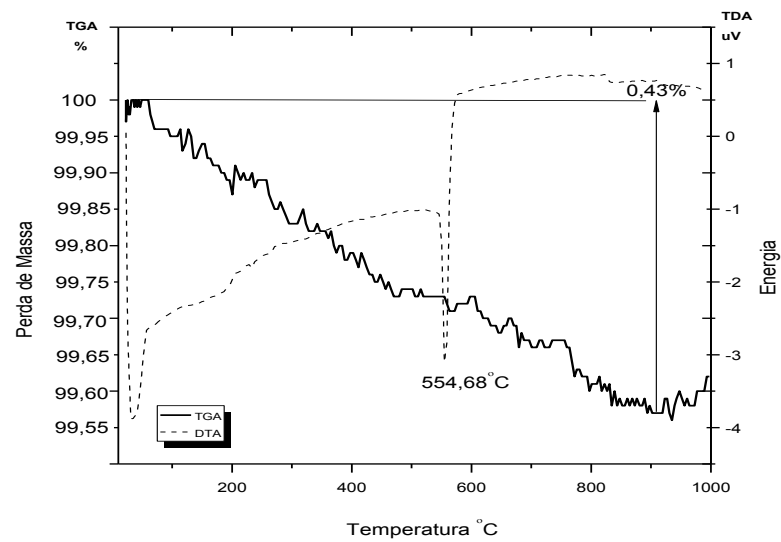
A Figura 4.14 apresenta a análise térmica (ATG e DTA) do calcário utilizado. Nota-se uma perda de massa de 27,09 %, no intervalo de temperatura de 700 a 960 °C, onde se observa um pico endotérmico a 761,33 °C, que corresponde à decomposição da dolomita, logo após outro evento endotérmico a 952,07 °C correspondente a 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.

Para o quartzo (Fig. 4.15), houve uma pequena perda de massa 0,43% e verificou-se a 554,68 °C pico endotérmico que está relacionado com a transição reversível do quartzo  $\alpha$  para  $\beta$ .

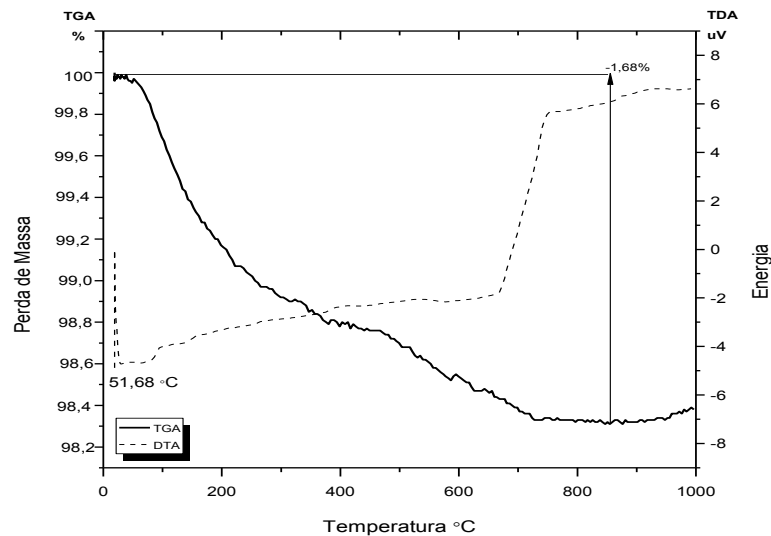
No resíduo de vidro plano (Fig. 4.16), observa-se que o resultado da análise térmica mostra uma leve perda de massa entre 50 e 800 °C aproximadamente, na ordem de 1,68%, o que corrobora com a perda ao fogo encontrada na composição química desse resíduo. Observa-se um pico endotérmico a 51,68 °C, provavelmente perda de água de umidade.



**Figura 4.14 - Curvas de análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e DTA) da amostra do calcário calcítico.**



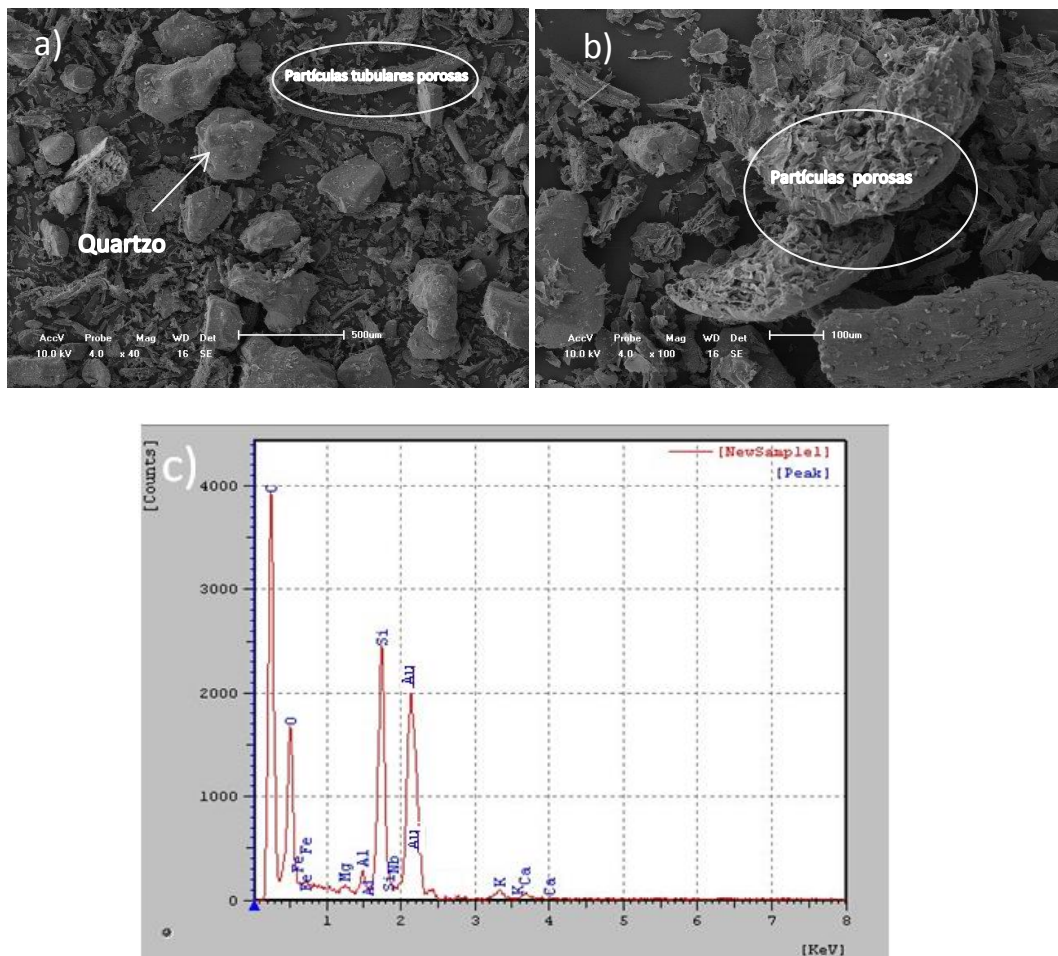
**Figura 4.15 - Curvas de análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e DTA) da amostra do quartzo.**



**Figura 4.16 - Curvas de análises termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e DTA) da amostra do vidro plano.**

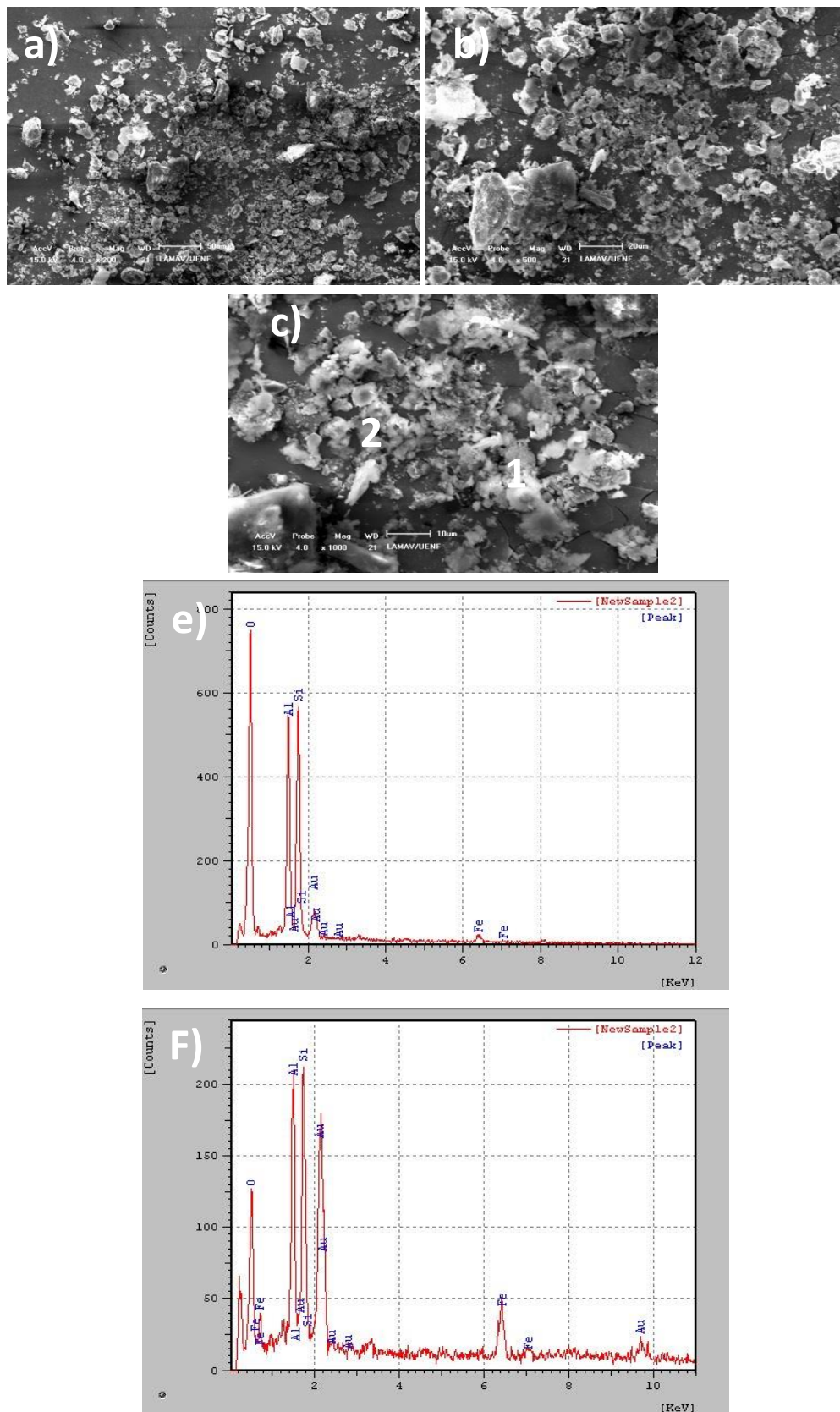
#### **4.1.5 – Análise morfológica das matérias-primas**

A Figura 4.17 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e o espectro de EDS do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA). Diferentes aspectos morfológicos das partículas do resíduo são observados. Podem ser vistas na Figura 4.17 (a) e (b) partículas de morfologia angular com aspecto poroso e tubular como também, longas placas de bagaço não queimado. Essas partículas porosas devem ser consequência da combustão de matéria orgânica durante a queima do bagaço. A Figura 4.17 (a) mostra partículas de aspecto angular, provavelmente de quartzo. Este tipo de morfologia em RCBCA tem sido observado em trabalhos reportados na literatura. Figura 4.17 (c) apresenta o espectro de EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios-X) realizado na amostra de RCBCA. Foi possível a identificação dos seguintes elementos presentes na amostra de RCBCA: C, O, Fe, Mg, Al, Si e K. Estes resultados estão em acordo com as análises química e mineralógica do RCBCA.



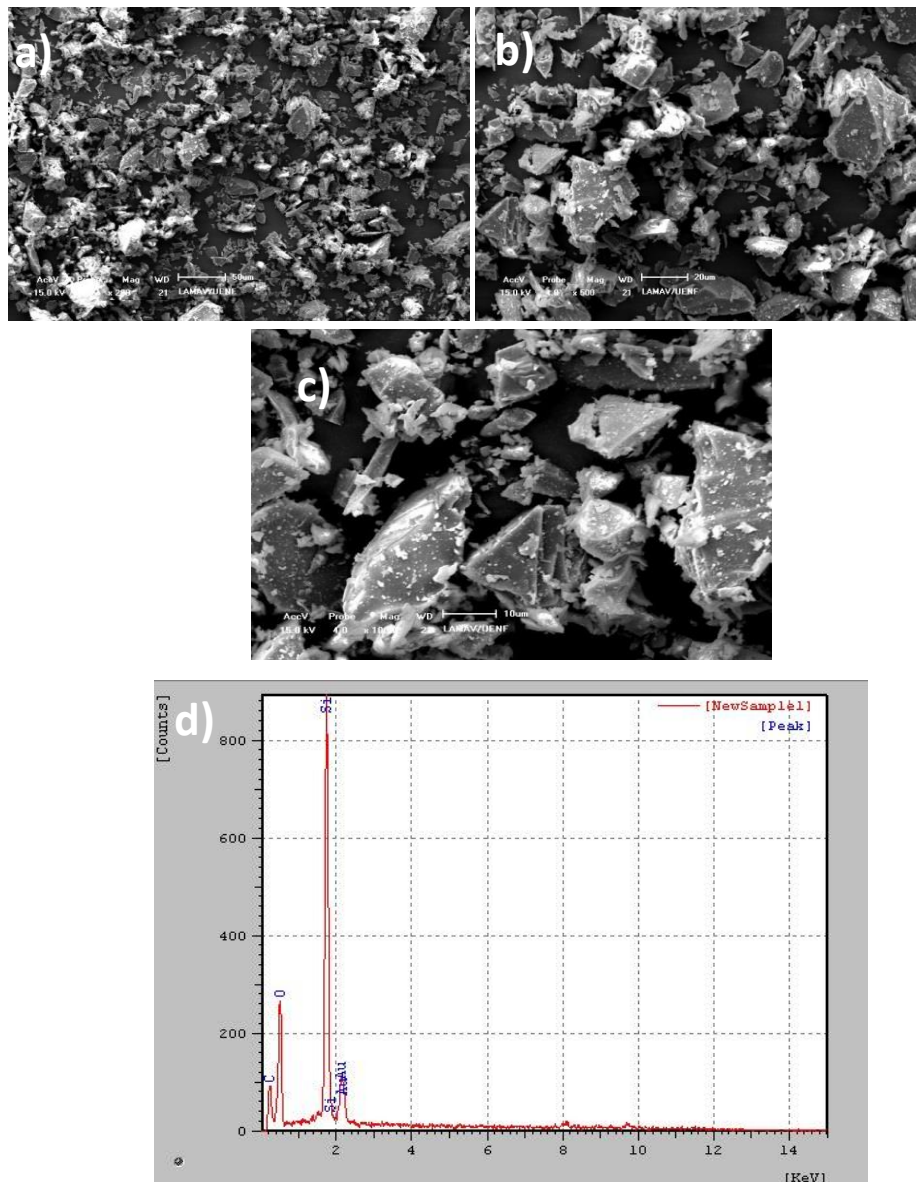
**Figura 4.17 – Morfologia das partículas do RCBCA: a) 40X b) 100X; c) Espectro de EDS 40X.**

A Figura 4.18 apresenta a morfologia das partículas e o espectro de EDS pontual da argila pura, obtida via microscopia eletrônica de varredura. Observa-se a presença de partículas finas aglomeradas, possivelmente caulinita. Isto é corroborado pelo EDS pontual (1) e (2), que identificam elementos presentes na amostra como Al e Si, que fazem parte da composição desse argilomineral e podem ser comprovados nas análises química e mineralógica da amostra de argila.



**Figura 4.18 – Morfologia das partículas da argila: a) 200X b) 500X; c) 1000X;d) Espectro de EDS pontual (1) a 1000X; e) Espectro de EDS pontual (2) a 1000X.**

A Figura 4.19 apresenta a morfologia das partículas e o espectro de EDS pontual do quartzo, obtida via microscopia eletrônica de varredura. Observa-se morfologia irregular com aspecto angular das partículas de quartzo. Ainda, pode ser identificado no EDS pontual a presença de Si, principal elemento químico encontrado nesse mineral, sendo comprovado em sua análise química.

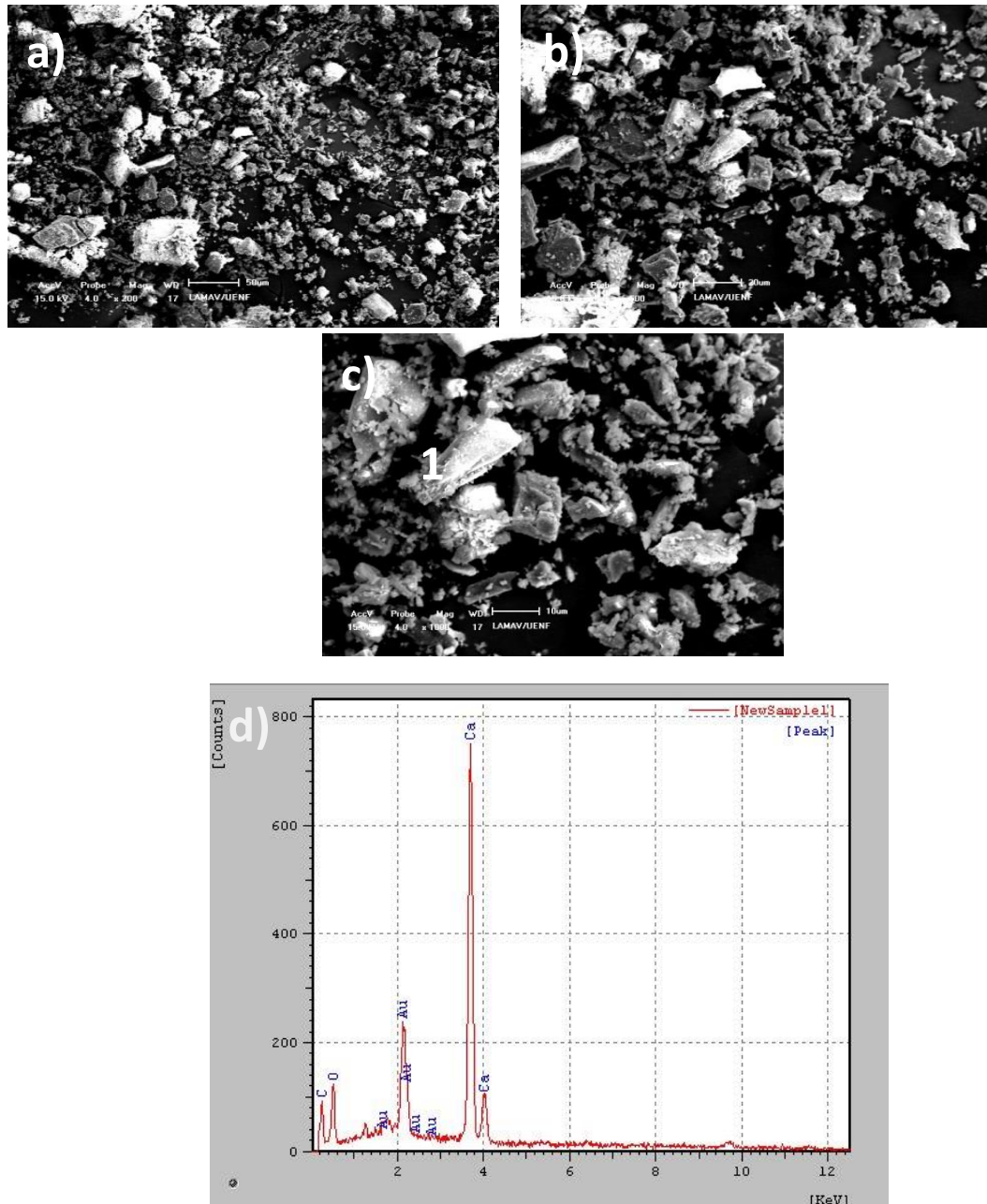


**Figura 4.19– Morfologia das partículas do pó de quartzo: a) 200X; b) 500X; c) 1000X; d) Espectro de EDS pontual a 1000X.**

A Figura 4.20 apresenta a micrografia e o EDS pontual obtida por microscopia eletrônica de varredura do calcário. Pode-se observar partículas com morfologia



irregular. O EDS pontual apresenta picos característicos de cálcio, o que corrobora com os resultados de análise química e mineralógica do calcário, onde apresenta a calcita como mineral predominante em calcários calcíticos.



**Figura 4.20 – Morfologia das partículas do calcário: a) 200X; b) 500X; c) 1000X; d) Espectro de EDS pontual a 1000X.**

A Figura 4.21 apresenta a morfologia das partículas e o espectro de EDS pontual do resíduo de vidro plano, obtida via microscopia eletrônica de varredura.

Observa-se a presença de partículas grosseiras de morfologia irregular típica de processo de cominuição mecânica. Foi possível identificar Si, Na, Ca, Mg e Al no espectro de EDS pontual (1), principais elementos químicos encontrados em vidros planos corroborando com a análise química desse resíduo.

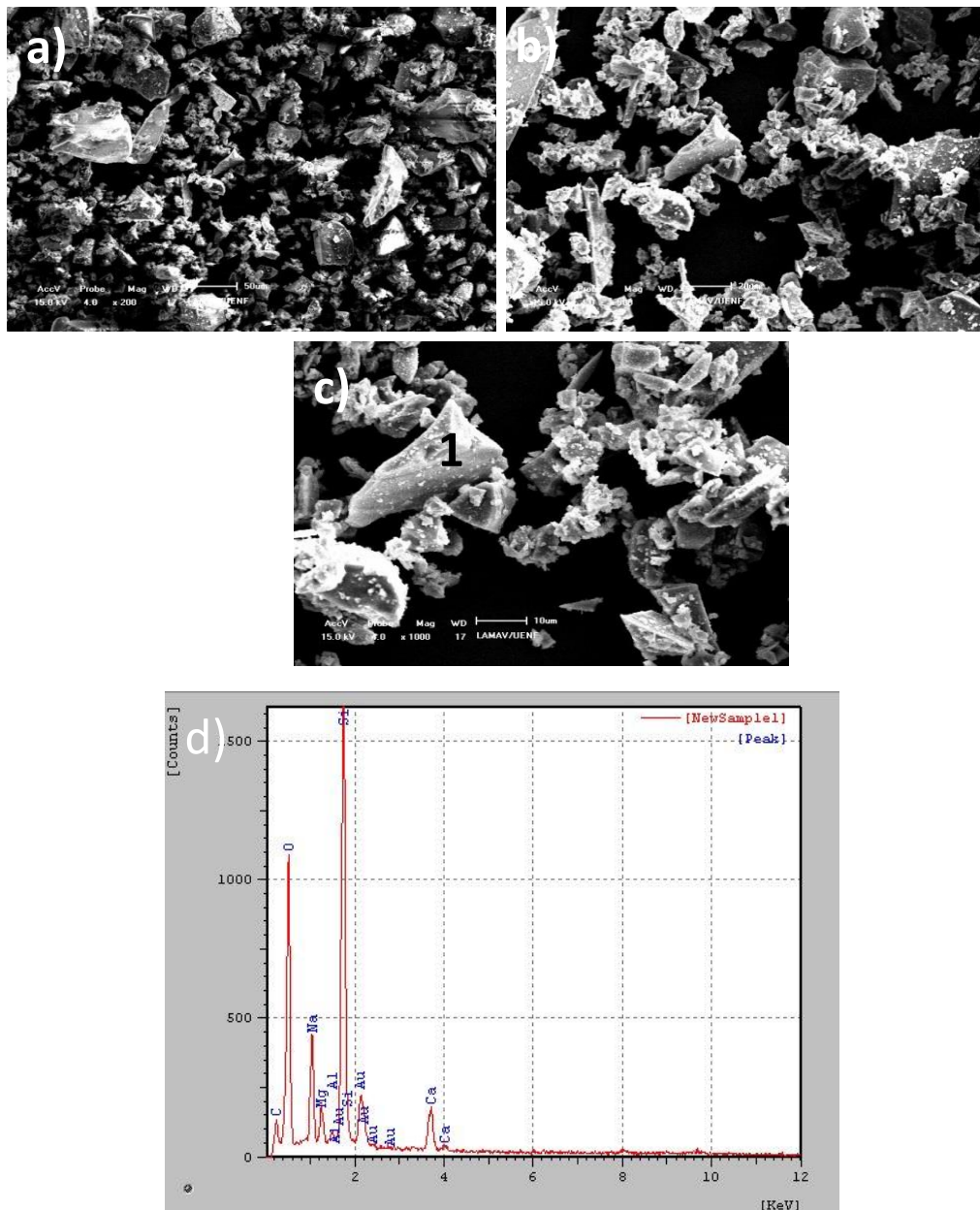
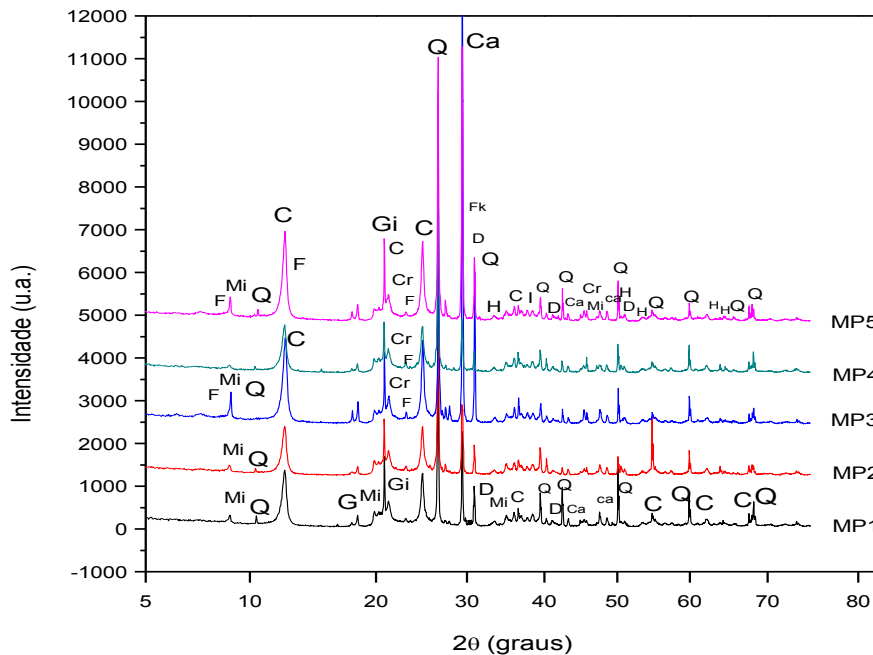


Figura 4.21 – Morfologia das partículas do vidro: a) 200X; b) 500X; c) 1000X; d) Espectro de EDS pontual a 1000X.

## 4.2 – Caracterização das Massas Cerâmicas Incorporadas com resíduos de vidro e CBCA

### 4.2.1 – Análise mineralógica das massas cerâmicas



**Figura 4.22 - Difratomogramas de raios-X das massas MP1, MP2, MP3, MP4 e MP5: C-caulinita; Ca-calcita; Cr-cristobalita; D- dolomita; G- goetita; Gi-gibbsite; H- hematita; Fk-feldspato potássio; Ck-Carbonato de Potássio; Mi- mica; I-ilita; F- fosfato de cálcio; Q-quartzo.**

Figura 4.22 mostra os difratogramas de raios-X para as massas cerâmicas MP1 (massa padrão), MP2, MP3, MP4 e MP5 em temperatura ambiente. Verifica-se que o mineral predominante em todas as massas cerâmicas para revestimento poroso preparadas é a caulinita. Além da caulinita foram identificados picos característicos de ilita, mica muscovita. Foram observados picos característicos de minerais como quartzo, gibbsite, goetita, calcita e dolomita. Observa-se também além das fases identificadas para MP1 a presença de cristobalita, carbonato de potássio, fosfato de cálcio, hematita que são fases identificadas para amostra de RCBCA. A cristobalita é uma forma de sílica que possui estrutura cristalina diferente do quartzo, e é um mineral que pode ocorrer desde a temperatura ambiente até 200 – 275 °C,

sendo estável desde 1470 °C até seu ponto de fusão a 1713 °C (Cordeiro, 2006). O mineral hematita representa o ferro e o fosfato de cálcio representa o cálcio presente no RCBCA, como o carbonato de potássio que é um composto muito encontrado em cinzas vegetais, o que é coerente com a composição química desse resíduo. É importante destacar que a incorporação do resíduo de vidro plano e CBCA não modificaram as fases cristalinas majoritárias na massa argilosa de padrão (MP1).

#### 4.2.2 – Análise química das massas cerâmicas

A Tabela 4.3 mostra a composição química das massas utilizadas neste trabalho. Pode-se observar que os principais elementos encontrados em todas as formulações foram  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e quantidades menores dos óxidos de S, K, Ti, V, Zn, Zr, Sr e Mn. Nas massas formuladas com vidro não foram identificados os óxidos de Na e Mg. Esses óxidos não apareceram, pois são elementos químicos com pequeno número atômico, considerados leves, por isso não são detectados facilmente em instrumentos de fluorescência de raios-X (Oliveira, 2011). Porém, é comprovada a presença do Na e Mg tanto no EDS do vidro como em sua composição química. E vale ressaltar que o Mg é elemento constituinte do mineral dolomita, presente no Difratoograma de raios-X do calcário utilizado neste trabalho.

**Tabela 4.3 – Composição química das massas cerâmicas formuladas (% em peso).**

<i>Oxidos</i>	<i>MP1</i>	<i>MP2</i>	<i>MP3</i>	<i>MP4</i>	<i>MP5</i>
$\text{SiO}_2$	39,55	39,71	41,10	40,69	40,84
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,56	22,13	22,16	22,48	23,45
$\text{CaO}$	10,57	10,97	11,27	11,73	11,31
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,84	7,83	8,44	8,53	8,32
$\text{SO}_3$	1,41	1,67	1,21	1,49	1,49
$\text{K}_2\text{O}$	1,35	1,34	1,38	1,45	1,43
$\text{TiO}_2$	1,15	1,04	1,24	1,14	1,09
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,03	0,03	0,06	0,10	0,07
$\text{ZnO}$	-	-	-	0,02	-
$\text{ZrO}_2$	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
$\text{SrO}$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$\text{MnO}$	-	-	0,06	0,07	-
<b>PF*</b>	13,49	13,34	13,04	12,28	11,96

\*PF – Perda ao fogo

### 4.2.3 – Análise granulométrica das massas cerâmicas.

A Figura 4.23 mostra as análises granulométricas das massas cerâmicas utilizadas neste trabalho. Os valores de fração de argila obtidos para MP1, MP2, MP3, MP4 e MP5 foram de 47,2 %, 43,7%, 38,0 %, 36,8 % e 36,5 %, respectivamente.

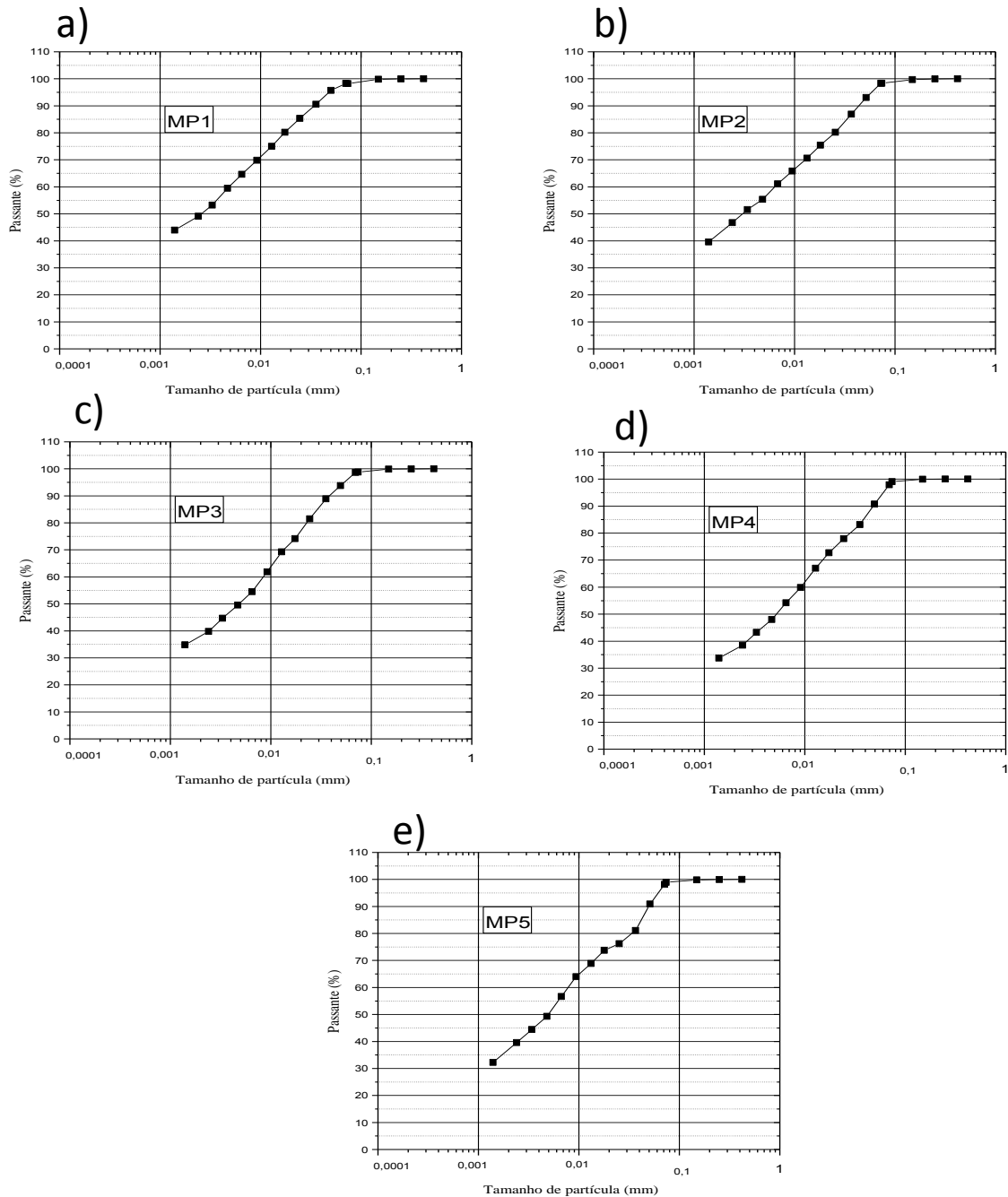


Figura 4.23 – Distribuição de tamanho de partícula das massas de revestimento poroso: MP1 (a); MP2 (b); MP3 (c); MP4 (d); e MP5 (e).

Verifica-se que o teor de silte ( $2 \leq x < 63 \mu\text{m}$ ) para as massas nessa mesma ordem foram de 49,7 %, 51,5 %, 58,4 %, 57,8 % e 57,6 %. Os teores de areia ( $63 \leq x < 200 \mu\text{m}$ ) foram de 3,1 %, 4,8 %, 3,6 %, 5,4 % e 5,8 %, respectivamente. Esses valores evidenciam que com a adição dos resíduos de vidro (MP2) na massa de referência (MP1), aumenta a quantidade de partículas grosseiras, comprovando a análise granulométrica do vidro (Fig.4.10) que apresenta teores de areia e silte no valor total de 89 %. Já as massas com resíduos de vidro e CBCA (MP3, MP4 e MP5) se mostraram coerentes com os resultados de granulometria tanto do vidro como no resíduo, refletindo as fases mineralógicas presentes na amostra de RCBCA que são principalmente quartzo e cristobalita.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores dos limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas de revestimento poroso (MP1, MP2, MP3, MP4 e MP5). Observa-se que o efeito da incorporação dos resíduos de vidro e CBCA é a diminuição da plasticidade das massas comparando com a massa de referência (MP1). Isso se deve ao fato dos resíduos utilizados não serem plásticos e principalmente o RCBCA ser rico em sílica. Este fato permite diminuir a plasticidade global da massa de referência (MP1), além de contribuir para evitar defeitos de queima das peças.

**Tabela 4.4– Limite de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas de revestimento.**

<b>Limites de consistência de Atterberg</b>	<b>MP1</b>	<b>MP2</b>	<b>MP3</b>	<b>MP4</b>	<b>MP5</b>
Limite de liquidez (%)	59,4	56,3	55,4	49,5	46,6
Limite de plasticidade (%)	31,2	45,2	32,8	28,1	30,0
Índice de plasticidade (%)	28,3	11,0	22,6	21,4	16,6

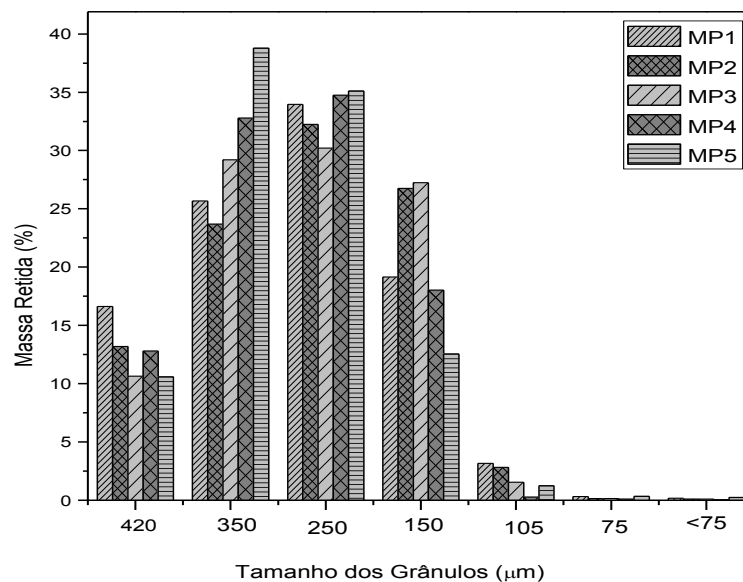
A Tabela 4.5 apresenta os valores de massa específica real dos grãos (MERC) para as partículas das massas de revestimento poroso preparadas. Observa-se que o valor de MERC comparados com a massa de referência (MP1), diminui à medida que incorpora resíduos de vidro. Nota-se o aumento da MERC com a adição do resíduo de cinza na massa com vidro (MP2). Isso se deve a incorporação de minerais como cristobalita e quartzo, nas massas de revestimento com resíduo de vidro. Mas no geral, nota-se valores menores da MERC com a adição dos dois resíduos.

**Tabela 4.5 – Massa específica real ( $\text{g/cm}^3$ ) das massas cerâmicas de revestimento.**

Massas	Massa específica real dos grãos ( $\text{g/cm}^3$ )
MP1	2,70
MP2	2,56
MP3	2,67
MP4	2,68
MP5	2,58

#### 4.2.4 – Distribuição de tamanho de grânulos das massas cerâmicas

Para obtenção de produtos de qualidade por via seca recomenda-se controlar a granulometria destes grânulos, mantendo-os num intervalo de 250 – 500  $\mu\text{m}$ , promovendo assim uma melhoria da compactidade na etapa de prensagem (Souza, 2008). A Figura 4.24 mostra a distribuição de tamanho dos grânulos para as massas cerâmicas preparadas.



**Figura 4.24– Distribuição de tamanho dos grânulos para as massas cerâmicas microgranuladas.**

Observa que para as massas cerâmicas MP1 a MP4, uma boa parcela dos grânulos encontra-se no intervalo de tamanho superior a 350  $\mu\text{m}$ . Este intervalo é considerado grosseiro. Porém, a maior fração dos grânulos de MP1 a MP4 encontra-se num intervalo de tamanho de grânulos de 250  $\mu\text{m}$ , e para a massa cerâmica MP5 a maior fração dos grânulos encontra-se no intervalo de 350  $\mu\text{m}$ . Isso se deve a incorporação do RCBCA que para essa formulação aumentou partículas grosseiras na massa. Já o resíduo de vidro não foi notado modificação no aumento do tamanho de grânulos das massas a partir de sua incorporação. Verifica-se que todas as massas cerâmicas preparadas apresentaram tamanho de grânulos concentrados entre as faixas de 250 - 350  $\mu\text{m}$ , que mostra um alto percentual de partículas grosseiras, e que estes intervalos são considerados os mais adequados para a compactação das massas cerâmicas pelo processo via seca (Souza, 2008).

A Tabela 4.6 apresenta os dados de massa específica aparente ( $\text{g}\cdot\text{cm}^3$ ), densidade vibrada ( $\text{g}\cdot\text{cm}^3$ ) 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.

Os resultados mostram que as massas cerâmicas apresentaram um valor de índice de Hausner no intervalo de 1,08 – 1,10. O índice de Hausner da massa granulada mais próximo da unidade (1) comprova a sua maior escoabilidade e indica uma boa fluidez da massa cerâmica obtida pelo processo via seca, representando um ganho em tempo e um aumento da eficiência do processo de compactação (Souza, 2008).

**Tabela 4.6 - Parâmetros físicos das massas cerâmicas microgranuladas.**

	MP1	MP2	MP3	MP4	MP5
<b>Massa específica aparente (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	0,68	0,67	0,70	0,66	0,66
<b>Massa específica vibrada (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	0,75	0,74	0,77	0,70	0,72
<b>Índice de Hausner (IH)</b>	1,10	1,10	1,10	1,08	1,09



#### 4.2.5 - Análise térmica das massas cerâmicas incorporadas com resíduo de vidro e CBCA.

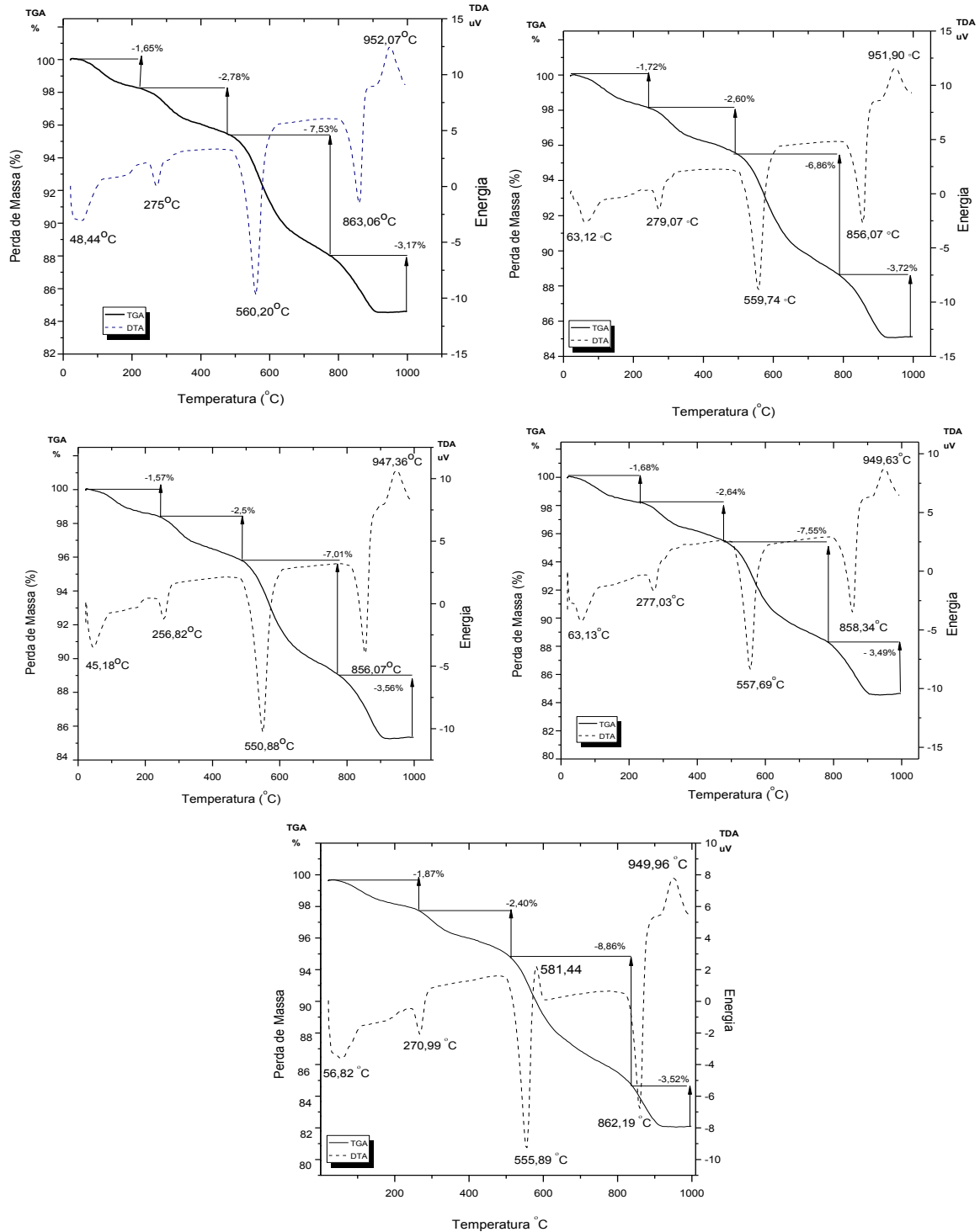


Figura 4.25 – Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) das amostras MP1 (a), MP2 (b), MP3 (c), MP4 (d) e MP5 (e).

A Figura 4.25 (a – e) mostra as curvas de TG e ATD das massas cerâmicas incorporadas com resíduo de vidro plano e resíduo de CBCA. O comportamento térmico das massas cerâmicas pode ser interpretado como:

1) Observam-se picos endotérmicos nas temperaturas 48,44, 63,12, 48,18, 63,13 e 56,82 °C devido à perda de umidade de água adsorvida, associados as perdas de massa de 1,65, 1,72, 1,57, 1,68 e 1,87 %.

2) Nas temperaturas de 275,00, 279,07, 256,82, 277,03 e 270,99 °C ocorre evento endotérmico que está relacionado à perda de água de hidratação de hidróxidos (desidratação da gibsita e goetita), o qual confirma o resultado de difração de raios-X. A perda de massa associada a esse evento endotérmico é de 2,78, 2,60, 2,5, 2,64 e 2,40 %.

3) Um novo evento endotérmico ocorre nas temperaturas 560,20, 559,74, 550,88, 557,69 e 555,19 °C devido à desidroxilação da caulinita, associada a uma perda de massa de 7,53, 6,86, 7,01, 7,55 e 8,86 %. Neste caso a perda de hidroxilas leva a formação de uma fase amorfa denominada de metacaulinita.

4) Na temperatura de 585,69 °C para a formulação MP5 ocorre um pico exotérmico que está relacionado à combustão de carbono (carvão vegetal e matéria orgânica) e, também, possivelmente a decomposição de carbonato de potássio.

5) Em torno de 863,06, 856,07, 858,34 e 862,19 °C ocorre um evento que pode estar associado à decomposição dos carbonatos com liberação de CO<sub>2</sub>, acompanhado de perda de massa da ordem de 3,17, 3,72, 3,56, 3,49, 3,52%.

6) Observam-se pequenos picos exotérmicos nas temperaturas 952,07, 951,90, 947,36, 949,63 e 949,96 °C que está associado à cristalização de novas fases a partir da metacaulinita. Neste evento, ocorre a nucleação da mulita a partir da metacaulinita e simultaneamente a formação da guelenita e anortita.

### **4.3 - Efeitos do resíduo de vidro e CBCA nas propriedades tecnológicas do revestimento cerâmico**

#### **4.3.1 – Avaliação das propriedades tecnológicas de secagem.**

Na Tabela 4.7 estão apresentados os valores das propriedades tecnológicas das peças de cerâmicas secas a 110 °C. Para melhor visualização dos efeitos dos resíduos de vidro e CBCA nas propriedades das peças cerâmicas foram construídos

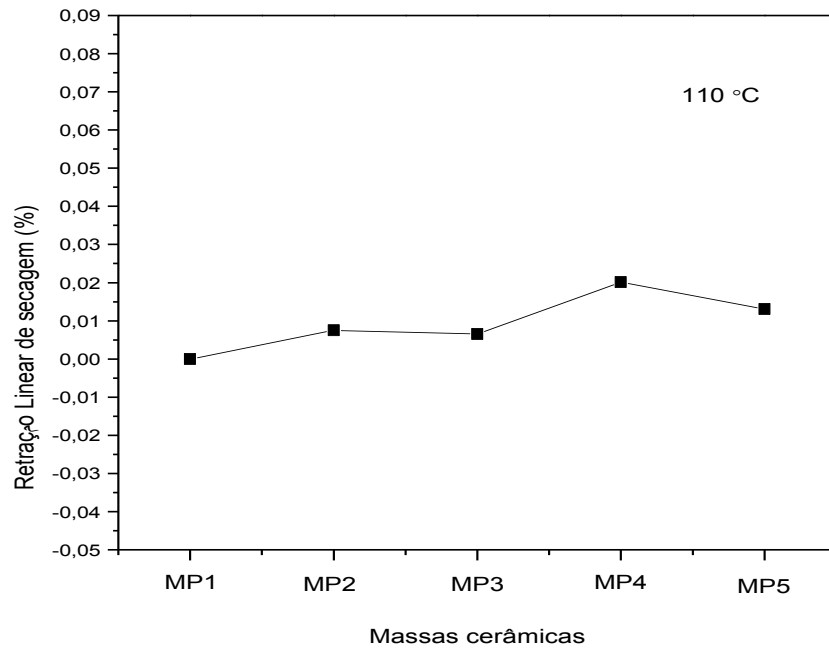
gráficos para retração linear (RLs) e massa específica aparente (Ds) dos corpos cerâmicos após secagem, conforme mostrado nas Figuras 4.26 e 4.27.

**Tabela 4.7– Propriedades físicas dos corpos cerâmicos após secagem.**

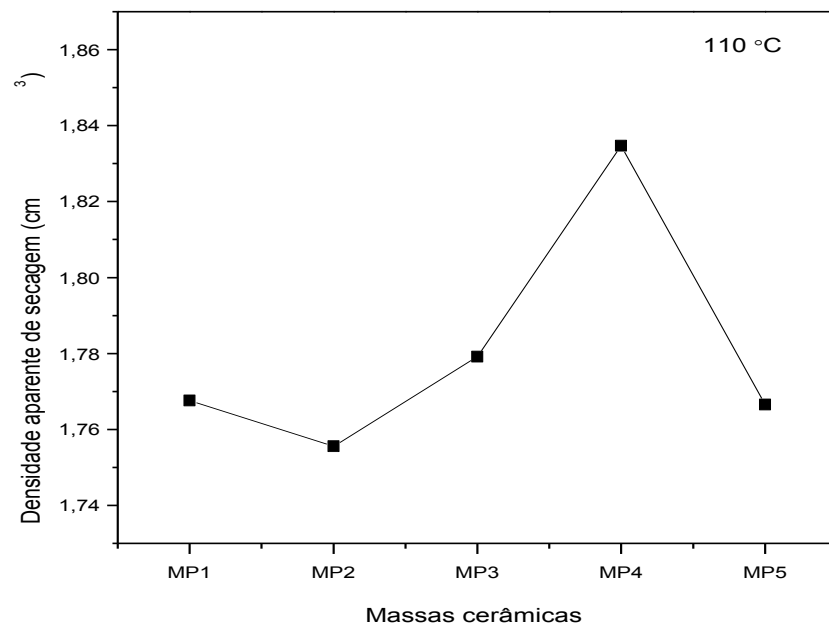
Massas cerâmicas	RLs (%)	Ds (g/cm <sup>3</sup> )
MP1	0,01 ± 0,01	1,77 ± 0,01
MP2	0,01 ± 0,01	1,76 ± 0,01
MP3	0,01 ± 0,01	1,78 ± 0,02
MP4	0,01 ± 0,02	1,84 ± 0,02
MP5	0,00 ± 0,02	1,77 ± 0,01

Observa-se na Figura 4.26 que praticamente não ocorreu variação na retração linear de secagem para as composições estudadas. Os resíduos de vidro e CBCA influenciaram muito pouco na retração das peças, onde se nota que todas elas obtiveram retração perto o valor da massa de referência (MP1). Observa-se que houve um leve aumento na retração para massa MP4. Isso mostra que para essa formulação a quantidade de RCBCA em substituição do quartzo influenciou no grau de empacotamento da massa aumentando sua retração a seco.

Pode-se observar na Figura 4.27 que os resíduos de vidro e CBCA influenciaram consideravelmente na massa específica aparente das peças secas. A massa cerâmica com resíduo de vidro (MP2) apresenta uma densificação menor comparada com a massa de referência (MP1) e as demais massas incorporadas com resíduo de cinza (MP3, MP4 e MP5). Isto corrobora com a análise granulométrica para esse resíduo que apresenta partículas grosseiras, contribuindo com a diminuição do grau de empacotamento da peça. Já as massas MP3 e MP4 obtiveram uma densidade maior, verificando que esses percentuais de RCBCA nessas massas, em substituição do quartzo natural, foi de contribuir para o maior empacotamento das peças, aumentando sua densificação. Enquanto para MP5 pode-se observar que na quantidade de 5% de RCBCA ocorreu à diminuição da densificação das peças em relação a MP3 e MP4. Este comportamento pode estar associado, a um aumento de partículas grosseiras presentes nesse teor de RCBCA, diminuindo a densidade da peça em comparação a MP3 e MP4, e se apresentando com os mesmos valores que a massa de referência (MP1).



**Figura 4.26 - Retração linear das peças secas a 110°C.**



**Figura 4.27 - Massa específica aparente das peças a 110°C.**

### 4.3.2 – Avaliação das propriedades tecnológicas após queima

Com a finalidade 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 a flexão.

Na Tabela 4.8 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 4.28 (a - e).

**Tabela 4.8 – Retração linear e absorção de água das massas cerâmicas preparadas.**

	Temperaturas (°C)				
	1080	1100	1120	1140	1160
Retração linear (%)					
MP1	2,49 ± 0,19	2,87 ± 0,15	2,95 ± 0,04	2,94 ± 0,10	3,23 ± 0,11
MP2	2,63 ± 0,03	2,90 ± 0,03	2,98 ± 0,06	3,06 ± 0,06	3,25 ± 0,06
MP3	2,22 ± 0,06	2,61 ± 0,03	2,64 ± 0,03	2,88 ± 0,02	2,90 ± 0,01
MP4	2,53 ± 0,08	2,56 ± 0,07	2,75 ± 0,10	2,82 ± 0,08	2,94 ± 0,03
MP5	2,09 ± 0,05	2,29 ± 0,06	2,46 ± 0,06	2,43 ± 0,06	2,48 ± 0,08
Absorção de água (%)					
MP1	22,39 ± 0,23	21,13 ± 0,20	20,74 ± 0,23	20,43 ± 0,17	20,23 ± 0,16
MP2	20,05 ± 0,08	20,36 ± 0,08	19,85 ± 0,07	19,22 ± 0,06	18,49 ± 0,06
MP3	21,21 ± 0,24	20,66 ± 0,11	20,81 ± 0,22	20,24 ± 0,20	19,16 ± 0,15
MP4	21,65 ± 0,06	21,43 ± 0,06	21,38 ± 0,06	20,59 ± 0,07	19,52 ± 0,06
MP5	21,46 ± 0,13	21,55 ± 0,16	21,41 ± 0,23	20,77 ± 0,15	19,69 ± 0,17

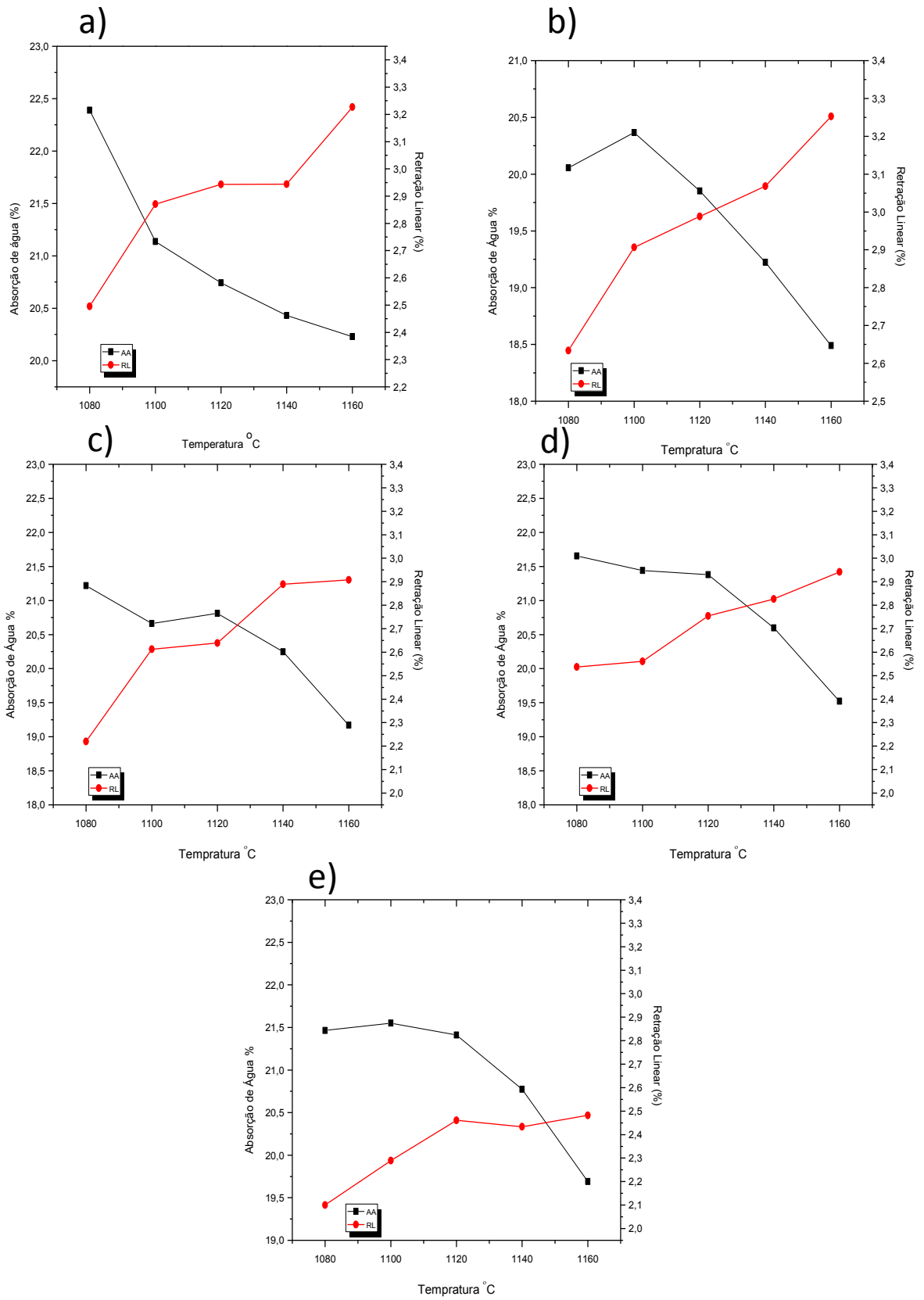


Figura 4.28 - Curvas de gresificação das peças queimadas: MP1 (a), MP2 (b), MP3 (c), MP4 (d) e MP5 (e).

Na Figura 4.28 (a – e) é possível afirmar que a adição do resíduo de vidro aumentou a sinterização das amostras, o que está relacionado aos efeitos da fase líquida, já que o resíduo de vidro aumenta a quantidade de óxidos fundentes (Na, Mg e Ca) nas massas. Verifica-se que para a formulação com resíduo de vidro (MP2) ocorreu o aumento na retração linear das peças cerâmicas comparada com a massa de referencia (MP1). Este aumento é coerente com a diminuição da absorção de água para essa massa. Nota-se uma diminuição da retração linear nas peças MP3, MP4 e MP5 comparada a MP1 e MP2 a partir de 1100 °C. Os valores de retração linear para MP3 e MP4 são maiores comparadas a MP5. Isso acontece, pois em MP5 o teor de RCBCA é maior, e apresenta partículas grosseiras como quartzo e cristobalita, conforme mostrado no difratograma de raios-X da amostra de resíduo de CBCA (Fig.4.1), que ajuda a diminuir a retração linear das peças cerâmicas. Observa-se que todas as massas cerâmicas apresentaram valores de absorção de água acima de 10 %, que é o valor permitido pela norma NBR ABNT 13818 e utilizado na indústria revestimento cerâmico. A absorção de água também diminui com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque há um maior grau de sinterização para todas as peças, principalmente MP2 com 5% de resíduo de vidro, que apresenta a menor absorção de água em todas as temperaturas. Observou-se que com a adição do RCBCA nas peças com 5% de vidro (MP3, MP4 e MP5), houve um aumento da absorção. Isso ocorre devido o RCBCA apresentar uma quantidade significativa de matéria orgânica, o que justifica que nessas peças, a absorção de água se apresentou acima dos valores da massa de referencia (MP1) na temperatura de 1120 °C.

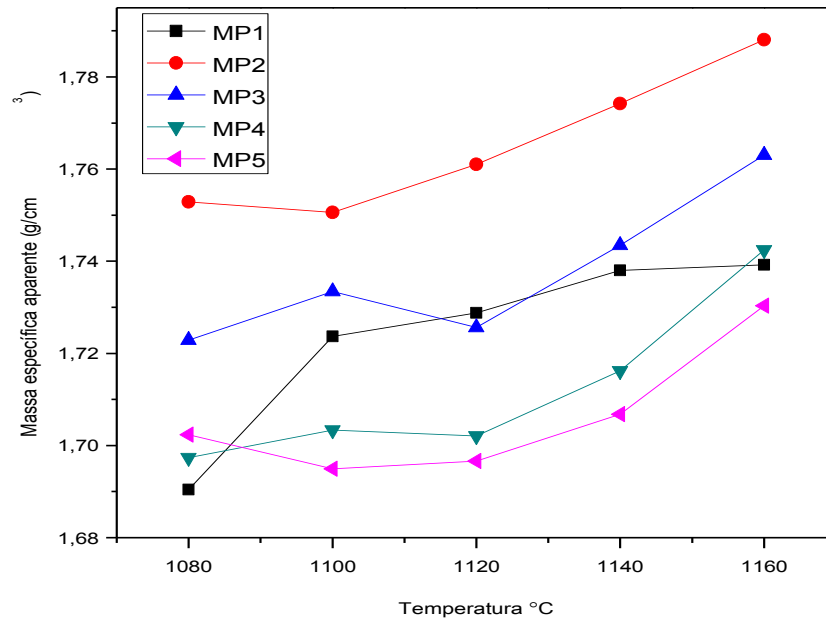
Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados de massa específica aparente obtidos para as peças cerâmicas. E para melhor visualização esses resultados são mostrados na Figura 4.29.

**Tabela 4.9 – Massa específica aparente das massas cerâmicas preparadas.**

Massas cerâmicas	Temperaturas (°C)				
	1080	1100	1120	1140	1160
Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )					
MP1	1,69 ± 0,01	1,72 ± 0,01	1,72 ± 0,01	1,73 ± 0,02	1,73 ± 0,01
MP2	1,75 ± 0,01	1,75 ± 0,01	1,76 ± 0,05	1,77 ± 0,02	1,78 ± 0,06
MP3	1,72 ± 0,01	1,73 ± 0,03	1,72 ± 0,05	1,74 ± 0,02	1,76 ± 0,01
MP4	1,69 ± 0,05	1,70 ± 0,04	1,70 ± 0,02	1,71 ± 0,04	1,74 ± 0,03
MP5	1,70 ± 0,01	1,69 ± 0,02	1,69 ± 0,02	1,70 ± 0,01	1,73 ± 0,08

A Figura 4.29 apresenta a massa específica aparente (MEA) em função da temperatura de queima e do percentual de resíduos de vidro e CBCA para as peças de revestimento poroso. Como esperado, a formulação MP2 com 5% de vidro foi a que apresentou o maior valor de massa específica aparente em comparação com a massa de referência (MP1) e as demais amostras (MP3, MP4 e MP5). Esse comportamento está relacionado à fase líquida, que para essa composição é maior, devido à quantidade de material fundente presente no resíduo de vidro. Acima de 1120 °C observa-se que todas as peças apresentaram aumento em sua densificação. Nota-se também que, a adição de RCBCA influenciou o comportamento de densificação das peças comparadas com a massa MP2 com 5% de vidro. Em comparação com a massa de referência (MP1), observa-se que MP3, em todas as temperaturas, os valores de MEA foi maior, o que comprova que o RCBCA, para essa formulação, substituiu partículas grosseiras presentes no quartzo, aumentando o grau de empacotamento e a densidade das peças, como mostrado na densidade aparente de secagem (Fig. 4.27). Verifica-se que na formulação MP4 o RCBCA influenciou mais na diminuição da densificação da peça após queima do que nas peças secas (Fig. 4.27), e que com o aumento do RCBCA, aumenta a quantidade de poros e diminuiu a massa específica aparente das peças durante a sinterização. Portanto, as amostras MP4 e MP5 foram as que apresentaram menor valor de MEA em relação a MP1, entre as temperaturas de 1100 a 1140 °C, corroborando com seus resultados de absorção de água (Fig. 4.28) que foram maiores nessas temperaturas.





**Figura 4.29 – Massa específica aparente das peças queimadas.**

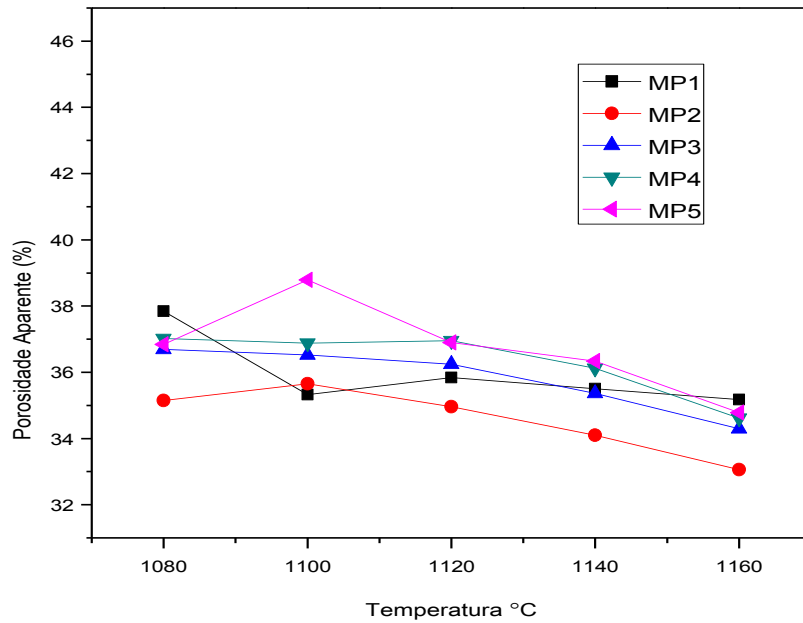
Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados de porosidade aparente obtidos para as propriedades tecnológicas das peças cerâmicas. E para melhor visualização esses resultados são mostrados no gráfico da Figura 4.30.

**Tabela 4.10 – Porosidade aparente das massas cerâmicas preparadas.**

Massas cerâmicas	Temperaturas (°C)				
	1080	1100	1120	1140	1160
Porosidade Aparente (%)					
MP1	37,84 ± 0,55	35,32 ± 0,81	35,83 ± 0,54	35,50 ± 0,63	35,18 ± 0,65
MP2	35,14 ± 0,91	35,65 ± 0,36	34,96 ± 0,38	34,09 ± 0,86	33,06 ± 0,83
MP3	36,69 ± 0,83	36,52 ± 0,91	36,24 ± 0,81	35,36 ± 0,65	34,29 ± 0,53
MP4	37,02 ± 1,09	36,88 ± 1,00	36,95 ± 1,01	36,11 ± 1,08	34,61 ± 1,09
MP5	36,83 ± 0,50	38,78 ± 0,48	36,89 ± 0,49	36,34 ± 0,63	34,78 ± 0,89

Os poros que se formam durante a queima nas peças cerâmicas estão relacionados à porosidade aparente. Os resultados de porosidade estão mostrados na Figura 4.30, onde segue o mesmo comportamento de absorção de água mostrada nas curvas de gresificação (Fig.4.28 a - e). Esse comportamento pode ser observado para a massa específica que aumentou a densificação das peças em

temperaturas maiores, acarretando a diminuição da porosidade também nas mesmas temperaturas.



**Figura 4.30 – Porosidade aparente das peças queimadas.**

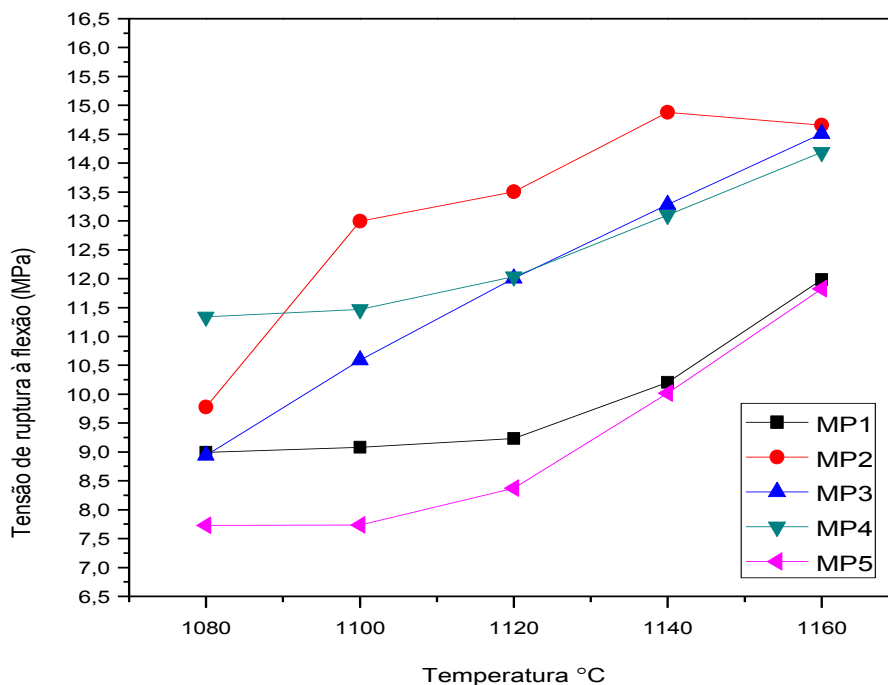
Na Tabela 4.11 são apresentados os resultados de tensão de ruptura a flexão das peças cerâmicas queimadas. Para melhor visualização, esses resultados são apresentados na Figura 4.31.

**Tabela 4.11 – Tensão de ruptura a flexão das massas cerâmicas.**

Massas cerâmicas	Temperaturas (°C)				
	1080	1100	1120	1140	1160
Tensão de ruptura a flexão (MPa)					
MP1	8,99 ± 0,18	9,08 ± 0,16	9,23 ± 0,16	10,20 ± 0,18	11,98 ± 0,12
MP2	9,77 ± 0,55	12,99 ± 0,61	13,50 ± 0,43	14,87 ± 0,44	14,65 ± 0,06
MP3	8,94 ± 0,34	10,59 ± 0,51	12,00 ± 0,56	13,28 ± 0,61	14,51 ± 0,01
MP4	11,33 ± 0,35	11,46 ± 0,35	12,03 ± 0,44	13,09 ± 0,43	14,18 ± 0,03
MP5	7,75 ± 0,27	7,73 ± 0,33	8,37 ± 0,35	10,01 ± 0,22	11,82 ± 0,22

A tensão de ruptura a flexão (Fig. 4.31) dos corpos de provas queimados em função do teor de resíduo de vidro e RBCA mostra um aumento da resistência mecânica com o aumento da temperatura de sinterização. No entanto, de acordo

com a Figura 4.31, as peças cerâmicas referentes à massa MP2 atingiram os maiores valores de resistência mecânica. Isso ocorre devido à presença do resíduo de vidro plano aumentar a formação de fase líquida e preencher os poros, e quando resfriado tende a unir e aproximar as partículas da peça sinterizada, deixando a peça mais densa e mais resistente. Nas peças referentes às massas MP3 e MP4, nota-se que a incorporação do RCBCA influenciou na diminuição da temperatura de sinterização, mas obteve melhor resultado comparado com a MP1 (massa de referência). Já as peças referentes às massas cerâmicas MP1 e MP5 somente atingiram maior resistência mecânica nas temperaturas mais elevadas. Observa-se que na MP5 o aumento do RCBCA influenciou negativamente a resistência mecânica das peças queimadas. Este fato é devido à existência de um fenômeno conhecido por “coração negro”, que consiste em uma região escura que se estende paralelamente à face e próxima a meia altura da espessura, ao longo da peça. A sua origem está relacionada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxido de ferro. Estes compostos estão presentes no RCBCA utilizado neste trabalho.



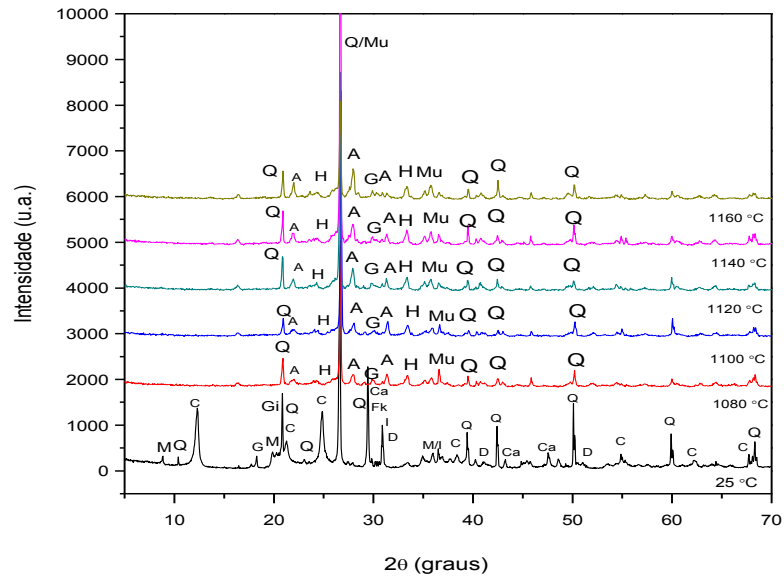
**Figura 4.31 – Tensão de ruptura a flexão das peças queimadas.**

## **4.4 - Análises de Fases e Microestrutural das Peças de Revestimento Poroso Queimadas**

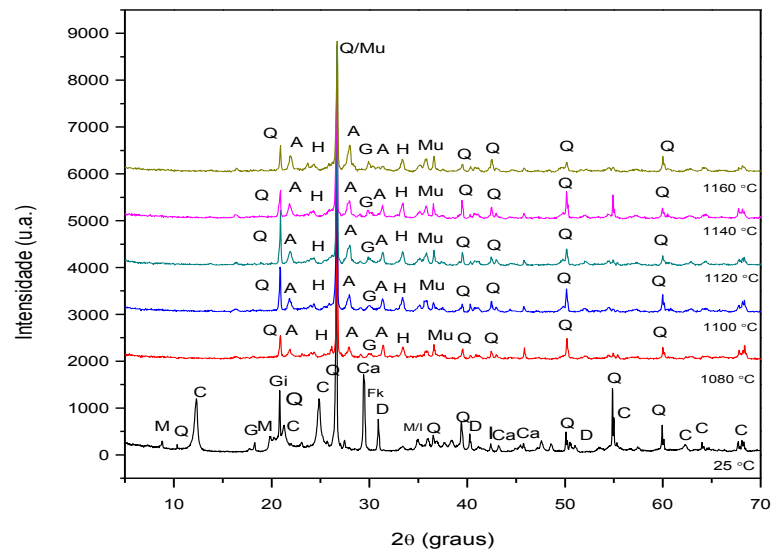
### **4.4.1 - Análises de fases por difração de raios-X das peças queimadas**

As Figuras 4.32 - 4.34 apresentam os difratogramas de raios-X para as peças de revestimento poroso preparadas com as massas MP1, MP2 e MP4 queimadas em diferentes temperaturas, respectivamente. Para efeito de comparação, nestas figuras são apresentados os difratogramas a temperatura ambiente. As fases cristalinas identificadas em todas as amostras em temperatura ambiente foram: caulinita, calcita, quartzo, feldspato potássio, mica/ilita, gibsitita, goetita e dolomita. Foram identificados picos característicos de fases remanescentes e de novas fases formadas durante a etapa de sinterização. Verifica-se que as fases remanescentes para todas as massas de revestimento poroso em todas as temperaturas avaliadas são quartzo e hematita. Foram detectados picos característicos das novas fases formadas como: anortita, guelenita e mulita.

Nota-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. Outra fase que desaparece na queima é a gibsitita, que se transforma em alumina de transição, e contribui para o aumento da perda ao fogo e refratariedade das argilas. A mica/ilita desaparece em todas as temperaturas, isso ocorre, pois a partir de 900 °C suas estruturas cristalinas são destruídas (Santos, 1989). Ainda pode-se observar a presença de hematita em todas as temperaturas, o que está relacionada às reações de redução de compostos de ferro, sobretudo goetita, detectada na argila utilizada. Observa-se a presença de mulita provavelmente proveniente da metacaulinita. A nucleação da mulita ocorre à temperatura em torno de 950 °C (Santos, 1989). Por isso, seus picos são observados em todas as temperaturas de queima. Segundo Sousa (2008) durante a etapa de queima, os carbonatos presentes nas peças são responsáveis pela sequência de reações: metacaulinita – guelenita – anortita, respectivamente. A guelenita cristalizada aparece a partir da metacaulinita, como uma fase intermediária e metaestável, em seguida a anortita se forma a partir guelenita que se combina com sílica e alumina proveniente da metacaulinita ou de partículas finas de quartzo remanescente.



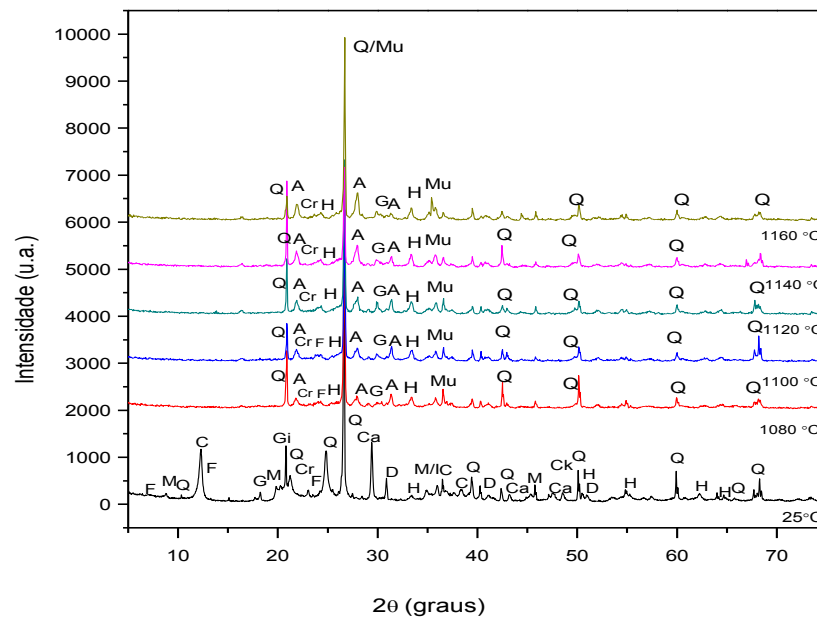
**Figura 4.32 - Difração de raios-X das peças de revestimento poroso (MP1) queimadas em diferentes temperaturas e em temperatura ambiente: A-Anortita; H-Hematita; G-Guelenita; C-Caulinita; Mu- Mulita; M-Mica; D-Dolomita; Ca- Calcita; Q-Quartzo; Fk-Feldspato de potássio; G-Goetita; Gi-Gibsita.**



**Figura 4.33 - Difração de raios-X das peças de revestimento poroso (MP2) queimadas em diferentes temperaturas e em temperatura ambiente: A-Anortita; H-Hematita; G-Guelenita; C-Caulinita; Mu-Mulita; M-Mica; D-Dolomita; Ca- Calcita; Q-Quartzo; Fk-Feldspato de potássio; G-Goetita; Gi-Gibsita.**

Foi observado na massa MP4 (Fig. 4.34) que, além das fases antes mencionadas em temperatura ambiente, às presenças de cristobalita, carbonato de potássio e fosfato de cálcio. Estas fases também estão presentes no difratograma de raios-X do RCBCA. Nas temperaturas de queima, além das fases remanescentes reportadas anteriormente, podem-se observar picos de cristobalita e fosfato de cálcio. A ausência do carbonato de potássio está relacionada à sua fusão que segundo FISPQ (2002) ocorre à temperatura de 891 °C. A cristobalita, como mencionado, é um dos compostos presentes na composição do RCBCA e sua presença é notada em todas as temperaturas devido esse composto se fundir a 1713 °C (Luz *et al.*, 2000). Picos menos intensos de fosfato de cálcio aparecem até 1100 °C, acima dessa temperatura ele se funde e desaparece (FLUIDNOVA, 2010). Esse composto presente nessa massa de revestimento poroso está relacionado à composição química do RCBCA. O fósforo é componente essencial para desenvolvimento das plantas, e compõe fertilizantes usados para adubação da cana-de-açúcar (Francisco, 1983).

Não foram observadas novas fases cristalinas nas massas para revestimento poroso com resíduo de vidro após a queima. E a adição do resíduo de vidro plano não modificou as principais fases cristalinas.



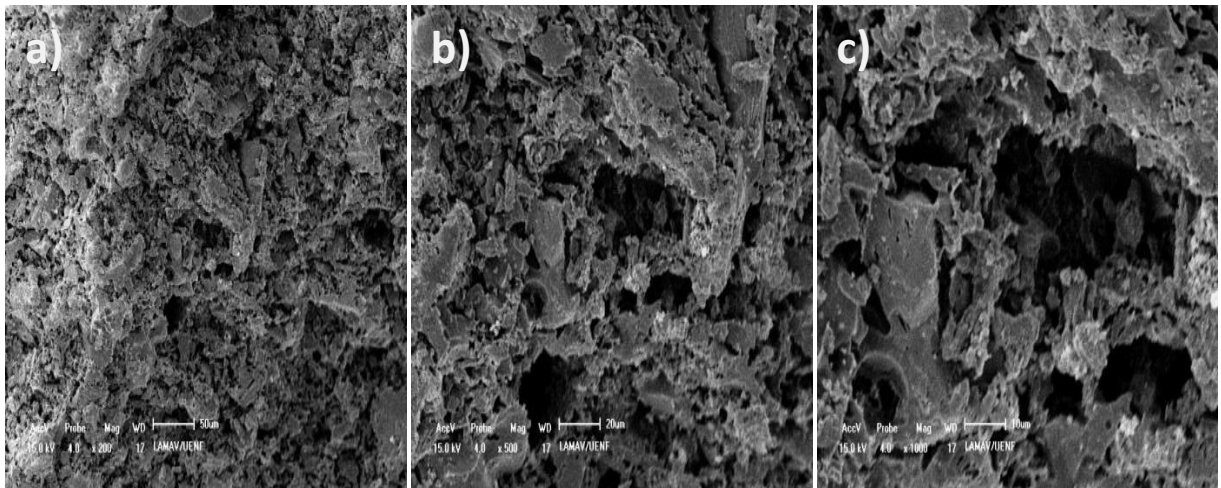
**Figura 4.34 - Difração de raios-X das peças de revestimento poroso (MP4) queimadas em diferentes temperaturas e em temperatura ambiente: A-Anortita; H-Hematita; G-Guelenita; Mu-Mulita; C-Caulinita; M-Mica; D-Dolomita; Ca- Calcita; Q-Quartzo; Fk-Feldspato de potássio; G-Goetita; Gi- Gibsita; F-Fosfato de cálcio; Cr-Cristobalita; Ck-Carbonato de potássio.**

#### 4.4.2 – Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura das peças queimadas

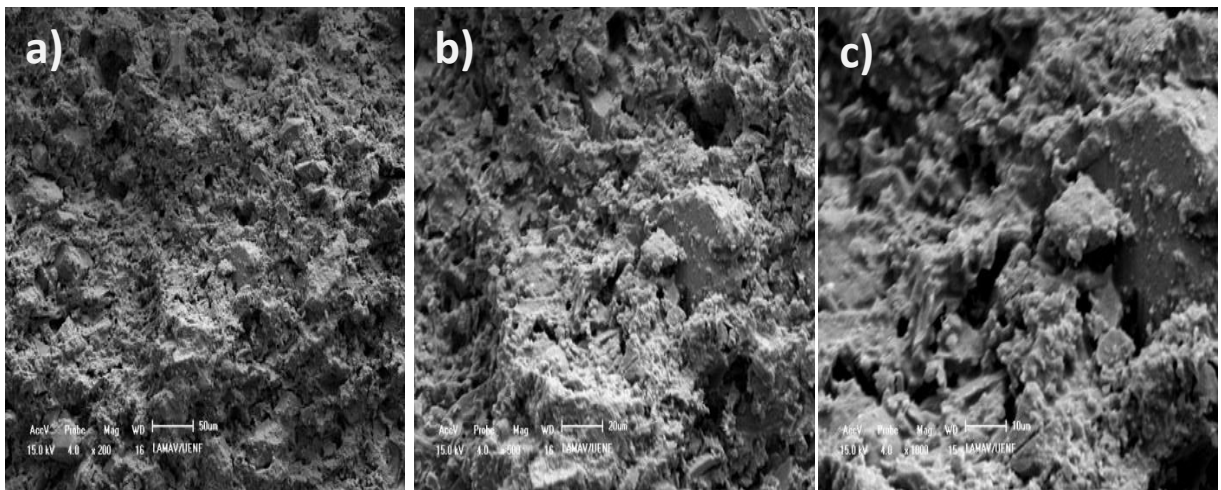
As Figuras 4.35 a 4.39 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças de revestimento preparadas com massa de referência MP1 (argila, calcário e quartzo) queimadas em diferentes temperaturas.

Observa-se que na temperatura 1080 °C (Fig. 4.35 (a – c)) a peça cerâmica apresenta superfície de fratura rugosa, altamente porosa conectada a zonas densas. A alta porosidade é decorrente da decomposição de carbonatos (calcita e dolomita) presentes no calcário. A 1100 °C e 1120 °C (Figs. 4.36 e 4.37) não foi possível verificar diferenças na superfície de fratura das peças comparada a 1080 °C. Isso significa que nesta região de temperatura as peças apresentaram propriedades tecnológicas semelhantes. Quando a temperatura aumenta para 1140 °C (Fig. 4.38) pode-se notar a superfície de fratura com menos poros abertos e a presença de quartzo comprovado pelo EDS pontual 1 (Fig. 4.38 (d)), com a presença predominante do Si. O EDS pontual 2 e 3 (Fig. 4.38 (e) e (f)) mostra a presença do

Al, Fe, Si, Mg e Ca, que são elementos presentes na argila e calcário, matérias-primas usadas nessa massa de revestimento poroso. A Figura 4.39 (a –f) apresenta a superfície de fratura e o espectro de EDS pontual das peças de revestimento queimadas a 1160 °C. Observa-se uma estrutura densificada e com uma redução de poros abertos. O EDS pontual 1, 2 e 3 (Fig. 4.39 (d –f)) mostra picos intensos de Al e Si, além de picos menores de Ca, Fe e Mg.



**Figura 4.35 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1080 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.36 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



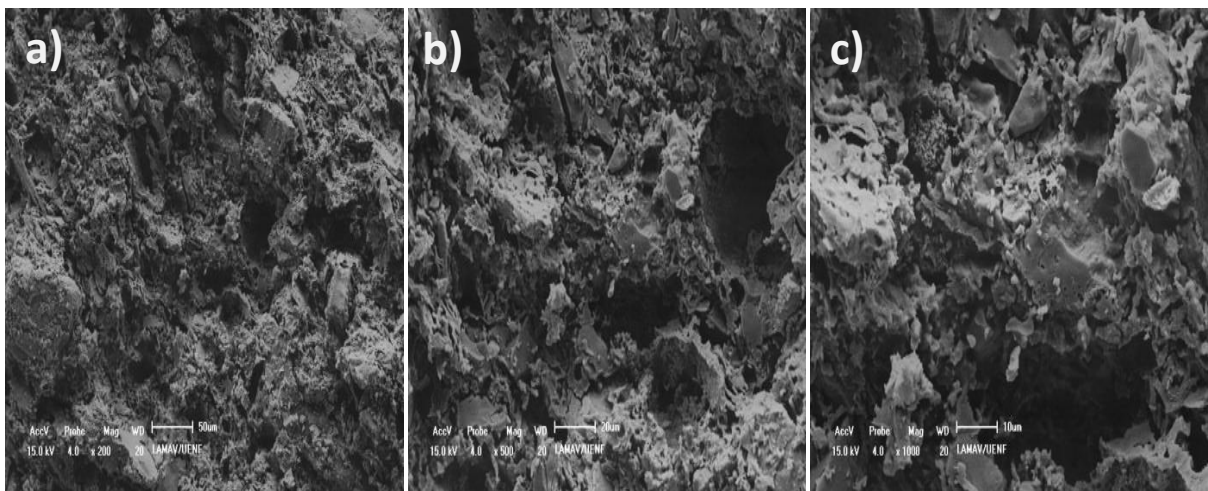


Figura 4.37 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1120 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

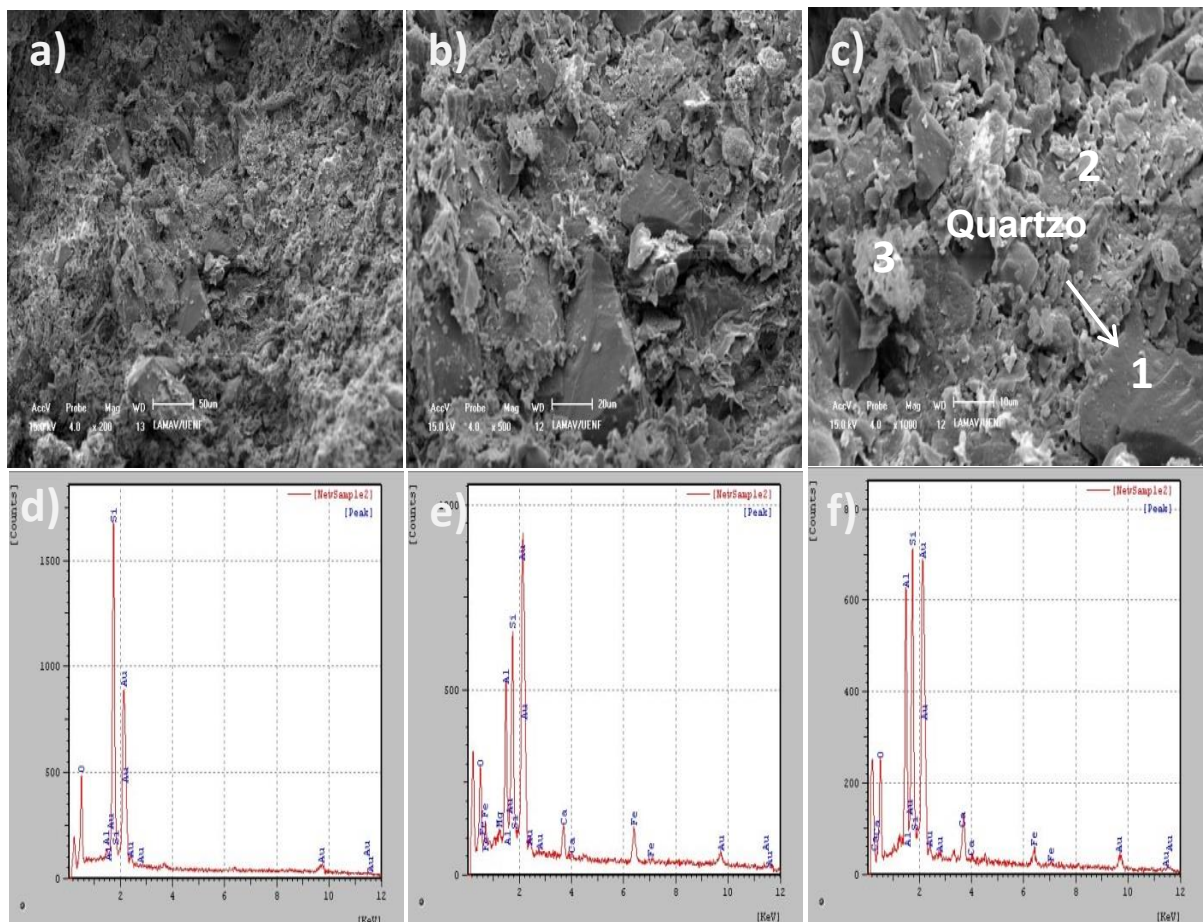
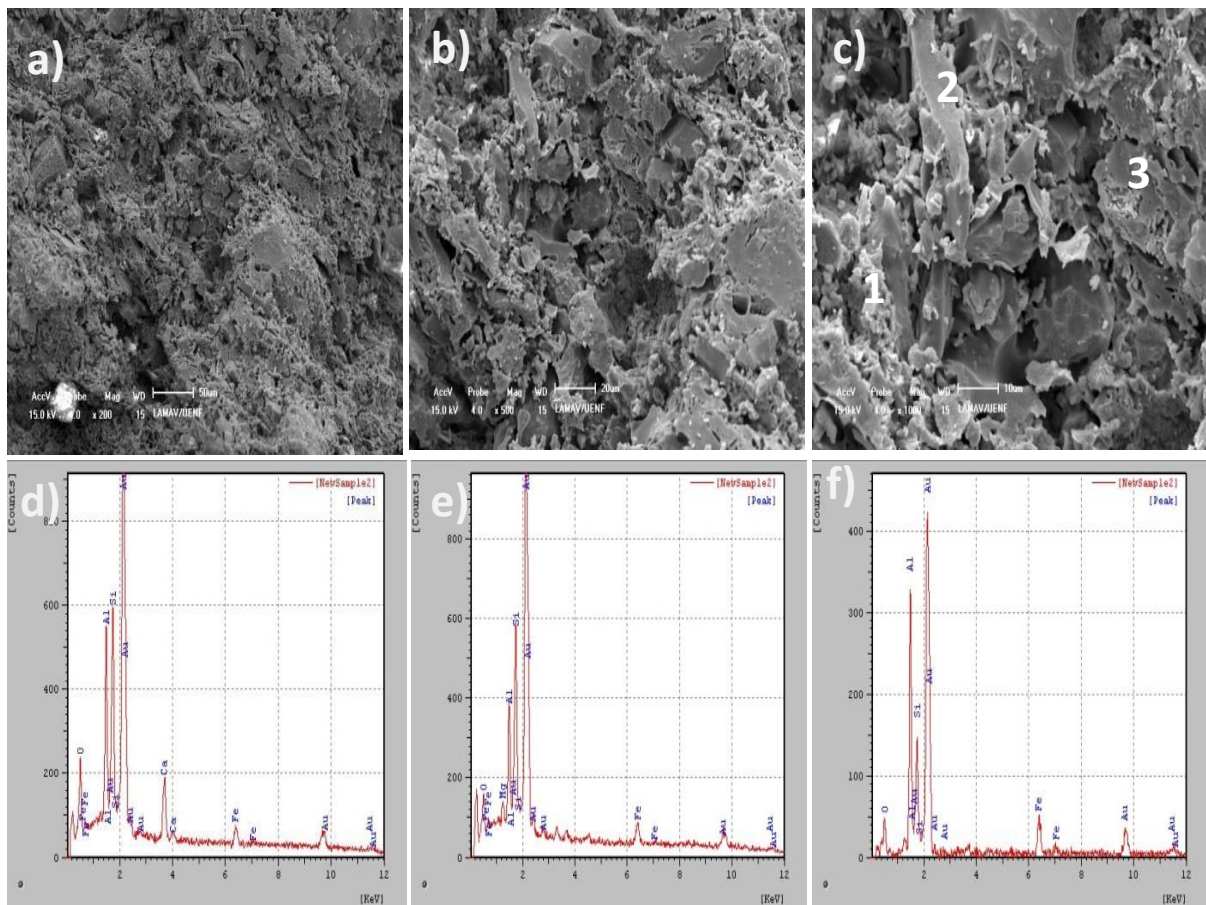


Figura 4.38 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1140 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f).



**Figura 4.39 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP1 queimada à temperatura de 1160 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f).**

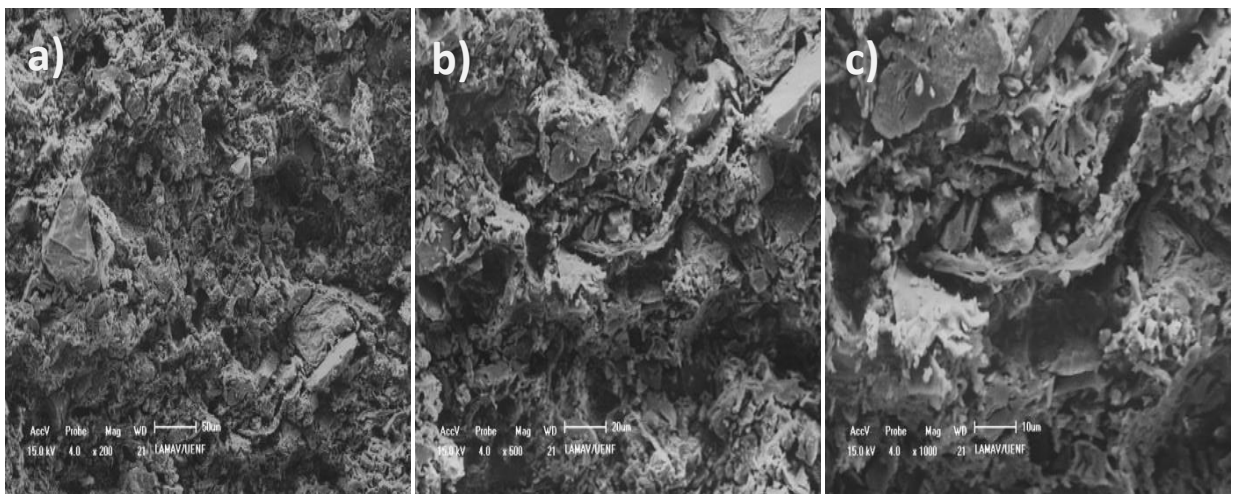
As Figuras 4.40 a 4.44 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças de revestimento cerâmico preparadas com massa MP2 (argila, resíduo de vidro, calcário e quartzo) queimadas em diferentes temperaturas.

As Figuras 4.40 a 4.42 apresentam as superfícies de fratura da amostra MP2 queimadas nas temperaturas 1080 °C, 1100 °C e 1120 °C, respectivamente. Verificam-se superfícies de fraturas altamente rugosas, heterogêneas e muito porosas. Essas superfícies se diferenciam um pouco das peças das amostras MP1, pois, se apresentaram um pouco mais densas, devido à presença do vidro que aumentou a densificação das peças de revestimento poroso.

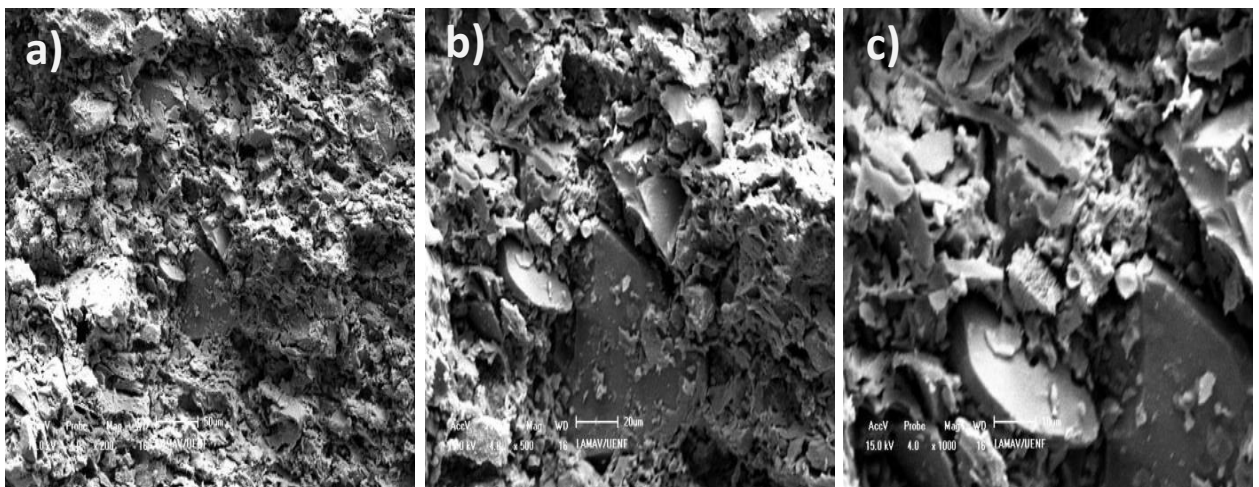
A temperatura de 1140 °C (Fig. 4.43) apresenta uma superfície de fratura menos porosa e mais densificada. O EDS (Fig. 4.43 (d – f)) mostra picos intensos de Mg, Si e Al, e a presença de picos menores de Fe e Ca. Observa-se também a

presença de Na, componente químico em abundância na composição química do resíduo de vidro.

A Figura 4.44 apresenta a superfície de fratura e o espectro de EDS das peças queimadas a 1160 °C. Observa-se uma superfície mais densificada comparada com a temperatura de 1140 °C. Isso se deve a presença do resíduo de vidro que aumentou a densificação das peças de revestimento poroso para essa temperatura. O EDS (Fig. 4.44 (d-f)) apresenta picos bastante evidentes de Si, Al e Ca componentes químicos abundantes nas massas utilizadas nestas amostras.



**Figura 4.40 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1080 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.41 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



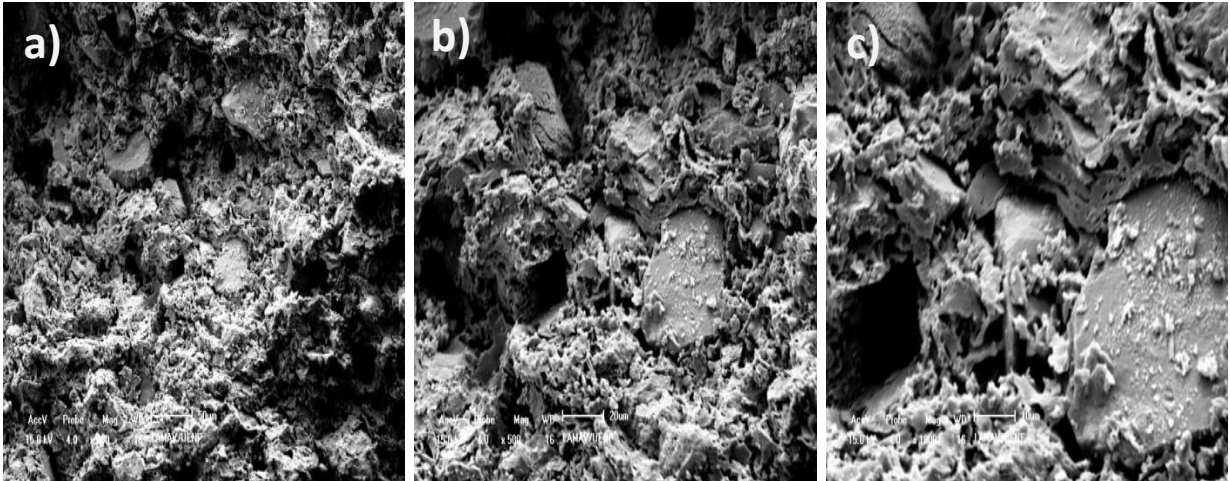


Figura 4.42 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1120 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X .

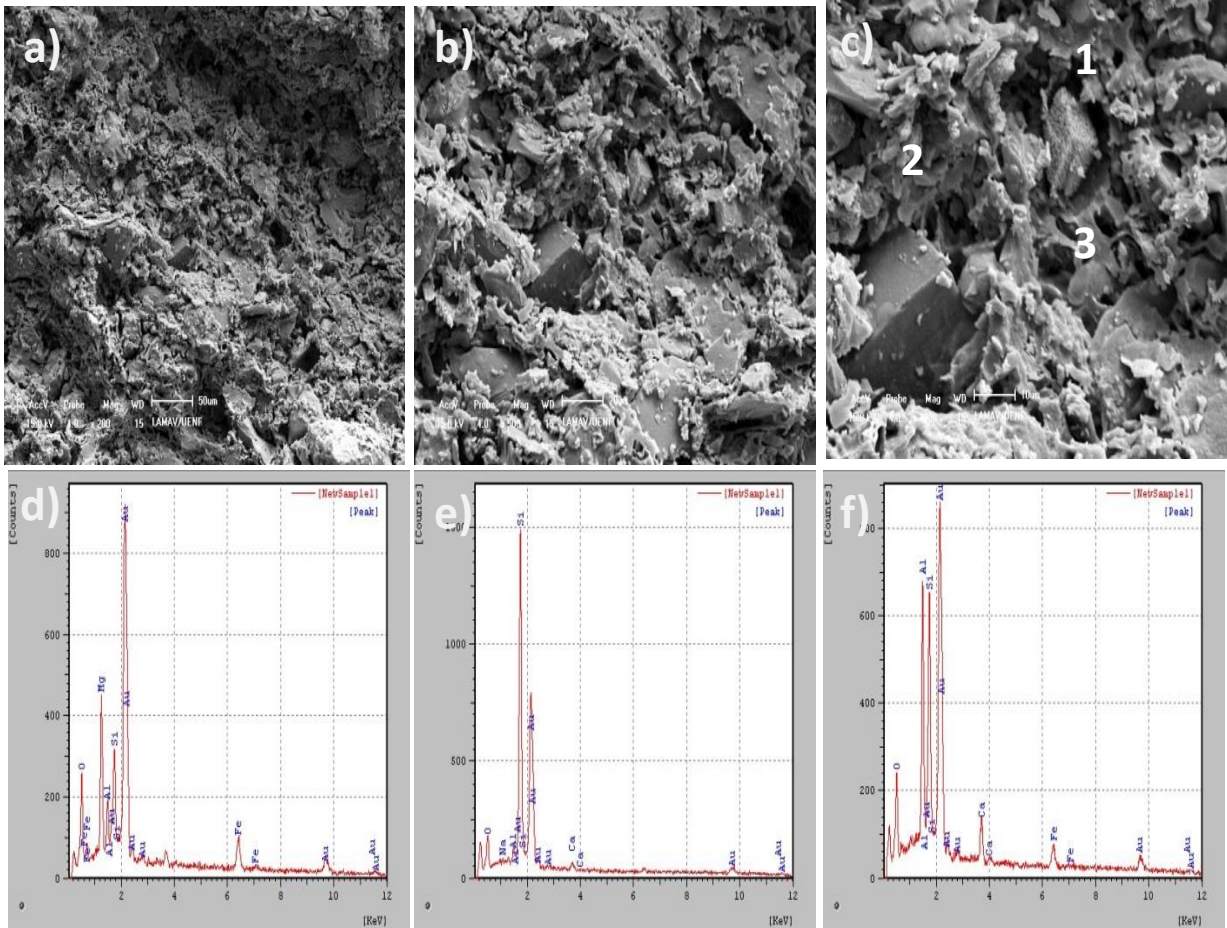
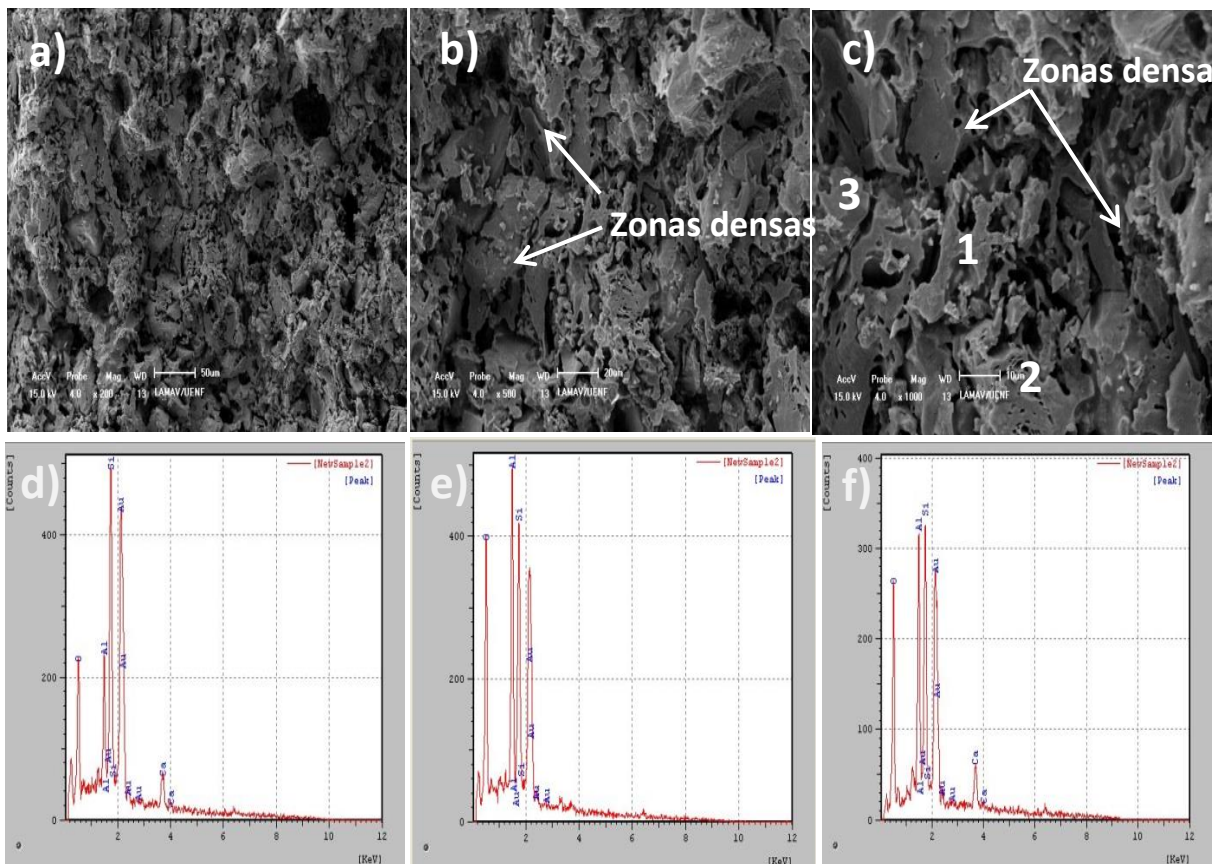


Figura 4.43 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1140 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f).



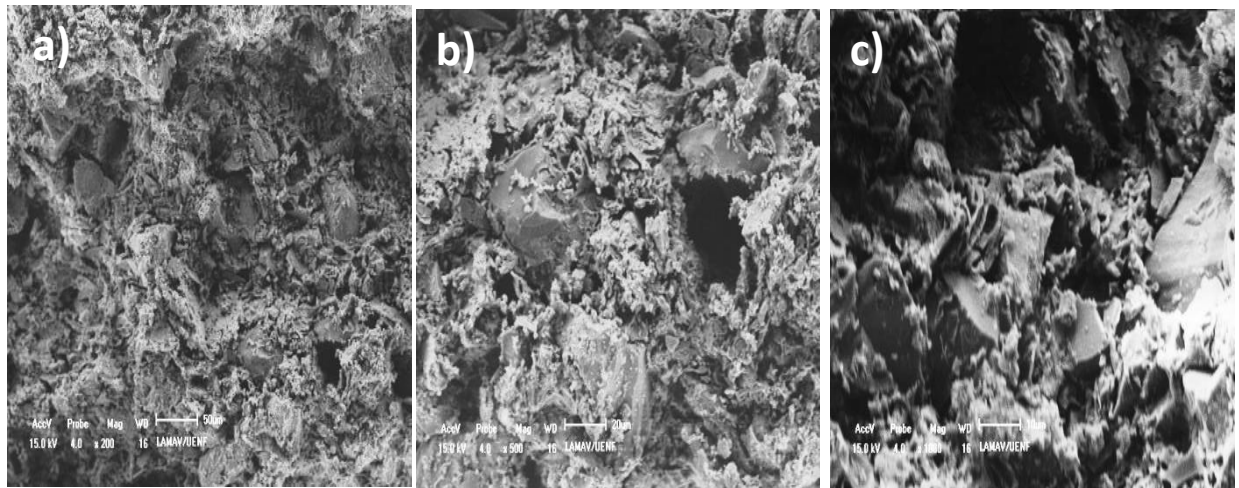
**Figura 4.44 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP2 queimada à temperatura de 1160 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f).**

As Figuras 4.45 a 4.49 apresentam as micrografia obtidas por MEV e o espectro de EDS da superfície de fratura para as peças de revestimento com massa MP4 queimadas em diferentes temperaturas.

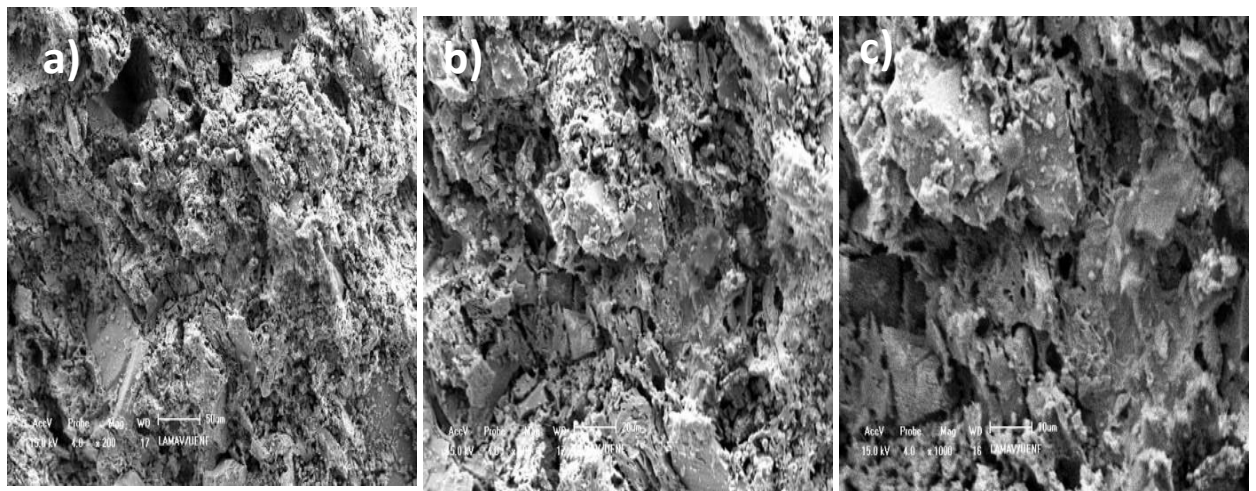
As temperaturas de 1080 °C e 1100 °C (Fig. 4.45 e 4.46) apresentam as superfícies bastante rugosas, heterogêneas e altamente porosas. Isso se deve a presença do RCBCA aumentar ainda mais a porosidade da peça, pois apresenta carbonato de potássio, que nessa temperatura já liberou gases de sua combustão, provocando poros abertos na peça de revestimento cerâmico. A 1120 °C a superfície se apresenta um pouco menos porosa comparada as temperaturas de 1080 °C e 1100 °C. A 1140 °C nota-se uma superfície rugosa, irregular com presença de partículas aderidas à matriz argilosa, provavelmente do RCBCA, podendo ser identificados os elementos químicos pelo EDS, com picos evidentes de Si, Al, Fe e K, corroborando com a análise química (Tabela 4.1) e difração de raios-X (Fig. 4.1) do resíduo de cinza utilizado. São observados também picos menos intensos de Ca



já comprovado sua presença no calcário utilizado na massa para confecção dessas peças . A 1160 °C observa-se uma superfície menos porosa e mais densificada e o espectro de EDS mostra picos característicos de Si e Al, e menos intensos de Ca e Fe.



**Figura 4.45 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1080 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.46 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**

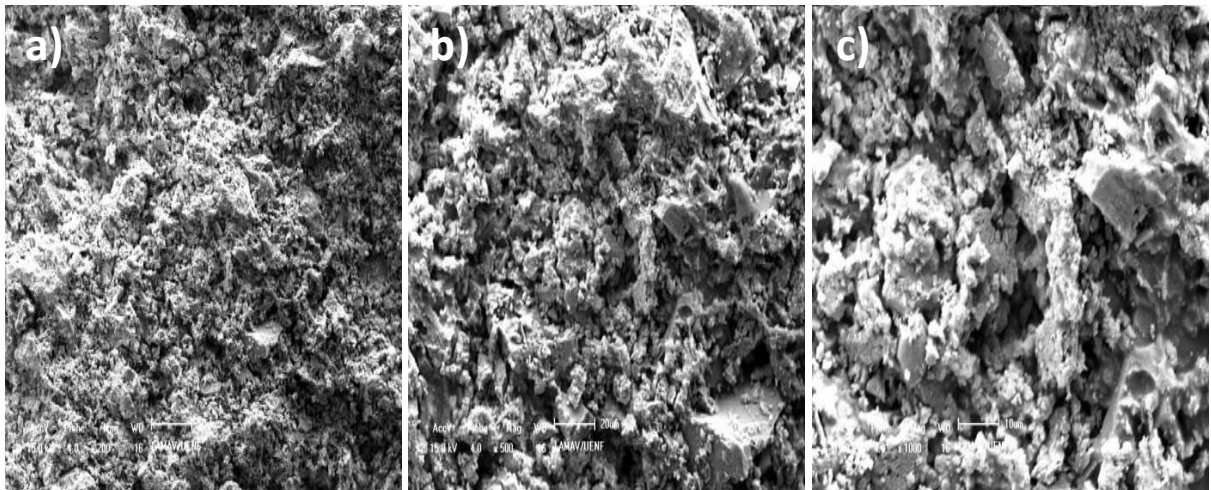


Figura 4.47 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1120 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

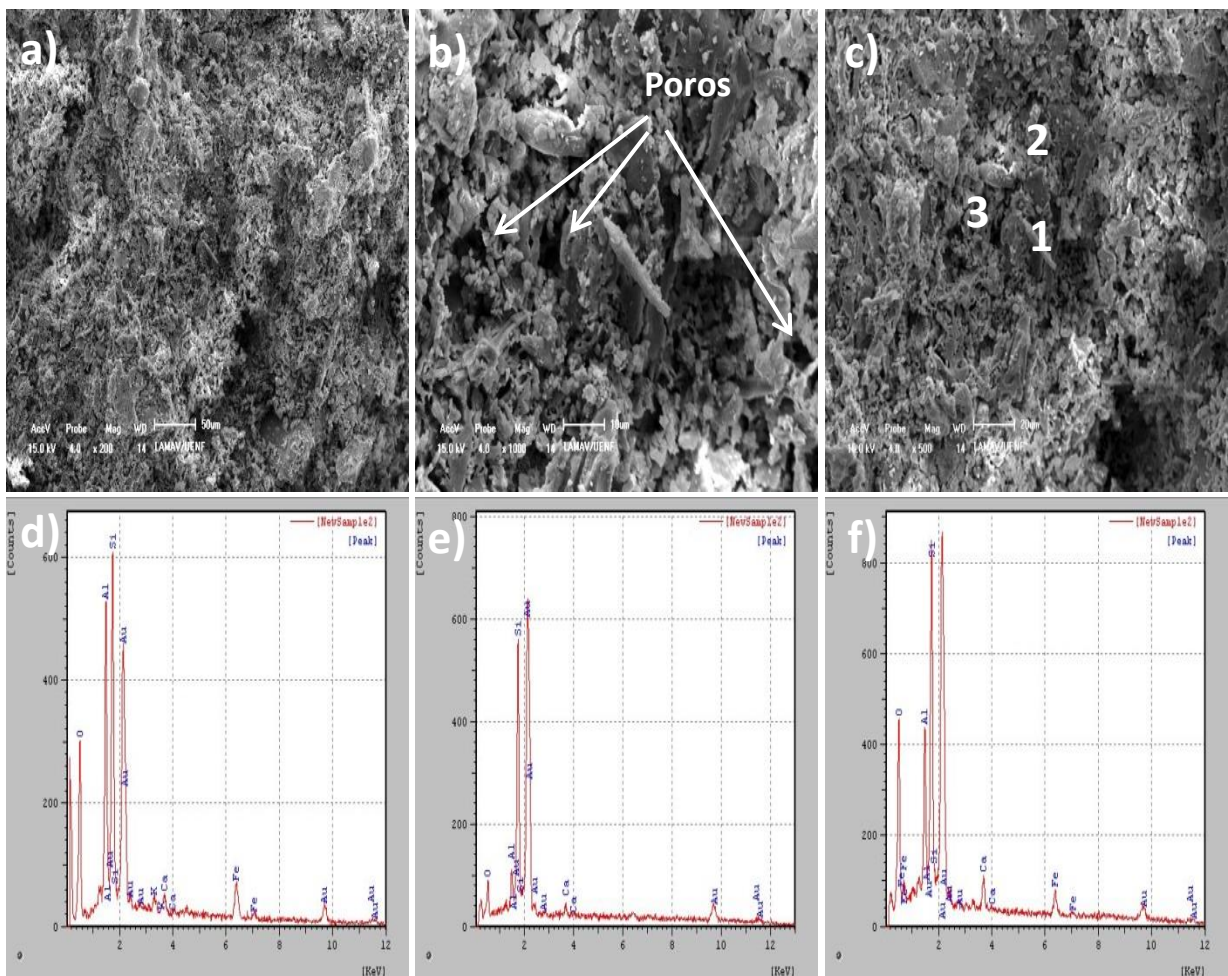
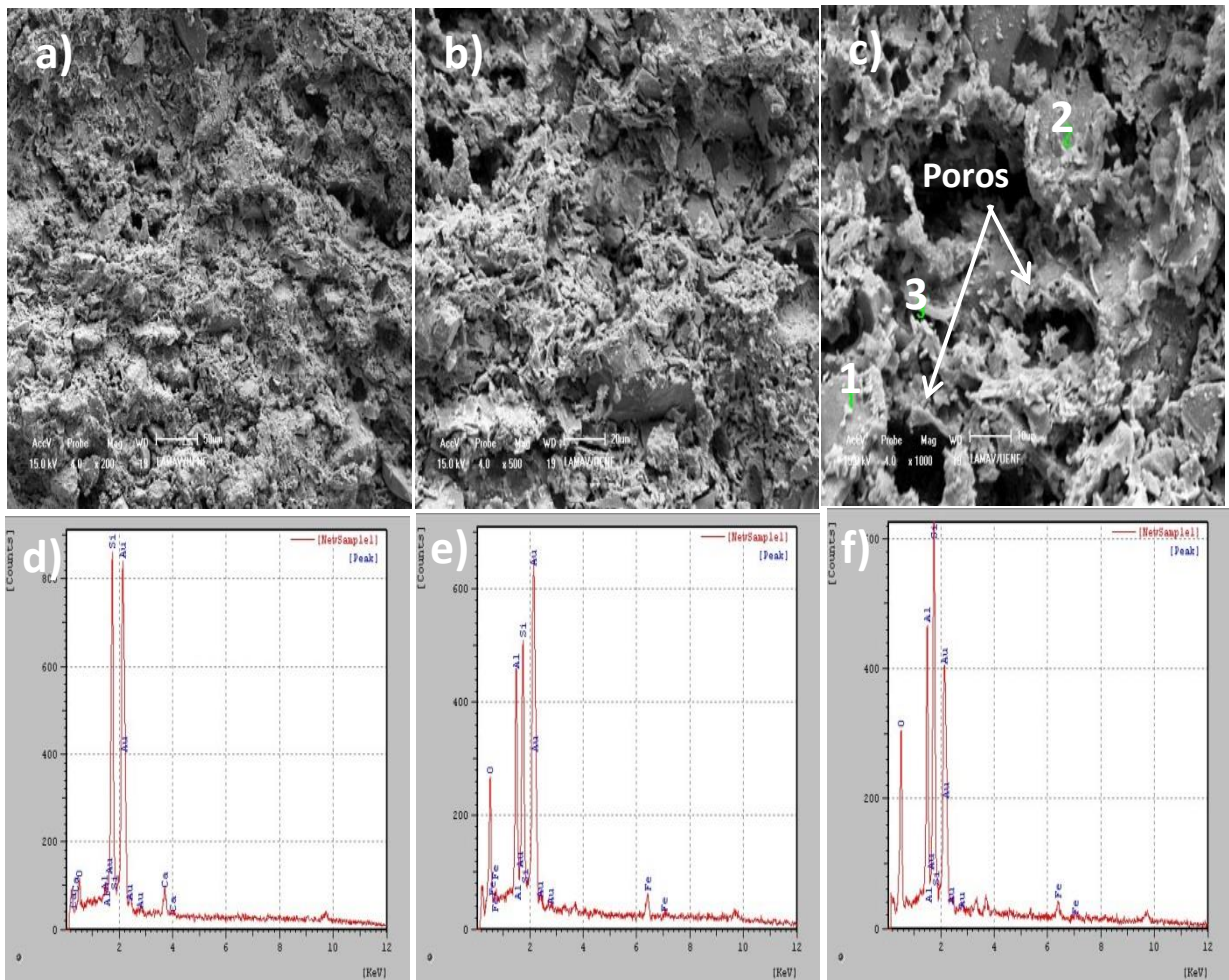


Figura 4.48 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1140 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f).





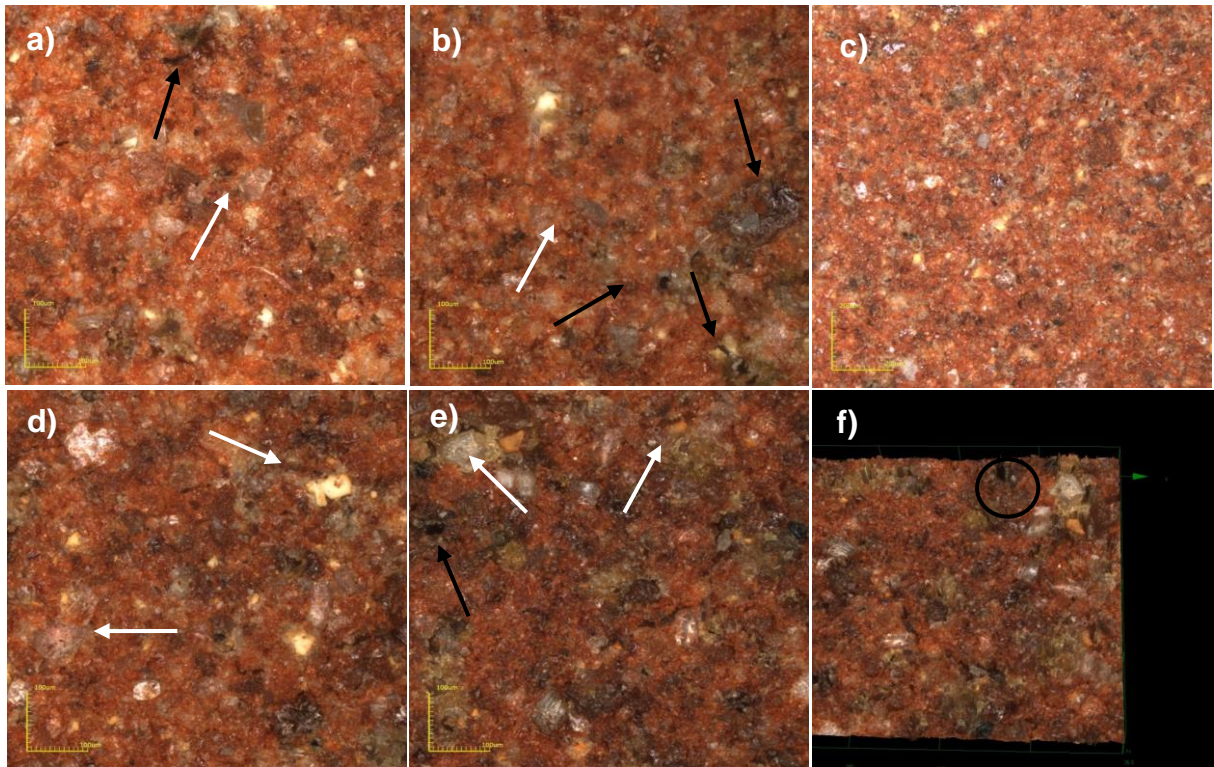
**Figura 4.49 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MP4 queimada à temperatura de 1160 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X e EDS pontual 1 (d); 2 (e); 3 (f).**

#### 4.4.3 - Análises de micrografia (Confocal) das peças cerâmicas queimadas

A Figura 4.50 (a-f) apresenta as micrografias (confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura 3D das peças de revestimento cerâmico poroso de referência (MP1). Comparando com análises da literatura (Morais, 2013; Silva, 2013), nota-se a presença dos compostos de ferro, componente química da argila, responsável pela cor avermelhada das peças cerâmica de revestimento. Os grãos de quartzo são vistos e identificados com setas brancas em todas as temperaturas de sinterização. As partes escuras indicadas com setas pretas podem estar associadas aos feldspatos ou hematitas, minerais presentes na argila. É observado em todas as peças, fases claras que possivelmente estão associadas à presença do



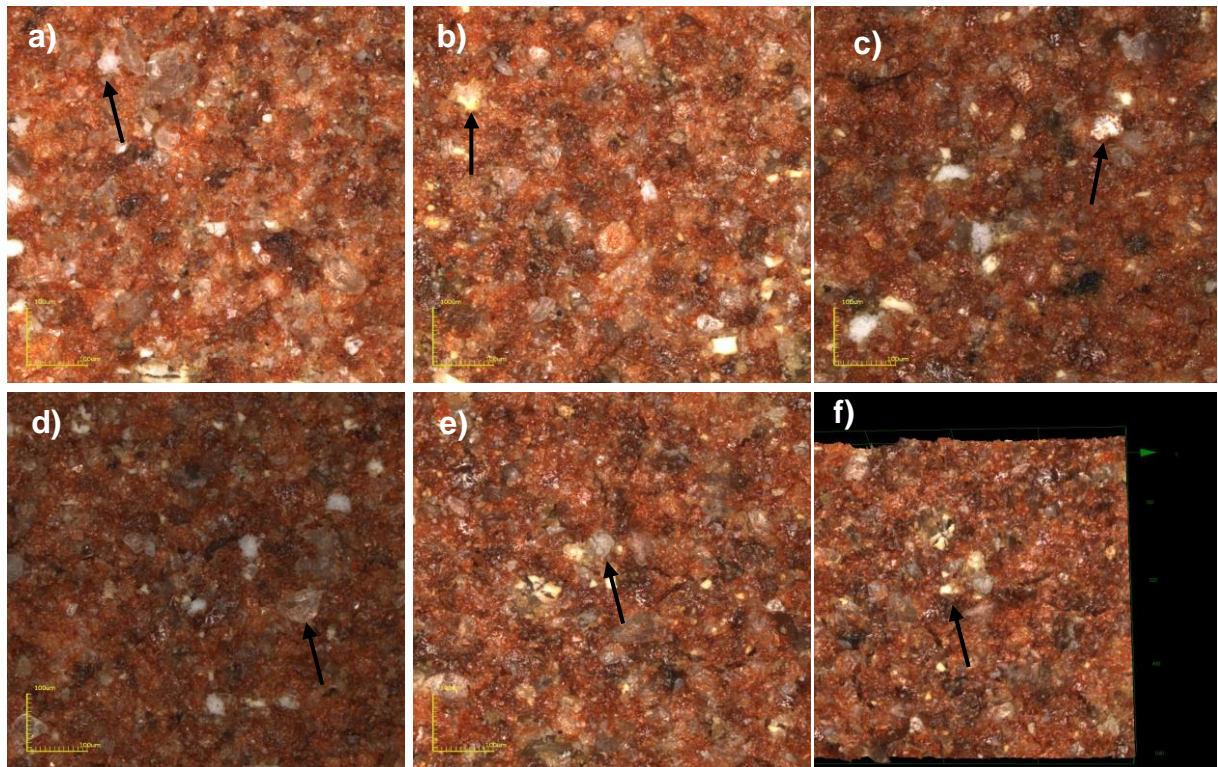
cálcio, presente na composição química do calcário e identificado no EDS de todas as peças de revestimento poroso. Os poros não são muito evidentes, e estão identificados com círculo preto, na Figura 4.50 (f) que mostra a superfície de fratura em 3D.



**Figura 4.50 - Micrografias (confocal) da superfície e superfície 3D com ampliação de 430 X das peças MP1 sinterizadas: a) 1080° b) 1100°C c) 1120°C d) 1140°C e)1160°C f) 1160°C 3D.**

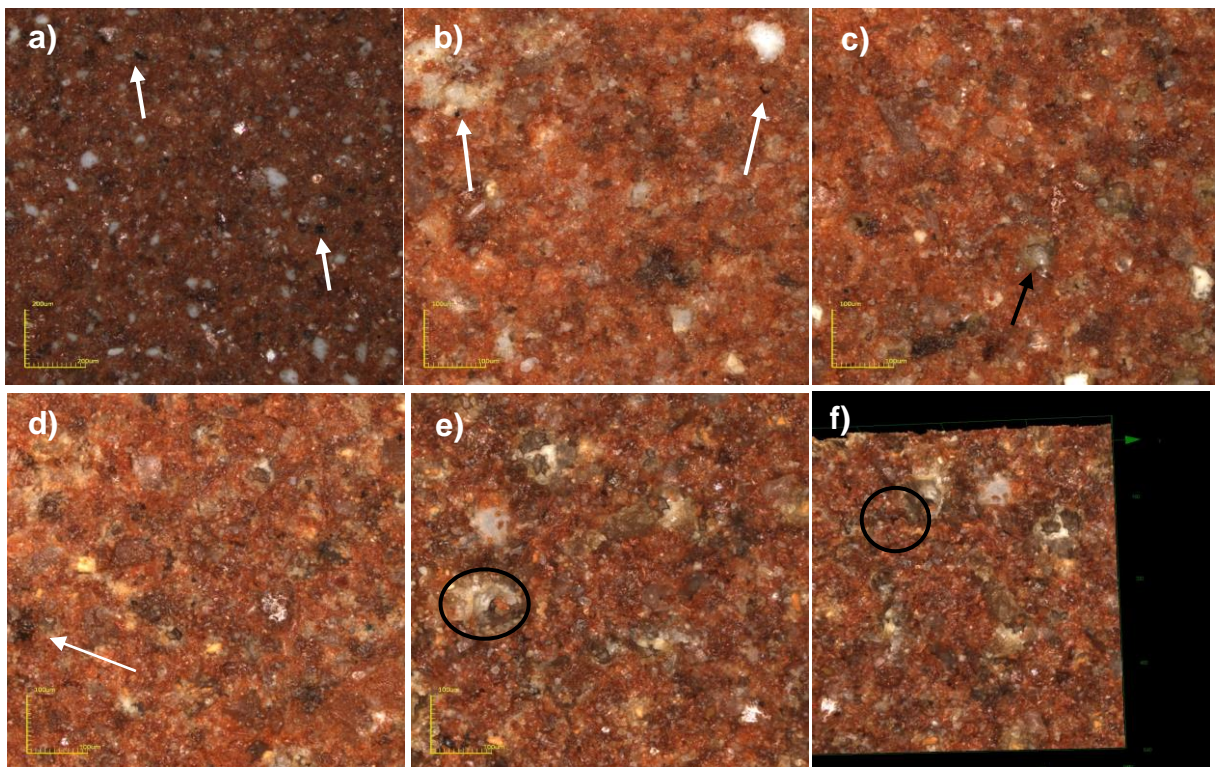
As Figuras 4.51 (a-f) e 4.52 (a-f) apresentam as micrografias confocal das superfícies de fratura e superfície de fratura em 3D das massas de revestimento poroso MP2 e MP4. De modo geral, é notada a presença de ferro possivelmente na forma de hematita, responsável pela cor avermelhada, como visto anteriormente nas peças de revestimento poroso de referência (MP1). Nota-se em todas as micrografias uma superfície irregular, heterogênea, devido principalmente a presença de poros. Várias fases são mostradas em todas as temperaturas, sendo algumas as mesmas presentes em MP1, como o quartzo e o Ca. É observada também, a presença de poucas partículas de resíduo de vidro, que não se fundiram totalmente, identificadas com setas pretas. Além disso, setas brancas indicam partículas de RCBCA, inertizadas na matriz das peças cerâmicas. Não foram

observadas diferenças nas tonalidades das peças com resíduos (MP2 e MP4) em comparação com as peças de revestimento poroso de referência (MP1). Os poros não são vistos nas peças MP2 e são pouco e evidentes em MP4, e estão identificados com círculos pretos, na Figura 4.52(e) e (f) que mostra a superfície de fratura em 3D.



**Figura 4.51- Micrografias (confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura 3D com ampliação de 430 X das peças MP2 sinterizadas: a) 1080° b) 1100°C c) 1120°C d) 1140°C e)1160°C f) 1160°C 3D.**





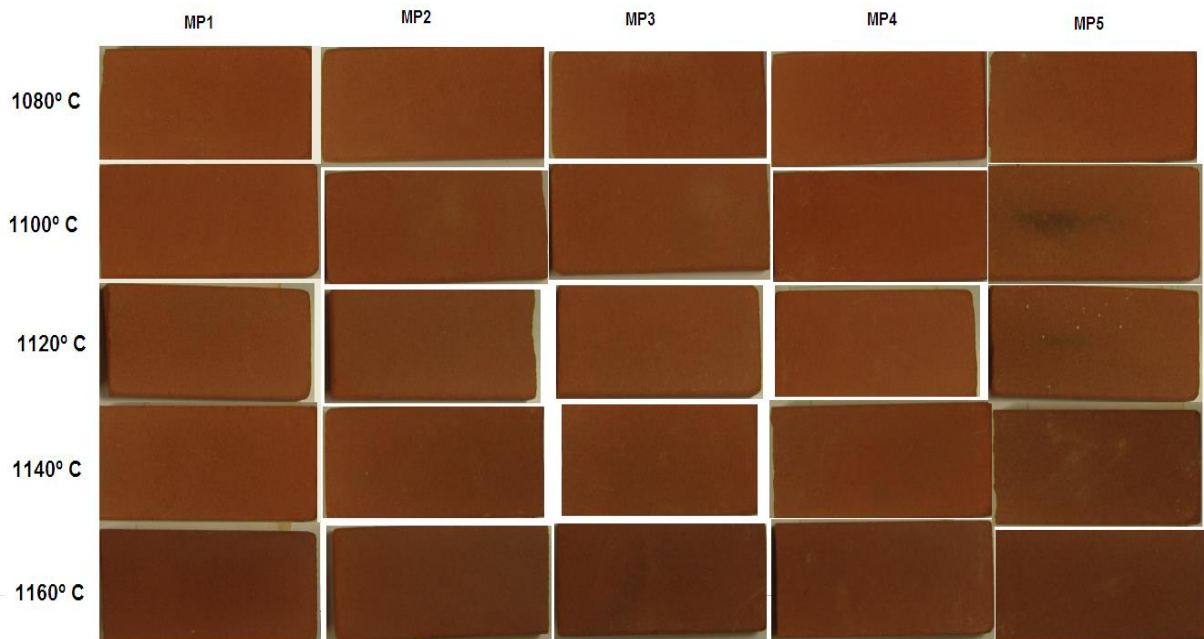
**Figura 4.52 - Micrografias (confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura 3D com ampliação de 430 X das peças MP4 sinterizadas: a) 1080° b) 1100°C c) 1120°C d) 1140°C e)1160°C f) 1160°C 3D.**

#### **4.5 – Efeito da Incorporação do resíduo de vidro e CBCA nas peças cerâmicas após a queima**

Neste trabalho os resíduos de vidro e CBCA foram gradualmente incorporados na massa, substituindo a argila e o quartzo, para produção de peças de revestimento poroso (classe BIII).

A Figura 4.53 apresenta a coloração das peças de revestimento cerâmico com resíduos de vidro e CBCA e queimadas em diferentes temperaturas. Pode-se notar que o efeito da adição dos resíduos, na cor das peças de cerâmicas queimadas, em todas as temperaturas é muito pequeno. Todas as peças apresentam cor vermelha. Isso se deve a presença de ferro na estrutura das cerâmicas. Nota-se um ligeiro escurecimento das peças com 5% de RCBCA (MP5), onde se observa um escurecimento do meio das peças, visível a 1100 °C e 1120 °C, referente ao coração negro. Este defeito é decorrente da presença de matéria orgânica e ferro em cerâmicas, que para essa composição havia uma quantidade

maior proveniente do RCBCA. Além disso, observa-se que na temperatura de 1160° C, houve um aumento na tonalidade das peças. Este fato está relacionado à oxidação do ferro presente principalmente na argila utilizada. Portanto, adições de resíduo de vidro e CBCA nas quantidades estudadas (de 5% em peso) não provocam alterações na cor das peças de revestimento cerâmico poroso queimadas.



**Figura 4.53 – Cor das peças cerâmicas queimadas em diferentes temperaturas**

#### 4.1.1 - Análise de defeitos encontrados nos corpos cerâmicos

A Figura 4.54 apresenta defeitos encontrados nas peças de revestimento poroso (MP5) com 5 % de resíduos de vidro e CBCA. A presença de coração negro foi observada em todas as temperaturas. O coração negro em peças cerâmicas é comum. Muitos estudos estão sendo feitos para um melhor entendimento de sua ocorrência. Sua origem está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxidos de ferro presentes em argilas. Sua ocorrência é devido à presença matéria orgânica, que sofre pirólise ou carbonização, catalisadas pelo silicato de alumínio também presentes nos argilominerais, e se transforma em coque (C). O ferro reduzido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ ) apresenta coloração mais escura porque sua fusibilidade é maior em seu estado oxidado. Assim sendo, a fusibilidade da massa

na região onde o ferro está reduzido é maior do que no resto da peça, e isso dificulta a saída de gases liberados pelas reações, formando o coração negro nesta região (Damiani *et al.* 2001).



**Figura 4.54 – Fotos das peças MP5 queimadas mostrando o coração negro.**

## CONCLUSÕES

Nesta tese de doutorado, estudos relacionados com a formulação e caracterização de revestimento poroso incorporado com resíduos de vidro e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) foram realizados. Estes estudos permitiram obter as seguintes conclusões:

- Os resultados mostraram que o objetivo principal do trabalho de doutoramento foi alcançado. Verificou-se a possibilidade de desenvolvimento de revestimento cerâmico poroso (classe BIII – NBR ABNT 13818) incorporado com resíduos de vidro plano e cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

- O resíduo de vidro é um material constituído principalmente sílica ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Enquanto o RCBCA apresenta como principais constituintes sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Além disso, o RCBCA contém quantidades consideráveis de matéria orgânica (10,32 %). O resíduo de vidro é considerado um material amorfo, pois não apresenta picos bem definidos característicos de uma amostra cristalina. Já o RCBCA, é constituído principalmente de quartzo e cristobalita, além de quantidades menores de carbonato de potássio, mulita primária e fosfato de cálcio. Do ponto de vista físico, ambos resíduos utilizados são materiais não plásticos e apresentam alta quantidade de partículas grosseiras. O RCBCA apresenta cerca de 87,8% de partículas na faixa acima de 63  $\mu\text{m}$  (fração areia), enquanto o resíduo de vidro plano com teores de 68 % de silte e 21% de areia. O Resíduo de vidro apresentou morfologia irregular, enquanto o RCBCA apresenta partículas angulares com aspecto poroso e tubular.

- No presente trabalho foram formuladas, preparadas e caracterizadas cinco massas cerâmicas contendo 5% em peso de vidro e 1,25, 2,5 e 5 % em peso de RCBCA, respectivamente. Os resíduos de vidro e CBCA incorporados à massa cerâmica modificam as características físico-química e mineralógica dela. Adicionando partículas grosseiras e diminuindo a plasticidade global da massa de revestimento poroso de referência. Constatou-se que as massas cerâmicas com a adição dos resíduos apresentam bons parâmetros físicos com intervalos de tamanhos de grânulos adequados para compactação de massas cerâmicas.

- Verificou-se com incorporação de até 2,5 % em peso de RCBCA na massa com 5% em peso de vidro, houve um pequeno aumento na retração e densidade das peças secas a 110 °C.

- A incorporação dos resíduos de vidro e CBCA influencia as propriedades tecnológicas de queima (retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão). A retração linear aumenta com a queima em todas as peças e diminuiu com a adição do RCBCA nas temperaturas acima de 1100 °C. A absorção de água diminuiu à medida que a temperatura de sinterização aumenta, sendo que para as peças com os dois resíduos a 1120 °C houve um aumento da absorção. A porosidade aparente segue o mesmo comportamento da absorção de água, que diminui os poros com o aumento da temperatura. A massa específica aparente aumenta nas temperaturas acima de 1120 °C e para as peças MP4 e MP5 o RCBCA contribuiu para que a densidade das peças entre 1100 e 1140 °C diminuísse. A tensão de ruptura a flexão aumentou com a temperatura de sinterização em todas as peças. Sendo os melhores resultados foram para as peças MP2, MP3 e MP4.

- A análise mineralógica nas amostras sinterizadas indicou que a incorporação do RCBCA na massa com 5% em peso de resíduo de vidro não modificou as fases cristalinas majoritárias, mas introduziu novas fases como cristobalita e fosfato de cálcio. O resíduo de vidro também não contribuiu para adição de novas fases e nem alterou a composição das peças com novas fases, devido o resíduo de vidro ser um material amorfo.

- Foi verificado que a incorporação dos resíduos de vidro e CBCA influenciam a microestrutura sinterizada das peças de revestimento cerâmico. Em geral o resíduo de vidro contribuiu para uma superfície mais densificada, enquanto o RCBCA aumentou a porosidade e heterogeneidade das peças.

- Foi observado que não houve alteração significativa na cor das peças de revestimento cerâmico com a adição dos resíduos de vidro e CBCA. Nas peças da massa MP5 ocorreu o aparecimento de um pequeno escurecimento no centro das peças ocasionado pelo “coração negro”, devido o alto teor de matéria orgânica presente no RCBCA.

- Finalmente, com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que 5% em peso de resíduo de vidro e até 2,5 % em peso de RCBCA seja adicionado á massa cerâmica para fabricação de revestimento poroso (azulejo) - classe BIII.

**Como perspectivas para trabalhos futuros, pode-se sugerir:**

- Investigar outros resíduos sólidos industriais para substituição do calcário em revestimento poroso da classe BIII.
- Caracterização ambiental das peças de revestimento poroso BIII contendo resíduos de vidro e CBCA, com ênfase especial sobre o potencial poluidor (lixiviação e solubilização) e emissão gasosa durante o processo de queima.
- Testar outras argilas com menor índice de plasticidade e maior teor de  $\text{SiO}_2$  na formulação de peças de revestimento poroso BIII.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ABVIDRO (2014).** Qualidade do vidro na reciclagem [http:// www.abividro. org.br/ reciclagem-abividro /qualidade-do-vidro](http://www.abividro.org.br/reciclagem-abividro/qualidade-do-vidro). Acesso em 01 dez 2014.

**Anfer (2011).** Historia da cerâmica. Acesso em 16/05/2011. <http://www.anfacer.org.br/principal.aspx?tela=ucTelaConteudos&idMenu=92>

**Associação Brasileira de Cerâmica.** Disponível em: <http://www.abceram.org.br> acesso em 20 de out. 2011.

**Associação Brasileira de normas Técnicas (1984a).** *Determinação da análise granulométrica dos solos*: NBR 7181-84, Rio de Janeiro.

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

**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.

**Associação Brasileira de normas Técnicas (1984c).** *Determinação do limite de plasticidade de solos* : NBR 6459-84, Rio de Janeiro.

**Associação Brasileira de normas Técnicas (1984d).** *Determinação do limite de liquidez dos solos*: NBR 7180-84, 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 – Especificações e Métodos de Ensaio: NBR 13818. Rio de Janeiro-RJ.

**ASTM- C373/88 (1994).** *Test method for water absorption, bulk density and apparent porosity.*

**Barba, A., Beltrán, V., Felú, C., Garcia, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002).** *Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas, 2ª edición, ITC, Castellón.*

**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.

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

**Borlini M. C., Mendonça, J. L. C. C., Conti, R. A. Pinatti, D. G. Vieira, C. M. F. Monteiro, S. N. (2006).** Effect of particle size of an ash from sugarcane bagasse in the properties of red ceramic, *Materials Science Forum*, V.530-31, 538-543 p.

**Bragança, S. R., Bergmann, C. P.(2004).**Traditional and glass powder porcelain – Part I: Technical and microstructure analysis, *Journal of the European Ceramic Society*, V. 24, N. 8, 2383-2388 p.

**Caldas A., Neto, A. A. M. John, V. M. Sobrinho, C. W. A. P.(2000).** Tecnologias alternativas para habitação: o uso de cinzas residuais para produção de novos materiais e componentes construtivos, *II Congresso Internacional de tecnologia e Gestão da Qualidade na Construção Civil*, Recife-PE, Brasil.

**Callister Jr., W. D. (1999).** *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.* 5ª edição. Salt Lake City, Utah, Janeiro. 589 p.

**Canilha, L., Carvalho, W., Rocha, G. J. M., Almeida e Silva, J.B., Giuliatti, M. (2007).** Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>. Acesso em 22 de outubro de 2011.

**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.

**Cesar, A. P., De Paula, D. A., Krom, V. (2004).** Importância da reciclagem do vidro. VIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IV Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. 642-645p.

**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.

**COAGRO** – Cooperativa agroindustrial do Estado do rio de Janeiro. (2014) <http://www.coagro.coop.br/post/141>. Acesso em 30 de outubro de 2014.

**CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento (2011).** Acompanhamento da safra brasileira. Cana-de-açúcar- safra 2011/2012. 19p.

**Coelho, R. M. P. (2009).** Reciclagem e desenvolvimento sustentável no Brasil. Cap. 6.0 – Produção, consumo e reciclagem de vidros. Ed. Recóleo. 321 p.

**Cordeiro, G. C.(2006).** *Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço da cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Rio de Janeiro - RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 445p.

**Cordeiro, G. C., Toledo F. R. D., Fairbair, E. M. R.(2009).** Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em material cimentícios. *Química Nova*. V.32 n° 1, 82-86p.

**Damiani, J. C., Perez F., Melchiades F. G., Boschi, A. O. (2001).** Coração negro em revestimento cerâmico: principais causas e possíveis soluções. *Cerâmica Industrial*. 12-16p.

**Dondi M., Marsigli, M. Fabbri, B. (1997).** Recycling of industry and urban wastes in bricks production – a review, *Tile and Brick International*, V. 13, 218-225 p

**Duarte A. M. A. (2009).** Crescimento e maturação da cana-de-açúcar, sob condições de cultivo irrigado, em janaúba-MG. (dissertação apresentada a universidade estadual de São Carlos), Janaúba – MG,41p.

**Dutra R. P. S., Pontes L. R. A (2002).** Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. *Cerâmica 48 (308)*. 223-230 p.

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

**Faria, K. C. P. (2011).** Avaliação da adição de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades e microestruturas de cerâmica vermelha. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais e meio ambiente). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual Norte Fluminense, UENF. 100p.

**Faria K. C. P., Gurgel, R. F., Holanda, J. N. F. (2010).** Characterization of sugarcane Bagasse ash for use in ceramic bodies. *Materials Science forum*, vol. 660-661, 1049-1052 p.

**Faria, K. C. P., Gurgel, R. F., Holanda, J. N. F.(2011).** Characterization of red ceramic pastes incorporated with sugarcane Bagasse ash waste. Eighth *international*

*Latin-American conference on Power technology, Ptech, Florianópolis, SC.*

**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.

**FIESP/CIESP (2001).** Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar), São Paulo, 90 p. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/2363237/Ampliacao-da-oferta-de-energia-atraves-da-biomassa-Fiesp-2001>. acesso em 20 de dezembro 2011.

**Francisco, J. O. (1983).** Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil. (PLANALSUCAR – Programa Nacional de Melhoramento de Cana-de-açúcar. Instituto da cana-de-açúcar e do álcool nº 2. 264p.

**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.

**Freitas E. S. (2005).** Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes-RJ, Dissertação (Mestrado em engenharia civil). Universidade Estadual Norte Fluminense, UENF. Campos dos Goytacazes-RJ.81 p.

**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 de doutorado em engenharia química. UFRN. 202p.

**Grespan Setz, L. F., Munhoz Jr., A. H., Zandobadi, A. R. (2001).** Reciclagem de resíduo de “pó de vidro” em cerâmica vermelha – utilização do método estatístico de Weibull na análise da resistência a flexão de corpos contendo teores diferentes de resíduo. Anais 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis – SC.

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

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

**Lima, R. (2013).** Revestimento cerâmico e azulejo: historia e execução. <http://pt.slideshare.net/rubensl3/revestimento-cermico-e-azulejos-histria-e-execuo>. Acesso em 15 de janeiro de 2015.

**Lee, W.E., Souza, G. P., McConville, C. J., Tarvorpanich, T., Iqbal, Y.(2008).** Review: mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, V. 28, N. 2, 465-471 p.

**Lolli L., Nasseti G. e Marino L.F.B. (2000).** A Preparação a Seco de Massas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial*. 23 a 27 p.

**Loryuenyong, V, Panyachai T, Kaewsimork K, Siritai C. (2009).** Effects of Recycled Glass Substitution on the Physical and Mechanical Properties of Clay Bricks. *Waste Management*. 29: 2717-2721.

**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). Acesso em 28 de junho de 2011.

**Mariante, A., Kalache, J. (2006).** Panorama do Sector e Revestimentos Cerâmicos, Área Industrial, Departamento de Bens de Consumo, Setembro 22p.

**Martins, C. H., Zanella, R. M., Júnior, R P.(2007).** Potencial do uso da cinza do bagaço de cana-se-açúcar como agregado miúdo”. In: I SEUEM-Seminário de Engenharia Urbana da Universidade Estadual de Maringá, 2007, Maringá. CDRoom do Evento, . v. 1. p. 121-126p.

**Mártires, R. A. C. (2009).** Caulim. DNPM , 474 a 483 p. Disponível em:

<http://simineral.org.br/arquivos/EconomiaMineraldoBrasil2009CaulimDNPM.pdf>.

Acesso em 01/12/2011.

**Melchiades, F. G. (2011).** Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para preparação de massas de porcelanato. Tese (doutorado em ciências e engenharia dos materiais) Universidade Federal de São Carlos. 186 p.

**Menezes, R. R., Neves, G. A., Ferreira, H. C.(2002).** O estado da arte sobre o uso de resíduo como matérias-primas alternativas, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, V. 6, N. 2, p. 303-313.

**Montano, P. F., Bastos, H. B. (2013).** A indústria de vidro plano. Conjuntura atual e perspectiva. *BNDS setorial* 38. 265 – 290 p.

**Motta, J. F. M., Junior, M. C., Tanno, L. C. (1998).** Panorama das matérias-primas utilizadas na industria de revestimento cerâmico : desafios do setor produtivo. *Cerâmica Industrial* 3. 30-38 p.

**Oliveira, A. C. (1987).** Neolítico: arte moderna. 1ª edição. Editora Perspectiva. 138p.

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

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

**Oliveira, E. A. (2011).** Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X. Dissertação (Mestrado metrologia). Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação. 115p.

**Paranhos, R. J. S. (2010).** Aproveitamento de resíduos de cinza da cana-de-açúcar em massas cerâmicas. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica).

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN. 97p.

**Pedro, M. L., Silva, M. P., Souza, A. E., Santos, G. T. A., Teixeira, S. R. (2010).** Preparação de cerâmica porosa utilizando cinza do bagaço de cana. *54º congresso brasileiro de cerâmica*, Foz do Iguaçu, PR. 2352-2363p.

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

**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 p.

**Rocha, S. E. S., Consenza, J. P., Barroso, D. V. (2007).** Considerações sobre a indústria do vidro plano no Brasil. BNDES Setorial, *Rio de Janeiro*, n. 26, p. 101-138.

**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*, V. 21, N. 10, 1950-1960 p.

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

**Sampaio V. G., Pinheiro B. C. A., Holanda J. N. F. (2007).** Granulação a seco de uma massa cerâmica para grês porcelanato *Cerâmica* vol.53 nº.327 São Paulo .295-299 p.

**Santos, P. S. (1989).** Ciência e tecnologia das argilas, 2ª Ed., São Paulo, Edgard Blucher, v.1, 405p.

**SANTOS, W. J. (2009).** Caracterização de vidros planos transparentes comerciais. *Scientia Plena*, VOL. 5, NUM. 2. 1-5 p.



**Silva, T. C., Silva, N. S., Souza, F. A. C. (2010).** Avaliação do efeito da adição de calcários calcíticos e dolomíticos a massa sobre a regularidade dimensional e inércia à água de revestimentos cerâmicos porosos. *Cerâmica Industrial*, São Paulo : ABC, v. 15, n. 3, ISSN : 1443-4608. p.34-38.

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

**Silva, M. A., Holanda, J. N. F. (2011).** Characterization of floor tile pastes containing sugarcane Bagasse ash waste. *Eighth international Latin-American conference on Power technology*, Ptech, Florianópolis, SC.

**Silva, S. P. (2001).** Caulim. Balanço mineral brasileiro. Departamento Nacional de produção mineral. <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf>, acesso em 29 de Novembro 2011. 13 p.

**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. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais e meio ambiente). Universidade Estadual Norte Fluminense, UENF.95p

**Souza, A. E., Santos, G. T. A., Costa, F. B., Alves, N. B. J., Sá, A. W. L.,Teixeira, S. R. (2006).** Avaliação do aproveitamento de cinza de bagaço de cana como componente de massa cerâmica para produção de telhas, *Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, CDROM, Blumenau-SC.

**Souza, G. P.; Holanda, J. N. F. (2005).** Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies, *Ceramics International*, V. 30, N. 1, 99 -104 p.

**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, S. J. G., Holanda, J. N. F. (2007).** Variação microestrutural durante sinterização de revestimentos cerâmicos porosos. *51º congresso Brasileiro de Cerâmica*. 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 Industriels*, V. 74, 267-271 p.

**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.

**Uslu T., Arol, A. I. (2004).** Use of boron waste as an additive in red bricks, *Waste Management*, V. 24, 217-220 p.

**Zauberas, 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.