

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ALUMINA  
ELETROFUNDIDA EM CERÂMICA VERMELHA

**MICAELA NICOLITE**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ

DEZEMBRO - 2017

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ALUMINA  
ELETROFUNDIDA EM CERÂMICA VERMELHA

**MICAELA NICOLITE**

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

Área de Concentração: Materiais e meio ambiente

Orientador: Prof. D. Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ

DEZEMBRO – 2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

24/2018

Nicolite, Micaela

Aproveitamento de resíduo da produção de alumina eletrofundida em cerâmica vermelha / Micaela Nicolite. – Campos dos Goytacazes, 2017.  
xii, 106 f.: il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) –  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de  
Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos  
Goytacazes, 2017.

Orientador: Carlos Maurício Fontes Vieira.

Area de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 87-96.

1. REAPROVEITAMENTO (SOBRAS, REFUGOS, ETC.) 2.  
CERAMICA VERMELHA 3. ABRASIVOS 4. RESIDUOS DE ALUMINA -  
REAPROVEITAMENTO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense  
Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais  
Avançados II. Título

CDD 620.14

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ALUMINA  
ELETROFUNDIDA EM CERÂMICA VERMELHA

**MICAELA NICOLITE**

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

Área de Concentração: Materiais e meio ambiente

Orientador: Prof. D. Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira

Aprovado em 15/12/2017

Comissão Examinadora:

---

Prof. Claudio André Chagas Martins Dias (D. Sc. Eng. e Ciências dos Materiais) –  
Sec. Educação do ERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Elaine Aparecida Santos Carvalho Costa (D. Sc. Eng. e Ciências dos  
Materiais) – UENF/LAMAV

---

Prof. Gustavo de Castro Xavier (D. Sc. Eng. Civil) – UENF/LECIV

---

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

Dedico esta obra a minha mãe, que com muito amor e poucos recursos me criou e me proporcionou o bem mais precioso e valoroso que é o conhecimento.

Posso todas as coisas Naquele que me fortalece.  
(Filipenses 4:13)

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeira a Deus, autor e consumidor da minha fé, por todo auxílio nas horas mais difíceis dessa caminhada. Pelo refrigério, paz e amor derramados sobre mim;
- ✓ À minha família pelo incentivo e por suportar a minha ausência em vários momentos;
- ✓ Aos meus amigos de caminhada acadêmica, Geovana, Lucas e Juliana, por tornar meus dias mais leves e saborosos!!! Rsrs... À Geovana por toda contribuição no laboratório, sempre pronta a ajudar. Obrigada por sua amizade que ultrapassa os portões da universidade. À Lucas pela ajuda constante com seu conhecimento e pela amizade sincera;
- ✓ A todos os colegas de curso e laboratório, em especial, Marilena, Milena e Carlinhos pela parceria no grupo "trabalho sujo"...rsrs.
- ✓ Ao meu orientador Carlos Maurício, pela amizade, confiança depositada e pela oportunidade de fazer um doutorado. Amizade para a vida!
- ✓ Ao superintendente do INEA, René Justen, pela confiança e incentivo. E ao INEA pela redução de carga horária para que pudesse realizar esse curso;
- ✓ Aos membros da banca, professores Claudio André Chagas Martins Dias e Elaine Aparecida Santos Carvalho Costa por aceitarem o convite. Além do prof. Gustavo de Castro Xavier pela presteza e colaboração na parte estatística, sempre com muita atenção e carinho. Tem a minha gratidão!
- ✓ Ao prof. Vernilli, da Escola de Engenharia de Lorena, pelo fornecimento do resíduo e por estar sempre de portas abertas para nos atender no que for preciso, auxiliando nas diversas análises;
- ✓ À professora Rosane Toledo pela amizade, incentivo e precioso auxílio nas análises de DRx;
- ✓ Enfim a todos que colaboraram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

## RESUMO

NICOLITE, M. (2017). **Aproveitamento de resíduo da produção de alumina eletrofundida em cerâmica vermelha**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF/CCT/LAMAV, 106p.

As atividades industriais produzem riquezas para os países, contudo, diariamente milhões de toneladas de resíduos são gerados em todo o mundo. A sua destinação em aterros tende a elevar os custos da produção. Nesse sentido, a introdução de resíduos em outros ciclos produtivos vem surgindo como melhor alternativa econômica e ambiental. Este trabalho objetivou incorporar o resíduo gerado na etapa de eletrofusão da alumina em cerâmica vermelha. Para isso, as matérias-primas foram caracterizadas química (FRX) e mineralogicamente (DRX), além da granulometria e análise de dilatométrica. Composições de massa foram feitas com até 10% em peso seco de resíduo. Corpos de prova foram confeccionados por extrusão e secos em estufa a 110°C, em seguida foram submetidos à temperatura de queima de 750, 850, 950 e 1050°C com taxa de aquecimento 2°C/min e 3h na temperatura de patamar. Após o resfriamento, as peças cerâmicas foram submetidas aos ensaios de absorção de água, densidade aparente, porosidade aparente, retração linear e tensão de ruptura a flexão. Foram realizadas micrografias ótica e MEV dos pós e das peças queimadas. O módulo de Weibull foi utilizado para analisar a probabilidade de falha das peças e sua homogeneidade. Os resultados mostraram que o resíduo é composto principalmente pelo coríndon, mas também apresenta silimanita, hematita e titanita. Sua granulometria é composta por 26,1% de fração argila, 55,1% de silte e 18,8% de fração areia, o que causou aumento na plasticidade da massa e redução na densidade relativa a seco prejudicando o empacotamento da peça. Foi possível incorporar até 5% de resíduo para fabricação de blocos de vedação na temperatura de 750°C e até 7,5% na temperatura de 850°C, de forma a atender normas e recomendações. Para a confecção de telhas admite-se a adição de até 2,5% para queima em 950°C.

**Palavras-chave:** reciclagem, cerâmica vermelha, abrasivos, resíduo.

## ABSTRACT

NICOLITE, M. (2017). **Utilization of residue from the electrofusion step of alumina in red ceramics**. Thesis (Doctorate in Engineering and Materials Science). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF/CCT/LAMAV, 106p.

Industrial activities produce wealth for countries, yet every day millions of tons of waste are generated worldwide. Their disposal in landfills tends to raise production costs. In this sense, the introduction of waste in other production cycles has emerged as the best economic and environmental alternative. This work aimed to incorporate the residue generated in the alumina electrofusion step in red ceramics. Therefore, the raw materials were chemical (XRF) and mineralogically (XRD) characterized, as well as by granulometry and dilatometry analysis. Clayey body compositions were made up to 10% by dry weight of residue. Test specimens were prepared by extrusion and dried in an oven at 110 °C, after being submitted to the sintering temperature of 750, 850, 950 and 1050 °C with heating rate of 2 °C/min and 3 h at the threshold temperature. After cooling, the ceramic pieces were submitted to water absorption, apparent density, apparent porosity, linear shrinkage and three point bending test. Optical and SEM micrographs of the powders and sintered specimens were performed. The Weibull module was used to analyze the probability of failure of the parts and their homogeneity. The results showed that the residue is mainly composed by corundum, but also presents silimanite, hematite and titanite. Its granulometry is composed by 26.1% of clay fraction, 55.1% of silt and 18.8% of sand fraction, which increased the clayey body plasticity as well as the reduction of relative dry density, and this may have hampered the specimen packaging. It was possible to incorporate up to 5% of residue for bricks production at sintering temperature at 750°C and up to 7.5% at temperature of 850°C in order to comply with standards and recommendations. The addition of up to 2.5% for burning at 950°C can be used to roofing tiles production.

**Keywords:** recycling, red ceramics, abrasives, waste.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: DRX da bauxita típica das minas paraenses.....	07
Figura 4.2: Etapas de beneficiamento da bauxita.....	09
Figura 4.3: Principais compostos de alumínio obtidos a partir da bauxita .....	10
Figura 4.4: Sequência da transformação de hidratos de alumina.....	14
Figura 4.5: Ilustração de um típico forno Higgins - arco elétrico.....	18
Figura 4.6: Fluxograma da produção de aluminada eletrofundida.....	19
Figura 4.7: Esquema simplificado para classificação dos resíduos sólidos.....	22
Figura 4.8: Distribuição do tamanho de partícula do resíduo.....	31
Figura 4.9: Padrão de difração de raios X do resíduo estudado.....	32
Figura 5.1: Fluxograma das etapas de caracterização dos materiais.....	37
Figura 5.2: Matérias-primas utilizadas.....	38
Figura 6.1: Difratoograma de raios X da massa cerâmica.....	48
Figura 6.2: Difratoograma de raios X do resíduo em temperatura ambiente.....	50
Figura 6.3: Curva dilatométrica da massa argilosa (“a”), do resíduo (“b”) e da composição contendo 10% de resíduo.....	54
Figura 6.4: Distribuição granulométrica da massa argilosa e do resíduo.....	56
Figura 6.5: Localização das massas cerâmicas no diagrama de Winkler.....	57
Figura 6.6: Prognóstico de extrusão para a massa argilosa e todas as composições estudadas.....	59
Figura 6.7: Percentuais de retração linear de secagem nas peças cerâmicas da massa argilosa e das composições com resíduo incorporado.....	62
Figura 6.8. Densidade aparente ou Massa específica aparente a seco e das peças queimadas.....	64
Figura 6.9: Porosidade aberta das composições cerâmica em todas as temperaturas estudadas.....	66
Figura 6.10 Retração linear das cerâmicas queimadas indicando a variação do tamanho da peça de acordo com MÂS (2002) .....	67
Figura 6.11: Absorção de água das massas com e sem resíduo incorporado nas temperaturas de queima de 750 a 1050°C.....	68
Figura 6.12: Tensão de ruptura à flexão para massa argilosa e composições com adição de resíduo em quatro temperaturas de queima.....	70
Figura 6.13: Imagens de exemplares das peças cerâmicas produzidas em cada composição e temperatura de queima.....	71
Figura 6.14: Lotes das peças queimadas a 750°C com adição de 0% (a) 2,5% de resíduo (b) e com 5% (c) que apresentaram o “coração negro”.....	71
Figura 6.15: Visualização das demais peças queimadas a 750°C referentes a cada composição que não apresentaram o defeito.....	72

Figura 6.16: Micrografia ótica das peças cerâmicas.....	73
Figura 6.17: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de resíduo (a) e massa argilosa (b) na forma de pó.....	74
Figura 6.18: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de peças queimadas.	75
Figura 6.19: Difratoograma da massa cerâmica após a queima.....	76
Figura 6.20: Difratoograma do resíduo após queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C.....	78
Figura 6.21: Difratoograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 750°C.....	79
Figura 6.22: Difratoograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 850°C.....	80
Figura 6.23: Difratoograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 950°C.....	81
Figura 6.24: Difratoograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 1050°C.....	81
Figura 6.25: Diagrama de Weibull em todas as temperaturas de queima e para composição sem resíduo adicionado (a) com 2,5% (b), com 5% (c), com 7,5% (d) e com 10% de adição do resíduo (e) .....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Principais constituintes da bauxita.....	8
Tabela 4.2: Especificações da bauxita segundo a sua aplicação.....	8
Tabela 4.3: Principais tipos de estrutura de óxidos e hidróxidos de alumínio.....	13
Tabela 4.4: Resultado da análise do extrato solubilizado do resíduo.....	30
Tabela 4.5: Composição química do resíduo de alumina eletrofundida.....	32
Tabela 6.1. Composição química das matérias-primas estudadas.....	51
Tabela 6.2: Composição granulométrica da massa argilosa e do resíduo.....	56
Tabela 6.3: Limites de Atterberg das massas com resíduos.....	58
Tabela 6.4: Densidade aparente a úmido/seco e a densidade real dos grãos.....	60
Tabela 6.5: Retração linear de secagem e água de extrusão.....	63
Tabela 6.6: Porosidade aparente obtida para todas as composições cerâmicas.....	65
Tabela 6.7: Resultados da tensão característica das formulações.....	82

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. JUSTIFICATIVA E INEDITISMO.....	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1 Bauxita.....	5
4.1.1. Aspectos gerais sobre a formação do minério.....	5
4.1.2. Produção e consumo mundial e no Brasil de bauxita e derivados.....	6
4.1.3. Principais constituintes minerais e químicos.....	6
4.1.4. Bauxita para abrasivos.....	10
4.2. Alumina.....	11
4.2.1 Estrutura e Propriedades da Alumina.....	12
4.2.2 Fases cristalinas da alumina.....	13
4.3 Abrasivos.....	15
4.3.1 Produção e consumo mundial e no Brasil.....	16
4.3.2 Processamento industrial.....	17
4.4 Resíduos Sólidos.....	20
4.5 Indústria de cerâmica vermelha.....	23
4.5.1 Matérias-primas utilizadas no processamento cerâmico.....	24
4.5.2 Aproveitamento de resíduos sólidos na cerâmica vermelha.....	26
4.5.2.1 Pó residual gerado na produção de alumina eletrofundida.....	29
4.5.2.2 Incorporação de resíduo da produção de alumina eletrofundida em cerâmica vermelha.....	33
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
5.1 Materiais.....	38
5.2 Preparação das matérias-primas.....	38
5.3 Caracterização mineralógica.....	39
5.4 Caracterização térmica.....	39
5.5 Caracterização química.....	40
5.6 Caracterização física.....	40
5.6.1 Análise granulométrica das matérias-primas.....	40
5.7 Plasticidade.....	41

5.8	Processamento dos corpos de prova.....	41
5.9	Propriedades tecnológicas.....	43
5.9.1	Densidade aparente e porosidade aparente.....	43
5.9.2	Retração linear.....	44
5.9.3	Absorção de água.....	44
5.9.4	Tensão de ruptura à flexão.....	45
5.10	Análise Estrutural.....	45
5.10.1	Microscopia ótica.....	45
5.10.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
5.11	Estatística de Weibull.....	46
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
6.1	Caracterização das matérias-primas.....	48
6.1.1	Análise mineralógica por Difração de Raios X.....	48
6.1.2	Análise química por Fluorescência de Raios X.....	51
6.1.3	Análise dilatométrica.....	53
6.1.4	Análise granulométrica.....	55
6.2	Ensaio de plasticidade.....	58
6.3	Propriedades tecnológicas a seco.....	60
6.3.1	Densidade aparente (DA) .....	60
6.3.2	Retração linear de secagem.....	61
6.4	Propriedades após queima.....	63
6.4.1	Densidade aparente e porosidade aparente (D.A/P.A) .....	64
6.4.2	Retração linear após a queima (RLq) .....	66
6.4.3	Absorção de água.....	67
6.4.4	Tensão de ruptura à flexão (TRF) .....	69
6.5	Análise estrutural das peças cerâmicas.....	71
6.5.1	Aspectos macrográficos.....	71
6.5.2	Microscopia ótica (MO) .....	72
6.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	74
6.5.4	DRx de queima.....	76
6.6	Estatística de Weibull.....	82
7.	CONCLUSÕES.....	85
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
	APÊNDICE.....	97

## 1 INTRODUÇÃO

O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

De acordo com o *International Aluminium Institute* (IAI), as reservas mundiais de bauxita estão presentes nas regiões tropicais (57%), mediterrânea (33%) e subtropicais (10%) (SAMPAIO *et al.*, 2005), e podem variar entre 55 e 75 bilhões de toneladas assim distribuídos: África (32%), Oceania (23%), América do Sul e Caribe (21%), Ásia (18%), e outros lugares (6%) (BRAY, 2017).

No ano de 2016, a produção de bauxita alcançou 262 milhões de toneladas em todo o mundo, com destaque para a Austrália e China seguidas pelo Brasil e Índia figurando entre os maiores produtores do minério (BRAY, 2017).

A bauxita de uso metalúrgico com teor superior a 40% de óxido de alumínio, também denominado alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é universalmente utilizada para fabricação do alumínio primário (metal), tendo como produto intermediário na cadeia produtiva, a alumina (MME, 2009a). A produção de alumina é dominada pela China, com quase 50% da produção mundial, seguida pela Austrália, Brasil e Índia (BRAY, 2017). No Brasil, o beneficiamento da bauxita chegou a 35,7 milhões de toneladas no ano de 2015 (DNPM, 2016) e segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) a produção de alumínio somou mais de 792.000 toneladas no mesmo ano (ABAL, 2017).

Além de precursora do alumínio metal (uso metalúrgico), a alumina é também destinada ao uso não metalúrgico, subsidiando as indústrias de abrasivos, refratários, cimentos e química (SAMPAIO *et al.*, 2005), sendo amplamente utilizada como revestimentos cerâmicos, partes de fornos, como ferramenta de cortes, em componentes médicos e dentários, além do seu uso como biomaterial (GODOY *et al.*, 2013).

De maneira geral, as atividades de extração e beneficiamento mineral produzem riquezas para os países, contudo diariamente milhões de toneladas de resíduos são gerados em todo o mundo. Os destinos ecologicamente “toleráveis” mais comuns para esses resíduos são os aterros industriais, que por sua vez,

tendem a elevar os custos da produção. Na tentativa de driblar os altos custos com a destinação adequada, muitas empresas no Brasil descartam seus resíduos diretamente no ambiente, sem qualquer tratamento, acarretando sérios prejuízos ao meio (ABETRE, 2003).

Nesse sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas, as quais visem à reciclagem e/ou reutilização dos resíduos industriais gerados. A inclusão de resíduos em ciclos produtivos vem surgindo como uma forma alternativa de reutilização, que é interessante tanto no aspecto ambiental como no econômico.

Não obstante, o caráter finito dos recursos minerais e a preocupação com a gradativa exaustão das jazidas, têm levado as indústrias cerâmicas a incorporarem nas formulações de massa, determinado percentual de resíduos que podem possuir características análogas à matéria-prima utilizada na tentativa de racionalizar o uso de recursos naturais e ainda melhorar as propriedades do produto final. Shakir e Mohammed (2013) reportaram sobre o estado da arte do uso de diversos resíduos na fabricação de tijolos, tais como: areia de fundição, serragem de granito, sedimentos portuários, perlita, cinza de bagaço de cana de açúcar, chamote, resíduos de boro, lodo de esgoto, resíduos de vidro, entre outros.

Neste cenário, os resíduos industriais têm se mostrado uma fonte alternativa e abundante de matéria-prima, trazendo benefícios tanto para as indústrias geradoras quanto para as recicladoras.

A indústria de grãos abrasivos utiliza a bauxita como principal matéria-prima para obtenção de alumina eletrofundida. Neste processo a bauxita juntamente com outras matérias-primas é aquecida em fornos de eletrofusão chegando à temperatura superior a 2000°C. O sistema de exaustão utilizado nestes fornos de eletrofusão captam as partículas finas geradas no sistema de alimentação das matérias-primas, em função do pequeno tamanho de partículas este pó não pode ser reinserido no processamento, devendo, portanto, sofrer o descarte.

Sendo assim, a viabilidade técnica da incorporação deste resíduo no ciclo produtivo da cerâmica vermelha torna-se um fator decisivo no desenvolvimento sustentável, podendo ainda gerar benefícios econômicos para ambas as empresas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar as alterações no processamento e nas propriedades físicas e químicas, bem como, na microestrutura das peças cerâmicas incorporadas com resíduo oriundo da etapa de eletrofusão da alumina utilizada na fabricação de grãos abrasivos.

### **2.2 Objetivos específicos**

- ✓ Realizar a caracterização química, mineralógica, morfológica e térmica do resíduo de alumina fundida;
- ✓ Avaliar o efeito do resíduo na trabalhabilidade/plasticidade da massa argilosa;
- ✓ Caracterizar mecânica, química e fisicamente os corpos cerâmicos;
- ✓ Relacionar a microestrutura das cerâmicas queimadas com as propriedades físicas e mecânicas;
- ✓ Determinar a temperatura de queima que otimiza as propriedades das cerâmicas incorporadas com o resíduo;
- ✓ Determinar a quantidade limite de resíduo que pode ser incorporada às cerâmicas sem a degradação significativa das propriedades;



### 3. JUSTIFICATIVA E INEDITISMO

No início do processo de eletrofusão da bauxita para obtenção da alumina há duas etapas geradoras de pó residual que será descartado devido a sua baixa granulometria. A primeira consiste no sistema de exaustão do silo de abastecimento das matérias-primas, enquanto a segunda etapa ocorre no filtro coletor do sistema de exaustão do forno. De acordo com informações fornecidas pela empresa doadora do resíduo gerado na segunda etapa, 10% da matéria-prima é transformada em pó, impossibilitando sua reinserção no processo produtivo, devendo, portanto, sofrer descarte ambientalmente correto.

A disposição em aterro industrial gera um custo adicional para a empresa, e ainda contribui para redução da vida útil do mesmo. Sendo assim, a viabilidade técnica da incorporação deste resíduo em algum ciclo produtivo, como por exemplo, da cerâmica vermelha, torna-se um fator decisivo no desenvolvimento sustentável, podendo ainda gerar benefícios econômicos tanto para a empresa geradora como para a recicladora.

Menezes *et al.* (2010) avaliaram o efeito da incorporação do resíduo gerado na produção da alumina eletrofundida na fabricação de telhas e tijolos, enquanto Neto *et. al.* (2009) utilizaram delineamento de mistura para avaliar a viabilidade da aplicabilidade do resíduo como matéria-prima cerâmica alternativa. Contudo, não foi informado qual etapa da produção originou o resíduo utilizado por eles. Com base nas análises do estudo de Silverio (2017), o resíduo por eles utilizado foi, provavelmente, oriundo do filtro coletor do silo de abastecimento das matérias-primas, enquanto no presente estudo foi utilizado o resíduo captado pelo exaustor do forno de eletrofusão, ou seja, trata-se de resíduos distintos. A literatura carece de maiores informações sobre a plasticidade, análise térmica, análise mineralógica após a queima e a correlação da microestrutura com as propriedades mecânicas das peças cerâmicas incorporadas com este resíduo advindo de ambas as etapas.

Desta forma, este estudo vem preencher tais lacunas, de modo a fornecer maiores esclarecimentos sobre a viabilidade da inserção do resíduo captado pelo exaustor do forno no ciclo produtivo da cerâmica vermelha, de forma a promover melhor destino ambiental para o resíduo em questão.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Bauxita

O termo bauxita tem origem na região de Les Baux, na França, e foi escolhido inicialmente por Berthier, em 1821, para designar a alumina hidratada. Bauxita é o nome dado à espécie mineralógica de composição  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , que nunca foi encontrada na natureza como mineral e bauxito é rocha residual constituída essencialmente por um ou vários hidróxidos de alumínio, tais como diásporo, gibbsita e bohemita, podendo também conter argilominerais (caulinita, halloysita), hidróxido de ferro (hematita, goethita), óxidos de titânio (rutilo, anatásio) e quartzo como impurezas (SANTOS, 1989; MME, 2009a).

Quando há predomínio de óxido de ferro nas rochas, formam-se os minérios de ferro, contudo se a predominância for de alumina, forma-se então um mineral de alumínio, que no meio minerário e industrial é chamado de bauxita (VILLAR, 2002). Por esta razão, ao longo deste trabalho será utilizado o termo bauxita em detrimento do bauxito explicado por Santos (1989).

#### 4.1.1. Aspectos gerais sobre a formação do minério

A condição essencial à formação da bauxita é a existência de um clima tropical com temperatura média anual acima de  $20^{\circ}C$ , com alternância entre as estações seca e úmida, que favorecem o processo natural de lixiviação. Para aumentar a taxa de formação de bauxita é necessário que ocorra: elevada porosidade na rocha; cobertura vegetal com adequada atividade bacteriológica; topografia pouco acidentada que permita o mínimo de erosão; longo período de estabilidade e intensa alteração entre as estações seca e úmida (MELFI *et al.*, 1988; TEIXEIRA *et al.*, 2009; POPP, 2010). Em decorrência dessas condições do ambiente, as rochas silicatadas (gnaisse, basaltos, micaxistos, entre outras) sofrem a ação do intemperismo e se decompõem. Nesse processo, a maior parte da sílica é lixiviada, originando uma camada superficial de rocha composta de óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) e alumina hidratada, em proporções bastante variadas. São os chamados depósitos lateríticos (BRASIL, 1988).

#### **4.1.2. Produção e consumo mundial e no Brasil de bauxita e derivados**

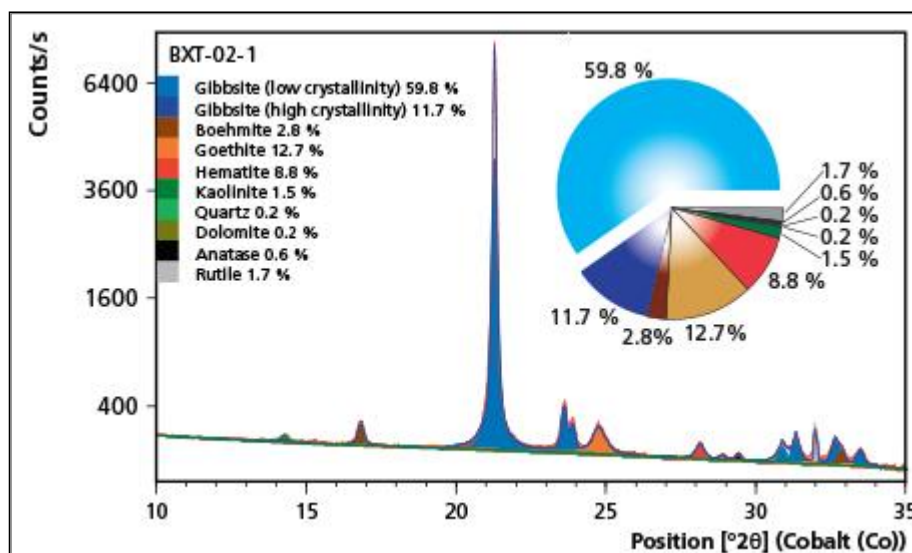
Em 2016, o consumo de bauxita nos Estados Unidos foi estimado em 6,8 milhões de toneladas, em sua maioria proveniente de importação. Deste, 90% foi convertido em alumínio, e o restante foi destinado à fabricação de produtos não-metálicos, como abrasivos, químicos, adereços e refratários. Em 2016, o Brasil foi seu terceiro maior exportador de bauxita e alumina, com respectivamente 13% e 9% do volume total importado pelos Estados Unidos (BRAY, 2017).

A produção global de bauxita diminuiu 11% devido à produção reduzida de 34 milhões de toneladas na Malásia no ano de 2016. Embora o governo da Malásia tenha proibido a mineração de bauxita em janeiro, pendente de leis ambientais mais rigorosas, as exportações de bauxita armazenada continuaram ao longo do ano. Em outubro, o Governo da Indonésia anunciou que emitiria licenças de exportação de bauxita de 5 anos para empresas que criassem refinarias de alumina. A exportação de bauxita e outros minérios minerais não transformados da Indonésia foi proibida desde janeiro de 2014. Uma refinaria de alumina de 1 milhão de toneladas por ano na Indonésia foi concluída em maio e começou a produzir. A produção global de alumina diminuiu ligeiramente em 2016. As importações de alumina para a China, que totalizaram 4,65 milhões de toneladas em 2015, diminuíram 30% (BRAY, 2017)

O Estado do Pará liderou a produção nacional em 2015, com mais de 45 milhões de toneladas de bauxita produzidas, mantendo o percentual de 90% da produção brasileira (DNPM, 2016).

#### **4.1.3. Principais constituintes minerais e químicos**

Embora os depósitos de bauxita contenham uma diversidade de minerais, conforme demonstrado no difratograma de Raios X (Figura 4.1), a maior parte das bauxitas compõe-se, basicamente, dos chamados oxi-hidróxidos de alumínio. Os principais constituintes deste material são a gibbsita ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), e os polimorfos boehmita ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) e diásporo ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ) (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).



**Figura 4.1:** DRX da bauxita típica das minas paraenses.

Fonte: <http://www.panalytical.com/Mining-minerals.htm> acessado em 11/09/2015

As proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério. As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia), enquanto aquelas ricas em diásporo, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibbsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

As impurezas presentes na bauxita são óxidos de ferro (hematita, magnetita e goethita, entre outros), sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos (Figura 4.1), em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino. A cor e a composição do sólido podem variar em um mesmo depósito de bauxita (BRASIL, 1988; TEIXEIRA *et al.*, 2009).

As características dos hidróxidos de alumínio, bem como a composição química ideal para as bauxitas metalúrgica e não metalúrgica estão contidas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Principais constituintes da bauxita

<b>Minerais de alumínio contidos nas bauxitas.</b>			
<b>Mineral</b>	<b>Gibbsita</b>	<b>Boehmita</b>	<b>Diásporo</b>
Fórmula química	Al(OH) <sub>3</sub> - γ	AlOOH - γ	AlOOH - α
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O	1: 3	1: 1	1: 1
Sistema cristalino	Monoclínico	ortorrômbico	ortorrômbico
Dureza Moh	2,5-3,5	3,5-4,0	6,5-7,0
Densidade	2,42	3,01	3,44
Índice de refração	1,568	1,649	1,702
Temperatura (°C) de desidratação	150	350	450
Produto de desidratação	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - χ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - γ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - α
Solubilidade (g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L) (*)	128	54	Insolúvel

(\*) Em solução de Na<sub>2</sub>O a 100 g/L, a 125°C.

<b>Bauxita não Metalúrgica</b>		<b>Bauxita Metalúrgica</b>	
Constituintes	(%)	Constituintes	(%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5 (máx.)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 - 12
SiO <sub>2</sub>	5 - 7	SiO <sub>2</sub>	< 4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 48
Densidade aparente > 3		Alumina aproveitável pelo processo Bayer	

Fonte: Sampaio *et al.* (2005).

Composições diferentes são encontradas em Greenwood e Earnshaw (1997) para a bauxita de uso industrial é: 40-60% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12-30% de H<sub>2</sub>O combinada; 1-15% de SiO<sub>2</sub> livre e combinada; 1-30% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3-4% de TiO<sub>2</sub>; 0,05-0,2% de outros elementos e óxidos.

As características químicas desejáveis nas bauxitas para alguns usos não metalúrgicos estão representadas na Tabela 4.2. No caso da fabricação de abrasivos, processo que será apresentado com maiores detalhes adiante, do qual originou-se o resíduo do presente estudo, torna-se necessária a adição de ferro para o ajuste da relação Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> para formação da escória ferro/silício (SAMPAIO *et al.*, 2005).

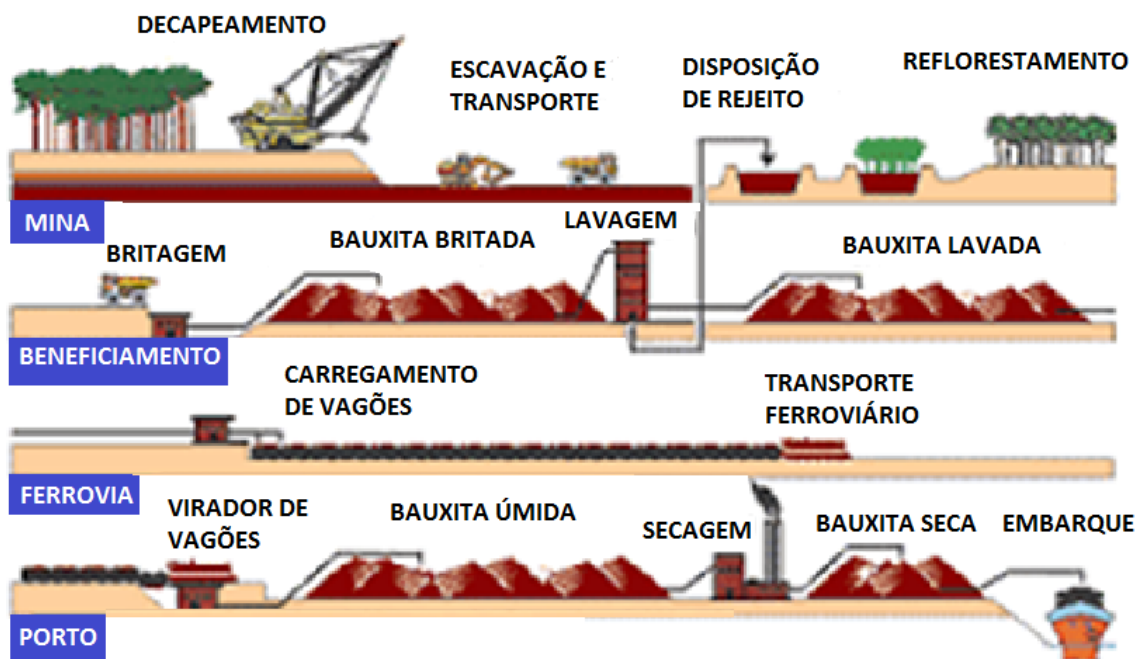
**Tabela 4.2:** Especificações da bauxita segundo a sua aplicação

Compostos	Bauxita não metalúrgica – base calcinada				Metalúrgica
	Abrasivos	Refratários	Química	Cimento	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80,0-88,0	84,5 <sup>(1)</sup>	55,0 <sup>(1)</sup>	45,0-55,0 <sup>(1)</sup>	50,0-55,0
SiO <sub>2</sub>	4,0-8,0	7,5 <sup>(2)</sup>	5,0-18,0 <sup>(2)</sup>	6,0 <sup>(2)</sup>	0-15,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,5 <sup>(2)</sup>	2,0 <sup>(2)</sup>	<2,5	5,0-30,0 <sup>(2)</sup>
TiO <sub>2</sub>	2,5	4,0 <sup>(2)</sup>	0-6,0	3,0 <sup>(2)</sup>	0-6,0

Fonte: Adaptado de Sampaio *et al.* (2005).

<sup>(1)</sup> valores mínimos; <sup>(2)</sup> valores máximos.

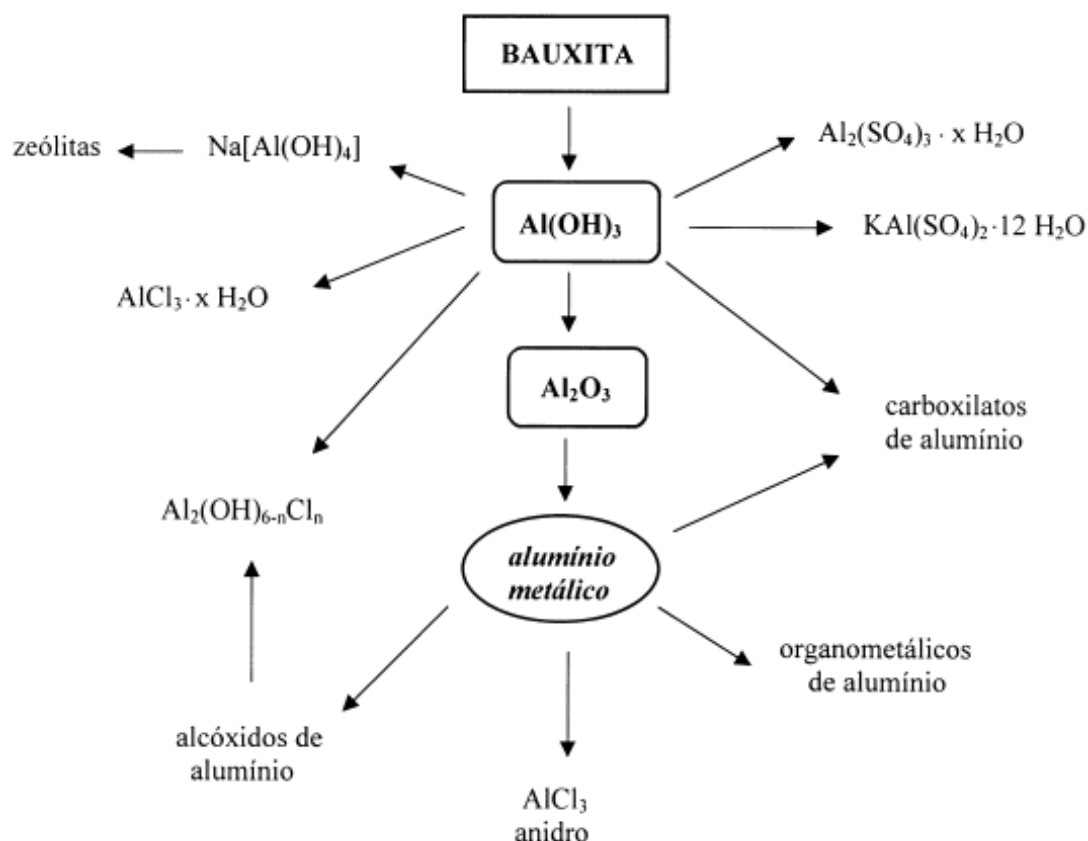
As cadeias tradicionais de processamento da bauxita para a obtenção do alumínio primário incluem as etapas de mineração, refinaria e redução. Após a primeira etapa, a bauxita já está pronta para utilização na indústria de abrasivos. Na etapa da mineração, após a remoção da camada fértil do solo e das camadas superficiais, ocorre o beneficiamento, qual inicia-se com a britagem das rochas com fins de redução o seu tamanho; seguida pela lavagem do minério com água quando há necessidade de reduzir o teor de sílica contida na fração mais fina, e finalmente a secagem antes de ser enviada à refinaria onde se produz a alumina (MME, 2009a; ABAL, 2007). Um esquema simplificado pode ser observado na Figura 4.2.



**Figura 4.2:** Etapas de beneficiamento da bauxita.

Fonte: Adaptado de MME (2009a).

Após a etapa de beneficiamento, a bauxita poderá ser utilizada em diferentes processos para produção de diversos compostos químicos, conforme indicado na Figura 4.3.



**Figura 4.3** : Principais compostos de alumínio que podem ser obtidos a partir da bauxita. Fonte: Constantino *et al.* (2002).

#### 4.1.4. Bauxita para abrasivos

A bauxita para usos não metalúrgicos tem restrições específicas com respeito aos teores de: alumínio, silício, ferro e titânio. Essas bauxitas são usadas com maior frequência na produção de: abrasivos, refratários, produtos químicos e cimento. Quando a bauxita é calcinada, os constituintes mais voláteis são liberados, restando uma mistura de coríndon e mulita, cujo teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permanece entre 80 e 90% (SAMPAIO *et. al*, 2005).

De acordo com o mesmo autor, a bauxita “grau” abrasivo é usada na produção de alumina fundida aplicada na fabricação de equipamentos de moagem, de polimento e de meio moedor. As bauxitas de diferentes teores são usadas na produção de alumina marrom de baixa qualidade. O critério aplicado na avaliação da bauxita para produzir alumina marrom baseia-se nas características químicas e físicas. As combinações importantes são:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , álcalis e água. O conteúdo de alumina deve ser o mais elevado possível para maximizar a produtividade e reduzir as impurezas.

A bauxita fundida em forno elétrico a arco produz alumina ou coríndon artificial que tem um teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 94-97%, dureza 9, densidade de 3,94 a 3,98 e ponto de fusão de  $2.050^\circ\text{C}$ . Esse material é usado nos abrasivos, nos pós ópticos, nos antiderrapantes e nos refratários. Além disso, a bauxita deve conter: elevado teor de alumina,  $\text{SiO}_2$  abaixo de 7%, relação ferro/sílica menor que 3; teor de óxido de titânio entre 2-4% e baixo teor de álcalis (SAMPAIO *et. al*, 2005). No presente trabalho será utilizado o resíduo do coletor do forno nesse processamento da bauxita em forno arco elétrico.

## 4.2. Alumina

O óxido de alumínio ou alumina ocorre na natureza compondo rochas e minerais. O mineral coríndon ou alfa-alumina ocorre naturalmente de forma maciça ou como grãos disseminados em rochas, na forma de cristais hexagonais de coloração verde, cinza, avermelhada ou amarela. Quando associado a impurezas, como magnetita, é denominado esmeril. As variedades na forma de gemas ou pedras preciosas incluem o rubi, de cor vermelha, devido à presença de óxido de cromo e a safira de cor azul, devido à contaminação por titânio e traços de ferro (SANTOS, 1989).

Grande quantidade de alumina é demandada para produzir alumínio metálico pelo processo HALL-HEROULT desenvolvido em 1886, fato esse que inspirou o Dr. Karl Joseph Bayer a desenvolver um método de baixo custo para extrair alumina a partir da bauxita. Assim, em 1887, Bayer descobriu que o hidróxido de alumínio poderia ser precipitado a partir de uma solução de aluminado de sódio, usando grãos de hidróxido de alumínio, rápida agitação e resfriamento da solução. Cinco anos depois, ele patenteou sua segunda e talvez mais importante descoberta: o hidróxido de alumínio presente na bauxita poderia ser dissolvido em hidróxido de sódio por digestão pressurizada em autoclave. A partir da descoberta do processo Bayer, como ficou conhecido, surgiu então, a indústria de fabricação da alumina. O desenvolvimento promoveu um grande interesse em outras áreas que não só a de produção de alumínio metálico (CHIANG *et al.*, 1997; ABAL, 2017).

Coríndon artificial também é preparado industrialmente pela fusão de bauxita em forno elétrico a  $2200^\circ\text{C}$  para sua utilização na produção de materiais abrasivos



como lixas, rebolos e pós de polimento. Possui coloração branca, violeta ou verde e comercialmente recebe o nome de Alundun (SANTOS, 1989).

#### 4.2.1 Estrutura e Propriedades da Alumina

A alumina apresenta uma fórmula aparentemente simples ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), contudo estudos revelam a existência de no mínimo sete fases cristalográficas para alumina calcinada, ou seja livre de água: alfa ( $\alpha$ ), gama ( $\gamma$ ), eta ( $\eta$ ), teta ( $\theta$ ), delta ( $\Delta$ ) kappa ( $\kappa$ ), e chi ( $X$ ). Sendo assim, a alumina tem sua natureza dependente de fatores tais como sua forma cristalina, além da presença de impurezas na estrutura e microestrutura. Dentre as fases citadas, a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é a mais comum e termodinamicamente estável, por este motivo, usualmente remete-se a esta fase quando se usa o termo alumina (CASTRO, 2005).

A alumina possui importantes propriedades mecânicas em comparação com outros óxidos cerâmicos. Somente os óxidos de zircônio e de tório são comparáveis na resistência compressiva. As propriedades que tornam este óxido um dos mais utilizados no mundo são: refratariedade, alta dureza, resistência ao ataque químico, resistência à corrosão ao ar, estabilidade termodinâmica, rigidez dielétrica alta e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos (HUDSON, 1982; GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

Contudo, como material cerâmico, a alumina também possui limitações quanto ao seu uso nos diversos ramos da engenharia. Ela é frágil, suscetível aos choques térmico e mecânico, além de apresentar baixa tenacidade à fratura. Seu módulo de elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de  $1000^\circ\text{C}$ , onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos. A presença de poros também é responsável por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5% na porosidade reduz o módulo de elasticidade (Young) em aproximadamente 20%. Do mesmo modo a porosidade tem efeito negativo sobre a resistência à flexão, vez que, 10% em volume de porosidade reduzirá em 50% a resistência à flexão em relação ao valor medido para o material sem porosidade (CHIANG *et al.*, 1997; CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

A energia de fratura é afetada pela microestrutura da alumina, através do tamanho e das formas dos poros, dos tamanhos de grãos e pela presença de uma segunda fase, assim como pela temperatura. Um aumento na quantidade de poros e a presença de grãos grandes resultam em uma redução na energia de fratura da cerâmica. Para que ocorra um aumento na tenacidade à fratura e na tensão de ruptura da alumina em temperaturas baixas é desejável que a sua estrutura contenha grãos com tamanhos pequenos (CHIANG *et al.*, 1997).

#### 4.2.2 Fases cristalinas da alumina

As relações estruturais entre as diversas formas cristalinas dos óxidos e hidróxidos de alumínio são demasiadamente complexas, contudo são de excepcional interesse científico e de fundamental importância tecnológica. Os principais tipos de estrutura cristalina estão contidos na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Principais tipos de estrutura de óxidos e hidróxidos de alumínio

FÓRMULA	MINERAL	ESTRUTURA
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	Coríndon	hcp <sup>1</sup>
$\alpha - \text{AlO}(\text{OH})$	Diaspório	hcp <sup>2</sup>
$\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$	Bayerita	hcp <sup>3</sup>
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	----	ccp <sup>4</sup>
$\gamma - \text{AlO}(\text{OH})$	Boehmita	ccp <sup>5</sup>
$\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$	Gibbsita	ccp <sup>6</sup>

Fonte: Adaptado de Greenwood e Earnshaw (1997).

<sup>1</sup> O - com Al ocupando  $\frac{2}{3}$  dos sítios octaédricos;

<sup>2</sup> O - (OH) com cadeias octaédricas empilhadas em camadas interconectadas com ligações de H e Al ocupando certos sítios octaédricos;

<sup>3</sup> (OH) - com Al ocupando  $\frac{2}{3}$  dos sítios octaédricos;

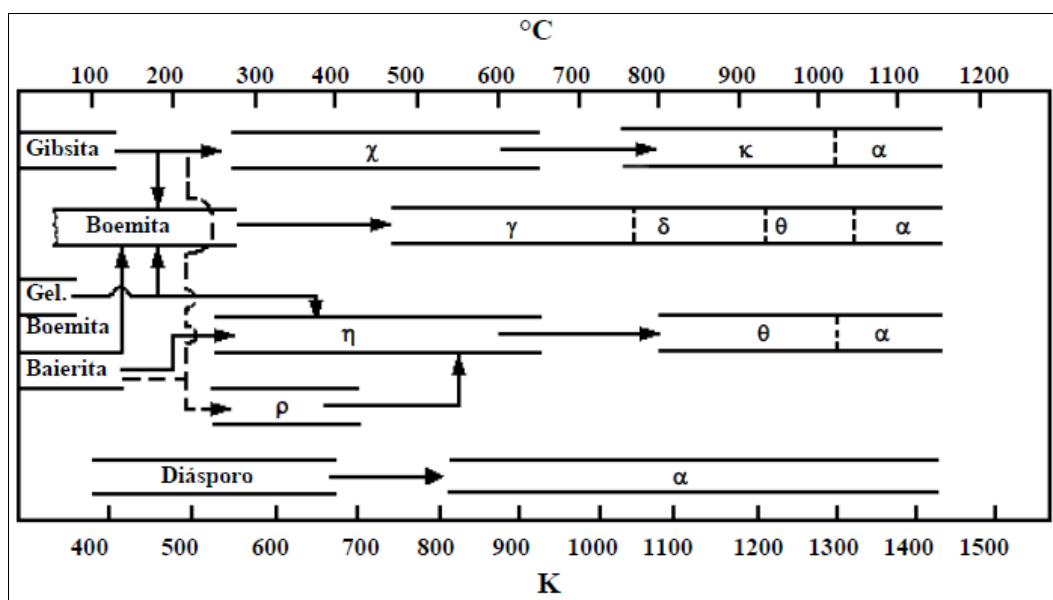
<sup>4</sup> O - espinélio com defeito com Al ocupando 21 ( $\frac{1}{3}$ ) dos 16 sítios octaédricos e 8 tetraédricos;

<sup>5</sup> O - (OH) entre camadas; sem detalhes;

<sup>6</sup> OH - entre camadas de bordas compartilhadas de  $\text{Al}(\text{OH})_6$ ; empilhamento octaédrico vertical via ligações de H.

A alumina ocorre de forma granular e contendo impurezas como óxido de ferro e sílica. Por causa de algumas de suas propriedades tais como: ótima dureza (9 Mohs) e alto ponto de fusão (2045°C), não volatilidade (1950°C a  $10^{-6}$ atm), ser inerte quimicamente e atuar como bom isolante elétrico, é muito utilizada na indústria de abrasivos (incluindo pasta de dente), refratários e também como materiais cerâmicos, contudo, a maior parte de sua utilização se aplica na produção eletrolítica do metal Al (SANTOS, 1989).

De acordo com Greenwood e Earnshaw (1997), a segunda modificação da alumina é uma estrutura cúbica menos compacta ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) formada através da desidratação da gibbsita,  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ou bohemita,  $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$  em temperaturas geralmente menores que 450°C. Esta estrutura é de espinélio, composta por 32 íons de O num arranjo de 8 estruturas CFC e ocupando aleatoriamente 24 sítios catiônicos (16 octaédricos e 8 tetraédricos). Esta estrutura forma a base das chamadas “aluminas ativadas” e a progressiva desidratação direciona à formação de materiais de estrutura aberta de grande valor, como catalisadores, suporte para catalisadores, e equipamentos de cromatografia e troca iônica. A calcinação da gama-alumina acima de 1000°C induz a conversão irreversível deste composto para a forma alfa (mais estável e compacta) (BLONSKI; GAROFALINI, 1993). Diversas transformações de fase estão representas na Figura 4.4.



**Figura 4.4:** Sequência da transformação de hidratos de alumina. Fonte: Wefers e Misra (1987).

Na fase de aquecimento, a estrutura dos hidratos de alumina passa por uma sequência de transições durante sua desidratação. Essa sequência dependerá do grau de hidratação das estruturas. A gibbsita dá origem a todas as aluminas de transição, inclusive é a única que pode produzir a fase  $\chi$ -alumina por desidroxilação térmica próximo a 300°C. A  $\kappa$ -alumina somente é formada a partir do aquecimento da  $\chi$ -alumina em torno de 800°C, e posteriormente, após temperatura de 1000°C se transforma na fase  $\alpha$ -alumina. A fase  $\gamma$ -alumina é produzida apenas pela desidroxilação da boemita e pseudoboemita. Os cristais de  $\delta$ -alumina só podem ser produzidos a partir da  $\gamma$ -alumina em temperaturas próximas dos 800°C. O diásporo é o único hidróxido de alumínio cristalino que não produz fases de transição, se decompondo em  $\alpha$ -alumina à temperatura de apenas 550°C.

### 4.3 Abrasivos

Abrasão é definida como a operação de arrancar partículas de um material por fricção contra outro material que será quase sempre mais duro do que o primeiro. Esta ação de esfregar uma peça contra outra para modificar a sua forma geométrica, ou afiá-la, pertence ao instinto do homem primitivo. O conhecimento adquirido permitiu ao homem aprimorar constantemente a forma de usar meios abrasivos. Há 4.000 anos a.C. já era usado pelos egípcios um processo para corte de grandes blocos de pedra, de forma similar ao usado hoje nas marmorarias para o corte de grandes blocos de granito com fios de aço e pó de diamante (NUSSBAUN, 1988).

Abrasivos desempenham um papel importante na moldagem e acabamento de vários produtos com uma vasta gama de uso e aplicações. Trata-se de substâncias naturais ou sintéticas que são utilizados para raspar, limpar, corroer, moer, polir, esfregar, ou ainda remover o material sólido por fricção (como no caso do rebolo) ou impacto (como no jateamento de pressão). As propriedades físicas de fundamental importância para abrasivos são dureza, rigidez, friabilidade, forma e tamanho dos grãos, clivagem, e pureza (uniformidade). Considerações adicionais incluem estabilidade térmica, características de ligação, custo e disponibilidade. Os abrasivos fabricados são feitos de metais ou minerais pelo seu aquecimento ou

tratamento químico para conferir-lhes melhores propriedades físicas abrasivas (OLSON, 2015).

Os abrasivos podem ser divididos em duas classes: naturais e sintéticos. Os naturais incluem todas as rochas e minerais usados para fins abrasivos que não tenham sido submetidos a processos químicos e físicos, com exceção de processos de cominuição, moldagem ou ligação. Abrasivos sintéticos são feitos por ação do calor ou química de metais ou outros minerais brutos (MME, 2009b).

O óxido de alumínio eletrofundido é o principal tipo consumido pela indústria de abrasivos e tem forte presença na área de metais não-ferrosos. O carbeto de silício tem melhor desempenho nesse tipo de aplicação, mas tem custo bem mais elevado. Na área dos materiais não-metálicos o carbeto de silício domina alguns mercados como abrasão de vidros, cerâmicas, concreto, carbono e outros, onde enfrenta por sua vez concorrência direta dos produtos diamantados. O óxido de alumínio vem conquistando o espaço do carbeto de silício em aplicações para materiais não-metálicos diferentes de vidro, pedras, cerâmica e concreto (MME, 2009b).

No presente trabalho o enfoque será dado ao óxido de alumínio marrom, por tratar-se do produto cuja fabricação originou o resíduo alvo deste estudo.

#### **4.3.1 Produção e consumo mundial e no Brasil**

A indústria de abrasivos, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency – EPA, 1994) é composta por cerca de 400 empresas envolvidas nos seguintes tipos distintos de produção: abrasivos ligados, revestidos ou ainda como grãos livres para aplicação por máquinas, jateamento ou confecção de pastas e outros produtos.

As indústrias de grãos abrasivos produzem materiais para serem usados por outros fabricantes de abrasivos. A fabricação de abrasivos ligados é muito diversificada e inclui a produção de rebolos, discos de serras de corte para alvenaria e metais, e outros produtos de moagem. Já a fabricação de abrasivos revestidos inclui as instalações que produzem grandes rolos de tecido ou papel abrasivo revestido (lixas) (EPA, 1994).

A produção mundial e os preços de carvão de silício e alumina branca tem permanecido estáveis nos últimos anos. Por outro lado, a produção de alumina marrom, capitaneada pela China, e de diamante sintético, liderado pelos Estados Unidos, e nitreto de boro cúbico vêm aumentando, em função do persistente decréscimo nos preços. Registros do ano de 2014 revelam que a produção norte-americana de óxido de alumínio de 10.000t/ano exigiu que o consumo anual de 150.000t/ano fosse praticamente todo suplementado por importações. O Brasil participou com cerca de 18% da importação americana de óxido de alumínio refinado, enquanto a China, contribuiu com 30% de alumina eletrofundida (USGS, 2015).

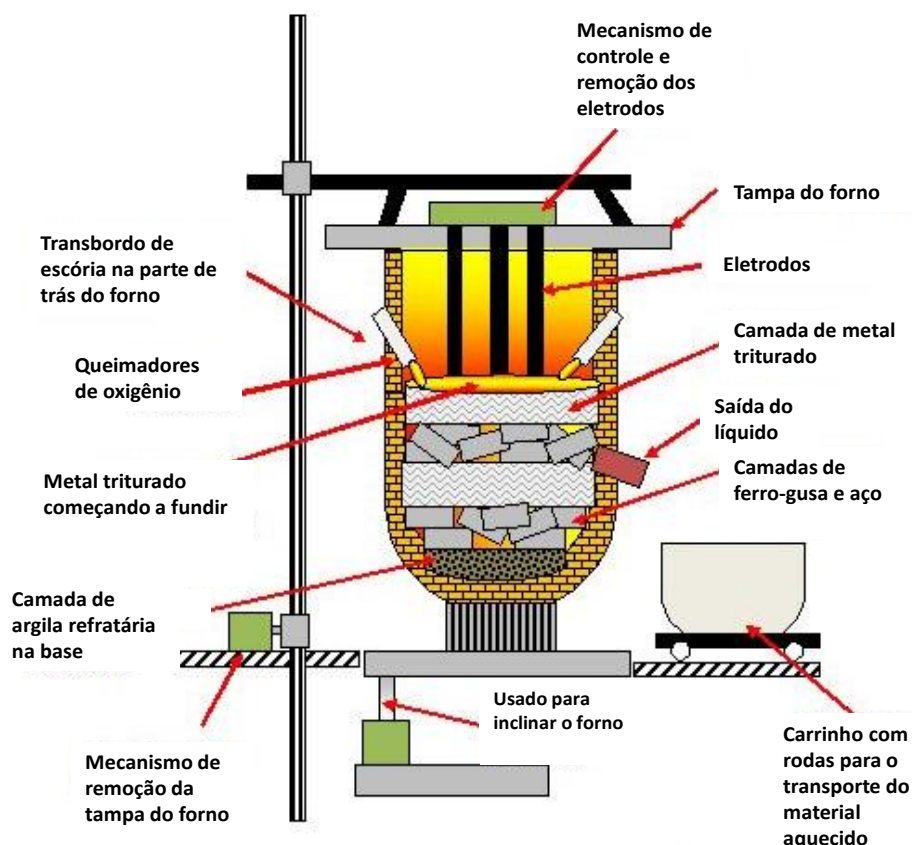
No Brasil, há grande dificuldade em se gerar dados estatísticos do setor. Tal fato decorre tanto pela falta de disponibilização de informações pelas empresas quanto pela ausência de controle na importação e comercialização de produtos acabados.

Segundo dados obtidos pelo MME (2009b) com algumas empresas foi estimada uma produtividade para o setor de cerca de 350 t/homem/ano. Para a produção de 670 kg de óxido de alumínio marrom é preciso cerca de uma tonelada de matérias-primas.

#### **4.3.2 Processamento industrial**

O óxido de alumínio fundido ( $Al_2O_3$ ) é produzido em fornos Higgins (Figura 4.5) com capacidade para várias toneladas. Esse tipo de forno tem formato cônico, para facilitar a retirada do material fundido, e consiste basicamente de uma casca fina de metal, aço ou alumínio, suportada por uma estrutura externa de metal com maior espessura. Entre eles flui a água que refrigera e mantém a integridade da casca formando uma fina camada de  $Al_2O_3$  em seu interior. Dentro do forno existem pelo menos dois eletrodos que operam em série e são responsáveis pelos arcos elétricos. A alimentação da fornalha acontece por cima e na parte superior há um teto removível para contenção de gases e da poeira, que posteriormente são eliminados pelo sistema de exaustão.

Antes da transformação, a bauxita, matéria-prima bruta, é calcinada a cerca de 950°C para remover tanto a água livre como a quimicamente ligada (EPA,1994).



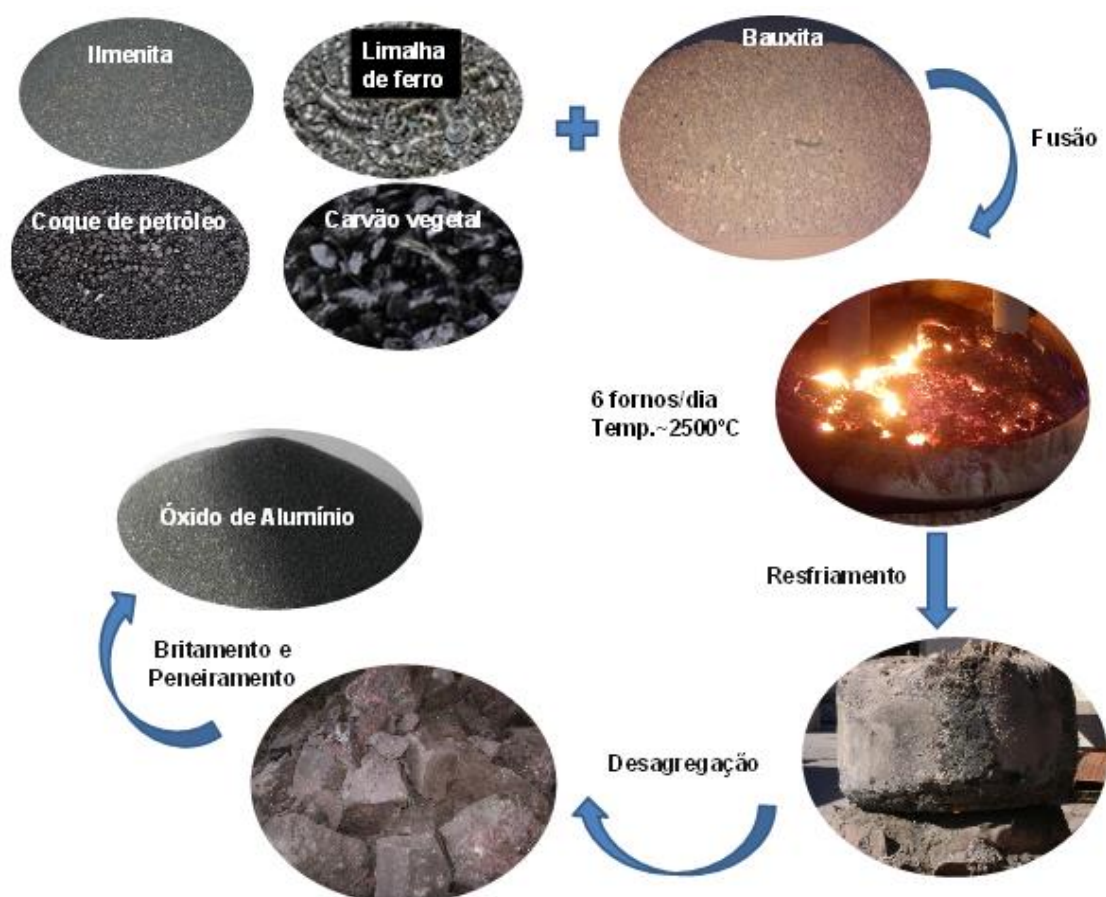
**Figura 4.5:** Ilustração de um típico forno Higgins - arco elétrico.

Em seguida, a bauxita é então misturada com coque de petróleo (cerca de 3%) e granalha de ferro (cerca de 2%) havendo, contudo, divergência na literatura quanto aos percentuais. Conforme relatório encomendado pelo Ministério de Minas e Energia do Brasil (2009b) os percentuais chegam a 15% de granalha de ferro e 5% de coque de petróleo para uma bauxita de composição:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (85,0 a 87,0%),  $\text{TiO}_2$  (3,0% a 4,5%),  $\text{SiO}_2$  (3,0% a 5,5%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6,0% a 10,3%) e perda ao fogo (1,0% a 2,0%).

As informações descritas a seguir são referentes à empresa produtora de grãos abrasivos que forneceu o resíduo para análise, bem como as informações técnicas. Com a mistura no forno, uma corrente elétrica é aplicada elevando a temperatura na ordem de  $2500^\circ\text{C}$ , que ocasiona o derretimento da bauxita e reduz as impurezas que se depositam no fundo do cadinho. Nesse processo, a liga ferro-silício decanta em uma fase mais densa no fundo do cadinho.

O tempo médio de duração do processo de fusão é de 17 horas e ocorre simultaneamente em 06 fornos, 07 dias por semana. Após o desligamento do forno, aguarda-se por 80 horas o resfriamento da carga fundida. Usa-se água para resfriar a carcaça do cadinho. A água passa por um sistema de recirculação sendo reaproveitada.

O núcleo de óxido de alumínio é em seguida removido para ser transformado em grãos abrasivos (EPA,1994). Um esquema simplificado do processamento de alumina eletrofundida pela empresa doadora do resíduo, objeto deste estudo, pode ser observado na Figura 4.6.



**Figura 4.6.** Fluxograma da produção de alumina eletrofundida, confeccionado com base nos dados e imagens fornecidos pela empresa de abrasivos doadora do resíduo.

A obtenção dos grãos abrasivos tanto para produtos abrasivos aglomerados quanto revestidos são feitos por cominuição, classificação e dimensionamento. Os materiais abrasivos são triturados por britadores primários e posteriormente,



reduzidos por britadores de tamanho gerenciável de aproximadamente 19mm. O esmagamento final é geralmente realizado com trituradores de rolo que quebram os pequenos pedaços em uma gama utilizável de tamanhos.

Os grãos são então separados em tamanhos específicos da classe após passarem através de uma série de telas. Se necessário, os grãos são lavados, secos e passados através de separadores magnéticos para remover o material de suporte de ferro, antes do seu dimensionamento em telas. Este dimensionamento cuidadoso é necessário para evitar a contaminação por grãos mais grosseiros. Tamanhos mais finos do que 0,10mm são separados por flotação hidráulica e sedimentação.

#### **4.4 Resíduos Sólidos**

De acordo com a Norma Brasileira Regulamentadora- NBR 10.004 – Resíduos Sólidos: Classificação, da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT (2004a), os resíduos sólidos podem ser definidos como os resíduos nos estados sólido e semissólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Acrescenta-se ainda, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como líquidos que exijam soluções técnicas e economicamente inviáveis que torne possível o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos hídricos.

Ainda de acordo com a ABNT (2004a), a classificação dos Resíduos Sólidos Industriais (RSI) considera a identificação do processo ou atividade de origem, os constituintes e as características do resíduo. Os RSI constituem aqueles que são gerados de forma direta ou indireta durante o processo de transformação e que por alguma razão técnica ou econômica não pode ser aproveitado pelo gerador. Estão incluídos nessa classe resíduos de construção civil e de demolição, da indústria de transformação e rejeitos radioativos.

A caracterização física e química dos RSI é de suma importância, pois norteia o estabelecimento das diretrizes utilizadas na elaboração dos programas institucionais de minimização, as operações de acondicionamento, coleta e

transporte, a definição das técnicas de tratamento e a disposição final mais adequada ao resíduo em estudo.

De acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004a), a segregação dos resíduos na fonte geradora e a identificação da sua origem são partes integrantes dos laudos de classificação, onde a descrição de matérias-primas, de insumos e do processo no qual o resíduo foi gerado devem ser explicitados.

Os resíduos sólidos são classificados em dois grupos – perigosos (resíduo classe I) e não perigosos (resíduo classe II), sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte (classe II – A) e inerte (classe II – B).

Os resíduos do tipo classe I, considerados perigosos pela norma, são todos aqueles que apresentam periculosidade ou pelo menos uma das características a seguir:

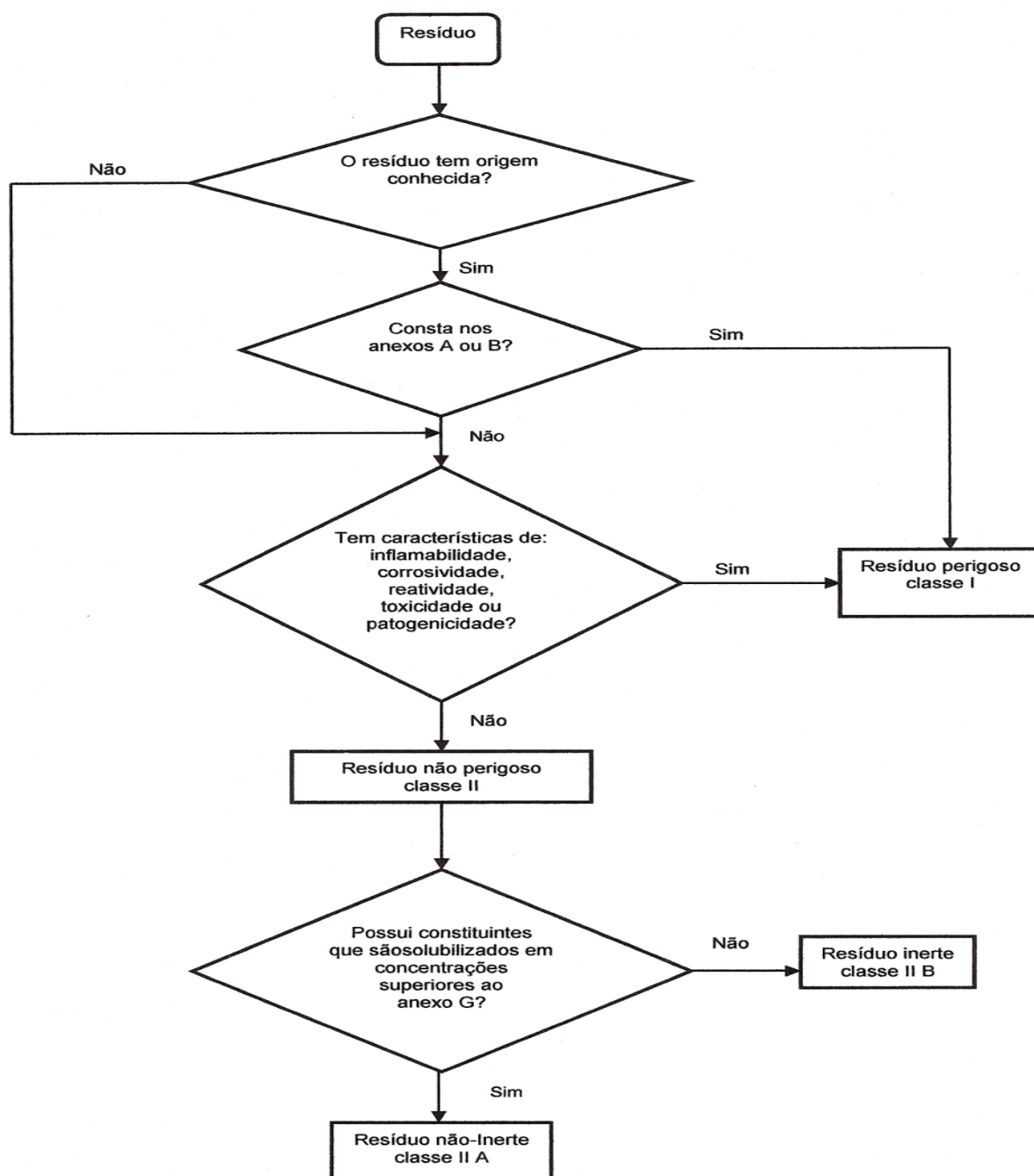
- ✓ Corrosividade: atacam materiais e organismos vivos devido a suas características ácidas ou básicas intensas;
- ✓ Reatividade: reagem com outras substâncias, podendo liberar calor e energia;
- ✓ Toxicidade: agem sobre os organismos vivos, causando danos a suas estruturas biomoleculares;
- ✓ Inflamabilidade: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

Os resíduos do tipo classe II, incluem os resíduos de restaurante (restos de comida); resíduo de papel e papelão; resíduo de madeira; resíduo de borracha e plástico. Os resíduos do tipo classe II - A (não inertes), são definidos pela norma, como aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos ou de resíduos classe II - B (inertes), nos termos desta norma. Os resíduos classe II - A podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Por sua vez, os resíduos classe II - B, são definidos como qualquer resíduo que, quando amostrado de forma representativa e, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, não

tiverem nenhum de seus constituintes solubilizado a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, executando-se aspecto, cor, dureza e sabor.

A Figura 4.7 ilustra o fluxograma com o método de classificação dos resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004a).



**Figura 4.7:** Esquema simplificado para classificação dos resíduos sólidos. Fonte: NBR 10004 (ABNT, 2004a).

#### 4.5 Indústria de cerâmica vermelha

A cerâmica vermelha ou estrutural, compõe o setor dos minerais não metálicos da Indústria da Transformação Mineral, integrando as cadeias de produção do Complexo da Construção Civil. No Brasil os principais produtos do setor de cerâmica vermelha são: blocos, tijolos, telhas, elementos vazados, lajes, lajotas, ladrilhos vermelhos, tubos, agregados leves, além de produtos para outros fins como argilas piro expandidas, objetos ornamentais e utensílios domésticos (MME, 2017). O setor brasileiro é o principal fornecedor de materiais para alvenarias e coberturas para uso residencial e comercial. De acordo com a ANICER (2015) a indústria de cerâmica vermelha é formada por 6.903 empresas, na sua grande maioria de pequeno porte, gerando um faturamento anual de R\$18 bilhões e empregando 293 mil trabalhadores diretos e 900 mil indiretos, representando 4,8 % da indústria de construção civil.

O Setor Cerâmico Brasileiro é de grande importância industrial, tendo em vista que possui diversos segmentos que geram muitos empregos e possui forte apelo social. Todavia, há dificuldades em obter um panorama mais amplo sobre o setor, tendo em vista que, não são encontrados dados estatísticos e indicadores de desempenho do mesmo. Sem essas ferramentas é impossível fazer um acompanhamento do desenvolvimento e melhorar a competitividade, entre outros fatores (ABCERAM, 2017).

O setor da construção civil é a principal alavanca para o setor de cerâmica vermelha no Brasil. Contudo, ambos tem sido prejudicado com a atual crise econômica. Uma estratégia para vencer a crise é reduzir os custos da produção, através de reformulações na massa e investimento em novas tecnologias de processamento, com a finalidade de se manter competitivo neste mercado (GUIMARÃES, 2017).

Segundo Correia *et al.* (2005), de acordo com o papel que os constituintes da cerâmica desempenham no decorrer do processamento e da forma como influenciam nas propriedades tecnológicas, os componentes da massa cerâmica podem ser: plásticos (ex. argilas), fundentes (ex. feldspato) e inertes (ex. quartzo). Ainda que os três exerçam funções no decorrer de todo o processo produtivo, os

plásticos são cruciais na fase de conformação, enquanto os não plásticos (fundentes e inertes) contribuem especialmente durante o processo de queima.

#### 4.5.1 Matérias-primas utilizadas no processamento cerâmico

A matéria-prima básica utilizada para fabricação dos produtos de cerâmica vermelha é a argila. A definição de argila pode variar dependendo da área que a estuda. Sob a ótica da tecnologia cerâmica pode-se defini-la como rocha finamente dividida, com alto teor de partículas com diâmetro esférico equivalente menor que 2  $\mu\text{m}$ , constituída essencialmente por silicatos de alumínio hidratados (argilominerais), podendo também conter outros minerais, matéria orgânica e demais impurezas. Quando umedecida com quantidades adequadas de água desenvolve plasticidade e quando submetida a secagem ou queima em temperaturas elevadas adquire resistência mecânica (PINTO, 1997).

A estrutura dos argilominerais mais comumente encontrados se caracteriza pela superposição de camadas compostas por folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio, e, com menor frequência, de magnésio e/ou ferro. As folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio encontram-se agrupadas nas unidades nas proporções 1:1 (TO) ou 2:1 (TOT).

O processo de formação dos argilominerais está associado à transformações que ocorrem nas rochas em decorrência do intemperismo de minerais como feldspatos e micas. Existem três tipos comuns de feldspatos. Quimicamente eles podem se distinguir em (SANTOS, 1975):

- Ortoclásio: feldspato potássico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ );
- Albita: feldspato sódico –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ;
- Anortitas: feldspato cálcico –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

O que distingue os argilominerais são o tipo de estrutura e as substituições isomórficas que podem ocorrer em sua estrutura e, conseqüentemente, neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas. Desta forma, na caulinita quase não ocorre substituição por cátions dentro da estrutura cristalina, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na esmectita também acontecem substituições e os cátions neutralizantes

podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas (SANTOS, 1989).

O óxido de silício ( $\text{SiO}_2$  - sílica) é o composto de maior abundância na argila e é devido a presença de silicatos e também sílica livre. Os silicatos correspondem aos argilominerais, às micas e aos feldspatos, já a sílica livre provem do quartzo (fase cristalina), opala (fase amorfa), ágata e calcedônia (criptocristalinas) e ácidos sílicos amorfos. A sílica livre numa argila reduz a plasticidade e a retração linear, além de influenciar na refratariedade dependendo da quantidade de óxidos fundentes presentes na massa argilosa (SANTOS, 1989).

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - alumina) é o segundo de maior predominância nas argilas. A concentração de alumina em uma argila é um indicativo da quantidade de argilominerais e da plasticidade da mesma (PEÇANHA JUNIOR, 2006).

Além da natureza caulínica das argilas, as massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes ainda são caracterizadas pelos seguintes fatores: alto teor de argilominerais, o que provoca alta plasticidade e elevada perda ao fogo e, conseqüentemente, aumento de porosidade; baixo teor de óxidos fundentes, o que não contribui na redução da temperatura para formação de fase líquida prejudicando a sinterização; e a presença da gibbsita, também, contribui para o aumento da perda ao fogo, bem como o aumento da refratariedade da massa cerâmica necessitando de mais energia para consolidar as partículas (MONTEIRO *et al.*, 2004).

É comum no processamento cerâmico que se utilize dois tipos de argilas com o intuito de adequar a conformação da massa. As argilas mais arenosas são denominadas de “fracas” ou “magras”. Já as argilas menos arenosas são denominadas de “fortes” ou “gordas”. Uma argila “fraca” apresenta maior dificuldade de conformação por extrusão do que uma argila “forte” (VIEIRA, 2001).

Além da argila (plástica), outros materiais atuam em conjunto controlando as transformações e deformações: são os materiais não plásticos. Eles influenciam na etapa de conformação e contribuem para a redução da contração das peças, favorecendo a secagem (SOUZA, 2012). Segundo Barba (1997), os materiais não plásticos podem se apresentar como: inertes, vitrificantes (fundentes) e como formadores de fases cristalinas. Os componentes fundentes atuam na formação de fase líquida durante a queima, de modo suficiente para adquirir uma adequada

resistência mecânica, estabilizam as fases amorfas originadas da decomposição dos argilominerais e também são responsáveis pela redução da absorção de água no produto final.

Os formadores de fase cristalina se decompõem durante a queima formando óxidos e o dióxido de carbono. Posteriormente, os óxidos reagem com o quartzo e o feldspato (com pequeno tamanho de partícula) com a sílica e alumina, procedentes da decomposição dos minerais argilosos, formando fases cristalinas.

Peçanha Junior (2006) lembra que a vitrificação não é atribuição exclusivamente dos fundentes. Grande quantidade de fundentes associada à granulometria fina das argilas eleva a velocidade de vitrificação da peça, entretanto, argilas com alto percentual de sílica livre pode aumentar seu ponto de fusão.

Toda essa característica torna a massa cerâmica um produto com grande variabilidade. É esta variação que permite outras matérias-primas, de diferentes composições, serem incorporados na massa cerâmica, mantendo suas propriedades tecnológicas.

#### **4.5.2 Aproveitamento de resíduos sólidos na cerâmica vermelha**

No decorrer dos anos, a indústria de cerâmica vermelha vem sendo amplamente utilizada para o aproveitamento de resíduos. A matéria prima da produção de cerâmica vermelha é a argila, um material formado naturalmente e por isto está sujeito a variações em sua composição químico-mineralógica. É esta variação que permite outras matérias-primas, de diferentes composições, serem incorporados na massa cerâmica, bem como maior amplitude de desempenho técnico aceitável.

Em adição, benefícios podem ser gerados quando há incorporação de determinados resíduos. Como por exemplo, a possibilidade de inertização de elementos tóxicos e perigosos, economia de argila, a qual é um recurso natural não renovável, bem como a possibilidade de melhoria no processamento e qualidade do produto final, ou até mesmo economia energética (DONDI; MARSIGLI; FABRI, 1997a,b).

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica. Shakir e Mohammed (2013) reportaram sobre o estado da arte do uso de diversos resíduos na fabricação de tijolos, tais como: areia de fundição, serragem de granito, sedimentos portuários, perlita, cinza de bagaço de cana de açúcar, chamote, resíduos de boro, lodo de esgoto, resíduos de vidro, entre outros. É notório que houve possibilidade de incorporação de determinado percentual de resíduo com um pequeno sacrifício na propriedade do produto final.

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

Ainda de acordo com os autores, podemos classificar os resíduos quanto a sua incorporação em cerâmica vermelha em:

- Resíduos combustíveis: os resíduos combustíveis, em geral, possuem elevada quantidade de matéria orgânica que, quando queimados, provocam reações exotérmicas, com a liberação de calor para o processo. Uma desvantagem gerada pela incorporação de resíduos combustíveis é a liberação de gases, alguns podendo ser tóxicos, ocasionado um aumento da porosidade do material após o processo de queima.
- Cinzas: são resíduos provenientes da queima de produtos com elevado teor de carbono, produzindo matéria inorgânica que não tem propriedades combustíveis.
- Resíduos fundentes: são aqueles que diminuem o ponto de fusão das massas cerâmicas, representando um ganho energético de combustível para a queima das massas cerâmicas ou a formação de fase vítrea com características adequadas ao processo cerâmico.
- Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes: estes resíduos caracterizam-se por serem materiais que, quando adicionados às massas cerâmicas, provocam a redução de sua plasticidade geral. Eles são provenientes de resíduos de vidros, das indústrias de mineração, beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variável, dependendo da origem do material. As quantidades de resíduos redutores de plasticidade incorporados as massas



cerâmicas podem variar bastante, provocando mudanças nas propriedades mecânicas, retração linear e absorção de água.

Vieira e Monteiro (2009) propuseram uma nova classificação sobre a incorporação de diferentes tipos de resíduos sólidos em cerâmica vermelha:

- Resíduos combustíveis: são ditos aqueles que apresentam alto poder calorífico devido à elevada concentração matéria orgânica. Essa categoria inclui resíduos da indústria de papel, lama de alto forno e resíduos derivados da extração e refino de petróleo.

- Resíduos fundentes: aqueles que apresentam uma quantidade relativamente alta de metais alcalinos e alcalinos terrosos ( $K_2O$  e  $Na_2O$ ) que em reação com a sílica e a alumina promovem a formação de fase líquida aumentando a densificação. Nessa categoria os autores incluem resíduo de vidro, de serragem de rochas ornamentais, cinzas (oriundas da queima de alguns tipos de biomassa, como gramas, palhas, sobras de madeira) e resíduos contendo boro.

- Resíduos que afetam as propriedades cerâmicas: são os resíduos que afetam as propriedades cerâmicas como aqueles que interferem na resistência mecânica, absorção de água e retração linear. Os autores classificam como resíduos que afetam as propriedades cerâmicas o chamote, resíduos de mineração, lodo de refino e escória de aço, lodo de estação de tratamento de água, lodo de processo galvânico e cinzas não fundentes (como aquelas oriundas da queima do carvão em termoelétricas e do bagaço de cana em caldeiras).

A frequência com que os pesquisadores têm estudado a viabilidade de incorporação de resíduos sólidos em massas cerâmicas vem crescendo nos últimos anos, considerando a perspectiva de uma destinação ambientalmente correta para os resíduos, economia de matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica vermelha e ainda a possibilidade de melhorias na qualidade dos produtos fabricados (MENEZES *et al.*, 2002).

A preocupação da comunidade científica com a destinação adequada dos resíduos gerados pela sociedade levou um grupo de pesquisadores a utilizar apenas resíduo para confecção de produtos cerâmicos. O trabalho desenvolvido por Mymrine *et al.* (2016) visaram fabricar cerâmica vermelha compostas apenas por resíduos, variando a temperatura de queima entre 900 e 1100°C. Nove composições

alterando os percentuais de cada resíduo foram formuladas: lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) (40 – 60%), areia de fundição (0 – 25%), resíduo de vidro (15 – 25%) e sais de neutralização ácida (15 – 20%). Os resultados foram surpreendentes. O lodo da ETA pode substituir completamente a mistura tradicional de argila natural e areia para sinterização de cerâmica vermelha a 950°C e superior. Os valores de resistência à flexão da cerâmica de misturas tradicionais, de acordo com o autor, a 1050°C é de 4,7MPa, contudo os valores de resistência à flexão da cerâmica de resíduos industriais alcançaram 18,4MPa. Apesar do alto teor de metais pesados presentes nos resíduos, houve uma redução de até 70.000 vezes na lixiviação de metais pesados e 700 vezes na solubilidade das cerâmicas desenvolvidas, adequando-se às normas brasileiras. O uso extensivo do método terá um impacto positivo no meio ambiente, reduzindo a eliminação de resíduos, prolongando assim a vida útil dos aterros industriais e reduzindo essencialmente a exploração de matérias-primas naturais, sem mencionar a redução no custo do produto final.

Obviamente, nem todos os tipos de resíduos possuem as propriedades químicas e físicas similares à matéria-prima natural (argila), fato esse que restringe a aplicabilidade do trabalho citado acima. Entretanto, quando não for possível a substituição total da matéria-prima natural pelos resíduos, deve-se buscar ao menos a substituição parcial, garantindo, desta forma, a contribuição ambiental para preservação dos recursos naturais não renováveis.

#### **4.5.2.1 Pó residual gerado na produção de alumina eletrofundida**

No início do processo de eletrofusão há duas etapas onde há descarte de material devido à sua baixa granulometria. A primeira consiste no sistema de exaustão do silo de abastecimento das matérias-primas, enquanto a segunda etapa ocorre no filtro coletor do sistema de exaustão do forno. Esses resíduos consistem em particulados finos, inferiores a 1 mm de diâmetros, com alto teor de alumina e de difícil manejo, devido à formação de nevoa e poeira que são facilmente arrastadas pelas correntes gasosas (SILVERIO, 2017). O resíduo que foi utilizado no presente trabalho é referente à segunda etapa.

A classificação desse resíduo, de acordo com a NBR 10.004:2004 da ABNT é Classe II- A, ou seja, não perigoso e não inerte, por apresentar valores superiores aos limites estabelecidos para o extrato solubilizado constantes no anexo G da norma referente aos compostos: Alumínio, Fenol, Fluoreto, Manganês, Prata, Sódio, e Sulfato, conforme laudo fornecido pela empresa geradora e apresentado na Tabela 4.4. Por esse motivo a disposição final deste resíduo deve ser realizada em aterro controlado de resíduos classe II - A.

O motivo pelo qual não se pode reutilizar este resíduo no processo de eletrofusão é devido à granulometria extremamente fina. Isso faz com que a inserção desse material no ciclo produtivo seja inviável, vez que será novamente arrastada pelo sistema de despoejamento. Em um mês de operação, uma fábrica de eletrofusão pode perder até 10% em massa da mistura de matérias primas para o sistema de exaustão.

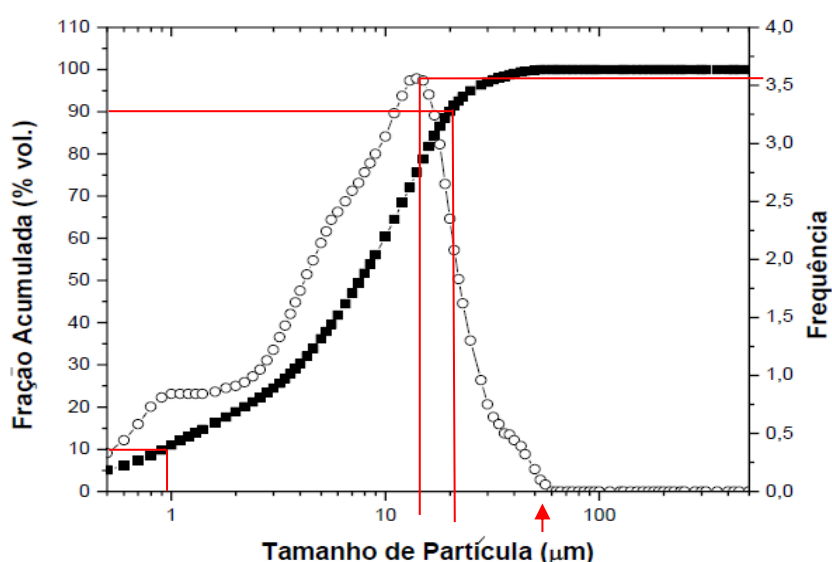
**Tabela 4.4:** Resultado da análise do extrato solubilizado do resíduo. Fonte: Fornecido pela empresa de grãos abrasivos

<b>PARÂMETROS</b>	<b>ANÁLISE DE SOLUBILIZADO (mg/L)</b>	<b>LIMITE MÁXIMO (mg/L)</b>
<b>Alumínio</b>	5,45	0,2
<b>Fenol</b>	0,054	0,01
<b>Fluoreto</b>	16,62	1,5
<b>Manganês</b>	41,25	0,1
<b>Prata</b>	0,15	0,05
<b>Sódio</b>	246,75	200
<b>Sulfato</b>	811,25	250

Silverio (2017) propôs a aglomeração desses finos em seu trabalho. O autor verificou que, dentre os aglomerantes estudados, o melão apresentou maior poder de aglomeração de partículas, porém gerou os grânulos com a menor resistência mecânica. O silicato de sódio conferiu a maior resistência mecânica, entretanto, proporcionou a pior aglomeração. O carboximetilcelulose apresentou comportamento próximo ao do silicato de sódio, sendo ligeiramente superior na aglomeração, porém inferior em relação à resistência mecânica dos grânulos. Sendo

assim, esses granulados precisam ser submetidos a um teste industrial para determinar se a resistência mecânica adquirida com o procedimento realizado é suficiente, de forma que os grânulos não retornem à forma de poeira.

Menezes *et al.* (2010) analisaram o resíduo desta natureza e encontraram uma distribuição de tamanho de partículas com D10 de 0,9 $\mu\text{m}$  e D90 de 19,9 $\mu\text{m}$  e tamanho médio de partícula de 9,5 $\mu\text{m}$ . Cem por cento do material apresenta tamanho de partícula inferior a 50 $\mu\text{m}$ , com concentração de partículas em torno de 10 a 20 $\mu\text{m}$ . A Figura 4.8 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partículas do resíduo estudado.



**Figura 4.8:** Distribuição do tamanho de partícula do resíduo coletado no exaustor do processo de fabricação da alumina eletrofundida para grãos abrasivos.

Fonte: Menezes *et al.* (2010).

A composição química encontrada em três trabalhos está apresentada na Tabela 4.5. O resíduo é constituído basicamente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , com menores teores de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A presença de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está associada as impurezas presentes nas matérias-primas usadas para produção de alumina eletrofundida. Observa-se também a presença de vários metais pesados e de enxofre no material. Causa atenção, a diferença na composição de sílica e alumina encontrada por Silverio (2017). Tendo em vista que o referido autor estudou os

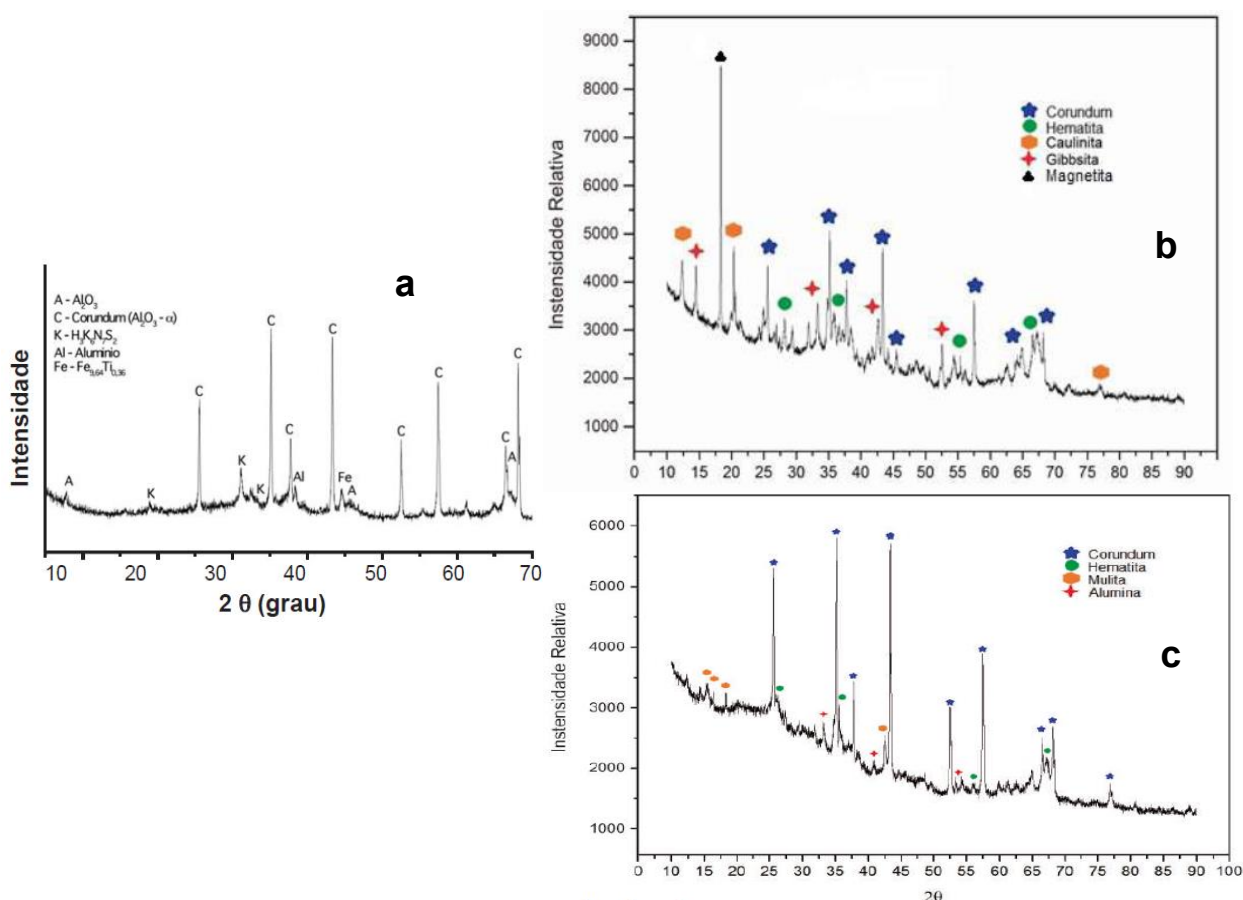
resíduos gerados nas duas etapas do processamento de alumina verifica-se que o coletor do forno capta partículas que podem ser mais densas.

**Tabela 4.5.** Composição química do resíduo de alumina eletrofundida (% massa) encontrada por outros autores

(a) Neto *et al.* (2009); (b) Menezes *et al.* (2010); (c) Silverio (2017) 1ª etapa (d) Silverio (2017) 2ª etapa

Matérias primas/ Óxidos	R1 <sup>(a)</sup> (%)	R2 <sup>(b)</sup> (%)	R3 <sup>(c)</sup> (%)	R4 <sup>(d)</sup> (%)
SiO <sub>2</sub>	9,99	9,85	7,57	34,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77,19	71,19	83,90	56,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59	2,59	5,35	3,51
K <sub>2</sub> O	5,12	5,11		
TiO <sub>2</sub>	0,49	0,49	1,39	1,90
MgO	0,75	0,75		
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	----		
ZnO	0,41	0,41		
PbO	0,31	0,31		
MnO	0,53	0,53		
SO <sub>3</sub>	2,25	2,25		
Demais óxidos	0,16	----	1,79	4,26
Perda ao fogo	-----	4,81	-----	-----

A Figura 4.9 apresenta o difratograma de raios X do resíduo estudado por dois autores. É possível verificar que as análises divergem em algumas fases cristalinas identificadas. O resíduo apresenta como fases cristalinas coincidentes o coríndon (alumina alfa) predominante em ambas as análises e alumina gama (em pequena quantidade), as demais fases precisam ser investigadas com mais atenção, tendo em vista a diferença apresentada. Constata-se que o resíduo apresenta certa variedade de minerais presentes. Esta diversidade está associada à matéria-prima empregada no processo produtivo da alumina sintética, qual inclui bauxita (predominantemente) e em pequenos percentuais à carta de mistura composta por: ilmenita, coque de petróleo carvão vegetal e limalha de ferro. De acordo com Faria (2017) essa mistura é responsável pela geração de “impurezas” como Fe, Si, Ca, K, Na e Zr, que afetam a qualidade dos grãos abrasivos de alfa-alumina durante sua síntese.



**Figura 4.9:** Padrão de difração de raios X do resíduo estudado por Menezes *et al.* (2010) em “a”, Silverio (2017) 1ª etapa em “b” e 2ª etapa em “c”.

#### 4.5.2.2 Incorporação de resíduo da produção de alumina eletrofundida em cerâmica vermelha

Poucos trabalhos avaliaram os efeitos da inserção deste tipo de resíduo na massa cerâmica. Neto *et al.* (2009) utilizou a metodologia de delineamento de mistura para avaliar sua viabilidade como matéria-prima cerâmica alternativa. As misturas foram formuladas utilizando o resíduo, feldspato, caulim e ball clay, com o caulim e a *ball clay* adicionados conjuntamente e denominados componente “argila”, sendo mantida uma proporção de 70% de caulim e 30% de *ball clay* no componente “argila”. Os componentes da formulação foram submetidos a limitações composicionais: máxima quantidade de resíduo de 50%, máxima quantidade de feldspato de 10% e quantidade de argila entre 40 e 75%. Os corpos-de-prova (40 mm x 8 mm x 5 mm), foram obtidos por prensagem uniaxial a 78MPa e queima

rápida em um forno de laboratório a 1150, 1200 e 1220°C. Foi possível deduzir que a maior parte das interações sinérgicas contribuindo para a redução da Absorção de Água (AA), após a queima a 1150, 1200 e 1220°C ocorreram entre os três materiais juntos. Também verificou-se, de forma geral, que a adição de elevadas quantidades de resíduo em composições binárias resíduo-argila provoca um leve decréscimo nos valores dos módulos de ruptura. No entanto, quando da utilização de pequenas quantidades de feldspato observa-se que há um aumento no módulo nas composições com altos teores de resíduos, com os maiores módulos sendo atingidos nas composições com teores de resíduo em torno de 50%. Isso vem ao encontro do observado na absorção de água e indica o elevado potencial de utilização de elevadas quantidades de resíduo quando da adequada formulação das massas com adições de feldspato. Esse comportamento foi mais significativo após queima a 1200 e 1220°C.

Menezes *et al.* (2010) avaliaram o efeito da incorporação do resíduo de alumina eletrofundida na fabricação de cerâmica vermelha incorporando teores de até 30% de resíduo de alumina eletrofundida na massa cerâmica, utilizando um tipo de argila vermelha caracterizada como caulinítica. A conformação dos corpos de prova na dimensão 60 mm x 20 mm x 5 mm foi realizada por prensagem uniaxial a 27 MPa e foram queimados a 900, 950 e 1000°C a uma taxa de 3°C/min. Os resultados da difração de raios X do resíduo indicaram a presença de grandes quantidades de coríndon, e em menores quantidades  $\gamma$ -alumina, sulfeto de potássio, alumínio e uma liga ferro-titânio, conforme apresentado na Figura 4.9. A composição química na forma de óxidos foi apresentada na Tabela 4.5. A presença de  $K_2O$  pode atuar como facilitador de formação de fase líquida. As conclusões dos autores sugerem que se pode incorporar até 20% deste resíduo em produtos de cerâmica vermelha ainda que a absorção de água e resistência à flexão situem-se dentro dos padrões das normas e recomendações. Ocorre que, estas propriedades somente foram alcançadas em temperaturas próximas a 1000°C, a qual é impraticável para produção de tijolos e até telhas cerâmicas devido ao aumento substancial do custo. É visto também que a incorporação de até 5% deste resíduo, e o processo de sinterização ocorrendo em até 900°C, indica a viabilidade do seu uso, pois ainda que ele interfira negativamente no módulo de ruptura à flexão seu valor é ainda considerável, situando-se próximo a 7MPa. É notório o fato de que o aumento do

teor deste resíduo aumenta a absorção de água e reduz a resistência mecânica, entretanto, a incorporação de até 30% do resíduo alcançou absorção de água de 21% em temperatura de 900°C, valor este próximo dos produtos cerâmicos fabricados com argilas da região de Campos dos Goytacazes – RJ (VIEIRA, 2001). Já a massa com 0% de resíduo obteve 12% de absorção de água, indicando o bom comportamento da argila estudada.

Nicolite *et al.* (2016) adicionaram 5, 10, 15 e 20% de resíduo a uma argila predominantemente caulinítica da região de Campos dos Goytacazes, RJ. A temperatura de queima utilizada foi de 900°C. O método de conformação dos corpos de prova foi por prensagem uniaxial a 41MPa, nas dimensões 114,0X 25,0X 11,0 mm. A adição de resíduo promoveu aumento na absorção de água indicando presença de poros na superfície do material, que na temperatura de queima investigada, restringiu a adição de até 5% de resíduo para produção de blocos de alvenaria (limite de 22% de absorção de água), não sendo recomendável a produção de telhas, cujo limite é 20%, de acordo com as normas brasileiras. Quanto à retração linear de queima, a incorporação do resíduo não provocou alterações significativas. Este fato está associado à diminuição na quantidade total de material argiloso nas peças e a presença de um material não plástico, cuja principal função seria de “enchimento” na temperatura de queima investigada. Vale observar que o aumento da absorção remete a redução da retração, tendo em vista a formação de poros, contudo o esperado não ocorreu. Esse comportamento aparentemente destoante quando da queima a 900°C pode estar associado ao empacotamento do sistema argila-resíduo, considerando a densidade real da argila e a densidade real do resíduo, observou-se que a adição de resíduo diminuiu a densidade relativa dos corpos de prova. Assim sendo, apesar de sua elevada finura, o resíduo comprometeu o empacotamento do sistema nessa temperatura. Então, mesmo não alterando significativamente a retração do sistema, o resíduo propicia a obtenção de maiores absorções de água, já que nessa temperatura de queima, aparentemente, ele atua apenas como material inerte, sem função auxiliar de fundente. Com relação à resistência mecânica dos corpos de prova, houve redução na resistência mecânica à medida que se adiciona o resíduo. Contudo, peças com adição de até 10% de resíduo situaram-se dentro dos limites estabelecidos pelas recomendações para confecção de tijolos de alvenaria (2MPa).

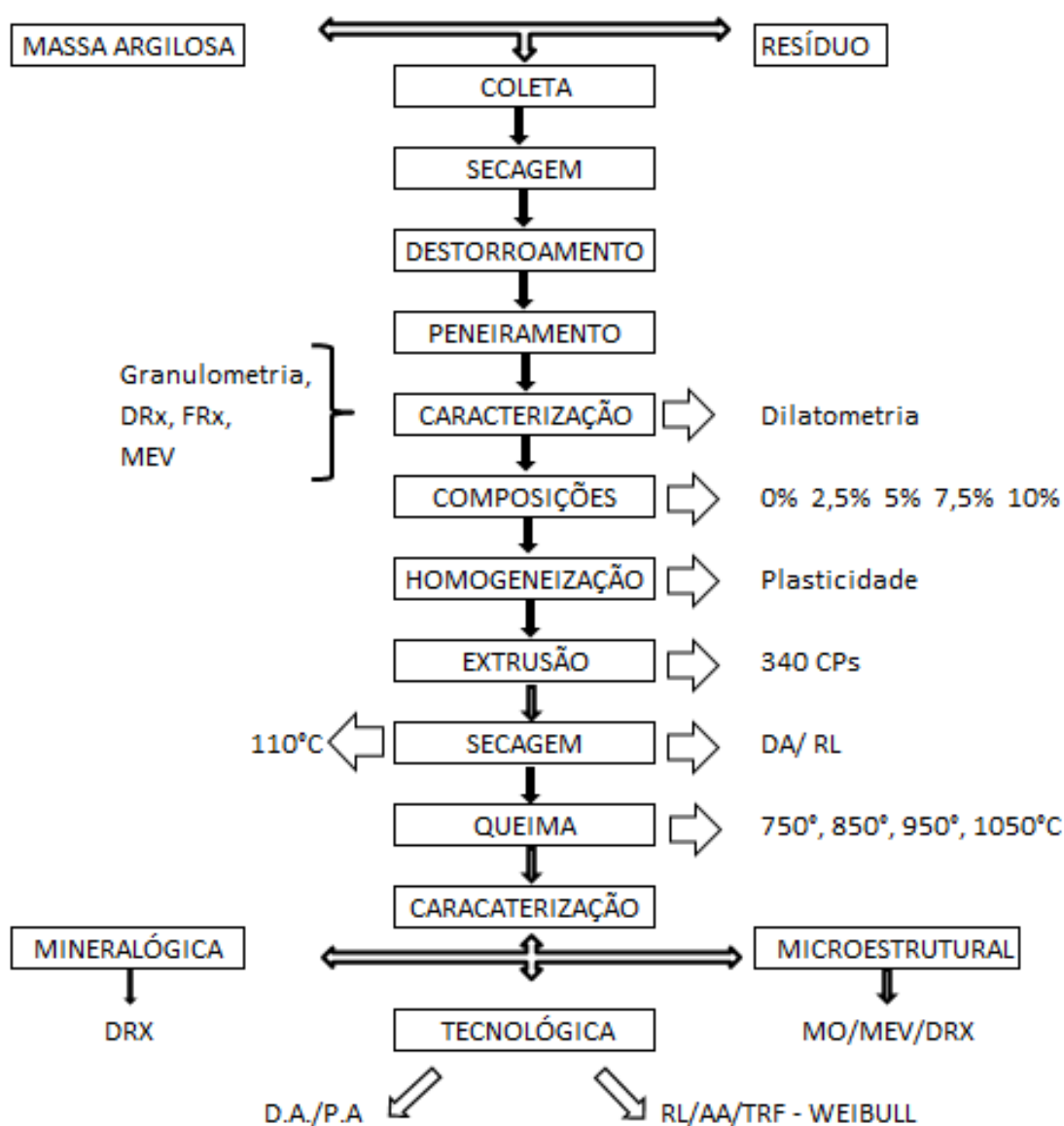


Desta forma, foi possível compreender a viabilidade da utilização deste resíduo para compor a massa cerâmica, principalmente ao promover uma destinação ambientalmente correta que não à deposição em aterros industriais, no entanto, a literatura carece de maiores informações sobre este efeito, tais quais, plasticidade, análise térmica e correlação da microestrutura com as propriedades mecânicas das peças cerâmicas incorporadas com este resíduo.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo apresenta os materiais e as metodologias utilizadas para o desenvolvimento da presente pesquisa. O procedimento experimental foi dividido em três etapas: a primeira incluiu coleta, beneficiamento e caracterização das matérias-primas; a segunda compreendeu a preparação das massas, conformação e queima dos corpos de prova, e, na terceira etapa, foram realizados os ensaios físicos, mecânico e microestrutural, além do tratamento estatístico (dados no Apêndice).

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta as etapas adotadas para desenvolver a pesquisa.



**Figura 5.1:** Fluxograma das etapas de caracterização dos materiais.

## 5.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas (Figura 5.2) foram uma massa argilosa composta por duas argilas e 20% de areia quartzosa e um resíduo gerado na produção de alumina eletrofundida, proveniente de uma empresa de fabricação de grãos abrasivos localizada no estado de São Paulo. As argilas que compõem a massa são conhecidas localmente por “Carolinho” (com 20% na composição) e “Barro Branco” (com 60% na composição). A massa argilosa foi coletada já preparada (misturada e laminada) e estocada no pátio da Indústria Cerâmica Arte Sardinha, no distrito de São Sebastião, em Campos dos Goytacazes/RJ.



**Figura 5.2:** Matérias-primas utilizadas. Em “a” a massa argilosa e em “b” o resíduo.

## 5.2 Preparação das matérias-primas

Após a coleta, as matérias-primas foram secas em estufa de laboratório a 110°C por 24 horas e posteriormente, foram desagregadas utilizando-se o triturador de mandíbula para redução dos torrões, e em seguida, sofreram a desagregação das partículas, através de almofariz de porcelana até passagem completa em peneira de 40mesh (abertura de 420 $\mu$ m).

### 5.3 Caracterização mineralógica

O procedimento para análise mineralógica da massa argilosa em temperatura ambiente por difração de Raios X (DRX) foi realizado pelo método do pó, após passagem da amostra em peneira de 200 mesh (0,074 mm). Foi utilizado o difratômetro da marca Rigaku, Ultima IV, com radiação Cu-K $\alpha$ , varredura 2 $\theta$ , variando de 5° a 60°, com passo de 0,02° por segundo, e tempo de 5s da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) - Centro de Ciências Tecnológicas - Laboratório de Ciências Físicas – LCFIS.

Para analisar o resíduo em temperatura ambiente e calcinado em todas as temperaturas propostas (750, 850, 950 e 1050°C), assim como, amostras dos corpos de provas contendo 0 e 10% de resíduo, queimados nas temperaturas propostas foi utilizado o método do pó, com a desagregação das peças em almofariz, e passagem por peneira de 200 mesh (0,074 mm). As amostras foram analisadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena – USP e realizadas por um equipamento modelo EMPYREAN, marca PANalytical, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, intervalo de leitura entre 10 e 90°, passo angular 0,02° e tempo de contagem de 40 segundos, sob radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5460 \text{ \AA}$ ), com filtro de níquel e detector PIXcel 3D.

A identificação de todas as fases foi realizada com auxílio do Software Rigaku, no LCFIS - CCT/UENF, através da comparação dos arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards).

### 5.4 Caracterização térmica

Para realizar o ensaio da dilatométrica, as amostras contendo a massa argilosa, o resíduo e a massa com 10% de resíduo passaram por peneiramento 20 mesh (0,841 mm) e em seguida foram confeccionados corpos de prova de, aproximadamente, 1 cm de diâmetro e 1,4 cm de comprimento, resultante da prensagem de 2 gramas da amostra umedecidas com 5% de água, com pressão de 1274,0 kgf/cm<sup>2</sup>. O equipamento utilizado foi o dilatômetro modelo DIL 402 PC, marca Netzsch, da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) - Centro

de Ciências Tecnológicas - Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV. O ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 5 °C/min, de 25 a 1050 °C.

A análise dilatométrica foi realizada com o propósito de complementar a identificação das fases mineralógicas das matérias-primas, bem como avaliar o seu comportamento de queima (retração e expansão).

## **5.5 Caracterização química**

Para a determinação da composição química da massa argilosa utilizou-se o método Espectroscopia de Fluorescência de Raios X. O equipamento utilizado foi da marca UNICAM, modelo Solar 969, do SENAI - Unidade de Criciúma/SC - Centro de Tecnologia em Materiais - Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Para a determinação da composição química do resíduo, foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu, EDX – 700, do Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro. Os resultados foram obtidos na forma percentuais de óxidos.

## **5.6 Caracterização física**

### **5.6.1 Análise granulométrica das matérias-primas**

A distribuição de tamanho de partícula das amostras da massa argilosa e do resíduo foi realizada no LECIV – CCT – UENF pelo método combinado de peneiramento e sedimentação, de acordo com a norma ABNT NBR-7181 (ABNT, 1984a).

O procedimento consistiu na classificação do tamanho das partículas que ficaram retidas na peneira de 10mesh (2mm), por meio de um conjunto de peneiras. As partículas com diâmetro menor que 2mm, que passaram pela peneira de 10mesh foram classificadas através de um método de combinação por peneiramento usando peneiras de 20, 40, 60, 100 e 200mesh (peneiramento fino) e sedimentação. A técnica de sedimentação foi realizada com a dispersão de 70g da amostra em 125ml de água com a adição de 5,71g de hexametáfosfato de sódio e 1g de carbonato de sódio. A solução foi agitada durante 15min e colocada nos tubos de teste. O

diâmetro esférico equivalente das partículas foi calculado através da Lei de Stokes, na qual a velocidade terminal de sedimentação dependeu do tamanho de partícula e viscosidade do fluido determinado pela Equação 5.1.

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

**V**= velocidade terminal;

**g**= gravidade;

**d**= diâmetro esférico equivalente;

**$\rho$** = massa específica do material;

**$\rho_f$** = massa específica do fluido;

**$\eta$** = viscosidade do meio fluido

## 5.7 Plasticidade

A plasticidade foi determinada de acordo com as normas da ABNT NBR-7180 e NBR-6459, através da determinação dos limites de Atterberg (ABNT, 1984b; ABNT, 1984c). O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

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

Onde o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % do peso de massa seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa pode ser moldada. O limite de plasticidade indica a quantidade mínima de água necessária para alcançar uma consistência plástica e, conseqüentemente, a capacidade para conformar por extrusão. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % do peso da massa seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa consegue juntar os dois lados do sulco formados na massa. O LL indica a quantidade máxima de água que o material suporta sem alterar seu estado plástico, ou seja, corresponde à máxima quantidade de água que pode ser adicionada à massa cerâmica para ainda ser moldável. O ensaio foi realizado no LAMAV/ UENF.

Através dos valores de índice de plasticidade, pode-se avaliar a adequação da matéria-prima utilizada com relação à moldagem de peças.

## 5.8 Processamento dos corpos de prova

Depois do preparo das composições com 0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de resíduo, as massas foram umedecidas com água de modo empírico de modo a possibilitar a conformação. O método selecionado para a conformação das peças foi extrusão com vácuo, nas dimensões 120 x 30 x 20 mm, em uma extrusora laboratorial da marca Verdés, do LAMAV - UENF.

No total, foram conformados de 340 corpos de prova, sendo 17 para cada composição e temperatura de queima. Após a conformação, foram deixados durante 7 dias para secagem em temperatura ambiente (25°C em média) no laboratório, com o intuito de perder o excesso de água mais lentamente e minimizar a formação de trincas de secagem. Em seguida, foram levados à estufa a 110°C por 24 horas para a perda da água adsorvida. Depois de retirados, foram medidas suas dimensões, utilizando-se um paquímetro digital da marca MITUTOYO (resolução  $\pm 0,01\text{mm}$ ), e pesados utilizando-se a balança digital INSTRUTHERM, modelo Bd-600 (precisão 0,1g). A diferença obtida entre o peso das peças úmidas e secas foi convertida em percentual de umidade aplicado às formulações especificadas acima, sendo: 23,8%, 28,8%, 29,6%, 26,6%, 26,1% de água adicionada, respectivamente.

Após a secagem, os corpos de prova foram queimados em forno laboratorial tipo mufla, com taxa de aquecimento de 2°C por minuto, até atingirem a temperatura de 750°C, 850°C, 950°C e 1050°C, onde foram mantidos na temperatura de patamar por 180 min. O resfriamento foi dado por convecção natural após o desligamento do forno, até atingir a temperatura ambiente.

Quando retirados do forno, os corpos de prova foram medidos e pesados, utilizando-se respectivamente paquímetro digital de marca MITUTOYO (resolução  $\pm 0,01\text{mm}$ ) e balança digital Instrutherm modelo Bd-600 (precisão 0,1g). Após serem feitas medidas e pesagem, foram determinadas as características físicas e mecânicas das amostras.

## 5.9 Propriedades tecnológicas

### 5.9.1 Densidade aparente e Porosidade aparente

Para a determinação da densidade aparente das peças secas e queimadas foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C 373 (ASTM, 1977a). A densidade aparente foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{M}{V} \quad (5.3)$$

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

Porosidade aparente é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. Sua medição é feita pelo método gravimétrico, segundo a expressão:

$$PA = \frac{P_U - P_A}{P_U - P_I} 100 = \frac{V_P}{V} 100 \quad (5.4)$$

Onde  $P_I$  é o peso da amostra quando imersa em água.  $P_A$  é o peso da amostra seca e  $P_U$  é o peso da amostra úmida, com água absorvida.

Para determinação da porosidade aparente, os corpos de prova foram fervidos em água durante 2 horas, e após foram mantidos cobertos por água para resfriamento até temperatura ambiente. Em seguida, a massa de cada corpo de prova imersa em água foi determinada com o auxílio de uma balança hidrostática digital Instrutherm modelo Bd-600 (precisão 0,1g), efetuando a pesagem com o corpo de prova suspenso por um fio de arame fino preso na parte inferior da balança. Após a pesagem o excesso de água superficial foi retirado, e então, foram pesados separadamente para obtenção da massa saturada de água. Realizada esta etapa, os corpos foram colocados em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 24h, em seguida foram pesados para obtenção da massa seca. Com a determinação da massa do corpo de prova imerso, da massa saturada e da massa seca foi possível obter os valores para



porosidade aparente. O cálculo de porosidade aparente fornece o provável percentual do volume de poros abertos, após a sinterização, dos corpos de prova em relação ao seu volume total.

### 5.9.2 Retração linear

A retração linear das peças secas (RLs) e queimadas (RLq) foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital marca Mitutoyo (resolução  $\pm 0,01\text{mm}$ ), por meio da seguinte expressão:

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

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

### 5.9.3 Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373. Os 340 corpos de prova confeccionados foram pesados, em seguida colocados em recipiente com água e mantidos em água fervente por 2 horas, e resfriados submersos em água, até temperatura ambiente. Em seguida retirou-se a água superficial de cada peça, registrando-se então a massa (ASTM, 1977a).

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

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

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

#### 5.9.4 Tensão de ruptura à flexão

A resistência mecânica é a propriedade tecnológica, pela qual se permite atribuir melhor controle de qualidade às peças cerâmicas produzidas e pode ser medida através do ensaio de tensão de ruptura à flexão.

A tensão de ruptura à flexão em três pontos ( $\sigma$ ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C 674 (ASTM, 1977b). Calculada pela seguinte expressão:

$$(\sigma) = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (5.7)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão de ruptura à flexão (MPa); P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura (N); L é a distância entre os cutelos de apoio (mm); b é a largura do corpo de prova (mm); e d é a espessura do corpo de prova (mm). Este ensaio foi realizado para o total de 340 corpos de prova.

#### 5.10 Análise Estrutural

Imagens das peças cerâmicas antes e após a queima foram adquiridas com uma câmera Sony Cyber-shot, modelo DSC-WX70, 16.2 Mega pixels, com o intuito de visualizar possíveis defeitos ocorridos nas etapas de secagem e queima das peças cerâmicas produzidas com as diferentes composições de massa-resíduo.

##### 5.10.1 Microscopia ótica

As amostras dos corpos de prova contendo a massa argilosa queimadas em 750°C e 1050°C e com 10% de resíduo incorporado nas mesmas temperaturas de queima foram selecionadas para análise de sua microestrutura, pois representam os extremos, fornecendo uma ideia geral das transformações que ocorreram na estrutura. A região de fratura foi escolhida para ser analisada. A análise foi feita usando a microscopia ótica convencional (microscópio marca Tecnical), do LAMAV/UENF.

### **5.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Amostras da massa argilosa e do resíduo na forma de pó em temperatura ambiente foram depositadas sobre uma fita de carbono em uma superfície lisa e após, passaram pelo processo de metalização. A metalização consiste na precipitação, à vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (neste caso, ouro) sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução da corrente elétrica. Após esse processo, as amostras são inseridas no equipamento modelo TM3000 HITACHI do DEMAR, Escola de Engenharia de Lorena, EEL/USP para gerar as micrografias utilizando o modo de elétrons retro-espalhados. Este microscópio gera, por meio de um detector de energia dispersiva de raios X (EDS), os espectros composicionais das amostras (global) e das fases presentes nelas.

No Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) – UENF foram analisadas as amostras da massa argilosa queimadas em 750°C e 1050°C e com 10% de resíduo incorporado nas mesmas temperaturas de queima. Cada amostra foi posicionada sobre uma fita de carbono aderida em uma moeda, evidenciando a região da fratura das peças. A seguir, as amostras passaram por uma metalização, com uma fina camada de ouro. As observações das microestruturas do material queimado foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo SSX-550.

### **5.11 Estatística de Weibull**

O modelo de Weibull tem sido amplamente utilizado em vários trabalhos científicos devido, principalmente, à sua flexibilidade em se adaptar às diversas distribuições de frequência acumuladas, bem como sua adequação ao controle de processos que envolvam falhas de materiais ou peças ao longo do tempo (CARVALHO, 2007).

Para obter a resistência mecânica experimentalmente não é suficiente apresentar somente o valor médio, mas é essencial levar em consideração a dispersão dos resultados. Quantitativamente esta dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida através da distribuição de Weibull (DODSON, 2006).

O módulo de Weibull “ $\beta$ ” fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica. O módulo de Weibull é obtido através das seguintes equações:

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

onde  $F$  é a função *rank* mediano, melhor opção para descrever a amostra (CARVALHO, 2007).

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

onde  $j$  é a ordem de falha e  $n$  é o tamanho da amostra.

O Módulo de Weibull é definido como a inclinação da reta que melhor represente os pontos definidos como descrito anteriormente, onde  $x = \ln \delta$ ,  $y = \ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) \right]$  e  $n$  é o número de amostras;  $a = y_0$  (coeficiente linear da reta) e  $b = \beta$  (Módulo de Weibull). O parâmetro de escala ( $\theta$ ) é determinado por:

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

De acordo com Carvalho (2007), o valor de  $\beta$  (Módulo de Weibull) deve estar compreendido no intervalo entre 0,5 e 15 para corpos de cerâmica vermelha. Se  $\beta$  aumenta a média  $\mu$  se aproxima do parâmetro de escala  $\theta$  e a variância tende a zero. Nos casos em que o parâmetro de localização  $\delta$  é igual zero,  $\theta$  é a vida característica, isto é, em um estudo de tensão de ruptura, por exemplo,  $\theta$  é a tensão de ruptura característica da amostra. Isto significa que 62,3 % das amostras sofrerão rompimento quando submetidas a tensões inferiores a  $\theta$ , independente do valor de  $\beta$ .

A estatística de Weibull foi aplicada utilizando-se 17 amostras para cada lote. Foi utilizado o diagrama de Weibull para análise de probabilidade de falha das cerâmicas estudadas em todas as formulações de resíduo e temperaturas de queima. A regressão linear dos dados experimentais permitiu obter o módulo de Weibull e a tensão de ruptura característica.

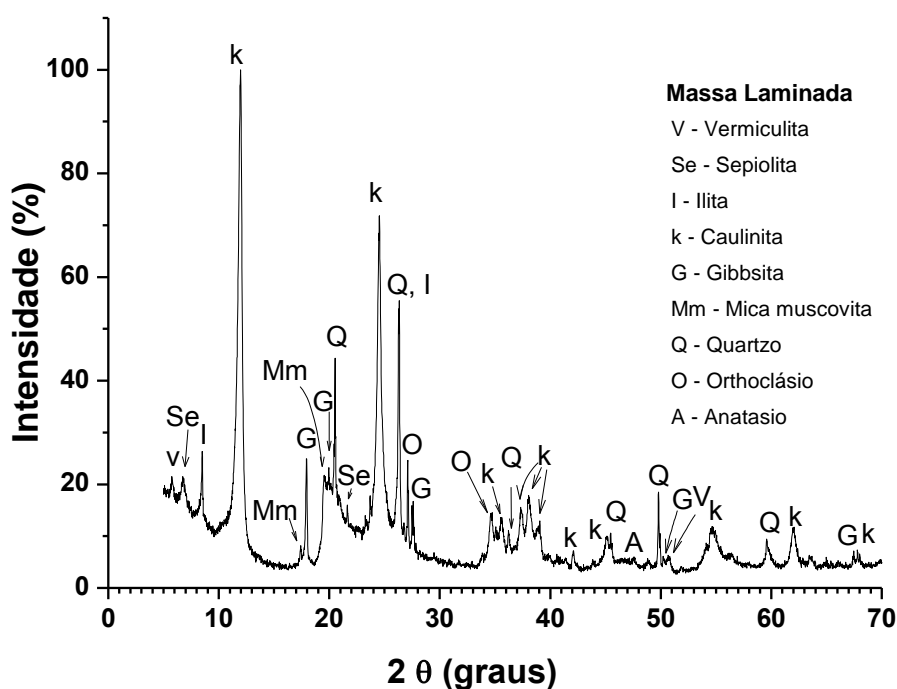
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para caracterização da massa argilosa estudada, do resíduo de alumina e das formulações com incorporação de percentuais de 0; 2,5; 5; 7,5 e 10% de resíduo em peso seco, antes e após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C.

### 6.1 Caracterização das matérias-primas

#### 6.1.1 Análise mineralógica por Difração de Raios X

A Figura 6.1 apresenta o difratograma de raios X da massa cerâmica utilizada em temperatura ambiente. Foram observados picos característicos às principais fases cristalinas: caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mica muscovita ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ), gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e orthoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Ainda foram detectados traços dos argilominerais vermiculita ( $\text{MgFe},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), e illita ( $\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ , além da sepiolita ( $\text{Mg}_4 \text{Si}_6 \text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Traços de anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) também foram encontrados.



**Figura 6.1:** Difratograma de raios X da massa cerâmica.

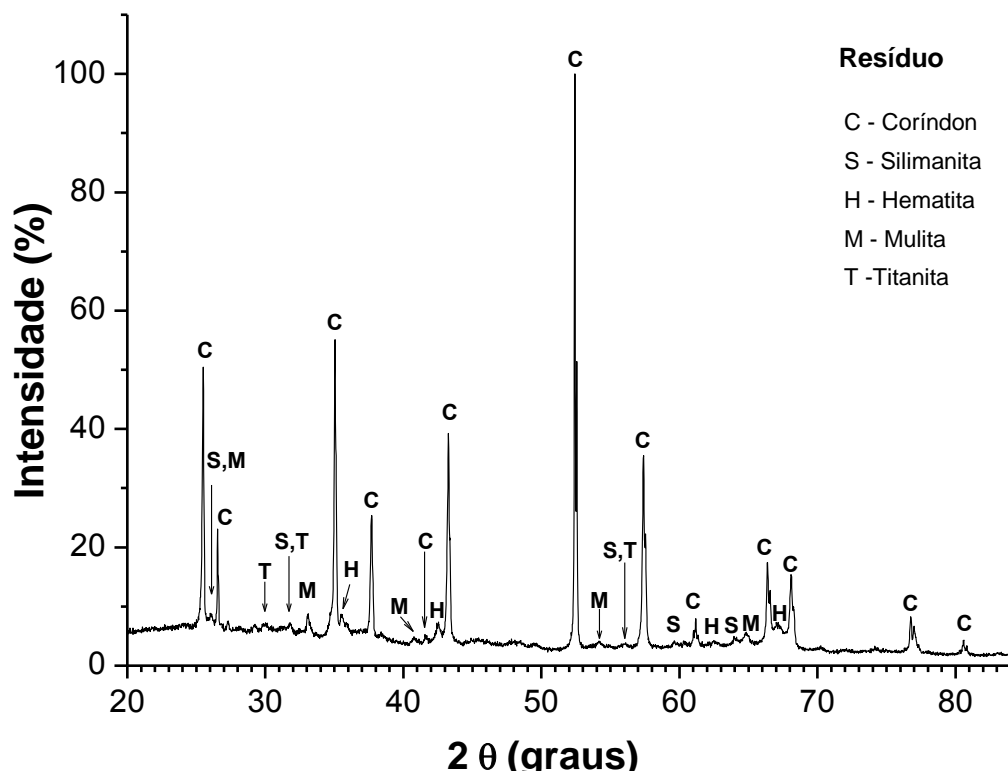
A caulinita é responsável pelo desenvolvimento de plasticidade da massa e da resistência mecânica das peças conformadas. A predominância deste argilomineral está de acordo com a literatura (ALEXANDRE, 1997; HOLANDA e

SOUZA, 1999; VIEIRA, 2001) a qual indica que as argilas da região de Campos dos Goytacazes/RJ são predominantemente cauliníticas. A presença de gibbsita indica que nem toda a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se encontra na estrutura dos argilominerais. O hidróxido de alumínio (gibbsita) contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima (HOLANDA *et al.*, 2000).

O quartzo, o feldspato e o mineral micáceo encontrados, nas etapas que antecedem a queima, atuam como desplastificante, diminuindo a quantidade de água necessária para promover a conformação, facilitando a secagem. Na etapa de queima da cerâmica, o quartzo age como material inerte, servindo como um “esqueleto” envolvido pela fase líquida formada. Já os feldspatos atuam na formação de fase líquida e auxiliam na diminuição da porosidade (MONTEIRO e VIEIRA, 2003). A mica muscovita é um mineral com morfologia lamelar que pode causar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas, como é constituída de óxidos alcalinos, eventualmente pode também atuar como fundente. Esta atuação durante o processo de queima dependerá do tamanho de suas partículas e da temperatura de queima.

As amostras do resíduo que foram obtidas no coletor do sistema de exaustão do forno de eletrofusão foram analisadas e a Figura 6.2 apresenta o difratograma de raios X desse resíduo em temperatura ambiente. De acordo com os picos apresentados no difratograma, é possível observar que a fase cristalina predominante no resíduo é o coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), contudo, picos pouco intensos característicos às fases cristalinas: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), silimanita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) e mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), além de traços de titanita ( $\text{CaTiOSiO}_4$ ) também foram encontrados.

Esses dados se assemelham aos resultados encontrados por Silverio (2017) em que, tanto os resíduos do sistema coletor de exaustão do forno, quanto os capturados no exaustor do silo de abastecimento das matérias-primas foram caracterizados. Com exceção ao mineral silimanita, um aluminossilicato polimorfo resultado da transformação da alumina abaixo de  $1200^\circ\text{C}$  (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002), que foi no presente estudo encontrado e a fase alumina identificada somente pelo autor, as demais fases são coincidentes.



**Figura 6.2:** Difratograma de raios X do resíduo em temperatura ambiente.

Picos pouco intensos referentes à fase hematita indica a presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no resíduo. De acordo com o Silverio (2017), a hematita é formada pela redução da magnetita encontrada no sistema exaustor do silo de abastecimento das matérias-primas. Teixeira *et al.* (2009) informa que o processo de desidratação sofrido pela goethita também pode formar hematita através da reação:  $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

A mulita, conforme mencionado anteriormente, origina-se da decomposição da metacaulinita em temperatura próxima a  $1000^\circ\text{C}$ . Esse mineral é oriundo da caulinita presente na bauxita, principal matéria-prima na fabricação de alumina eletrofundida. A mulita favorece um aumento na resistência mecânica, pois desempenha um papel estruturante em corpos cerâmicos (PRADO *et al.*, 2008).

A identificação de pequenos traços de titanita, ratificam os baixos teores de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaO}$  encontrados na composição química do resíduo (Tabela 6.1). Sua origem pode estar associada à adição de ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) à bauxita, mesmo que em pequenos percentuais.

É interessante observar que embora participe da estrutura dos aluminossilicatos apresentados na análise de DRx, como a silimanita, mulita e titanita, o  $\text{SiO}_2$  está presente em concentrações bem consideráveis no resíduo

(Tabela 6.1) e, no entanto, não foi detectada sua fase cristalina pelo DRx. Esta ausência explica-se pela análise por técnica de espectroscopia de infravermelho realizada por Silverio (2017) em que confirma a presença de SiO<sub>2</sub> em sua fase amorfa no resíduo do coletor.

### 6.1.2 Análise química por Fluorescência de Raios X

A Tabela 6.1 apresenta os resultados da análise química, da perda de massa ao fogo e o teor de matéria orgânica da massa argilosa e do resíduo estudados.

A análise indica que tanto a massa argilosa quanto o resíduo são compostos principalmente de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, correspondendo a 80,27 e 86,57% da massa e resíduo, respectivamente. A massa cerâmica é predominantemente caulínica, conforme revelado no difratograma (Figura 6.1). A relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a massa argilosa é 1,86. Para a caulinita teórica o valor dessa relação é de 1,18. Portanto, em argilas caulínicas, quanto mais próximo deste valor, maior será a quantidade deste argilomineral.

**Tabela 6.1:** Composição química das matérias-primas estudadas

Matérias primas/ Óxidos	Massa (%)	Resíduo (%)
SiO <sub>2</sub>	52,20	33,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,07	53,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,46	4,30
K <sub>2</sub> O	1,31	3,65
TiO <sub>2</sub>	1,20	1,58
MgO	0,64	----
Na <sub>2</sub> O	0,37	----
CaO	0,30	0,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	----
MnO	<0,05	0,84
Demais óxidos	----	0,58
Perda ao fogo	12,33	2,25
Matéria orgânica	1,74	

Analisando os teores de sílica (SiO<sub>2</sub>) verifica-se que o resíduo apresenta valores superiores àqueles encontrados por Neto *et al.* (2009), Menezes *et al.* (2010) e Silverio (2017) na 1ª etapa, conforme apresentado na Tabela 4.5. Entretanto, se assemelha aos valores encontrados por Silverio (2017) na 2ª etapa, ou seja, o



resíduo captado no coletor do sistema de eletrofusão da alumina. De acordo com o autor, considerando a sílica uma impureza no processamento da alumina é esperado que sua concentração no resíduo aumentasse no decorrer do processo de produção, em parte, esse aumento pode ser justificado pela estequiometria da fase mulita, presente no DRX (Figura 6.2), porém houve um aumento maior do que o esperado sugerindo a presença da fase sílica em sua forma amorfa.

O  $\text{SiO}_2$  é um componente essencial para a massa de cerâmica vermelha, visto que favorece a trabalhabilidade, diminui o tempo de secagem, assim como a retração de secagem/queima. No entanto, o  $\text{SiO}_2$  aumenta o coeficiente de dilatação do corpo cerâmico e pode provocar baixa resistência mecânica dos corpos cerâmicos sinterizados (MILLOGO *et al.*, 2011).

A massa argilosa apresenta um teor relativamente baixo (3,46%) de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O resíduo possui concentração um pouco maior. Argilas que possuem concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maior que 5% já são consideradas apropriadas para conferir coloração avermelhada ao produto queimado (MURRAY, 2006).

Os teores de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  encontrados na massa argilosa estão associados à presença, embora na forma de traços, dos argilominerais vermiculita, illita e sepiolita (Figura 6.1). O óxido de titânio encontrado em baixo teor (1,2%) está associado mineral anatásio, presente na forma de traços, por isso praticamente não causa alteração nas propriedades tecnológicas das cerâmicas.

Observa-se também que ambos, massa e resíduo apresentam baixos teores de álcalis ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ). Os compostos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e alcalino-terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) possuem efeito fundente, o que facilita a formação de fase líquida necessária à consolidação das partículas, conseqüentemente, aumenta a retração linear no processo de queima (CARGNIN *et al.*, 2011). A porcentagem de óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), que geralmente apresentam-se na forma de feldspatos, é fator preponderante para o processo de densificação da cerâmica vermelha e conferem resistência mecânica quando sinterizados entre 950 e 1000 °C (MÁS, 2002).

Adicionalmente, verifica-se que o maior percentual de perda ao fogo (PF), bem como de matéria orgânica (MO), ocorre na massa argilosa, 12,33% e 1,74%, respectivamente. A perda ao fogo é, principalmente, devida à perda da água de constituição dos argilominerais, principalmente da caulinita e a água associada aos

hidróxidos existentes (gibbsita). Além disso, pode estar relacionada a componentes voláteis de matéria orgânica, sulfatos, sulfetos e carbonatos (SANTOS, 1975). Portanto, o resultado obtido da PF para a massa está de acordo com a literatura, uma vez que esta massa apresenta maior teor de matéria orgânica que o resíduo de alumina, cuja PF foi 2,25.

A composição química revela os elementos constituintes dos minerais presentes na amostra, contudo ressalta-se que a real influência nas propriedades dos corpos cerâmicos não se deve à composição química da massa cerâmica, e sim à composição mineralógica (XAVIER *et al.*, 2008).

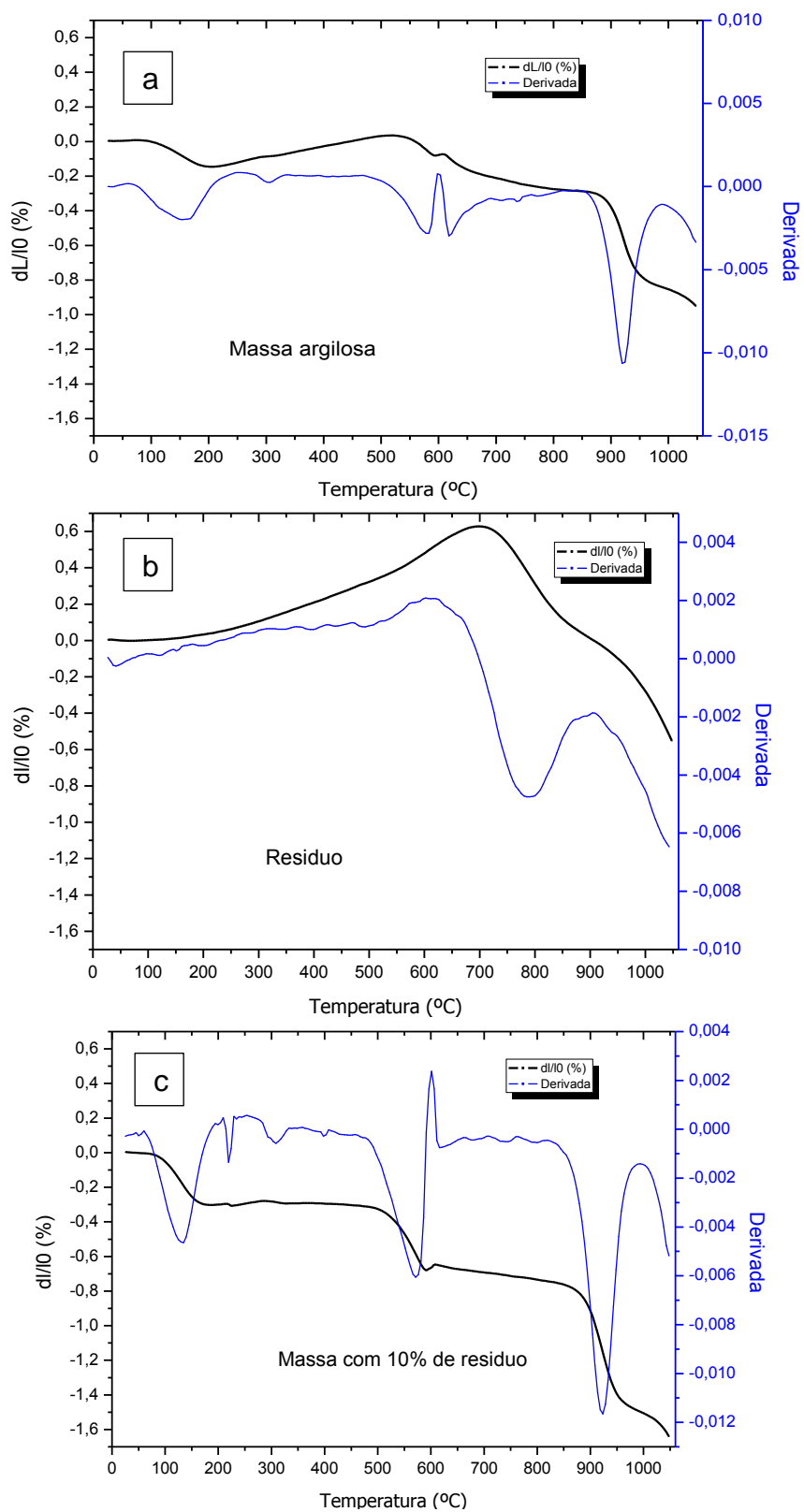
### 6.1.3 Análise dilatométrica

Em geral, as transformações físicas e químicas que ocorrem na massa cerâmica, podem ser interpretadas a partir das transformações térmicas de variações dimensionais (contração e expansão) das amostras. Tais transformações térmicas do processo cerâmico ocorrem basicamente nos seguintes níveis: evaporação da água livre, desidroxilação, oxidação, formação de fase e sinterização da peça cerâmica. A Figura 6.3 apresenta as curvas dilatométricas da massa argilosa, do resíduo e da composição da massa com 10% de resíduo incorporado.

Como pode ser visto, de modo geral, as curvas dilatométricas da massa argilosa e da composição contendo 10% de resíduo (“a” e “c”, respectivamente) apresentaram comportamento dilatométrico semelhante com relação à forma e tendências em todo o intervalo de temperatura estudado, com ligeiras acentuações de fenômenos em alguns intervalos de temperaturas específicos.

A seguir é feita uma análise em diferentes intervalos das curvas dilatométricas “a” e “c” de modo a inferir os diferentes eventos que possivelmente produziram certos comportamentos dilatométricos.

Depois de uma pequena dilatação inicial, a partir de 100 °C aparece uma contração até aproximadamente 200°C. Este evento pode ser atribuído à eliminação da água adsorvida. Em seguida uma expansão linear é observada, a qual cessa no momento em que começa a eliminação da água de cristalização (ABAJO, 2000).



**Figura 6.3:** Curva dilatométrica da massa argilosa (“a”), do resíduo (“b”) e da composição contendo 10% de resíduo (“c”).

Entre 490 e 590°C nota-se que o material experimenta uma intensa retração promovida pela rápida saída de água da caulinita, processo de desidroxilação, transformando-a na fase amorfa metacaulinita (ABAJO, 2000).

Entre as temperaturas de 570 e 590 °C uma expansão é observada, em decorrência da inversão polimorfa do quartzo ( $\text{SiO}_2$ )  $\alpha \Leftrightarrow \beta$ .

A partir de 590°C até 1050°C, quando cessou o ensaio, ocorrem três contrações sucessivas: a primeira a partir de 590°C até 600°C, quando acaba de remover a água de cristalização; a segunda retração a partir de 850°C até 930°C ocorre de forma mais brusca e pode estar associada à formação de fase líquida envolvendo eutéticos entre  $\text{SiO}_2$  e os óxidos alcalinos fundente (ROEDER, 1959). Este evento é o principal mecanismo responsável pela sinterização e consolidação das partículas em cerâmicas argilosas, e é acompanhado de redução da porosidade, favorecendo a resistência mecânica (AMARAL, 2016), e, a terceira retração a partir de 970°C até quando cessou o ensaio, corresponde à nucleação da mulita (TOLEDO, 2003).

O resíduo apresenta curva dilatométrica bem linear, tendo crescente expansão térmica até a temperatura de aproximadamente 650°C quando teve uma retração até 750°C, onde então, começa a se recuperar até 900°C, vindo novamente a retrair até a temperatura final investigada que foi 1050°C. Estes eventos podem estar associados às transformações de fase da alumina.

#### **6.1.4 Análise granulométrica**

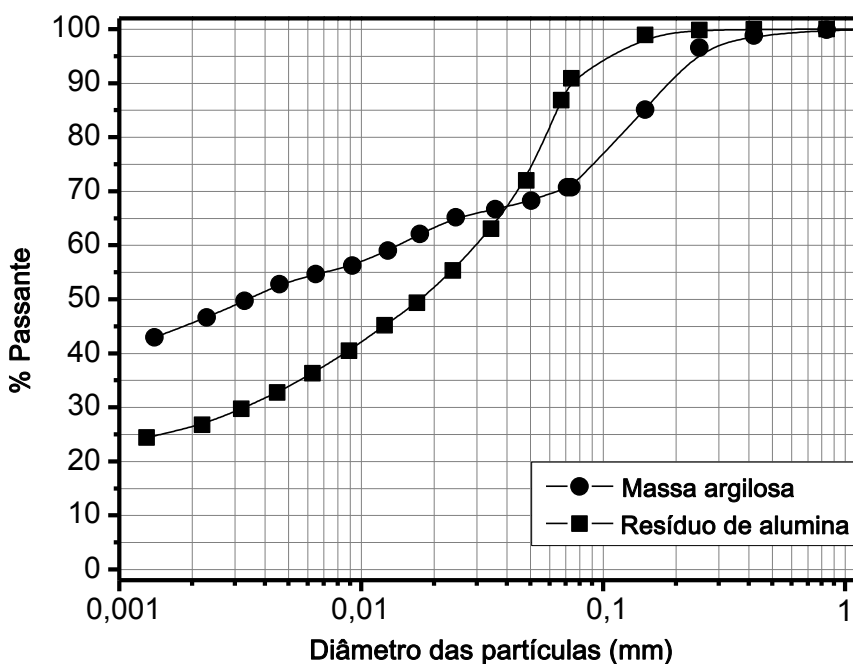
A Tabela 6.2 apresenta resultados da distribuição de tamanho das partículas das amostras estudadas. De acordo com a classificação da International Society of Soil Science *apud* Santos (1989) os percentuais de partículas com diâmetro esférico equivalente menor que 2  $\mu\text{m}$  são conferidos à fração argila, o percentual situado na faixa entre 2 – 20  $\mu\text{m}$  corresponde ao silte e a fração areia corresponde às partículas maiores que 20  $\mu\text{m}$ . Assim, constatou-se que tanto a massa argilosa quanto o resíduo utilizado são constituídos por argila, silte e areia.

**Tabela 6.2:** Composição granulométrica da massa argilosa e do resíduo

Matérias-primas	Composição granulométrica (%)		
	< 2 $\mu$ m	2-20 $\mu$ m	>20 $\mu$ m
Massa argilosa	45,38	17,76	36,86
Resíduo	26,33	25,62	48,05

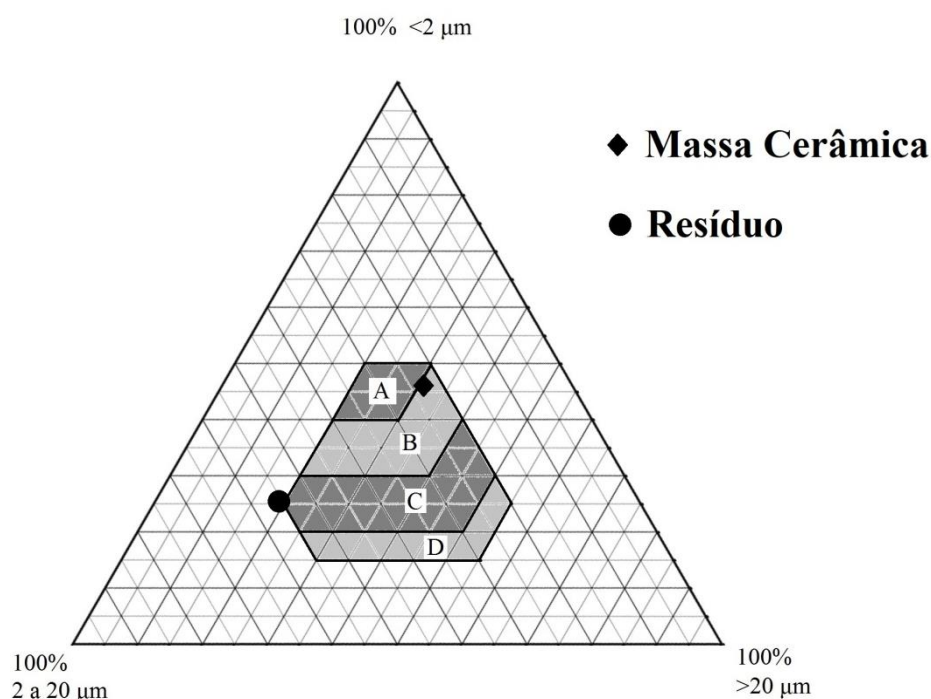
Pode ser observado, na Tabela 6.2, que a massa argilosa apresenta um maior percentual de fração granulométrica grossa (> 20 $\mu$ m) em relação à fração granulométrica média (2-20 $\mu$ m). Ressalta-se que partículas grosseiras geralmente estão associadas ao quartzo (SANTOS, 1989), o que pode se tornar um problema na etapa de queima devido à possibilidade de aparecimento de trincas de resfriamento causadas pela transformação alotrópica do quartzo a 573 °C, que é acompanhada de redução de volume. Em contrapartida, acarreta maior facilidade de secagem e menor risco de aparecimento de defeitos de secagem. Por outro lado, as partículas de granulometria mais fina, constituintes da fração argila, podem propiciar a reatividade entre as partículas na etapa de queima. Isto está relacionado ao fato destas partículas apresentarem elevadas superfícies específicas (MOTTA *et al.*, 2002; SANTOS, 1989). Vale lembrar que a massa argilosa é composta por duas argilas e, adicionalmente, 20% de areia.

A Figura 6.4 apresenta as curvas de distribuição granulométrica da massa argilosa e do resíduo.

**Figura 6.4:** Distribuição granulométrica da massa argilosa e do resíduo.

O resíduo apresenta uma distribuição de tamanho de partículas que, para cerâmica vermelha pode ser considerada estreita. Cem por cento do material apresenta tamanho de partícula inferior a 0,5 mm, tendo 48% das partículas situadas na faixa correspondente à fração areia e 26,33% das partículas com diâmetro inferior a 0,002mm, correspondendo à fração argila. O teor de finos é muito elevado, o que pode comprometer sua ação como não plastificante na massa, aumentando a porosidade do sistema e comprometendo seu desempenho.

Seu posicionamento no diagrama de Winkler (Figura 6.5) revelou que o resíduo situa-se fora da região de fabricação dos produtos cerâmicos.



**Figura 6.5:** Localização das massas cerâmicas no diagrama de Winkler. (Classificação das regiões: A - materiais de qualidade com dificuldade de produção, B - produção de telhas, C - tijolos furados e D - tijolos maciços).

É importante ressaltar que uma massa cerâmica não é constituída apenas por argilas (em virtude de dificuldade que surgem no processamento). Ela é formulada contendo materiais plásticos e não plásticos. Estes componentes proporcionam uma “mistura” de granulometrias, sendo a fração mais “fina” associada à argila e as demais (“mais grosseira”) relacionadas aos materiais friáveis.

O resíduo atuará como material não plástico na massa. No entanto, para que materiais não plásticos possam agir com eficácia sobre as características das argilas, devem possuir granulometria acima de 0,6 mm e ser usados em quantidades

moderadas (PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997). A adição de não plásticos provoca a formação de pontos de descontinuidade entre as partículas argilosas, o que produz poros, que, em determinada quantidade permite a passagem da água do interior da peça para a superfície, reduzindo tensões do processo de secagem sem comprometer a qualidade da peça. Ademais, os materiais não plásticos possibilitam, ainda, a diminuição da retração de secagem e queima. O uso inadequado dos não plásticos, por outro lado, pode diminuir acentuadamente a interconectividade da matriz vítrea e aumentar excessivamente a porosidade, comprometendo o desempenho da peça.

Como se pode observar, na Figura 6.5, a massa argilosa está localizada na região sugerida pelo diagrama de Winkler para fabricação de telhas. Já o resíduo está posicionado fora das faixas granulométricas sugeridas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Entretanto, situa-se no limite da região indicada para fabricação de tijolos furados.

## 6.2 Ensaio de plasticidade

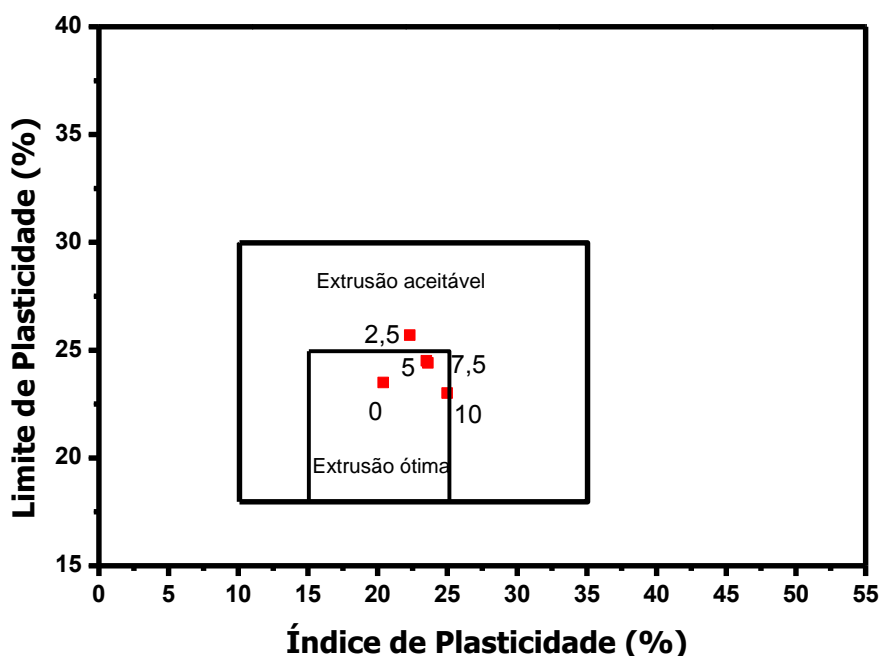
A Tabela 6.3 apresenta os resultados da plasticidade das massas com adição de 0; 2,5; 5; 7,5 e 10% de resíduo em peso seco, determinados por meio dos limites de consistência de Atterberg.

**Tabela 6.3** - Limites de Atterberg das massas com os teores de resíduos adicionados. LL – Limite de Liquidez; LP – Limite de Plasticidade e IP – Índice de Plasticidade

Massas	Limites de Atterberg (%)		
	LL	LP	IP
0%	43,9	23,5	20,4
2,5%	48,0	25,7	22,3
5%	48,0	24,5	23,5
7,5%	48,0	24,4	23,6
10%	48,0	23,0	25,0

De acordo com Santos (1992), os valores limites de consistência de Atterberg, estabelecidos como referência para o processo de extrusão de produtos de cerâmica vermelha, são: 30 a 60% para o Limite de Liquidez (LL), 15 a 30% para o Limite de Plasticidade (LP) e 10 a 35% para o Índice de Plasticidade (IP). O limite de plasticidade indica a quantidade mínima de água necessária para alcançar uma consistência plástica e, conseqüentemente, a capacidade para conformar por extrusão. Valores do LP entre 18-25% são considerados ótimos para extrudar (PINHEIRO e VIEIRA, 2011). O limite de liquidez indica a quantidade máxima de água que o material suporta sem alterar seu estado plástico, ou seja, corresponde à máxima quantidade de água que pode ser adicionada à massa cerâmica para ainda ser moldável. O índice de plasticidade IP se define como a diferença entre o LL e LP. Considera-se na literatura que as massas argilosas devem apresentar um IP mínimo de 10% (ABAJO, 2000).

A Figura 6.6 apresenta o posicionamento, da massa argilosa e das composições contendo resíduo, no gráfico de prognóstico de extrusão a partir dos resultados do LP e do IP, no qual pode-se obter um prognóstico da etapa de conformação por extrusão (DONDI e MARSIGLI, 1997).



**Figura 6.6:** Prognóstico de extrusão para a massa argilosa e todas as composições estudadas.



Os resultados dos índices de plasticidade da massa e de todas as composições com resíduo incorporado, Tabela 6.3, revelam valores bem superiores aos 10% recomendável como mínimo e confirmam que as massas são altamente plásticas ( $IP > 15$ ). Com exceção à composição com 2,5% de resíduo, que se situou na região de extrusão aceitável, as demais se situaram na região de ótima extrusão.

### 6.3 Propriedades tecnológicas a seco

#### 6.3.1 Densidade aparente (DA)

A Tabela 6.4 apresenta os valores médios das densidades aparentes a úmido (medida imediatamente após a conformação dos corpos de prova) e a seco, determinadas pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança, bem como a densidade aparente relativa a seco e a densidade real dos grãos.

**Tabela 6.4** - Densidade aparente a úmido/seco e a densidade real dos grãos das massas estudadas

Formulações	Água de conformação (%)	DA ( $\text{g/cm}^3$ )		DA <sub>relat</sub> (%)	D <sub>real</sub> ( $\text{g/cm}^3$ )
		a úmido	a seco	a seco	
0%	23,8	1,98 $\pm$ 0,02	1,86 $\pm$ 0,02	0,73	2,54
2,5%	28,8	1,92 $\pm$ 0,03	1,79 $\pm$ 0,02	0,70	2,55
5%	29,6	1,97 $\pm$ 0,03	1,78 $\pm$ 0,01	0,69	2,56
7,5%	26,6	1,97 $\pm$ 0,01	1,81 $\pm$ 0,01	0,71	2,57
10%	26,1	1,97 $\pm$ 0,02	1,80 $\pm$ 0,02	0,70	2,58
Resíduo	-----	-----	-----	-----	2,93

A DA para a massa sem adição de resíduo é de 1,86  $\text{g/cm}^3$ . Este valor, em média, está por volta de 73% da densidade real dos grãos. Isto representa em torno de 27% de porosidade, o que significa que para tornar-se completamente densa, a amostra deveria sofrer cerca de 9% de retração linear, considerando apenas o comprimento dos corpos de prova. Há ainda o fato de que o maior valor para massa sem adição de resíduo pode ser devido à presença da areia, com seu tamanho de

partícula maior que os demais constituintes, pode estar contribuindo para otimizar o empacotamento das partículas.

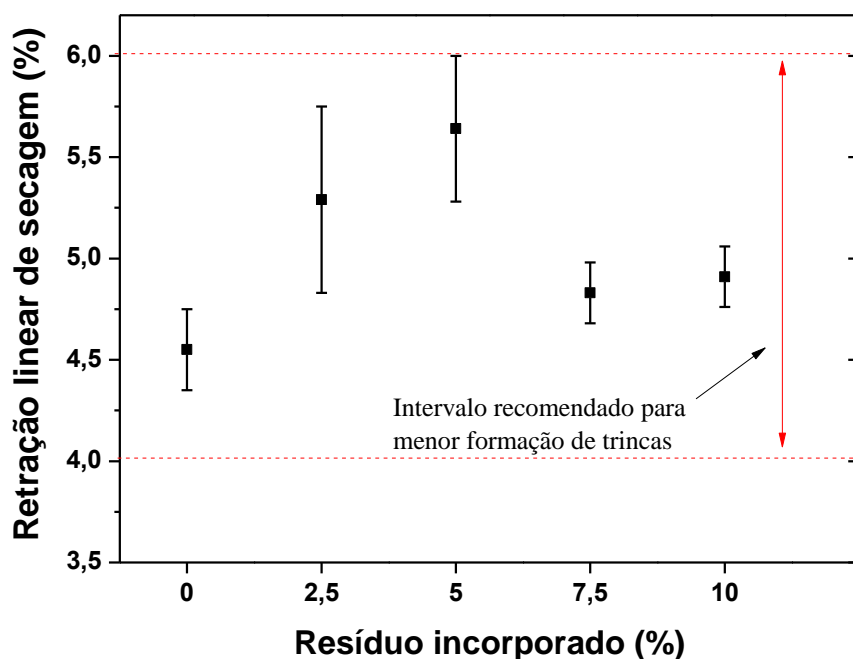
A densidade real dos grãos do resíduo é mais elevada que a da massa argilosa,  $2,93 \text{ g/cm}^3$  e  $2,54 \text{ g/cm}^3$ . Contudo, verifica-se de forma geral, que a adição do resíduo nos percentuais indicados, promove uma redução da densidade relativa, e uma necessidade de maior adição de água para conformar a peça, o que pode vir a prejudicar o adensamento das partículas na massa. Isto indica que esta composição granulométrica não otimiza o empacotamento do sistema.

Esta propriedade pode ser incrementada empregando-se distribuições granulométricas apropriadas, de modo que as partículas menores ocupem os vazios entre as partículas maiores. Um melhor empacotamento a seco favorece as reações durante a queima e produz menor retração linear (MONTEIRO *et al.*, 2010).

As técnicas de secagem, assim como os processos de queima também são influenciados pela DA a seco das peças. A velocidade de secagem da peça moldada diminui de maneira drástica à medida que se eleva o valor da DA a seco. O mesmo ocorre com a velocidade de oxidação da peça durante a queima. Os defeitos mais recorrentes que se observa nas peças cerâmicas estão exatamente ligados a DA média, a seco, das peças (“coração negro”, deformações), com as possíveis variações dimensionais de uma peça para outra ou com a falta de uniformidade da compactação pontual nas diferentes zonas da peça crua (COELHO, 1991).

### **6.3.2 Retração linear de secagem**

A Figura 6.7 apresenta os percentuais de retração sofridos pelas peças cerâmicas da massa argilosa e das composições com resíduo. Na massa foram utilizados 23,8% de umidade de extrusão e a retração foi de 4,55%, sendo o menor valor registrado em comparação com as formulações com resíduo adicionado. As composições contendo 2,5 e 5% de adição de resíduo apresentaram os maiores percentuais de retração, 5,29 e 5,64% respectivamente. A partir da adição de 7,5% os valores começam a cair. Todavia ainda são maiores que a massa argilosa pura.



**Figura 6.7:** Percentuais de retração linear de secagem nas peças cerâmicas da massa argilosa e das composições com resíduo incorporado. O intervalo mostrado é uma recomendação de MÁ S (2002).

Na tabela 6.5 constam os valores encontrados para a retração de secagem e do percentual de água necessária para extrusão das peças. Estes valores são comparados aos recomendados por MÁ S (2002). É possível observar que os percentuais obtidos de retração linear de secagem para todas as composições situaram-se no intervalo de 4 a 6%. Segundo o referido autor é um intervalo adequado para menor produção de trincas de secagem. Valores acima de 7% refletem excesso de plasticidade e formação de trincas de secagem.

O percentual de água necessário à extrusão da massa argilosa pura situou-se na faixa aceitável de extrusão, contudo, os demais percentuais de umidade excederam a plasticidade, tendendo a formação de trincas de secagem, além de aumentar o tempo de secagem, representando custo na produção.

Assim, a eliminação desta água de conformação, na etapa de secagem, é responsável pela maior retração das peças. Contudo, mesmo com excesso de umidade necessária para atingir a consistência ideal à extrusão, os valores de retração permaneceram numa faixa ideal, conforme já mencionado.

**Tabela 6.5:** Valores encontrados no presente estudo, em cada composição de massa com resíduo adicionado, e aqueles orientados por MÂS (2002) para retração linear de secagem e água de extrusão. Fonte: Adaptado de MÂS (2002).

Ensaio	Valores encontrados (%)	Intervalo	Interpretações
<b>Retração de Secagem</b>	0% - 4,55 <sup>±0,2</sup> 2,5% - 5,29 <sup>±0,46</sup> 5% - 5,64 <sup>±0,36</sup> 7,5% - 4,83 <sup>±0,15</sup> 10% - 4,91 <sup>±0,15</sup>	4 – 6%	Material magro, baixa formação de trincas de secagem.
		6 – 7%	Faixa considerada normal para argilas.
		7 – 11%	Plasticidade em excesso, trincas de secagem.
<b>Água requerida para extrudar</b>	2,5% - 28,8 5% - 29,6 7,5% - 26,6 10% - 26,1	24 – 28%	Excesso de plasticidade. Tendência a trincas de secagem. Mais horas pra secar. Custos.
	0% - 23,8	22 – 24%	Valor razoável para extrudar
		18 – 22%	Conveniente contra trincas de secagem.

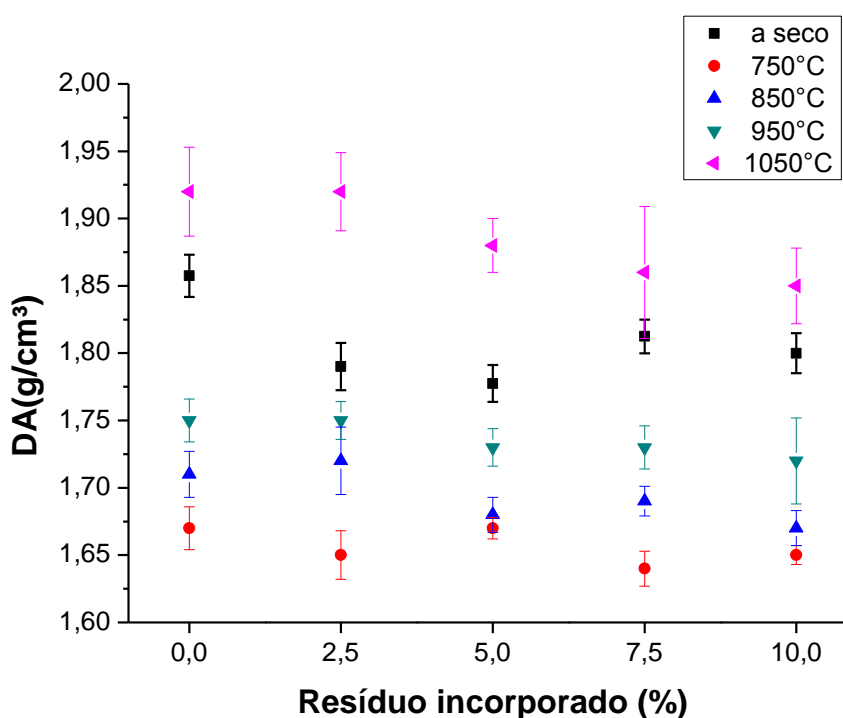
#### 6.4 Propriedades após queima

As principais propriedades físicas e mecânicas estudadas na cerâmica vermelha são a retração linear, a absorção de água, densidade (massa específica), porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão. No presente estudo, as propriedades foram medidas em corpos de prova e estes foram analisados após a queima.

#### 6.4.1 Densidade aparente e porosidade aparente (D.A/P.A)

A Figura 6.8, apresenta os resultados de densidade aparente, ou massa específica aparente, após a queima de todas as formulações submetidas às temperaturas de 750°C, 850°C, 950°C e 1050°C. As barras de erro correspondem ao desvio padrão.

Nos resultados obtidos de densidade aparente, nota-se que, a massa argilosa apresenta maiores valores, em todas as temperaturas investigadas, porém, estatisticamente, semelhante até 2,5% de resíduo incorporado. Este resultado é divergente quando comparado à densidade aparente à seco, onde houve um significativo decréscimo. Entretanto, de maneira geral, a incorporação de resíduo tende a reduzir a densidade aparente tanto de queima quanto à seco revelando um comprometimento ao empacotamento da massa cerâmica devido ao caráter inerte do resíduo.



**Figura 6.8:** Densidade aparente a seco e das peças queimadas.

O melhor empacotamento apresentado pela massa argilosa explica-se por esta ser composta de dois tipos de argilas e areia, que através da diferença no tamanho das partículas, também promove uma melhor compactação. Este fato pode reduzir a retração e favorecer também a consolidação das partículas durante a queima (MOREIRA *et al*, 2005; SOARES, 2005; VIEIRA *et al*, 2004, AGUIAR, 2012).

Porém, com a adição de resíduo com maior percentual de fração silte houve certa piora no empacotamento da massa cerâmica, tendendo a redução da densificação das peças.

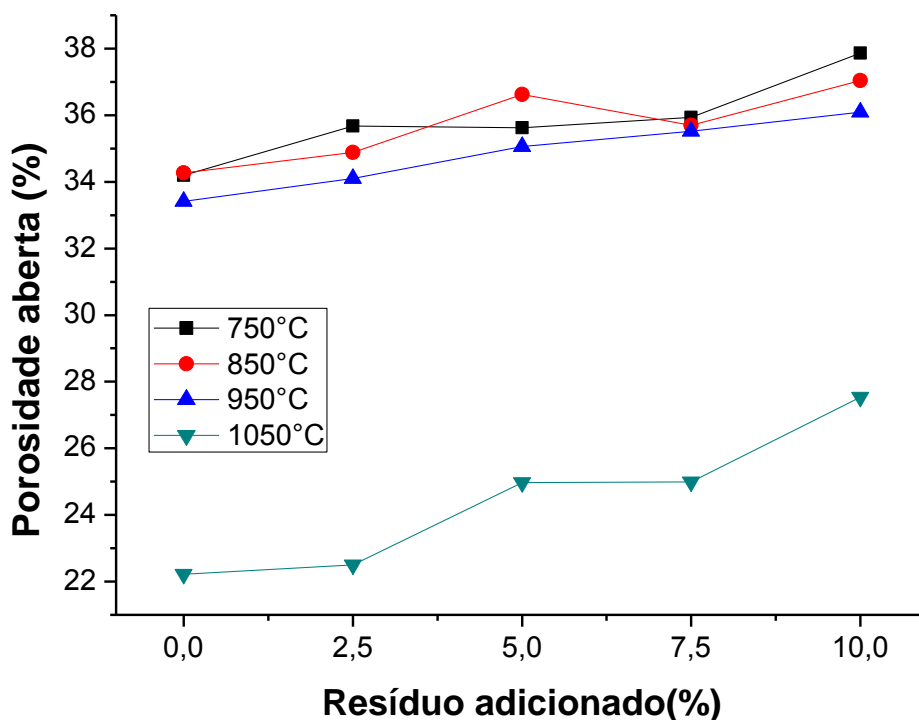
A porosidade aparente (PA) determina a quantidade de poros abertos presentes na amostra. Os valores obtidos com o ensaio constam na Tabela 6.6. Os dados revelam que a adição de resíduo aumenta a porosidade, como no caso da temperatura 750°C em que a adição 10% de resíduo aumentou em 11% a porosidade aparente, em relação a massa sem resíduo, atingindo o maior valor (37,86%). Também observa-se que o aumento da temperatura proporcionou uma diminuição da PA das cerâmicas através de uma densificação maior das partículas preenchendo poros e melhorado as propriedades tecnológicas da cerâmica.

Na indústria cerâmica a porosidade permite avaliar a qualidade do produto final, visto que peças que possuam menor porosidade certamente apresentarão melhores propriedades técnicas. A porosidade aberta afeta diversas propriedades, tais como resistência mecânica, capacidade de isolamento térmico e acústico, resistência à geada e permeabilidade (HOLANDA e SALEIRO, 2012).

**Tabela 6.6:** Porosidade aparente obtida para todas composições cerâmicas

T (°C)\Composições	0%	2,5%	5%	7,5%	10%
<b>750</b>	34,20%	35,67%	35,62%	35,94%	37,86%
<b>850</b>	34,27%	34,88%	36,62%	35,70%	37,04%
<b>950</b>	33,41%	34,10%	35,06%	35,52%	36,09%
<b>1050</b>	22,22%	22,50%	24,97%	24,99%	27,54%

A Figura 6.9 apresenta graficamente os resultados porosidade aparente das massas estudadas em relação às quatro temperaturas de queima. De forma geral o aumento da temperatura causa uma redução na porosidade. Essa redução chega a 35% na massa sem resíduo adicionado. Este resultado corrobora para aquele encontrado pela densidade aparente, onde o aumento na densidade provocado pela formação de fase líquida auxilia no preenchimento de poros, reduzindo assim a porosidade.

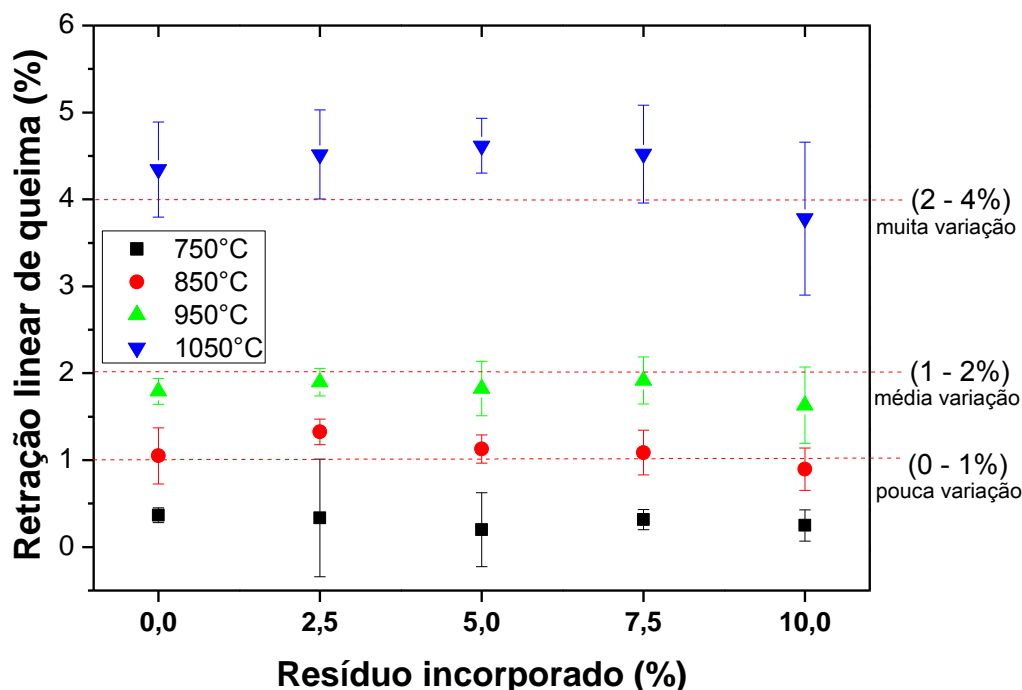


**Figura 6.9:** Porosidade aberta das composições cerâmica em todas as temperaturas estudadas.

#### 6.4.2 Retração linear após a queima (RLq)

Verifica-se na Figura 6.10 que a adição de resíduo na massa cerâmica parece não interferir na retração linear de queima ao considerar a barra de erros. Estão representados no gráfico, os limites de retração linear de queima e a variação no tamanho da peça, segundo MÁ S (2002). Nota-se que, com exceção à temperatura de queima de 1050°C, todas as composições nas demais temperaturas não ultrapassaram 2% de retração, valor indicativo de poucas e médias variações no tamanho da peça queimada. A massa sem resíduo incorporado na temperatura de queima de 750°C retraiu em média 0,37%, enquanto na temperatura de queima 1050°C reduziu 4,34% do seu tamanho. Isso representa um aumento de 11 vezes na retração. Com relação à temperatura de 850°C esse aumento foi de cerca de 3 vezes para a mesma massa. As demais composições e temperaturas seguiram o mesmo comportamento.

A temperatura de queima tem papel importante na retração das peças cerâmicas com e sem resíduo. Quanto maior a temperatura, maior a retração das peças. Este comportamento está relacionado à formação de fase líquida pelos óxidos fundentes presentes no material.

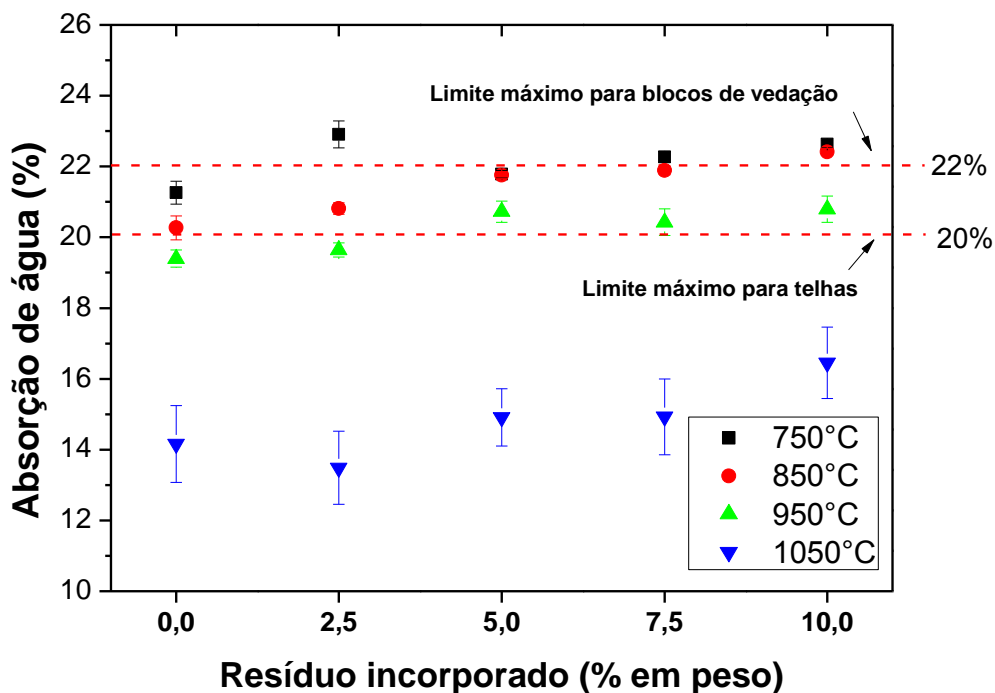


**Figura 6.10** Retração linear das cerâmicas queimadas indicando a variação do tamanho da peça de acordo com MÂS (2002).

#### 6.4.3 Absorção de água

A Figura 6.11 apresenta os resultados encontrados de absorção de água em relação ao percentual de resíduo incorporado. É notável que independente da temperatura de queima das peças cerâmicas houve uma tendência de aumento da absorção de água com a incorporação de resíduo. Na massa sem adição de resíduo na temperatura de 750°C a absorção atingiu 21,26% e ao adicionar 10% de resíduo na mesma temperatura de queima, o valor subiu para 22,63%. Este aumento de 6% foi suficiente para ultrapassar os valores estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para fabricação de blocos de vedação qual restringe a 22% o limite de absorção de água (NBR 15270-1: 2005). Para confecção de telhas, as normas são ainda mais restritivas, onde a NBR 13310 (2005) estabelece limite de 20% de absorção de água.





**Figura 6.11:** Absorção de água das massas com e sem resíduo incorporado nas temperaturas de queima de 750 a 1050°C.

De forma geral, a adição de resíduo tende a aumentar a absorção de água e isto é explicado em função do menor empacotamento à seco e também pelo caráter inerte do resíduo. Contudo, com o aumento da temperatura há uma redução da absorção de água, sobre tudo a 1050°C (a redução na massa sem resíduo foi de 21,26% à 750°C para 14,16% à 1050°C). Para a composição com 10% de resíduo caiu de 22,63% (750°C) para 14,45% (1050°C). Essa redução em 33 e 36%, respectivamente, enquadrou as composições dentro das especificações estabelecidas pelas normas brasileiras para confecção de telhas.

Moreira *et al* (2008) afirmam que a capacidade de absorção de água está relacionada com a microestrutura da matriz cerâmica sinterizada e é relevante sobre a determinação do nível de porosidade aberta das amostras avaliadas.

Menezes *et al.* (2010) verificou aumentos expressivos da absorção, quando da adição de elevadas quantidades de resíduos de alumina eletrofundida, superiores a 15%. Entretanto, o autor observou que os corpos queimados a 900 e 950°C apresentaram um aumento acentuado da absorção, mas não uma diminuição na retração, tal como era de se esperar, pois há mais poros no material após queima e, por conseguinte, há uma maior absorção.

Esse comportamento aparentemente destoante encontrado pelo autor e, também, observado no presente estudo, pode estar associado ao empacotamento do sistema argila-resíduo.

Conforme já mencionado, a densidade real dos grãos da massa argilosa é mais baixa que a do resíduo,  $2,54 \text{ g/cm}^3$  e  $2,93 \text{ g/cm}^3$ . Contudo, verifica-se de forma geral, que a adição do resíduo nos percentuais indicados, promove uma redução da densidade relativa. Menezes *et al.* (2010) sugere que a adição do resíduo, apesar de sua elevada finura, comprometeu o empacotamento do sistema. Então, mesmo não alterando significativamente a retração do sistema, o resíduo propicia a obtenção de maiores absorções de água, já que nas temperaturas de queima mais baixas, aparentemente, ele atua apenas como material inerte, sem função auxiliar de fundente. Por outro lado, quando da queima a mais de  $1000^\circ\text{C}$ , aparentemente há o desenvolvimento de maior fase líquida (aumento significativo na retração da massa sem resíduo), e com uma quantidade muito grande de fase líquida é possível o rearranjo das pequenas partículas do resíduo em virtude da tensão superficial, quando estão presentes em pequenos teores (incorporação de 5%). Entretanto, quando se tem muito resíduo há uma interação entre as partículas dos materiais não plásticos diminuindo a possibilidade de retração do sistema, o que pode ser visto ao se analisar a retração dos corpos contendo teores acima de 10% de resíduo e queimados a  $1000^\circ\text{C}$  (MENEZES *et al.* 2010).

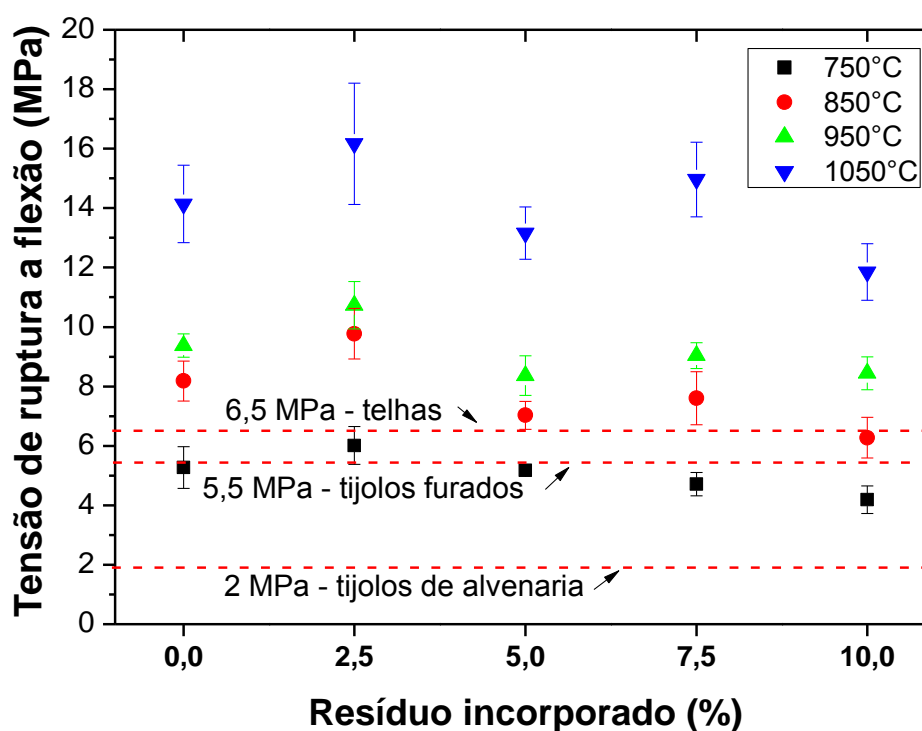
#### **6.4.4 Tensão de ruptura à flexão (TRF)**

Na Figura 6.12 estão contidos os valores para a resistência mecânica dos corpos cerâmicos com as formulações estudadas em todas temperaturas, avaliados por meio da resistência à flexão por três pontos. Em todos os casos, a resistência mecânica aumentou com o incremento da temperatura, sobre tudo a  $1050^\circ\text{C}$ . Como por exemplo, na massa argilosa sem resíduo ( $750^\circ\text{C}$ ) obteve valor para resistência mecânica de  $5,26\text{MPa}$ , enquanto esta mesma massa à temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  atingiu valores considerados altos como  $14,14\text{MPa}$ , ou seja, houve um aumento de 168%. Isto é explicado pela redução da porosidade devido à maior eficiência no processo de sinterização que ocorre em temperaturas mais elevadas.

A resistência mecânica, até 2,5% de resíduo incorporado não teve alteração, e nas demais composições houve um leve decréscimo, com o aumento do teor de resíduo incorporado em todas as temperaturas de queimas. O que vem ao encontro do observado na Fig. 6.11 com o aumento da absorção de água nas massas incorporadas com resíduo.

Santos (1989) sugere que o valor limite de tensão de ruptura para telhas seja de 6,37 MPa (65 kgf/cm<sup>2</sup>). É possível verificar que, com exceção à temperatura de 750°C, todas as demais composições e temperaturas de queima alcançam o limite recomendado para confecção de telhas. A recomendação para tijolos furados é de 5,5MPa, o que inclui a formulação de 2,5% na temperatura de 750°C. As demais composições queimadas nesta temperatura podem ser utilizadas na confecção de tijolos de alvenaria, cuja recomendação é 2MPa.

Assim, verifica-se que é possível a incorporação de pequenas quantidades de resíduo sem alterações significativas nas propriedades mecânicas.

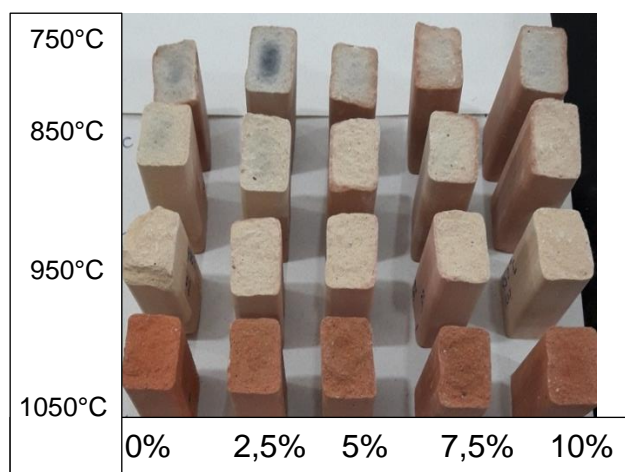


**Figura 6.12:** Tensão de ruptura à flexão para massa argilosa e composições com adição de resíduo em quatro temperaturas de queima.

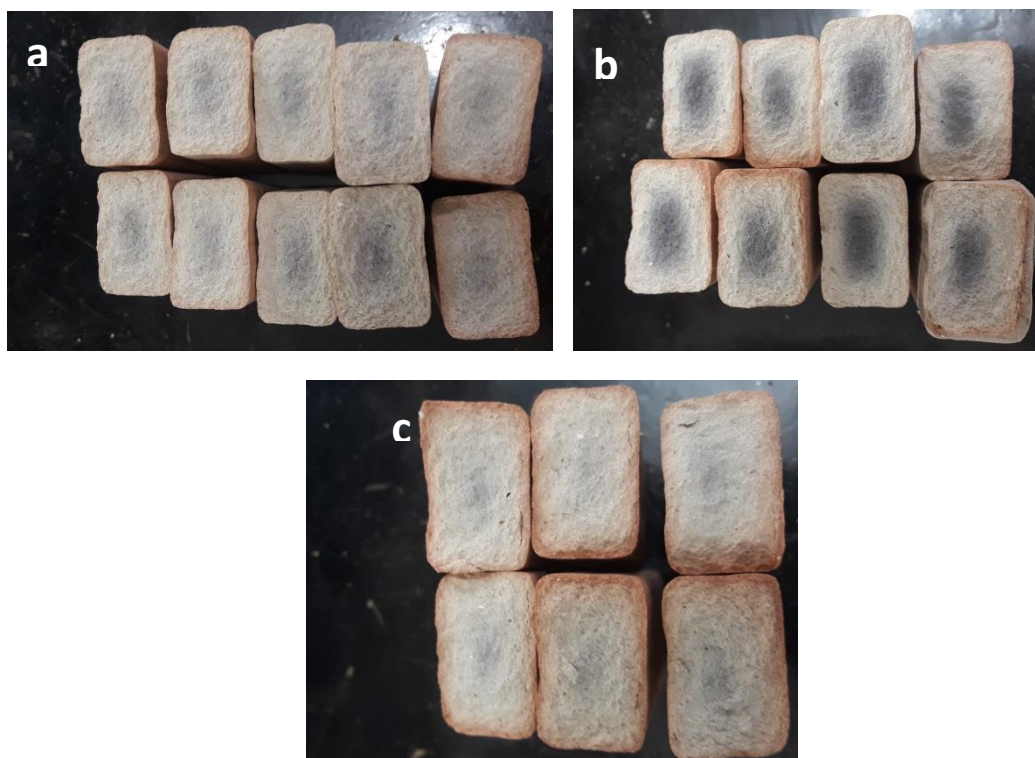
## 6.5 Análise estrutural das peças cerâmicas

### 6.5.1 Aspectos macrográficos

A Figura 6.13 apresenta o aspecto visual das peças queimadas em todas as suas composições e temperaturas. De forma geral, as peças apresentaram uma boa estética com coloração uniforme, visualmente sem defeitos e sem trincas aparentes. Contudo, na região de fratura foi possível observar que em algumas peças de composição 0; 2,5 e 5% de resíduo incorporado quando queimadas a 750°C produziram um defeito chamado “coração negro” (Figura 6.14).

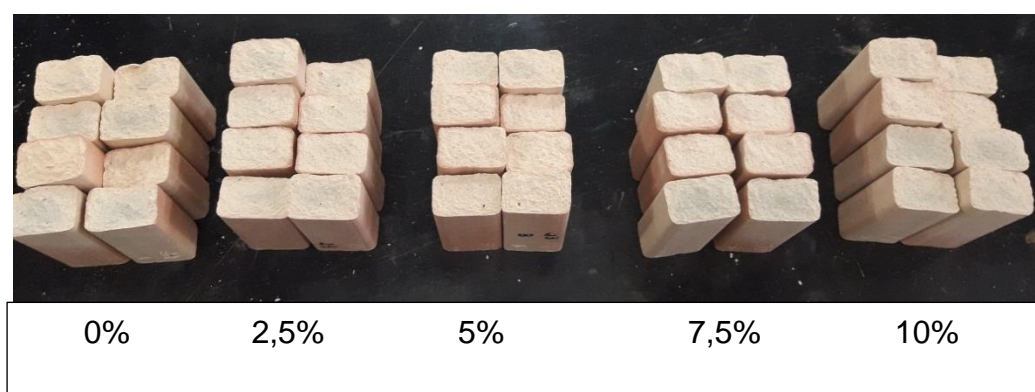


**Figura 6.13:** Imagens de exemplares das peças cerâmicas produzidas em cada composição e temperatura de queima.



**Figura 6.14:** Lotes das peças queimadas a 750°C com adição de 0% (a) 2,5% de resíduo (b) e com 5% (c) que apresentaram o “coração negro”.

As demais composições queimadas a 750°C estão representadas na Figura 6.15 e não apresentaram o defeito. A origem do coração negro está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxidos de ferro nas argilas, o que de acordo com a análise química da massa argilosa estão presentes em 1,74 e 3,46%, respectivamente. Outros fatores como espessura da peça e ciclo de queima podem contribuir para sua formação (DAMIANI *et al.* 2001). Como nem todas as peças adquiriram o defeito, a disposição desigual das peças no forno pode ter sido o fator principal, considerando que quase 70 corpos de prova foram queimados em uma única etapa. De acordo Damiani (2001) o empilhamento dos corpos de prova durante a queima dificulta ainda mais o acesso do oxigênio aos corpos de provas situados no meio. Desta forma, as massas cerâmicas que apresentam tendência à formação de coração negro como é o caso da massa argilosa aqui estudada e também analisada por Guimarães (2017) requerem certos cuidados nas diversas etapas de produção conforme Damiani (2001).

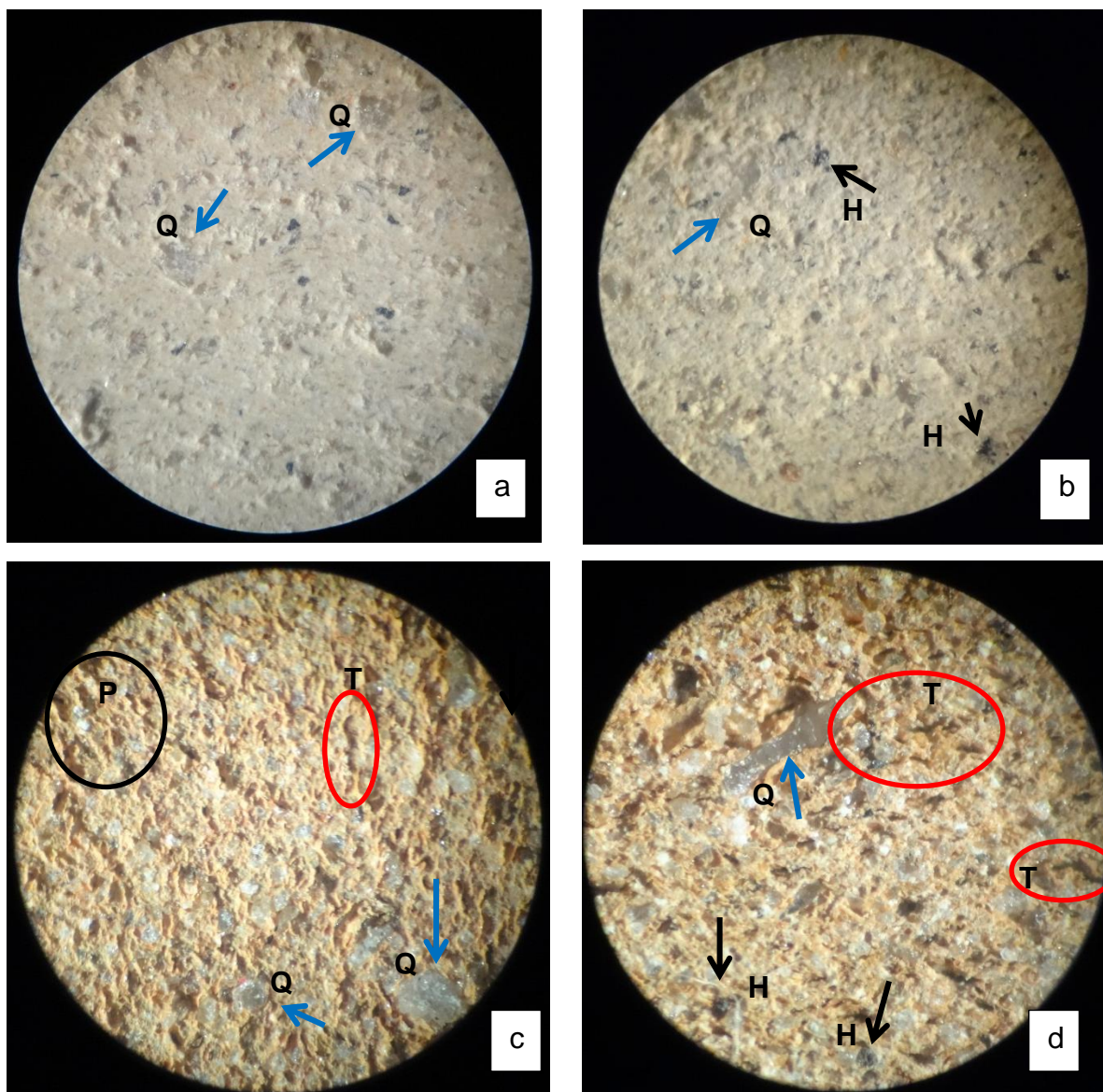


**Figura 6.15:** Visualização das demais peças queimadas a 750°C referentes a cada composição que não apresentaram o defeito.

### 6.5.2 Microscopia ótica (MO)

A Figura 6.16 apresenta micrografias óticas das peças cerâmicas sem adição de resíduo nas temperaturas de queima de 750°C (a) e 1050°C (c) e com adição de 10% de resíduo em 750°C (b) e 1050°C (d). O aspecto geral da microestrutura apresenta uma coloração clara e uniforme, indicando que houve uma boa homogeneização da mistura o que refletiu na resistência mecânica (Figura 6.12). Ambas as composições mostraram uma granulometria grosseira com poros ao redor dos grãos de quartzo vitrificados na matriz cerâmica.





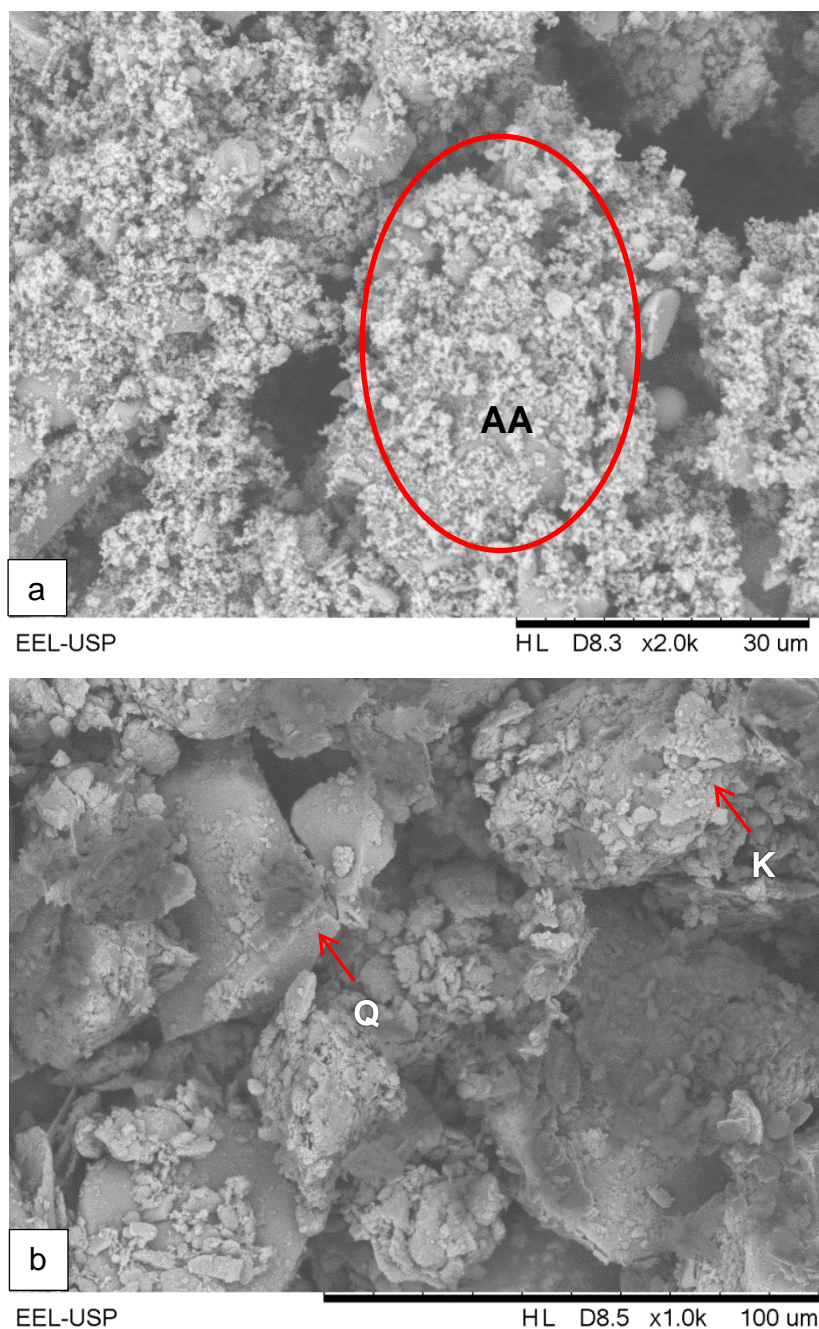
**Figura 6.16:** Micrografia ótica da peças cerâmicas. Em (a) massa argilosa e (b) com 10% de resíduo, ambas queimadas em 750°C. Em (c) e (d) massa sem resíduo e com 10%, respectivamente, queimadas em 1050°C. Q-Quartzo; H-Hematita; P-Poro; T-Trinca

A cor clara da massa argilosa é devido à baixa quantidade de ferro conforme constatado pela análise química (FRx). É possível identificar, dispersos na matriz de aluminossilicato, a presença predominante de grãos de quartzo com grande variação de tamanho (setas azuis). Isto está de acordo com a caracterização química e mineralógica apresentada por esta massa. Além do quartzo, pode se observar algumas partículas de cor escura (setas pretas), provavelmente hematita. Partículas de quartzo e a hematita, face às características de reações térmicas, podem atuar como pontos de concentração de tensão ocasionando o aparecimento de trincas que podem reduzir a resistência mecânica do material (MONTEIRO e VIEIRA, 2002). De

forma geral, independente da adição de resíduo, as peças cerâmicas queimadas a 1050°C apresentaram poros intergranulares localizados próximos aos grãos de quartzo (circulados em preto) e algumas trincas (circuladas em vermelho).

### 6.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura realizada no resíduo e massa argilosa na forma de pó encontra-se na Figura 6.17 (a) e (b), respectivamente.



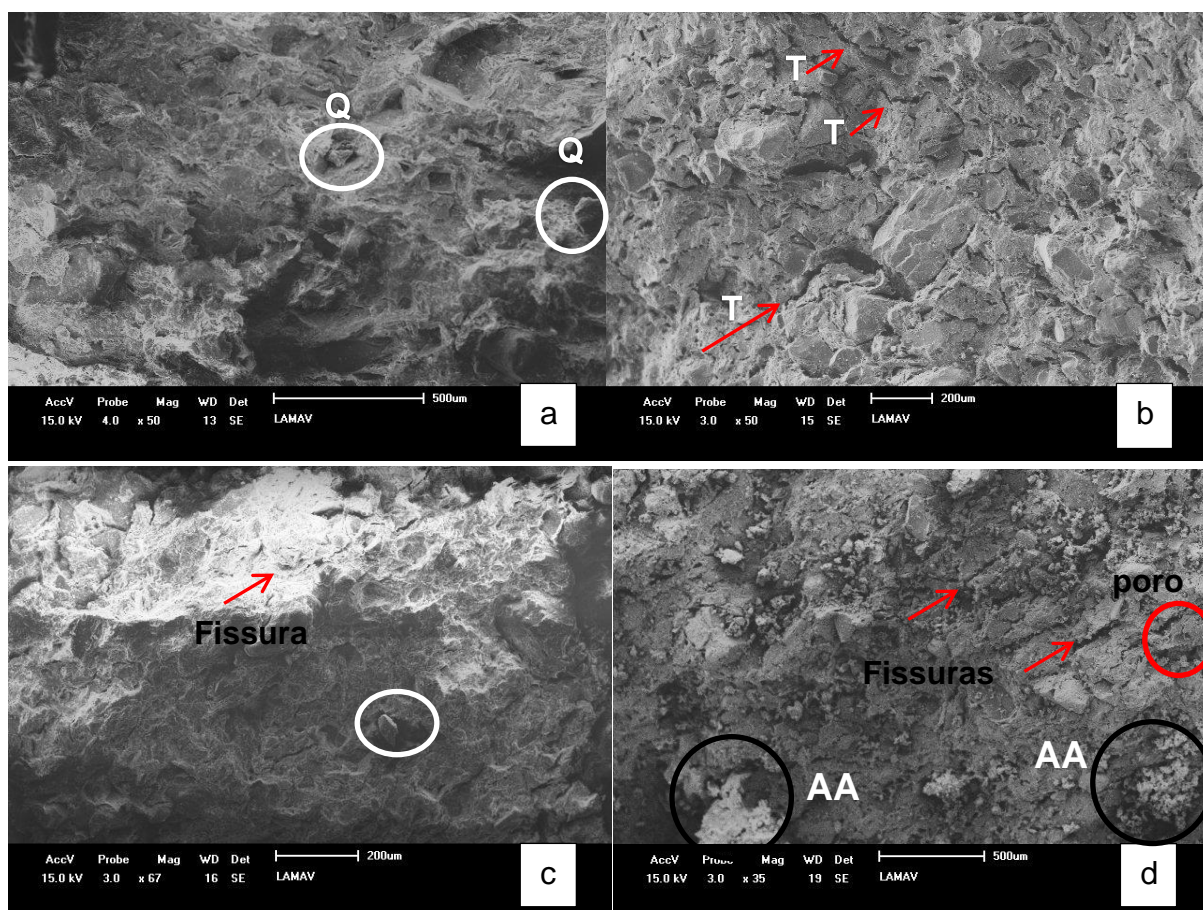
**Figura 6.17:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de resíduo (a) e massa argilosa (b) na forma de pó. AA– alumina-alfa, Q – quartzo, K – caulinita.



A imagem em “a” revela pequenos grânulos arredondados distribuídos por toda a amostra. Esses micro cristais de perfil arredondado são o coríndon (alfa alumina), principal componente da amostra (SANTOS *et al.*, 2006).

Em (b) as partículas apresentam-se aglomeradas e em forma de placas finas de perfil irregular, provavelmente do argilomineral caulinita sobre grãos maiores, provavelmente de quartzo (PINHEIRO; HOLANDA, 2010).

A microscopia eletrônica da região da fratura revela na Figura 6.18 (a) a massa argilosa sem adição de resíduo, queimada a 750°C, com a matriz cerâmica rugosa, apresentando poros e contendo alguns grãos soltos de quartzo (círculo branco) e em (b) na mesma temperatura, a massa contendo 10% de resíduo. É notório que o resíduo favoreceu o surgimento de novos poros e trincas na matriz cerâmica, além de muitos grãos aparentes.



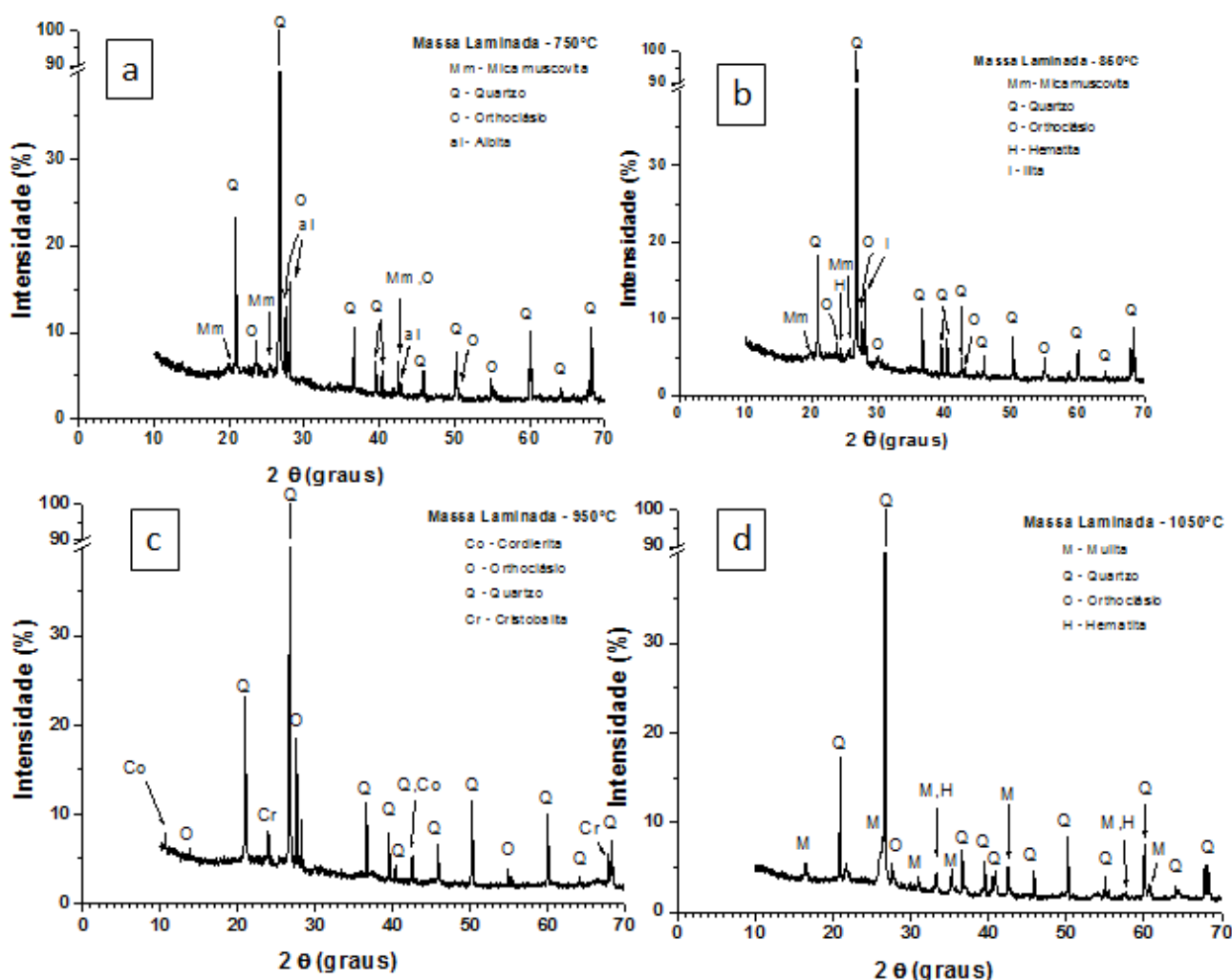
**Figura 6.18:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de peças queimadas à 750°C, em (a) massa argilosa pura e (b) com 10% de resíduo e com temperatura de queima a 1050°C em (c) e (d) respectivamente. Q- quartzo, T- trincas, AA – alumina-alfa.



Estes fatores aumentam a porosidade da peça prejudicando a resistência mecânica. Em (c) a massa argilosa, queimada a 1050°C, apresenta uma matriz mais coesa com evidentes sinais de sinterização, com poucos grãos dispersos (PINHEIRO; HOLANDA, 2010). Essa peça foi a que obteve melhor resistência mecânica e absorção de água. Em (d) a massa contendo 10% de resíduo na mesma temperatura de queima apresenta menos poros e trincas que (b), evidenciando o efeito da temperatura na consolidação das partículas. Aglomerados de partículas arredondadas (círculo preto) referem-se a alumina-alfa - coríndon.

#### 6.5.4 DRx de queima

A Figura 6.19 apresenta o difratograma da massa cerâmica após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C, respectivamente.



**Figura 6.19:** Difratoograma da massa cerâmica após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C (a, b, c, d, respectivamente).

A ausência da caulinita é devido ao processo de desidroxilação, transformando-a na fase amorfa metacaulinita, no intervalo entre 400 e 600°C (TOLEDO, 2003). A metacaulinita dá origem à formação de mulita em temperaturas ainda mais elevadas. A nucleação da mulita ocorre aproximadamente a 1000°C, evidenciando uma fase transitória para a fase vítrea, sua presença foi observada no difratograma de queima a 1050°C (letra d). A presença de novas fases como cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) e cristobalita ( $SiO_2$ ) no difratograma da letra “c” evidencia o início de formação de uma fase vítrea em 950°C (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). Estas transformações são acompanhadas de mudanças na densificação e nas propriedades físico-mecânicas das peças (GONZÁLEZ; CARRERAS; RUIZ, 2007).

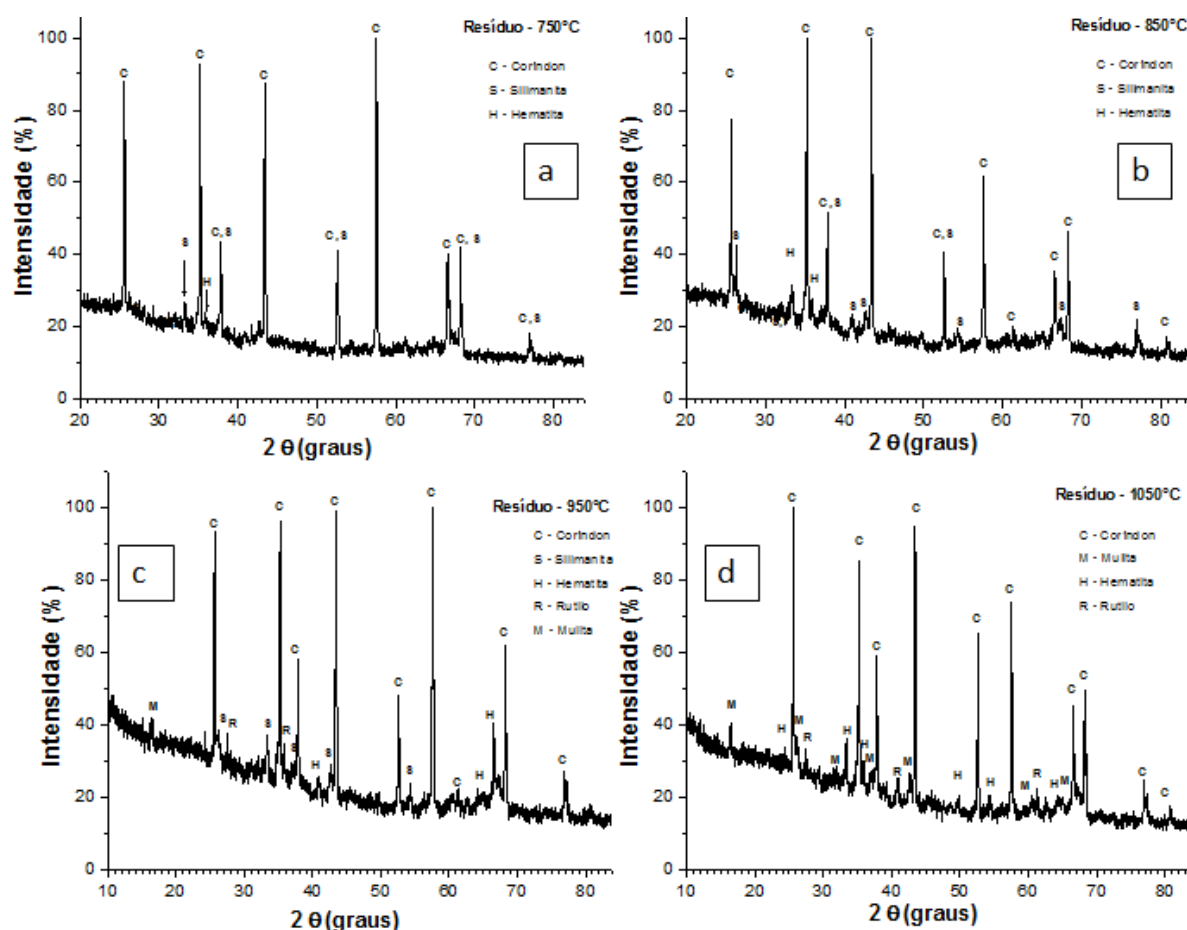
A fase cristalina referente à albita ( $(Na_{1-0,9}, Ca_{0-0,1})Al(Al_{0-0,1}, Si_{1-0,9})Si_2O_8$ ) aparece no difratograma de queima a 750°C (a). Trata-se de um feldspato de sódio, importante para atuação como fundente, auxiliando na formação de fase líquida.

A fase hematita, identificada nos difratogramas “b” e “d”, ratifica os teores de  $Fe_2O_3$  encontrados no FRX da massa argilosa. Contudo, precursores como a magnetita ou goethita não foram identificados. Este fato pode estar relacionado às pequenas concentrações deste mineral na massa, apresentando-se na forma de traço.

A Figura 6.20 apresenta o difratograma do resíduo após queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C, representado em “a”, “b”, “c” e “d”, respectivamente.

Na queima de 750 e 850°C (“a” e “b”, respectivamente) não foi possível identificar picos de mulita e titanita que estavam presentes no DRx do resíduo em temperatura ambiente. A fase predominante é o coríndon, mas também a silimanita está presente assim como traços de hematita.

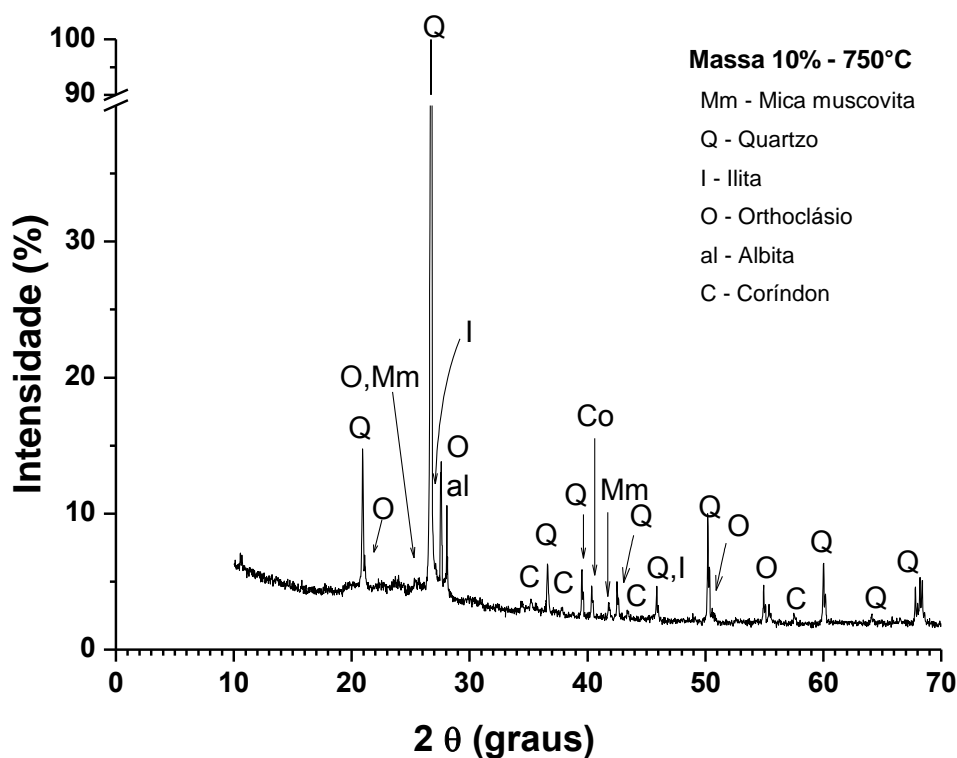
No difratograma de 950°C surge uma nova fase referente ao rutilo. Este mineral polimorfo ( $TiO_2$ ) pode ter sido formado pela redução do Fe, quando a titanita é submetida a tratamentos de oxidação e redução. Como consequência, observa-se o surgimento de espécies minerais com maior teor de  $TiO_2$  (BALTAR, 2005).



**Figura 6.20:** Difratoograma do resíduo após queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C, representado em “a”, “b”, “c” e “d”, respectivamente.

A fase mulita volta a aparecer nos difratogramas de queima a 950 e 1050°C, quando observado o difratograma do resíduo (Figura 6.2). Os difratogramas de queima do resíduo pouco diferem entre si e entre o DRx do resíduo em temperatura ambiente. Essa similaridade pode ser decorrente do fato de que o resíduo é oriundo de um processo de eletrofusão que ocorre em um forno com temperatura de 2500°C, portanto, ainda que este resíduo não permaneça neste forno a esta temperatura por muito tempo, sua passagem até sua captura pelo exaustor é suficiente para que várias reações ocorram.

Com o objetivo de avaliar as transformações de fase ocorridas com a incorporação do resíduo, foram obtidos difratogramas de raios X para as composições de massa argilosa com 10% de resíduo incorporado após a queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050°C, respectivamente, conforme apresentado nas Figuras 6.21, 6.22, 6.23 e 6.24.



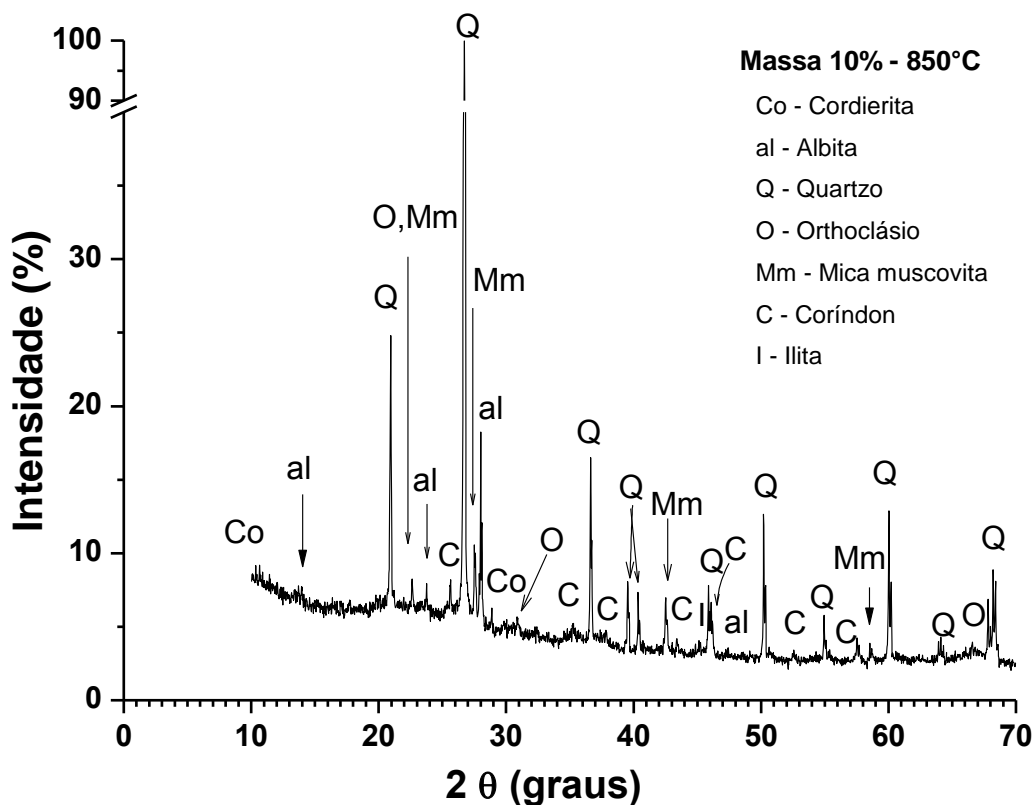
**Figura 6.21:** Difratograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 750°C.

Na massa com 10% de resíduo na temperatura de queima de 750°C (Figura 6.21) foram identificadas as fases que também estavam presentes na massa e resíduo isoladamente quando foram submetidos à mesma temperatura de queima. Nota-se que apenas a fase principal presente no resíduo, ou seja, o coríndon também pode ser visto na massa composta, ainda que com as intensidades de seus picos bem reduzidas. Silimanita e hematita não foram detectadas. Ao contrário, o argilomineral ilita, ausente na massa argilosa nesta temperatura foi identificado na mistura.

Parece que nesta temperatura de queima não ocorre influência significativa do resíduo na mistura, pelo menos no que tange a composição mineralogia. A influência do resíduo nesta etapa de queima pode estar relacionada a outros fatores, como, por exemplo, a granulometria.

A Figura 6.22 apresenta o difratograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 850°C. A ausência de silimanita e hematita persiste nesta temperatura investigada, porém as fases

cordierita e albita não identificadas nos compostos isoladamente nesta temperatura foram notadas.



**Figura 6.22:** Difratograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 850°C.

Na temperatura de 950°C (Figura 6.23) é importante perceber a ausência de minerais como cristobalita e mulita na massa composta com 10% de resíduo. O resíduo poderia estar “atrapalhando” a formação de fase vítrea, fazendo com que ela ocorra em temperaturas mais elevadas.

As fases cristalinas apresentadas na Figura 6.24, quando da queima da massa composta em 1050°C, são similares às aquelas encontradas nos materiais individualmente. É importante observar a presença da mulita, indicando um início de formação de fase vítrea na estrutura da peça cerâmica, e também da silimanita, que não foi identificada no resíduo quando calcinado nesta temperatura.

Essa análise sugere que a presença do resíduo composto basicamente de alumina, está acentuando o comportamento refratário da massa argilosa.

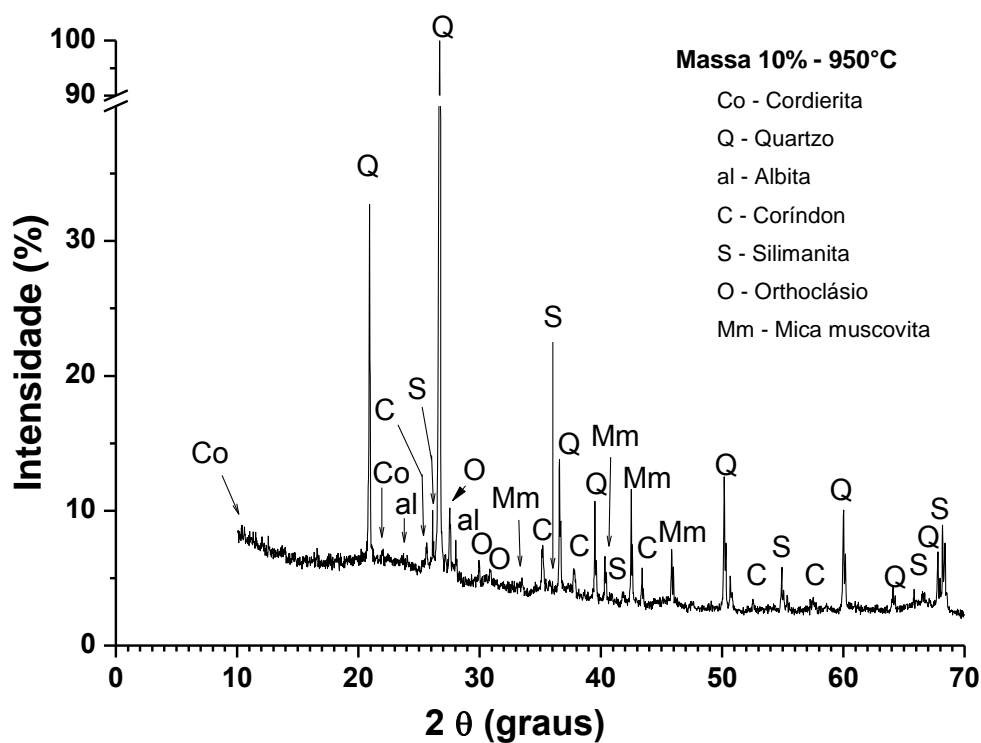


Figura 6.23: Difratoograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 950°C.

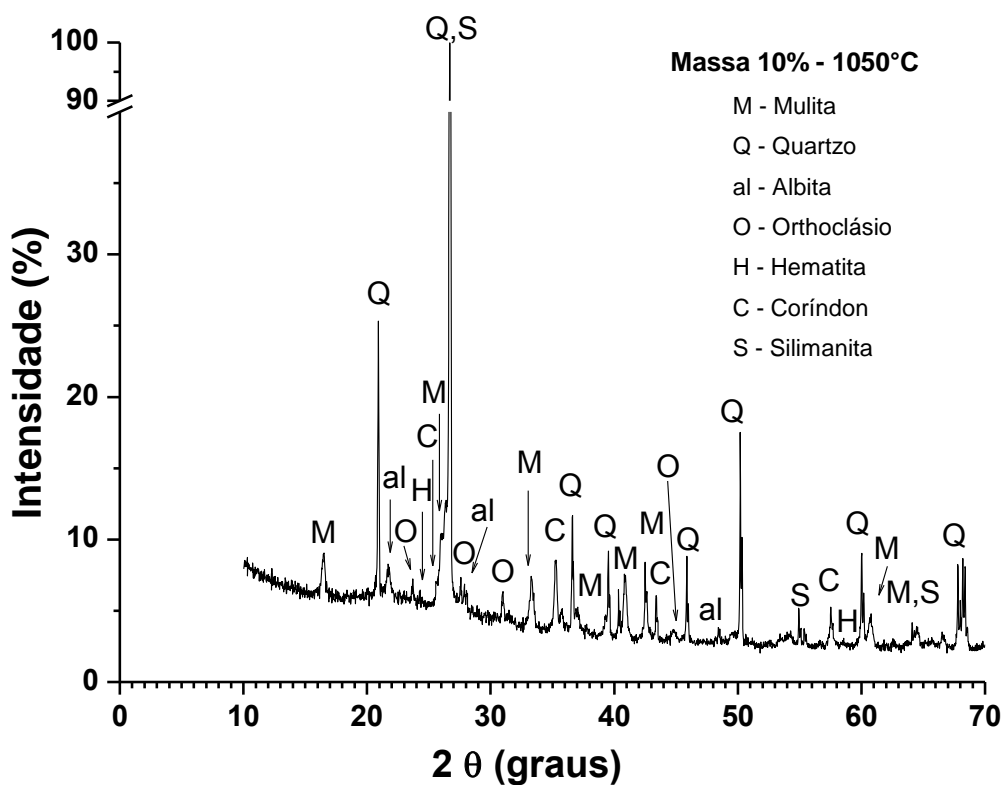


Figura 6.24: Difratoograma da composição de massa argilosa contendo 10% de resíduo após queima na temperatura de 1050°C

## 6.6 Estatística de Weibull

O parâmetro de Weibull é considerado como uma espécie de risco de ruptura, além de ser um critério importante na confiabilidade de materiais cerâmicos, pois caracteriza o espalhamento dos dados de resistência mecânica das peças de cerâmica vermelha. A tensão característica é um parâmetro de localização, na qual a probabilidade de falha é de 63,2% (ZANOTTO; MIGLIORI JR., 1991).

A regressão linear dos dados experimentais permitiu obter o parâmetro (módulo) de Weibull e a tensão de ruptura característica. Os resultados da tensão característica que define o fator de escala das amostras encontram-se na Tabela 6.7. Os maiores valores foram encontrados para as formulações sinterizadas a 1050°C. Corroborando com os dados obtidos de absorção de água (AA) e resistência mecânica (RM), quais sugerem maior formação de fase líquida e, portanto, maior densificação na peça.

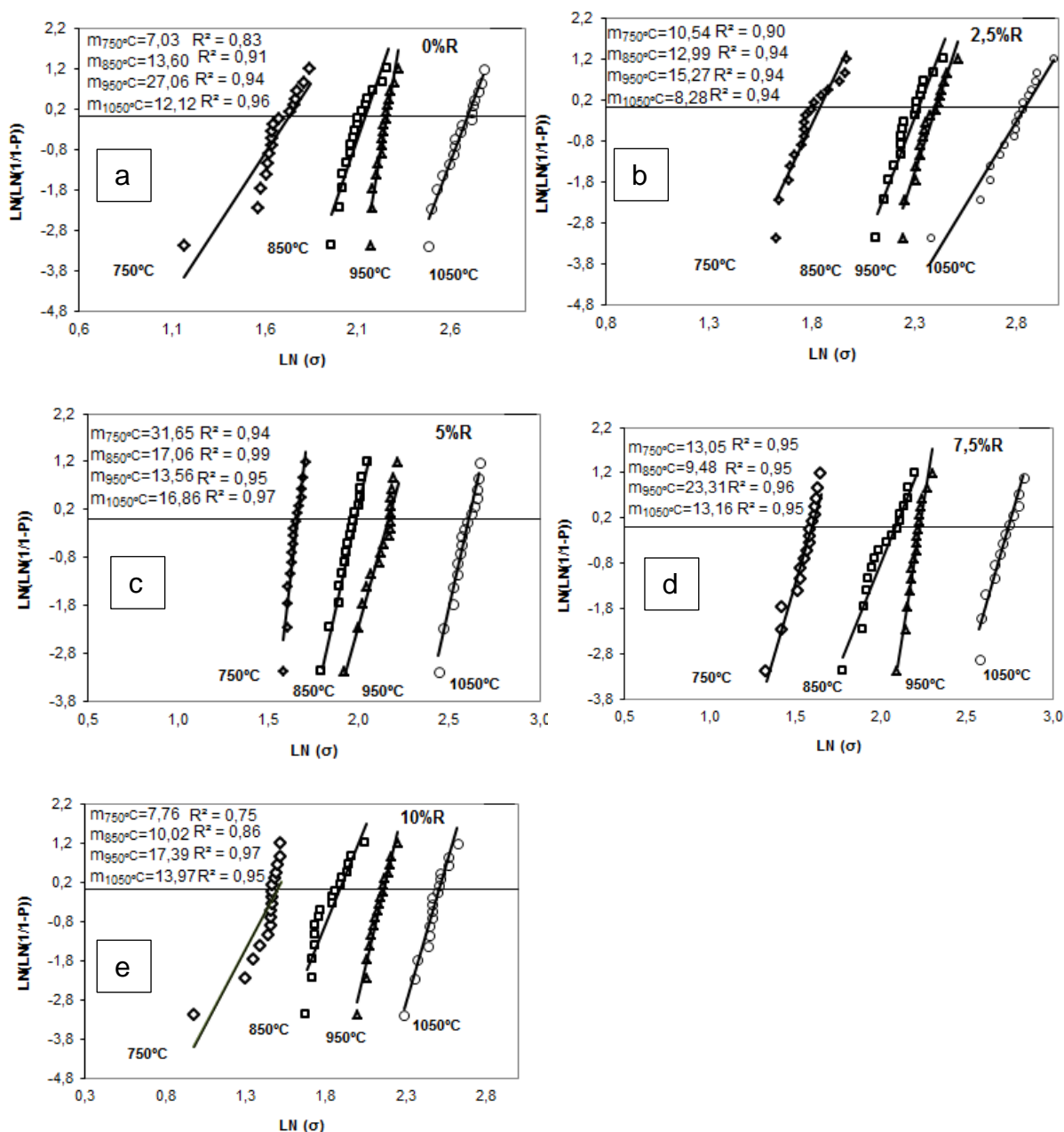
A Figura 6.25 (a, b, c, d, e) apresenta o diagrama de Weibull para análise de probabilidade de falha das cerâmicas estudadas em todas as formulações de resíduo e temperaturas de queima.

Os valores do parâmetro (m) tenderam a cair com o aumento da temperatura. Pinheiro e Holanda (2010) alertam que o efeito da temperatura de queima reduz o parâmetro de Weibull, a despeito de se aumentar a resistência mecânica das peças de cerâmica vermelha. De forma que as peças mais densas e mais resistentes foram também as que apresentaram maior probabilidade de ocorrência de fratura. Elas são menos homogêneas quanto aos defeitos de fabricação, ou seja, são menos confiáveis. Isto indica que o parâmetro de Weibull está intrinsecamente relacionado ao tipo de microestrutura formada durante o processo de queima de cerâmica vermelha.

**Tabela 6.7:** Resultados da tensão característica das formulações. Estes valores representam a posição abaixo do qual, o material não falhará

Resíduo/T°C	750	850	950	1050
0%	5,36Mpa	8,19 MPa	9,52 MPa	14,98 Mpa
2,5%	6,05 Mpa	10,11 MPa	11,09 Mpa	17 Mpa
5%	5,22 Mpa	7,21 MPa	8,8 Mpa	13,39 Mpa
7,5%	4,86 Mpa	8,12 MPa	9,18 Mpa	15,13 Mpa
10%	4,34 MPa	6,43 MPa	8,66 MPa	12,12 Mpa

Dentre as composições de massa queimadas a 750°C, a que obteve maior fator de escala foi a com 2,5% de resíduo. Entretanto, ao analisarmos o módulo de Weibull ( $m$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) na Figura 6.25 (b), os valores sugerem maior espalhamento de dados na amostra, refletindo em menores valores do parâmetro ( $m$ ), ou seja, esse conjunto de amostras é heterogêneo, possui maior probabilidade de falha e, portanto, menos confiável.



**Figura 6.25:** Diagrama de Weibull em todas as temperaturas de queima e para composição com 0% (a); 2,5% (b); 5% (c); 7,5% (d) e 10% de adição do resíduo (e).



O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,90, ou seja, o modelo de regressão linear não serve para explicar estatisticamente a disposição dos dados nessa amostra. Como também não explica as amostras com 0% e 10% de resíduo (Figura 6.25 (a) e (e), respectivamente). Nesta temperatura, portanto, a menor probabilidade de falha ocorre na amostra contendo 5% de resíduo (5%R) (Figura 6.25 c), tendo em vista que foi obtido o maior valor de módulo ( $m=31,64$ ) comparado às demais composições. Este resultado converge com os valores apresentados para AA e RM. O conjunto de dados 5%R mais homogêneo ocorre a 850°C, com maior ajuste de  $R^2$  (0,99).

De forma geral, com exceção do 5%R, a temperatura 950°C foi a que apresentou menor espalhamento dos dados dos valores de  $R^2$ , refletindo em maiores valores do parâmetro ( $m$ ), ou seja, são os conjuntos de dados mais homogêneos e com menor probabilidade de falhas, portanto, mais confiáveis.

Todos os resultados apresentam desempenho unimodal, ou seja, as amostras apresentam o mesmo conjunto de fissuras representadas pelos poros conectados ou de maiores tamanhos, responsáveis pelas falhas no material cerâmico, conforme mostrado nas micrografias (MO e MEV).

Os valores de parâmetro de Weibull obtidos neste trabalho estão compreendidos no intervalo sugerido para materiais cerâmicos ( $3 < m < 15$ ), de acordo com Zanotto e Migliori Jr. (1991). Entretanto, se o módulo aumenta, a média se aproxima do parâmetro de escala e a variância tende a zero. No presente trabalho, várias composições apresentaram valores de coeficiente angular acima de 15, alcançando valores de 27,06 e 31,65. Ainda de acordo com os autores, valores surpreendentemente altos,  $26 < m < 34$  foram encontrados para amostras de alumina sinterizada com altas resistências mecânicas.

## 7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

- ✓ O resíduo oriundo do exaustor do forno de eletrofusão da alumina é composto principalmente pelo coríndon, contudo foi verificada a presença de outros minerais como silimanita, hematita e titanita. Possui uma variedade de óxidos em sua composição, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MnO}$ . Sua granulometria é composta por 26,1% de fração argila, 55,1% de silte e 18,8% de fração areia. Com a análise dilatométrica verificou-se um evento pronunciado de contração entre 650 e 750°C seguido de recuperação e posterior contração à partir de 900°C até a temperatura final de investigação, 1050°C.
- ✓ o resíduo aumentou a trabalhabilidade/plasticidade da massa argilosa, onde houve necessidade de maior percentual de água adicionado a massa;
- ✓ o resíduo diminuiu a densidade relativa a seco, prejudicando a densificação da massa a seco.
- ✓ Com relação à incorporação desse resíduo na massa argilosa:

- Na temperatura de 750°C

A composição 2,5% atende às recomendações para confecção de tijolos furados no que tange a Resistência Mecânica (RM) e Retração Linear de Queima (RLq), porém não atende às normas para Absorção de Água (AA).

**A composição 5% atende às normas de AA, RM e RLq para confecção de tijolos de vedação.**

- Na temperatura de 850°C

As composições contendo até 7,5% estão aptas para produção de telhas, considerando a RM e RLq, porém não atendem às normas de AA.

**A composição 7,5% atende às normas de AA, RM e RLq para confecção de tijolos de vedação.**

- Na temperatura de 950°C

Até 10% de resíduo poderia ser usado para fabricação de telhas, considerando a RM e RLq, contudo, não atende os limites da AA.

**A composição 2,5% atende às normas de AA, RM e RLq para confecção de telhas.**

**Até 7,5% de resíduo poderia ser usado para confecção de tijolos de vedação.**

- Na temperatura de 1050°C

Até 10% de resíduo poderiam ser utilizados para produção de telhas considerando os limites para AA e RM, contudo, de acordo com a recomendação para RLq todas ficaram fora do intervalo ideal.

Conclui-se, desta forma, que a utilização do resíduo oriundo da etapa de produção da alumina eletrofundida na cerâmica vermelha para confecção de tijolos e telhas é totalmente viável.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAJO, M. F. **Manual Sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos**. Ed. Beralmar S.A. Espanha, 2000.

ABAL – **Anuário Estatístico, 2007**. Associação Brasileira de Alumínio-ABAL, São Paulo. 2007

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio (2017). “**Mercado Brasileiro de Alumínio 1º Trimestre de 2017 e 2017p**”. Disponível em: <http://abal.org.br/downloads/ABAL-mercado-aluminio-1trim-e-previsao-2017.pdf>  
Acessado em 27/11/2017.

ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. **Números do Setor. 2017**. Disponível em: <http://abceram.org.br/numeros-do-setor/> Acessado em 29/11/2017.

ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. “Panorama das Estimativas de Geração de Resíduos Industriais”. **Relatório Final**. São Paulo, 72 p. 2003.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação da Análise Granulométrica dos solos, **NBR – 7181**, 1984(a).

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do Limite de Plasticidade, **NBR – 7180**, 1984(b).

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do Limite de Liquidez. **NBR – 6459**, 1984(c).

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos Sólidos-Classificação: **NBR 10004**. Rio de Janeiro, 2004a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas . Componentes cerâmicos Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação — Terminologia e requisitos. **NBR15270-1**. 2005

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Componentes cerâmicos — Telhas — Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. **NBR 15310**. 2005.

AGUIAR, M. C. Utilização do resíduo de serragem de rocha ornamental com tecnologia de fio diamantado em cerâmica vermelha. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes. 2012

ALEXANDRE, J., Caracterização de Argilas do Município de Campos dos Goytacazes para Utilização em Cerâmica Vermelha, **Dissertação** de Mestrado, Ciências de Engenharia, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 1997.

AMARAL, L.F. Formulação de massa cerâmica para fabricação de telhas. 104p. **Dissertação** (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

ANICER – Associação Nacional das Indústrias Cerâmicas – **Relatório Anual. 2015**. Disponível em [http://anicer.com.br/wp-content/uploads/2016/11/relatorio\\_2015.pdf](http://anicer.com.br/wp-content/uploads/2016/11/relatorio_2015.pdf) Acessado em 29/11/2017.

ASTM C 373 (American Society Technology Materials). **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.**1977a.

ASTM C 674 (American Society Technology Materials). **Standard Test Method for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials.** 1977b.

BALTAR. C.A.M.; SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C. **Minerais de Titânio** In: Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. CETEM, Rio de Janeiro, Cap. 31, p. 655-676. 2005.

BARBA, A.; BELTRAN, V.; FELIU, C; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas.** Instituto de Tecnologia Cerámica-AICE, 1ª edição, Castellón-Espanha, p. 239-255, 1997.

BLONSKI, S.; GAROFALINI, S. H. (1993). Molecular dynamics simulations of  $\alpha$ -alumina and  $\gamma$ -alumina surfaces. **Surface Science**, 295(1-2), 263-274p.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Principais Depósitos Minerais do Brasil. Metais Básicos Não-ferrosos, ouro e alumínio.** Coord.: Schobbenhaus, C.; Coelho, C.E.S. Vol.III, Brasília, 626p. 1988

BRAY, E. LEE. (2017). **Bauxite and Alumina**. *Mineral Commodity Summaries*. Washington - EUA : U.S Geological Survey. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2017-bauxi.pdf>

Acessado em 27/11/2017.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro, LTC, 2013.

CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G.; SOUZA, A. A. U.; NONI, A. J., Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa, **Revista Cerâmica Industrial**, v. 57 p. 461-466, 2011.

CARVALHO, E.A. Avaliação da influência do fator de localização e rank mediano no valor do Módulo de Weibull em materiais frágeis. **Anais: 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, Vitória/ES. p. 1175-1185, julho de 2007.

CASTRO, R.H.R. Estudo da Influencia de Aditivos na Tranformação da Fase Gama-Alfa da Alumina. 92p.**Tese** (Doutorado). Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2005

CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: Principles for ceramic Science and engineering**. Ed. John Wiley e Sons, New York, 1997.

CNI- Confederação Nacional da Indústria. Associação Brasileira do Alumínio. **A sustentabilidade da indústria brasileira do alumínio**. (Cadernos setoriais Rio+20), Brasília, 44 p. 2012.

COELHO, C.; Efeito de parâmetros de processo na compactação de pós cerâmicos, **Dissertação** (Mestrado engenharia mecânica), UFSC, Florianópolis/SC, 1991.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. (2002). Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, vol. 25, n. 3, p 490-498.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M., “Otimização da resistência mecânica de corpos cerâmicos em função de matérias primas e restrições de propriedades tecnológicas”, **Cerâmicas**, v. 51, p. 230-238, 2005.

DAMIANI, J.C, PEREZ, F., MELCHIADES F.G, BOSCHI, A.O. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. **Cerâmica Industrial**, 6 (2) 2001.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília..31 p. 2016

DODSON, B. **The Weibull Analysis Handbook**. 2ª edição. ASQ Quality Press, 2006.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review. **Tile & Bricks International**, v. 13, n.3, p.218-225, 1997a.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review (Part 2). **Tile & Bricks International**, v. 13, n.4, p.302-308, 1997b.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). **Abrasives Manufacturing**. Final Report. Section 11.30, Office of Air Quality Planning and Standards Emission Inventory Branch Research Triangle Park, NC 27711. May, 1994.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). **Emission Factors for Abrasive Materials**. M. Serageldin, USEPA 18th Annual International Inventory Conference, Maryland, Abril, 2009.

FARIA, R. M. Estudo da dispersão das propriedades físico-químicas em blocos de alumina marrom obtida por eletrofusão. **Dissertação** (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 178p. 2017.

GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. **Influence of Addition of Polysiloxane on Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal, RN, Brasil, p. 4188-4198.2013.

GONZÁLEZ, J. A.; CARRERAS, A. C.; RUIZ, M. DEL C. Phase transformations in clay and kaolins produced by thermal treatment in chlorine and air atmospheres. **Latin American Applied Research**, v. 37, p. 133-139, 2007.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**, Butterworth Heinemann; Oxford, 2ª ed., p. 216-267, 1997.

GUIMARÃES, C.A.O. 2017. **Avaliação do ciclo de queima nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha**. 115p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2017.

HOLANDA J. N.; SOUZA G. P., Caracterização de Argilas da Baixada Campista por Difração de Raios X, 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis/SC, **Anais ABC**, 1999.

HOLANDA, J. N. F.; SOUZA G. P.; THURLER, L. M., Avaliação de Algumas Propriedades Mecânicas de Argilas Cauliníticas da Região de Campos dos Goytacazes/RJ, CBECIMAT - Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais, 14, **Anais** p. 09701 a 09710, São Pedro/SP, 2000.

HOLANDA J. N. F.; SALEIRO, G. T., Processing of red ceramic using a fast-firing cycle. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 58, p. 393-399, 2012.

HUDSON, L.K. **Alumina Productions**.PA: ALCOA CENTER. 1982.

MÁS, E., **Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha**. Editora Polo Produções Ltda, São Paulo, 2002.

MELFI, A.J.; TRESCASES, J.J.; CARVALHO, A.; BARROS de OLIVEIRA, S.M.; RIBEIRO FILHO, E.; LAQUINTINE FORMOSO, M.L. The Lateritic ore deposits of Brazil. **Sci. Geol., Bull.**, 41, I, p, 5 - 36, Strasbourg, 1988.

MENEZES, R.R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Rev. Bras. Eng. Agr. Amb.** v.6, n.2, p.303-313, 2002.

MENEZES, R.R.; MARQUES, L. N.; SANTANA, L. N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S. Uso de resíduo da produção de alumina eletrofundida na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Cerâmica** 56, p.244-249. 2010.



MILLOGO, Y. M.; SEYNOU, R.; OUEDRAOGO, K.; TRAORE, J., “Firing transformations and properties of tiles from a clay from Burkina Faso”, **Appl. Clay Sci.** 51 p. 499, 2011.

MME - Ministério de Minas e Energia. “**Perfil da Mineração de Bauxita**”. Relatório Técnico 22. Projeto Estal. (2009a). Disponível em: [http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P11\\_RT22\\_Perfil da Minerax o de Bauxita.pdf/1713eb90-cbf9-42e5-a502-18abf47d9a1f](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P11_RT22_Perfil_da_Minerao_de_Bauxita.pdf/1713eb90-cbf9-42e5-a502-18abf47d9a1f) . Acessado em 19/07/2015.

MME - Ministério de Minas e Energia. “**Perfil de Abrasivos**”. Relatório Técnico 73. Projeto Estal. (2009b). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/>

MME - Ministério de Minas e Energia. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos – Cerâmica vermelha**. 2017. Disponível em <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos> Acessado em 29/11/2017

MYMRINE, V., ALEKSEEVA, K., CATAIA, R.E, NAGALLIA, A, AIBULDINOV, Y.K, BEKTURGANOV, N.S., ROSEA, J.L, IZZOA R.L.S. Red ceramics from composites of hazardous sludge with foundry sand, glass waste and acid neutralization salts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4 753–761. 2016

MONTEIRO, S.N., VIEIRA. C.M.F. Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State (Brasil). **Tile & Brick Int.** v.18, n. 3, pág. 152-157. 2002

MONTEIRO, S. N.; SOARES, R.; VIEIRA, C. M. F. Comparison of roofing tile clay ceramic bodies from Campos dos Goytacazes, Brazil. **Silicate Industriels**, v. 69, n. 11-12, p. 103-109, 2004.

MONTEIRO, S. N.; QUEIROZ, L. F. T.; VIEIRA, C. M. F., Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica Industrial**, v.56 p. 279-284, 2010.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica Vermelha. **Cerâmica**. P. 180-186. 2005

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M., As matérias-primas cerâmicas, Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.

MURRAY, H. H. Developments in Clay Science: Applied Clay Mineralogy. Amsterdam: **Elsevier Science**, 2006, v. 2, p. 141-145.

NETO, H.G.M.; MENEZES, R. R , NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L. Reciclagem de resíduo da produção da alumina eletrofundida visando sua utilização como matéria-prima cerâmica alternativa. **Anais**. VI Congresso de Iniciação Científica da UFCG: Ciências e Sociedade no Séc. 21: O papel da Iniciação Científica. Campina Grande, PB, outubro de 2009.

NICOLITE, M.; DELAQUA, G. C. G; AMARAL, L. F.; VERNILLI, F; VIEIRA, C.M.F. Efeito da incorporação de resíduo da etapa de produção da alumina eletrofundida nas propriedades da cerâmica vermelha. **Anais**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia, SP, 614-621, maio de 2016.

NUSSBAUN, G.C. **Rebolos e Abrasivos: Tecnologia Básica**. Ed. Ícone, vol.1, 97p São Paulo. 1988.

OLSON, D.W. U.S. **ABRASIVES, MANUFACTURED** [ADVANCE RELEASE]. 2013 Minerals Yearbook. Department of the Interior U.S. Geological Survey. 2015

PEÇANHA JUNIOR, L. A. F., Reformulação de massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes, **Dissertação** de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes/RJ, 2006.

PINHEIRO, R. M.; VIEIRA, C. M. F., Avaliação de argilas cauliníticas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha, **Cerâmica** v. 57 p. 319-323, 2011.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. **Cerâmica** 56, p. 237-243. 2010.

PINTO, N. B., **Tecnologia Cerâmica Aplicada à Produção de Pisos e Azulejos**, Centro de Instrução Profissional Octávia Gaidzinski, 1997.

POPP, J.H. **Geologia Geral**. LTC. 6ª Ed, Rio de Janeiro. 309 p. 2010.

PRACIDELLI, S., MELCHIADES, F.G. A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 1-2, p 31-35, 1997.

PRADO, A. C. A., ZANARDO, A., MORENO, M. M. T., MENEGAZZO, A. P. M. Redução da susceptibilidade à deformação pirolástica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes através da adição de matérias-primas. **Cerâmica**, 54, 7-20, 2008.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R.M., BEAUDOIN, J.J; DELGADO, A.H. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. Institute for Research in Construction National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, Canada. 2002

ROEDDER, E. Silicate melt systems. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 3., p. 224-297, 1959.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B. **Bauxita**. In: Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. CETEM, Rio de Janeiro, Cap. 13, p. 279-304. 2005.

SANTANA, A. L. (2014). **Alumínio**. Sumário Mineral 2014. DNPM. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/aluminio-sumario-mineral-2014/view>.

Acessado em 26/07/2015.

SANTOS, P. S., **Tecnologia de Argilas: aplicada às argilas brasileiras**, Universidade de São Paulo, v. 2: Aplicações, São Paulo/SP, 1975.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª edição revista e ampliada – Ed. Edgard Blucher, São Paulo, v. 1, p.408, 1989.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**, 3ª edição, Edgard Blücher, São Paulo: Vol. 1, 4p. 1992.

SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras. **Cerâmica** v. 52, p.125-137. 2006.

SHAKIR, A.; MOHAMMED. **Development of bricks from industrial waste: manufacturing green bricks from waste**. Publisher: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, ISBN: 978-3-659-49667-7. 2013

SILVERIO, G.R. Aglomeração de finos gerados em fornos de eletrofusão de alumina. **Monografia**. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Lorena, SP. 59p, 2017.

SOARES, T. M. Avaliação da incorporação do resíduo de granito de Santo Antônio de Pádua-RJ em massa argilosa para telhas de Campos dos Goytacazes. **Tese** (Doutorado). Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. Campos dos Goytacazes-RJ.84f. 2005.

SOUZA, V. P.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F.; VARGAS, H.; FARIA Jr, R. T. Análise dos gases poluentes liberados durante a queima de cerâmica vermelha incorporada com lodo de estação de tratamento de água. **Cerâmica** (54), 351-355, 2008.

SOUZA, A. J., Desenvolvimento Microestrutural e de Fases de Piso Cerâmico Vitrificado Incorporado com Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada, **Dissertação** de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 2012.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M.C.M.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. Cia Editora Nacional. 2 Ed. São Paulo. 623p. 2009.

TOLEDO, R., Técnicas Fototérmicas e de Raios X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos. **Tese** (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 2003.

U.S.G.S – United State Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries**, January 2015. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>

VIEIRA, C. M. F. Caracterização das argilas de Campos dos Goytacazes visando à fabricação de revestimento cerâmico semiporoso. 126 p. **Tese** (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro - Campos dos Goytacazes. 2001.

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A.; MONTEIRO, S. N.. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 50, p. 254-260. 2004.

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

WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminun**. ALCOA Laboratories. 1987.

XAVIER, G. C. **Resistência, alterabilidade e durabilidade de peças cerâmicas vermelhas incorporadas com resíduo de granito**. 202p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2006.

XAVIER, R. Y., SANTOS, G. R. DOS, MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Estudo da validade da reformulação de massas baseada exclusivamente na composição química de uma massa industrial de porcelanato esmaltado. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 29-33, 2008.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORI JR., A. R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução. **Cerâmica** 37 (247),1991.

## APÊNDICE

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 0% DE RESÍDUO

750° C			1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma\text{-}\sigma_0/\sigma_R$ )
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)						
1	3,21	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,17	0,15
2	4,79	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	1,57	0,45
3	4,86	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	1,58	0,46
4	5,00	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	1,61	0,48
5	5,04	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	1,62	0,48
6	5,07	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	1,62	0,48
7	5,13	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	1,64	0,49
8	5,14	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	1,64	0,49
9	5,16	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	1,64	0,49
10	5,18	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	1,64	0,50
11	5,36	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	1,68	0,52
12	5,65	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	1,73	0,55
13	5,79	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	1,76	0,56
14	5,86	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	1,77	0,57
15	5,90	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	1,77	0,57
16	6,13	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	1,81	0,59
17	6,32	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	1,84	0,61

850° C			1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma\text{-}\sigma_0/\sigma_R$ )
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)						
1	7,09	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,96	0,67
2	7,44	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,01	0,70
3	7,52	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,02	0,70
4	7,57	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,02	0,70
5	7,73	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,04	0,72
6	7,89	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,07	0,73
7	7,90	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,07	0,73
8	8,00	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,08	0,73
9	8,07	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,09	0,74
10	8,19	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,10	0,74
11	8,19	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,10	0,74
12	8,41	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,13	0,76
13	8,55	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,15	0,76
14	8,63	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,16	0,77
15	8,91	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,19	0,78
16	9,38	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,24	0,81
17	9,60	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,26	0,82

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 0% DE RESÍDUO

950° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma - \sigma_0 / \sigma_R$ )
1	8,76	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,17	0,77
2	8,82	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,18	0,78
3	8,86	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,18	0,78
4	9,02	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,20	0,79
5	9,08	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,21	0,79
6	9,29	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,23	0,80
7	9,33	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,23	0,80
8	9,34	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,23	0,80
9	9,35	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,24	0,80
10	9,38	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,24	0,81
11	9,52	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,25	0,81
12	9,54	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,26	0,81
13	9,59	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,26	0,82
14	9,69	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,27	0,82
15	9,73	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,28	0,82
16	9,94	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,30	0,83
17	10,16	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,32	0,84

1050° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma - \sigma_0 / \sigma_R$ )
1	11,94	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,48	0,91
2	12,10	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,49	0,91
3	12,50	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,53	0,93
4	12,89	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,56	0,94
5	13,37	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,59	0,95
6	13,60	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,61	0,96
7	13,73	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,62	0,96
8	13,75	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,62	0,96
9	14,13	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,65	0,97
10	14,31	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,66	0,98
11	14,98	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,71	1,00
12	15,09	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,71	1,00
13	15,13	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,72	1,00
14	15,30	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,73	1,00
15	15,64	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,75	1,01
16	15,90	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,77	1,02
17	16,04	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,78	1,02

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 2,5% DE RESÍDUO

750° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	5,09	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,63	0,49
2	5,18	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	1,64	0,50
3	5,40	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	1,69	0,52
4	5,46	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	1,70	0,53
5	5,57	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	1,72	0,54
6	5,75	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	1,75	0,56
7	5,83	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	1,76	0,57
8	5,85	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	1,77	0,57
9	5,86	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	1,77	0,57
10	5,89	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	1,77	0,57
11	6,05	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	1,80	0,59
12	6,13	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	1,81	0,59
13	6,34	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	1,85	0,61
14	6,58	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	1,88	0,63
15	6,96	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	1,94	0,66
16	7,12	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	1,96	0,67
17	7,18	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	1,97	0,68

850°C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	8,32	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,12	0,75
2	8,64	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,16	0,77
3	8,80	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,18	0,78
4	9,10	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,21	0,79
5	9,37	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,24	0,81
6	9,41	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,24	0,81
7	9,42	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,24	0,81
8	9,45	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,25	0,81
9	9,50	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,25	0,81
10	10,08	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,31	0,84
11	10,11	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,31	0,84
12	10,15	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,32	0,84
13	10,31	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,33	0,85
14	10,44	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,35	0,85
15	10,50	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,35	0,86
16	10,97	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,39	0,87
17	11,55	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,45	0,89



## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 2,5% DE RESÍDUO

950° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	9,43	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,24	0,81
2	9,50	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,25	0,81
3	10,05	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,31	0,84
4	10,06	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,31	0,84
5	10,24	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,33	0,84
6	10,26	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,33	0,85
7	10,41	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,34	0,85
8	10,52	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,35	0,86
9	10,57	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,36	0,86
10	10,79	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,38	0,87
11	11,09	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,41	0,88
12	11,23	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,42	0,88
13	11,27	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,42	0,88
14	11,40	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,43	0,89
15	11,57	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,45	0,90
16	11,69	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,46	0,90
17	12,34	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,51	0,92

1050° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	10,84	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,38	0,87
2	13,82	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,63	0,97
3	14,45	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,67	0,98
4	14,51	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,67	0,98
5	15,15	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,72	1,00
6	15,47	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,74	1,01
7	16,31	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,79	1,03
8	16,33	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,79	1,03
9	16,36	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,79	1,03
10	16,59	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,81	1,03
11	17,00	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,83	1,04
12	17,01	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,83	1,04
13	17,44	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,86	1,05
14	17,61	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,87	1,05
15	18,07	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,89	1,06
16	18,17	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,90	1,06
17	19,71	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,98	1,09

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 5% DE RESÍDUO

750° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma - \sigma_0 / \sigma_R$ )
1	4,85	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,58	0,46
2	4,96	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	1,60	0,47
3	4,97	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	1,60	0,47
4	4,98	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	1,61	0,47
5	5,06	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	1,62	0,48
6	5,10	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	1,63	0,49
7	5,11	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	1,63	0,49
8	5,13	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	1,64	0,49
9	5,14	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	1,64	0,49
10	5,15	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	1,64	0,49
11	5,22	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	1,65	0,50
12	5,27	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	1,66	0,51
13	5,29	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	1,67	0,51
14	5,38	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	1,68	0,52
15	5,39	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	1,68	0,52
16	5,43	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	1,69	0,53
17	5,50	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	1,70	0,53

850° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma - \sigma_0 / \sigma_R$ )
1	6,03	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,80	0,59
2	6,29	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	1,84	0,61
3	6,62	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	1,89	0,64
4	6,65	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	1,90	0,64
5	6,76	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	1,91	0,65
6	6,86	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	1,93	0,66
7	6,90	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	1,93	0,66
8	6,95	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	1,94	0,66
9	7,07	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	1,96	0,67
10	7,13	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	1,96	0,68
11	7,21	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	1,98	0,68
12	7,25	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	1,98	0,68
13	7,44	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,01	0,70
14	7,48	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,01	0,70
15	7,48	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,01	0,70
16	7,54	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,02	0,70
17	7,79	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,05	0,72

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 5% DE RESÍDUO

950° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	6,83	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,92	0,65
2	7,36	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,00	0,69
3	7,52	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,02	0,70
4	7,70	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,04	0,71
5	7,88	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,06	0,72
6	8,30	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,12	0,75
7	8,33	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,12	0,75
8	8,46	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,14	0,76
9	8,73	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,17	0,77
10	8,79	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,17	0,78
11	8,80	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,17	0,78
12	8,80	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,17	0,78
13	8,82	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,18	0,78
14	8,82	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,18	0,78
15	8,88	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,18	0,78
16	8,96	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,19	0,79
17	9,18	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,22	0,80

1050° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	11,44	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,44	0,89
2	11,75	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,46	0,90
3	12,37	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,51	0,92
4	12,43	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,52	0,92
5	12,71	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,54	0,93
6	12,75	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,55	0,93
7	12,86	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,55	0,94
8	13,03	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,57	0,94
9	13,03	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,57	0,94
10	13,17	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,58	0,95
11	13,39	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,59	0,95
12	13,77	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,62	0,96
13	13,94	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,63	0,97
14	14,16	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,65	0,97
15	14,21	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,65	0,98
16	14,27	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,66	0,98
17	14,35	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,66	0,98

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 7,5% DE RESÍDUO

750° C			1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)						
1	3,77	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,33	0,28
2	4,12	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	1,41	0,35
3	4,14	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	1,42	0,35
4	4,52	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	1,51	0,41
5	4,59	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	1,52	0,42
6	4,62	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	1,53	0,43
7	4,73	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	1,55	0,44
8	4,79	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	1,57	0,45
9	4,84	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	1,58	0,46
10	4,85	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	1,58	0,46
11	4,86	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	1,58	0,46
12	4,95	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	1,60	0,47
13	5,00	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	1,61	0,48
14	5,03	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	1,61	0,48
15	5,07	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	1,62	0,48
16	5,08	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	1,63	0,49
17	5,18	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	1,64	0,50

850° C			1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)						
1	5,91	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,78	0,57
2	6,66	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	1,90	0,64
3	6,70	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	1,90	0,64
4	6,79	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	1,92	0,65
5	6,88	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	1,93	0,66
6	7,00	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	1,95	0,67
7	7,11	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	1,96	0,67
8	7,27	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	1,98	0,69
9	7,64	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,03	0,71
10	7,87	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,06	0,72
11	8,12	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,09	0,74
12	8,25	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,11	0,75
13	8,27	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,11	0,75
14	8,46	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,14	0,76
15	8,67	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,16	0,77
16	8,68	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,16	0,77
17	9,03	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,20	0,79

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 7,5% DE RESÍDUO

950° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	8,09	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,09	0,74
2	8,52	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,14	0,76
3	8,59	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,15	0,77
4	8,74	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,17	0,77
5	8,78	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,17	0,78
6	8,81	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,18	0,78
7	8,96	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,19	0,79
8	9,05	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,20	0,79
9	9,08	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,21	0,79
10	9,09	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,21	0,79
11	9,18	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,22	0,80
12	9,20	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,22	0,80
13	9,20	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,22	0,80
14	9,29	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,23	0,80
15	9,40	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,24	0,81
16	9,68	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,27	0,82
17	9,94	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,30	0,83

1050° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	13,08	0,05	0,95	1,06	0,05	-2,93	2,57	0,94
2	13,21	0,13	0,87	1,15	0,14	-2,00	2,58	0,95
3	13,49	0,20	0,80	1,25	0,23	-1,49	2,60	0,96
4	14,31	0,28	0,72	1,38	0,32	-1,13	2,66	0,98
5	14,33	0,35	0,65	1,54	0,43	-0,84	2,66	0,98
6	14,72	0,43	0,57	1,74	0,55	-0,59	2,69	0,99
7	15,00	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,71	1,00
8	15,25	0,57	0,43	2,35	0,85	-0,16	2,72	1,00
9	15,53	0,65	0,35	2,85	1,05	0,05	2,74	1,01
10	15,90	0,72	0,28	3,62	1,29	0,25	2,77	1,02
11	16,38	0,80	0,20	4,96	1,60	0,47	2,80	1,03
12	16,43	0,87	0,13	7,88	2,06	0,72	2,80	1,03
13	16,92	0,95	0,05	19,14	2,95	1,08	2,83	1,04

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 10% DE RESÍDUO

750° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma - \sigma_0 / \sigma_R$ )
1	2,66	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	0,98	-0,02
2	3,67	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	1,30	0,26
3	3,86	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	1,35	0,30
4	4,04	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	1,40	0,33
5	4,23	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	1,44	0,37
6	4,29	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	1,46	0,38
7	4,30	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	1,46	0,38
8	4,31	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	1,46	0,38
9	4,33	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	1,47	0,38
10	4,34	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	1,47	0,38
11	4,34	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	1,47	0,38
12	4,36	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	1,47	0,39
13	4,41	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	1,48	0,39
14	4,45	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	1,49	0,40
15	4,51	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	1,51	0,41
16	4,56	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	1,52	0,42
17	4,57	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	1,52	0,42

850° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma - \sigma_0 / \sigma_R$ )
1	5,37	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	1,68	0,52
2	5,59	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	1,72	0,54
3	5,60	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	1,72	0,54
4	5,66	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	1,73	0,55
5	5,68	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	1,74	0,55
6	5,70	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	1,74	0,55
7	5,85	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	1,77	0,57
8	5,86	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	1,77	0,57
9	6,32	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	1,84	0,61
10	6,35	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	1,85	0,61
11	6,43	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	1,86	0,62
12	6,66	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	1,90	0,64
13	6,70	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	1,90	0,64
14	6,97	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	1,94	0,66
15	7,02	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	1,95	0,67
16	7,12	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	1,96	0,67
17	7,78	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,05	0,72

## DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL - 10% DE RESÍDUO

950° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	7,38	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,00	0,69
2	7,80	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,05	0,72
3	7,84	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,06	0,72
4	7,99	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,08	0,73
5	8,02	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,08	0,73
6	8,17	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,10	0,74
7	8,23	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,11	0,75
8	8,36	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,12	0,75
9	8,47	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,14	0,76
10	8,52	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,14	0,76
11	8,66	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,16	0,77
12	8,70	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,16	0,77
13	8,77	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,17	0,78
14	8,99	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,20	0,79
15	9,07	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,20	0,79
16	9,14	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,21	0,79
17	9,47	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,25	0,81

1050° C								
Índice de Medida	Tensão de Ruptura (MPa)	Propabilidade de Ruptura (P)	1-P	1/1-P	LN (1/1-P)	LN(LN(1/1-P))	LN( $\sigma$ )	LN( $\sigma-\sigma_0/\sigma_R$ )
1	9,88	0,04	0,96	1,04	0,04	-3,19	2,29	0,83
2	10,53	0,10	0,90	1,11	0,10	-2,27	2,35	0,86
3	10,67	0,16	0,84	1,18	0,17	-1,78	2,37	0,86
4	11,47	0,21	0,79	1,27	0,24	-1,43	2,44	0,89
5	11,55	0,27	0,73	1,37	0,31	-1,16	2,45	0,89
6	11,55	0,33	0,67	1,49	0,40	-0,92	2,45	0,89
7	11,70	0,39	0,61	1,63	0,49	-0,72	2,46	0,90
8	11,76	0,44	0,56	1,79	0,58	-0,54	2,47	0,90
9	11,78	0,50	0,50	2,00	0,69	-0,37	2,47	0,90
10	11,79	0,56	0,44	2,26	0,82	-0,20	2,47	0,90
11	12,12	0,61	0,39	2,60	0,95	-0,05	2,50	0,91
12	12,24	0,67	0,33	3,05	1,12	0,11	2,50	0,92
13	12,33	0,73	0,27	3,70	1,31	0,27	2,51	0,92
14	12,39	0,79	0,21	4,70	1,55	0,44	2,52	0,92
15	12,99	0,84	0,16	6,44	1,86	0,62	2,56	0,94
16	13,02	0,90	0,10	10,24	2,33	0,84	2,57	0,94
17	13,76	0,96	0,04	24,86	3,21	1,17	2,62	0,96