



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
EENGENHARIA DE MATERIAIS



JOSÉ ELSON SOARES FILHO

**FORMULAÇÕES DE MASSAS CERÂMICAS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO
FELDSPATO POR RESÍDUO DE VIDRO**

JOÃO PESSOA – PB

2013

JOSÉ ELSON SOARES FILHO

**FORMULAÇÕES DE MASSAS CERÂMICAS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO
FELDSPATO POR RESÍDUO DE VIDRO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Co-Orientadora: Prof^ª. Dra. Lizandra Fernanda Araújo Campos

JOÃO PESSOA – PB

2013

Aos meus pais Maria de Fátima Falcão e José Elson Soares (in memoriam), irmãos Adriana Falcão, Elciane Falcão, Aline Falcão e Elton Falcão e a minha noiva Heloisa Almeida, por representarem meus pilares de sustentação,

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus pela saúde, paz e força concedidas e semas quais não teria capacidade de concluir este trabalho.

A minha mãe, Maria de Fátima Falcão Soares, pela magnífica pessoa que é, que com o pesado fardo de ser Pai e Mãe simultaneamente nunca perdeu suas forças, o seu carisma, dedicação, sua fé e a esperançana busca de um futuro melhor para seus filhos.

As minhas irmãs Adriana Falcão Soares, Elciane Falcão de Mesquita e Aline Falcão de Alcantara, pelos incentivos e conselhos que me deram em toda minha vida e por apostarem em tudo que faço.

A meu irmão, Elton Falcão Soares pelocompanheirismo eapoio de todos os dias.

A minha linda, Heloisa Maria Almeida do Nascimento, pelo carinho, amor e paciência a mim dedicados. Obrigado, linda te amo!

Ao meu orientador prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, pela atenção, dedicação, por compartilhar de seus conhecimentos comigo nesse período e pela exemplar orientação neste trabalho.

A todos os professores do PPCEM – Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

A CAPES pelo recurso financeiro concedido para a execução deste trabalho.

As empresas que, gentilmente, cederamas matérias primas usadas durante a pesquisa.

Ao LSR – Laboratório de Solidificação Rápida e ao Laboratório de Cerâmica por permitir o uso dos espaços.

A técnica Joelma Balbino e aos técnicos André Rômulo, Isaque Jerônimo, BrenoHenrique e Rafael Caluête pelo pronto atendimento sempre que os precisei para a execução de alguns ensaios.

Aos meus amigos do mestrado e do doutorado e a todos que,de certa forma, contribuíram para a execução e conclusão deste trabalho.

“O aumento do conhecimento é como uma esfera dilatando-se no espaço: quanto maior nossa compreensão, maior o contato com o desconhecido.”

Blaise Pascal.

RESUMO

O Brasil é uma das referências no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo. Só no ano de 2012 foram produzidos 865,9 milhões de metros quadrados, para uma capacidade instalada de 1.004 milhões de metros quadrados. Um aspecto importante da indústria cerâmica, no contexto mundial, é o contínuo desenvolvimento tecnológico, a disseminação do uso de cerâmica em diferentes aplicações e ambientes e a crescente incorporação de resíduos provenientes de outros setores, dando conceitos de sustentabilidade no setor. O Brasil produz em média 980 mil toneladas de embalagens de vidro por ano e possui, aproximadamente, um índice de reciclagem de 47%. Este trabalho teve como objetivo apresentar mais uma opção para o aproveitamento do resíduo de vidro, que ainda é pouco reciclado no Brasil, analisando a influência da substituição do feldspato, em uma massa cerâmica, por resíduo de vidro proveniente de garrafas não retornáveis ao mercado. Foram testadas três diferentes percentuais de resíduo de vidro, como também a influência no comportamento do resíduo nas propriedades tecnológicas com a variação de temperatura de queima. Previamente, todos os materiais utilizados no trabalho foram caracterizados pelas técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica e granulométrica. Após estabelecidas as formulações, confecção e queima dos corpos-de-prova, foram verificadas as propriedades tecnológicas e microestruturais das formulações estabelecidas. Os resultados obtidos apontam que o resíduo de vidro apresentou potencial de ser utilizado como fundente alternativo em substituição ao feldspato, na produção de revestimentos cerâmicos para diferentes finalidades, de acordo com a norma NBR 13817/1997.

Palavras-chaves: Feldspato, vidro, matérias primas, fundentes.

ABSTRACT

Brazil is one of the references in the world market of ceramic tiles, ranking second in production and consumption. Only in 2012 were produced 865.9 million square feet, for a total installed capacity of 1.004 million square meters. An important aspect of the ceramic industry in the global context, is the continuous technological development, the widespread use of ceramics in various applications and environments and the increasing incorporation of waste from other sectors, giving sustainability concepts in the industry. Brazil produces on average 980 000 tonnes of glass packaging a year and has about a recycling rate of 47%. This study aimed to present one more option to the use of waste glass, which is still poorly recycled in Brazil, analyzing the influence of the replacement of feldspar in a ceramic, for residue from glass bottles are not returnable to the market. We tested three different percentages of glass waste, but also the influence on the behavior of the residue the technological properties with variation of firing temperature. Previously, all materials used in this work were characterized by the techniques of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermal analysis and particle size. After established formulations, manufacturing and burning the bodies of the test piece, checked the technological properties and microstructure of established formulations. The results indicate that the glass waste has the potential to be used as a flux alternative to replace feldspar in the production of ceramic tiles for different purposes, according to NBR 13817/1997.

Keywords: feldspar, glassraw materials, fluxes.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
TG	Análise Termogravimétrica
AA	Absorção de Água
DTA	Análise térmica diferencial
TG	Análise termogravimétrica
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios X
ICDD	International Center for Diffraction Data
NBR	Norma Brasileira
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FP	Formulação padrão
PA	Porosidade aparente
PIB	Produto interno bruto
PF	Perda de fogo
RL	Retração linear de queima
MRF	Módulo de ruptura à flexão
2Ø	Ângulo de incidência dos Raios-X
Lo	Comprimento inicial
Li	Comprimento do corpo de prova após queima

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Distribuição geográfica do parque fabril	21
FIGURA 2.2	Produção brasileira de revestimentos cerâmicos em m ²	21
FIGURA 2.3	Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno em m ²	22
FIGURA 2.4	Exportações de revestimentos cerâmicos em milhões de m ²	22
FIGURA 2.5	Destino das exportações brasileiras em 2012 em m ²	23
FIGURA 2.6	Principais produtores mundiais 2009-2012, com produções em milhões de m ²	23
FIGURA 2.7	Principais consumidores 2009-2012, com consumo em milhões de m ²	24
FIGURA 2.8	Maiores exportadores 2009-2012, com exportações em milhões de m ²	24
FIGURA 2.9	Esquema de características normatizadas pela NBR 13818/1997	26
FIGURA 2.10	Representação esquemática do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por via úmida e via seca	27
FIGURA 2.11	Prensagem uniaxial	29
FIGURA 2.12	Esquema de um forno de rolos	31
FIGURA 2.13	Estrutura da gibsita (a), sílica (b), processo de formação da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d)	32
FIGURA 2.14	Produção de caulim em mil toneladas	34
FIGURA 2.15	Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo	36
FIGURA 2.16	Distribuição das diferentes fases cristalinas de feldspatos	37
FIGURA 2.17	Garrafas recém-formadas na linha de produção	40
FIGURA 2.18	Funções relativas dos óxidos nos vidros	40
FIGURA 3.1	Esquema de execução do trabalho	44
FIGURA 3.2	Garrafas de vidro utilizadas no trabalho	45
FIGURA 3.3	Moinho de discos	46
FIGURA 3.4	Matérias primas estudadas	46
FIGURA 3.5	Moinho de bolas (a) Jarro do moinho (b)	48
FIGURA 3.6	Forno de queima contínua utilizado na queima das amostras (a) corpos-de-prova dispostos no interior do forno (b)	50
FIGURA 3.7	Esquema de flexão em três pontos (a) e equipamento de ensaio universal AG-I da Shimadzu (b)	52
FIGURA 4.1	Difratograma de raios X da amostra CL-A	57
FIGURA 4.2	Difratograma de raios X da amostra SR-E	57
FIGURA 4.3	Difratograma de raios X da amostra QZ-A	58
FIGURA 4.4	Difratograma de raios X da amostra FEL-A	58

FIGURA 4.5	Difratograma de raios X da amostra V	59
FIGURA 4.6	Análise térmica diferencial da amostra SR-E	60
FIGURA 4.7	Análise térmica diferencial da amostra CL-A	60
FIGURA 4.8	Análise térmica diferencial da amostra QZ-A	61
FIGURA 4.9	Análise térmica diferencial da amostra FEL-A	61
FIGURA 4.10	Análise térmica diferencial da amostra V	62
FIGURA 4.11	Curva de distribuição granulométrica da amostra SR-E	63
FIGURA 4.12	Curva de distribuição granulométrica da amostra CL-A	64
FIGURA 4.13	Curva de distribuição granulométrica da amostra QZ-A	64
FIGURA 4.14	Curva de distribuição granulométrica da amostra FEL-A	65
FIGURA 4.15	Curva de distribuição granulométrica da amostra V	65
FIGURA 4.16	Curva de gresificação para a formulação FP	68
FIGURA 4.17	Curva de gresificação para a formulação 5V	69
FIGURA 4.18	Curva de gresificação para a formulação 10V	70
FIGURA 4.19	Curva de gresificação para a formulação 15V	70
FIGURA 4.20	Mapeamento por EDS da amostra da formulação FP a 1260 °C	72
FIGURA 4.21	Mapeamento por EDS da amostra da formulação 15V a 1260 °C	73
FIGURA 4.22	Micrografias da superfície de fratura da amostra FP em 100, 500 e 1000 vezes de aumento (a) e Micrografias da superfície de fratura da amostra 15V em 100, 500 e 1000 vezes de aumento	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	Grupos de absorção de água segundo a norma NB 3817/1997.	25
TABELA 2.2	Colorantes utilizados na fabricação de vidros.	41
TABELA 3.1	Propriedades / Funções das matérias primas.	45
TABELA 3.2	Composições estudadas.	48
TABELA 4.1	Composição química das amostras estudadas	55
TABELA 4.2	Distribuição do tamanho de partículas das matérias primas	62
TABELA 4.3	Propriedades tecnológicas das amostras avaliadas.	66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 O setor de revestimento cerâmico.....	20
2.2 Classificação dos revestimentos cerâmicos.....	24
2.3 Etapas de produção.....	26
2.3.1 Preparação da matéria prima e da massa.....	27
2.3.2 Formação das peças.....	28
2.3.3 Secagem.....	29
2.3.4 Queima.....	30
2.4 Matérias primas.....	31
2.4.1 Argila.....	32
2.4.2 Caulim.....	33
2.4.3 Quartzo.....	35
2.4.4 Feldspato.....	36
2.5 Utilização de resíduos em massa cerâmica.....	37
2.5.1 Vidro.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Seleção das matérias primas.....	44
3.2 Caracterização das matérias primas.....	46
3.2.1 Análise química.....	46
3.2.2 Análise mineralógica.....	47
3.2.3 Análise térmica.....	47
3.2.4 Análise granulométrica.....	47
3.3 Formulação.....	48
3.4 Moagem por via úmida.....	48
3.5 Granulação, Conformação e Secagem.....	49
3.6 Sinterização / Queima.....	49
3.7 Propriedades tecnológicas.....	50
3.7.1 Retração linear.....	50
3.7.2 Perda ao fogo (PF).....	50
3.7.3 Absorção de água (AA).....	51
3.7.4 Porosidade aparente (PA).....	51

3.7.5 Massa específica aparente (MEA).....	51
3.7.6 Tensão de ruptura a flexão (TRF).....	52
3.7.7 Curvas de gresificação.....	53
3.8 Microscopia eletrônica de varredura.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Análise química por FRX.....	55
4.1.1 Análise mineralógica por DRX.....	56
4.1.2 Análise térmica.....	59
4.1.3 Análise granulométrica.....	62
4.2 Propriedades tecnológicas.....	66
4.3 Curvas de gresificação.....	67
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
CONCLUSÕES.....	76
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS.....	78

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1 Introdução

O Brasil é uma das referências no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo (ANFACER, 2013).

Só no ano de 2012, foram produzidos 865,9 milhões de metros quadrados, para uma capacidade instalada de 1.004 milhões de metros quadrados. As vendas totais somaram 862,1 milhões de metros quadrados, sendo 803,3 milhões de metros quadrados vendidos internamente e 58,8 milhões de metros quadrados exportados (ANFACER, 2013).

Alguns fatores como abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas, fizeram com que as indústrias cerâmicas brasileiras evoluíssem rapidamente e seus produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada (ABCERAM, 2013).

A produção nacional é concentrada em algumas regiões. A região de Criciúma, em Santa Catarina, que tem reconhecimento como pólo internacional, concentra as maiores empresas brasileiras de revestimento cerâmico. Em São Paulo, a produção está distribuída em dois polos: Mogi Guaçu e Santa Gertrudes. O Nordeste brasileiro pode tornar-se um polo em futuro próximo, devido às condições favoráveis de existência de matéria-prima, energia viável e um mercado consumidor em desenvolvimento, além de boa localização geográfica para exportação (ANFACER,2013).

Um aspecto importante da indústria cerâmica, no contexto mundial, é o contínuo desenvolvimento tecnológico, a disseminação do uso de cerâmica em diferentes aplicações e ambientes e a crescente incorporação de resíduos provenientes de outros setores, dando conceitos de sustentabilidade no setor.

Nos últimos anos vem crescendo a preocupação com a preservação do meio ambiente, e a reutilização dos resíduos, após a detecção de suas potencialidades são consideradas alternativas que podem contribuir para a diversificação de produtos e diminuição dos custos de produção (MENEZES et al., 2007). A quantidade de resíduos gerada pelas indústrias, resultante do beneficiamento mineral, vêm aumentando a cada dia, em virtude do aumento da demanda causado pelo crescimento da economia mundial. É uma prática, esses resíduos serem descartados diretamente no meio ambiente, sem aplicação de qualquer processo de tratamento (MENEZES et al., 2007).

A indústria cerâmica é considerada de destaque no processo de reciclagem de resíduos industriais e urbanos, devido o elevado volume de produção. Isso possibilita um consumo

elevado de rejeitos, que aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica uma das grandes opções na reciclagem de resíduos sólidos (LUCAS & BENATTI, 2008).

O vidro pode ser classificado em várias categorias, de acordo com a sua composição sendo a categoria do vidro sodo-cálcica amplamente utilizada para fabricação de embalagens, chapas e folhas de vidro, constituindo cerca de 80% dos resíduos de vidro (Shi, 2007).

O Brasil produz em média 980 mil toneladas de embalagens de vidro por ano (CEMPRE, 2013). Cerca de 47% das embalagens de vidro foram recicladas em 2011 no Brasil, somando 460 mil ton/ano. Desse total, 40% são oriundos da indústria de envase, 40% do mercado difuso, 10% do "canal frio" (bares, restaurantes, hotéis etc) e 10 % do refugo da indústria (CEMPRE, 2013).

Na Alemanha, o índice de reciclagem em 2011 foi de 87 %,correspondendo a 2,6 milhões de toneladas, em 2009, aAlemanha obteve índice de reciclagem de 81 %, na Suíça o índice foi de 95% e nos EUA 40% (CEMPRE, 2013).

Visto que a maioria das embalagens de vidro ainda não é reciclada no Brasil, e o vidro não tem tempo determinado para se decompor, é necessário apresentar umdesvio destes resíduos destinados a aterro para aplicações úteis.

Uma possibilidade de reaproveitamento seria sua incorporação em massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional, pois estas são de natureza heterogênea, com um vasto espectro de composições, permitindo, assim, a adição de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significativas.

Diante do problema exposto, o principal objetivo deste trabalho é apresentar mais uma opção para o aproveitamento do resíduo de vidro, sendo os objetivos específicos a avaliação da incorporação, em três diferentes porcentagens e em diferentes condições de processamento, resíduo de vidro proveniente de embalagens não retornáveis ao mercado em massas cerâmicas para aplicação em revestimento, avaliando todo o comportamento do produto formado com a determinação das propriedades tecnológicas e avaliação da microestrutura formada.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presentecapítulo será feita uma análise dos principais temas relacionados à pesquisa. Para que se tenha uma visão geral sobre a área de revestimentos cerâmicos, dar-se início com uma explanação sobre a dimensão do setor cerâmico, com dados relevantes do cenário nacional e internacional. Posteriormente é descrita a fabricação de revestimentos cerâmicos, matérias-primas utilizadas e o uso de resíduos provenientes de outros setores, que, atualmente é uma crescente no setor cerâmico e vem sendo amplamente pesquisado, do ponto de vista ambiental, no sentido de dar novos usos aos resíduos que demorariam centenas de anos ou períodos indeterminados para serem decompostos na natureza e, também, do ponto de vista econômico, no sentido de reduzir custos de produção.

2.1 O setor de Revestimento Cerâmico

A indústria de revestimentos cerâmicos constitui uma face da indústria de transformação, de capital intensivo, inserido no ramo de minerais não-metálicos, e tem como atividade a produção de pisos, representando, juntamente com a cerâmica estrutural vermelha (tijolos, telhas e outros refratários), as louças e o vidro, uma cadeia produtiva que fazem parte do complexo industrial de materiais de construção (CONSTANTINO et al., 2006).

O segmento de revestimento cerâmico envolve todos aqueles produtos cerâmicos na forma de placas, usados na construção civil para revestimento de pisos e paredes, de ambientes internos e externos (ABCERAM, 2013).

Atualmente são 103 fábricas, 86 empresas e 99 marcas, sendo que destas, 9 possuem mais de uma marca (ABCERAM, 2013). A maioria das unidades produtoras concentram-se nas regiões Sul e Sudeste com 26 e 63 unidades, respectivamente. Na região Nordeste encontra-se 11 unidades produtoras, na região Centro-Oeste apenas três e a região Norte não possui nenhuma unidade fabril. A Figura 2.1 traça um perfil de distribuição do parque fabril de revestimentos cerâmicos.

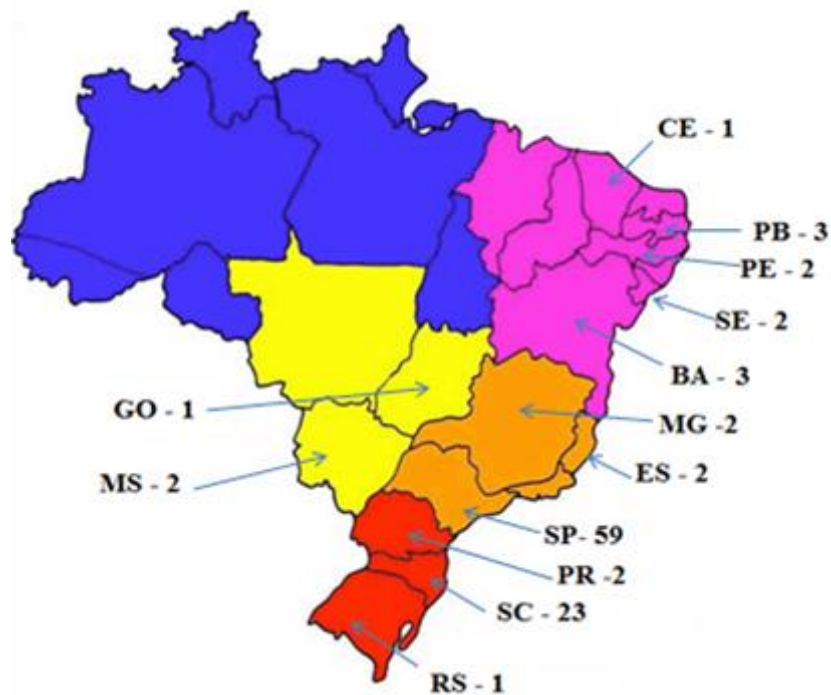


Figura 2.1: Distribuição geográfica do parque fabril (ABCERAM, 2013).

Entre 2006 e 2012 houve um aumento em 45,73% na produção nacional. Nesse período a produção saiu da ordem de 594,2 milhões de metros quadrados produzidos, para, em 2012, a produção nacional atingir o patamar de 865,9 milhões de metros quadrados, para uma capacidade instalada de 1.004 milhões de metros quadrados. A projeção para a produção de 2013 é que esse patamar seja elevado para 913,5 milhões de metros quadrados.



Figura 2.2: Produção brasileira de revestimentos cerâmicos em m²(ANFACER, 2013).

Já as vendas totais em 2012 atingiram 862,1 milhões de metros quadrados, sendo 803,3 milhões de metros quadrados vendidos no mercado interno e 58,8 milhões de metros quadrados exportados. Para 2013, a estimativa de vendas totais é de 851,4 milhões de metros

quadrados, dos quais 799,9 milhões de metros quadrados serão vendidos no mercado interno e 61,5 milhões de metros quadrados no mercado externo(ANFACER, 2013).Em 2012, o Brasil exportou para 113 países, totalizando 58,8 milhões de metros quadrados, o que equivale a uma receita de US\$ 270,7 milhões.As exportações brasileiras têm como destinos principais América do Sul, América Central, América do Norte e África, que correspondem 94,55% das exportações em milhões de dólares(ANFACER, 2013).



Figura 2.3: Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno em m²(ANFACER, 2013).

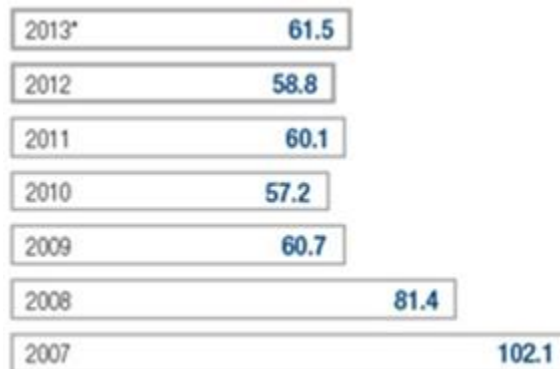


Figura 2.4: Exportações de revestimentos cerâmicos em milhões de m²(ANFACER, 2013).

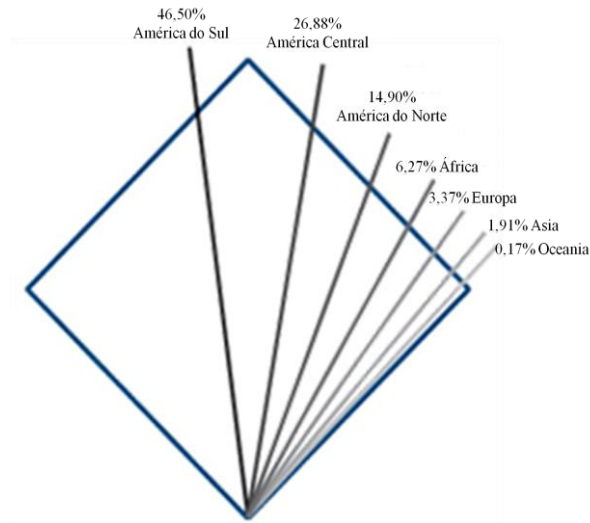


Figura 2.5: Destino das exportações brasileiras em 2012 em m² (ANFACER, 2013).

Fatores como elevada produtividade, custos baixos de produção, disponibilidade de insumos minerais energéticos, frente a um mercado consumidor doméstico em franca expansão, projetaram o Brasil como o segundo maior produtor e consumidor mundial de revestimentos cerâmicos, superado, em termos de volume, apenas pelo imenso mercado chinês (RT, 2009).

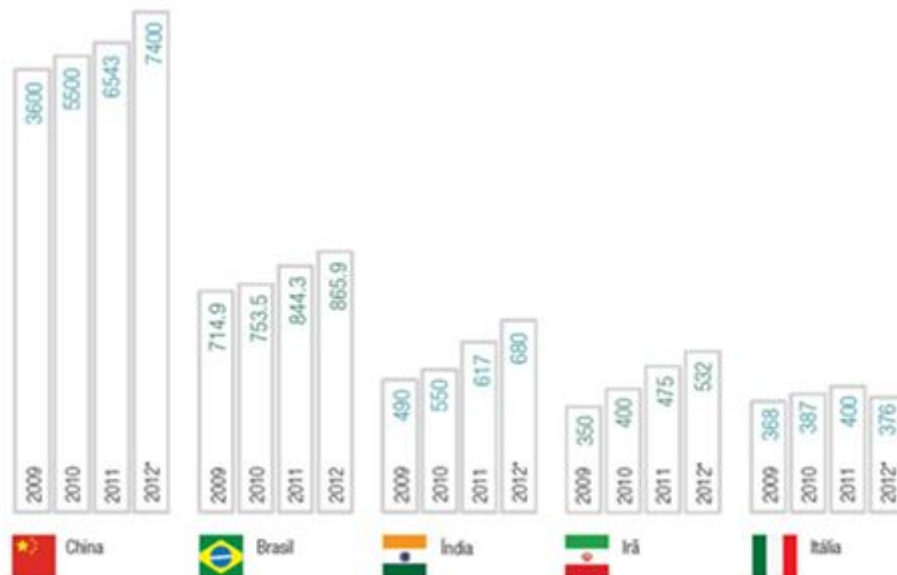


Figura 2.6: Principais produtores mundiais 2009-2012, com produções em milhões m² (ANFACER, 2013).

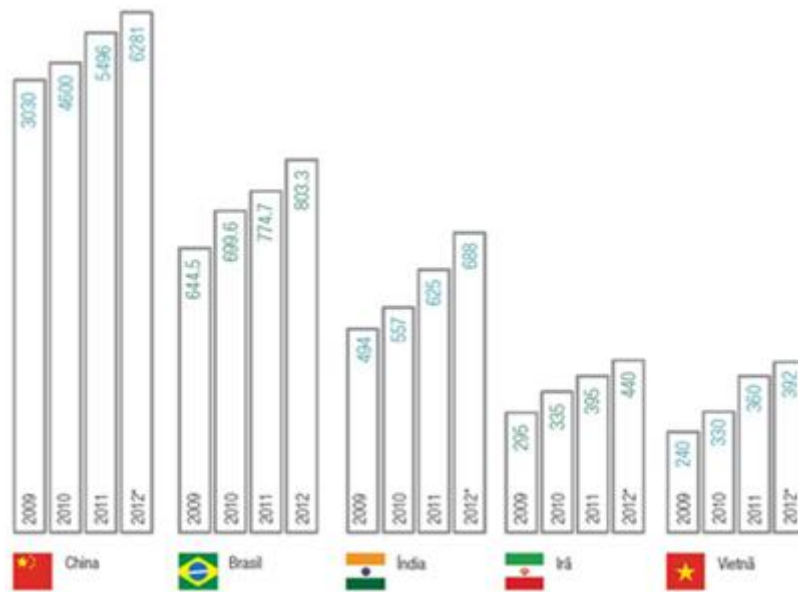


Figura 2.7: Principais consumidores 2009-2012, com consumo em milhões de m² (ANFACER, 2013).

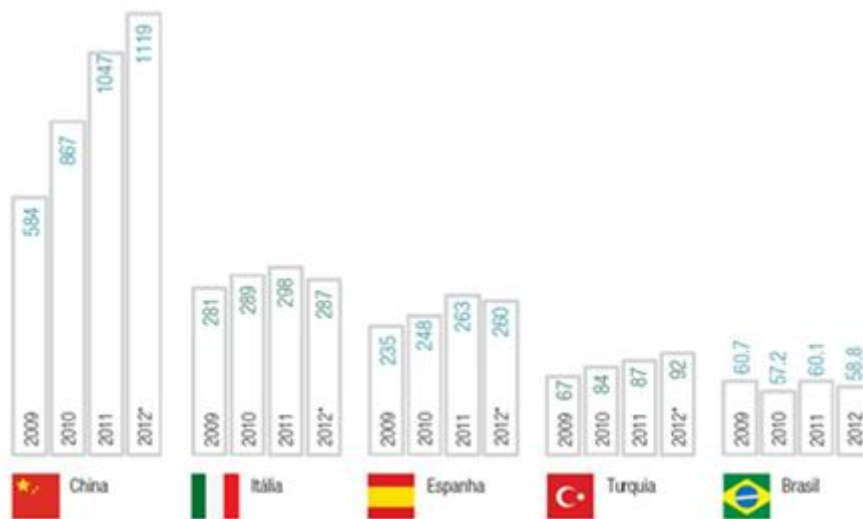


Figura 2.8: Maiores exportadores 2009-2012, com exportações em milhões de m² (ANFACER, 2013).

2.2 Classificações dos revestimentos cerâmicos

Algumas normas brasileiras regem o setor cerâmico de revestimento, são elas:

- NBR-13817/1997-Classificação das placas cerâmicas pararevestimentos;
- NBR-13818/1997 - Especificação e métodos de ensaio;
- NBR-13755/1996 - Revestimento de paredes externas e fachadas com utilização de argamassa colante - Procedimento.

A NBR-13817/1997 estabelece alguns critérios importantes para o setor:

- Esmaltadas e não esmaltadas;
- Métodos de fabricação (por exemplo: prensado, extrudado e outros);
- Grupos de absorção de água;
- Classes de resistência à abrasão superficial, em número de 5;
- Classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- Classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- Aspecto superficial ou análise visual.

Todos os parâmetros acima citados são extremamente importantes para revestimentos, porém, um dos mais importantes para a classificação dos revestimentos é pela porcentagem de absorção de água.

Tabela 2.1: Grupos de absorção de água segundo a Norma NBR 13817/1997

Grupo	Absorção de água (%)	Principais aplicações	Tipologia
Bia	0,0 – 0,5	Pisos, paredes – ambientes externos e internos	Porcelanto
BIIb	0,5 – 3,0	Pisos, paredes – ambientes externos e internos	Grês
BIIa	3,0 – 6,0	Pisos, paredes – ambientes externos e internos	Semi-Grês
BIIIb	6,0 – 10,0	Pisos, paredes – ambientes externos e internos	Semi-Poroso
BIII	Acima de 20	Paredes	Poroso

A NBR-13818/1997 determina os métodos de ensaios das principais propriedades tecnológicas dos revestimentos cerâmicos para qualquer tipo de uso.

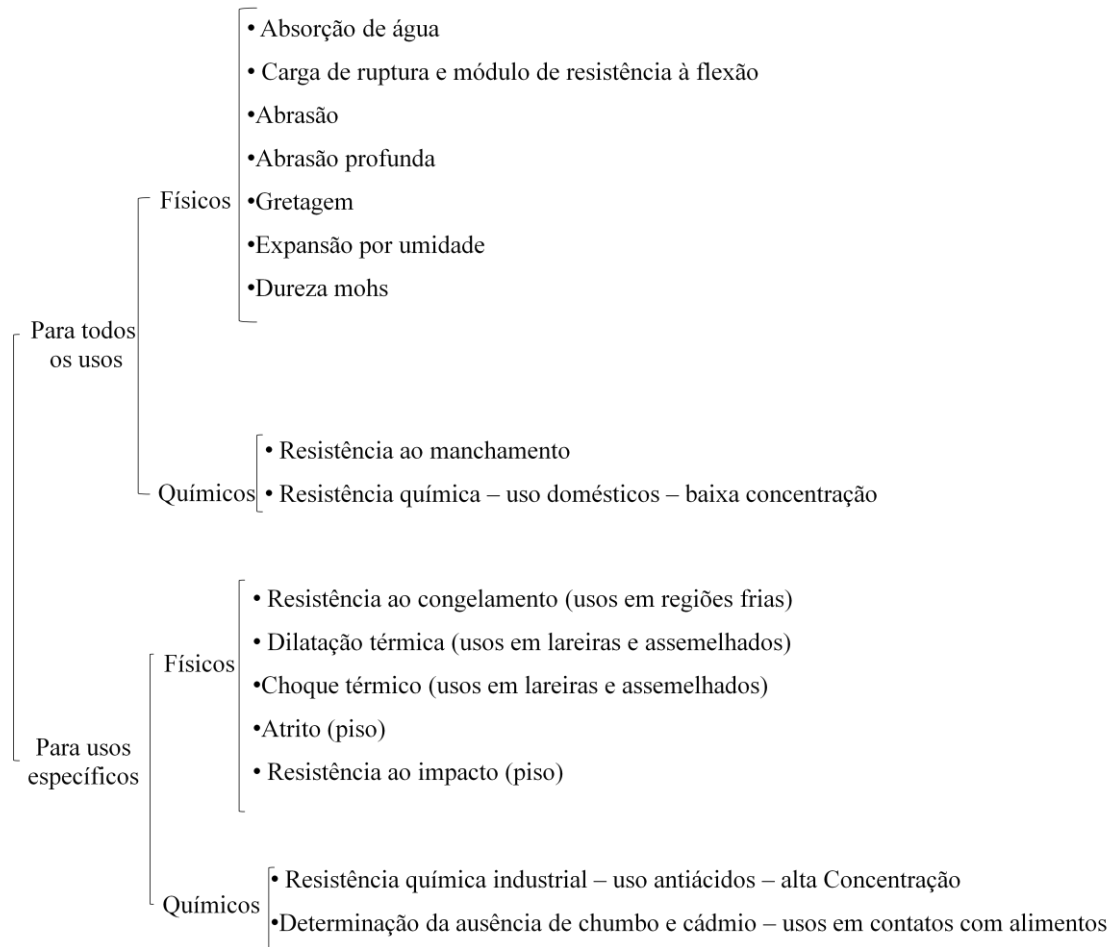


Figura 2.9: Esquema de características normatizadas pela NBR 13818/1997.

2.3 Etapas de produção

O processo de produção em geral é bastante automatizado, utilizando equipamentos de última geração. A interferência humana é maior nas atividades de controle do processo, inspeção da qualidade do produto acabado, armazenagem e expedição.

Os processos de fabricação empregados pelo setor cerâmico envolvem as etapas de preparação da matéria-prima e da massa, formação das peças, tratamento térmico e acabamento (ABCERAM, 2013).

Uma característica peculiar da produção brasileira, e única no cenário mundial do setor, é a utilização de dois processos produtivos distintos em seu parque industrial: a via Seca e a via úmida. As vantagens da preparação da massa via seca em relação à via úmida estão nos menores custos energéticos e de manutenção das instalações e no menor impacto ambiental. No entanto, a via seca possui alguns limites tecnológicos, pois não permite obter um grau de finura comparável ao da via úmida, não processa uma mistura com vários componentes de natureza diversa simultaneamente, porque a desagregação das partículas

ocorre de maneira diferente, e ainda apresenta problemas com prensagem em relação ao material atomizado. A Figura 2.10 trás uma representação esquemática do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por via úmida e por via seca.

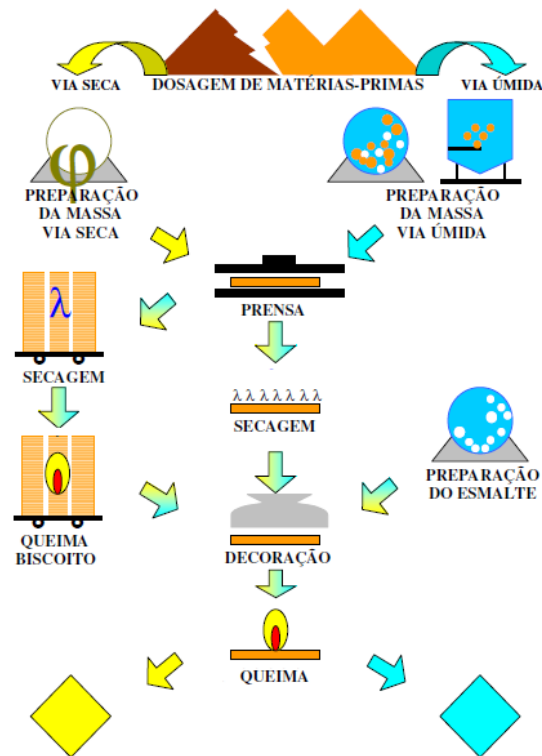


Figura 2.10: Representação esquemática do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por via úmida e por via seca. (Adaptado de BARBA et al, 1997)

2.3.1 Preparação da matéria-prima e da massa

Nas indústrias que fabricam revestimentos cerâmicos por via seca utiliza-se a massa simples, menos trabalhada, constituída de argilas de queima avermelhada, constituída em moinhos de martelo ou pendulares, levemente umidificada, para facilitar na etapa de conformação e encaminhada ao processamento cerâmico (prensagem a seco, secagem, decoração e queima). Para a composição deste tipo de massa há, normalmente, uma mistura de rocha argilosa fresca, mais fundente, com rocha parcialmente alterada, mais plástica. (RT, 2009).

A preparação da massa cerâmica por via úmida envolve a mistura e moagem das várias matérias-primas em meio aquoso que após o tempo determinado da moagem, é obtido

uma massa cerâmica líquida, denominada barbotina, que é armazenada em tanques agitados. A barbotina, então, segue para uma importante etapa, a atomização.

A atomização é uma técnica utilizada em muitas indústrias, como as de plástico, resinas, detergentes, pesticidas, corantes, fertilizantes, produtos alimentícios, produtos farmacêuticos e também na cerâmica. Consiste na desumidificação de uma suspensão aquosa de partículas sólidas, denominada de barbotina, em partículas secas. O conteúdo de água é controlado através do atomizador, também conhecido como “*spray-dryer*”. Esse processo consiste na injeção da barbotina a alta pressão e convenientemente nebulizada dentro de uma câmara de secagem, na qual entra em contato com o ar a uma temperatura elevada em contracorrente. O produto resultante pode ser constituído por pó, grânulos ou aglomerados de grânulos menores. A forma destas partículas depende muito das propriedades físicas e químicas da suspensão, das características do atomizador e das condições de operação (RIBEIRO et al., 2001). Segundo Rosso et al. (2005), a forma, umidade e tamanho dos grânulos são capazes de afetar a fluidez do pó e, conseqüentemente, o preenchimento do molde na prensa, que por sua vez pode alterar a resistência mecânica a verde das peças, gerar problemas dimensionais e trincas durante a queima.

Na atomização, é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, a fim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grão significam variações na tonalidade do produto acabado. O tempo de repouso da massa recém atomizada não poderá ser inferior a 36 horas, de forma a garantir a homogeneização da umidade (MORAIS, 2007).

2.3.2 Formação das peças

A formação das peças é feita por prensagem, a prensagem que é a operação utilizada para a conformação das placas e baseia-se na compactação dos pós entre duas superfícies, uma matriz fixa (estampo) e outra matriz móvel (punção), através da aplicação de uma força de pressão. A matriz utilizada tem a forma da peça pretendida, ficando esta com um aspecto praticamente definitivo após a compactação, e uma resistência mecânica que permite suportar os tratamentos seguintes. Este processo é considerado de elevada produtividade, uma vez que é possível a produção de peças de tamanhos e formas distintas, que não apresentam retração significativa durante a secagem e, por isso, a variação dimensional nessa operação é baixa (FREITAS et al, 2009).

Na etapa de prensagem, além da conformação, busca-se reduzir a porosidade da peça. A pressão específica de compactação varia de 400 Kgf/cm² a 500 Kgf/cm² (ROSSO et al., 2005). Esta redução do volume de poros é resultado de três mecanismos distintos: do deslocamento e ordenação dos grânulos; da deformação plástica dos grânulos, os dois primeiros são referentes à redução da porosidade intergranular; e o da deformação e reordenamento das partículas primárias que compõem os grânulos buscando um maior empacotamento, este referente à redução da porosidade intragranular (ALBERO, 2000).

O método de prensagem mais comum na conformação de placas cerâmicas é a prensagem uniaxial.

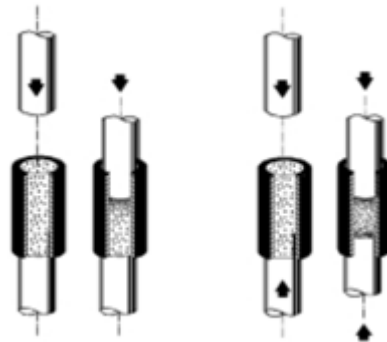


Figura2.11: Prensagem uniaxial (Albero, 2000)

2.3.3 Secagem

A secagem das peças cerâmicas tem por objetivo reduzir a quantidade de água que foi utilizada para a moldagem do material de 5,4 a 6% para valores inferiores a 0,5%, mas esses valores podem ser de até 0,1%. A operação de secagem é realizada em secador mediante a circulação de ar quente, o qual gera os gradientes necessários tanto para a transferência de massa como para transporte de calor (BARBOSA et al., 2008). A etapa de secagem, de grande importância para a obtenção da qualidade do produto final no processamento cerâmico, é bastante susceptível às características das matérias-primas utilizadas (VICENZI; BERGMANN, 2009).

A otimização do processo de secagem é dada pelo controle da taxa de secagem, prevenindo rachaduras, fissuras e deformações nos materiais. Neste contexto a água presente nas peças cerâmicas evapora pela superfície da peça e, em seguida a água presente no interior migra para a superfície e então evapora. Nas peças com dimensões maiores o processo de secagem torna-se mais difícil e demorado, com isso é fundamental conhecer os efeitos da

secagem e a forma de controle já que podem alterar as propriedades físicas e químicas do produto (BATISTA; NASCIMENTO; LIMA, 2009).

2.3.4 Queima

A queima é a etapa central do processamento cerâmico, é durante esta etapa que ocorre a sinterização, fase esta que provoca uma modificação fundamental nas propriedades das peças cerâmicas, dando lugar a um material duro e resistente. Nessa fase manifestam-se todos os efeitos das operações realizadas anteriormente (BARBOSA et al., 2008). Segundo Nicolau (2012), na queima a distribuição da temperatura nos produtos cerâmicos desempenha um determinante papel na obtenção das propriedades desejadas ao produto final. Nesta etapa do processo será transferida a energia térmica necessária para promover uma série de reações químicas e físicas como, por exemplo, decomposições térmicas, transformações alotrópicas, formação de fase líquida, sinterização entre outras (CARGNIN et al., 2011). Segundo Souza et al. (2013) algumas dessas reações definem a microestrutura do material.

As peças cerâmicas são queimadas em fornos contínuos a rolos, nos quais elas sofrem um tratamento térmico controlado, adquirindo as propriedades técnicas e estéticas desejadas. O aporte de calor é feito pela combustão de gás natural em queimadores distribuídos ao longo das paredes laterais do forno. O sistema de combustão é integrado por grupos de queimadores denominado “anéis”. A vazão de gás natural em cada anel é regulada automaticamente por uma válvula motorizada que mantém o perfil programado de temperaturas. Normalmente, o comburente utilizado é o ar e sua vazão é regulada de forma manual em cada queimador (MONFORT et al., 2013).

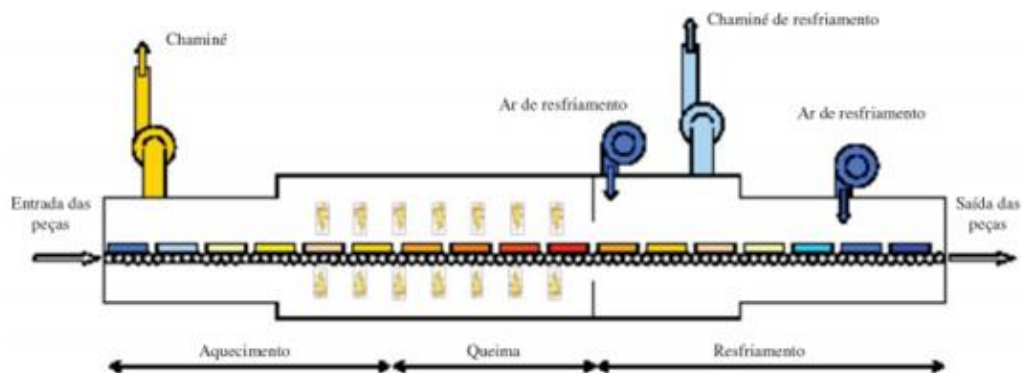


Figura 2.12: Esquema de um forno de rolos. (Monfortet al, 2013).

O forno é um dos principais equipamentos no setor cerâmicos de revestimentos e determinante da escala de produção. Estes fornos podem atingir mais de 150 metros de comprimento. Na década de 1990, houve evolução na escala desses equipamentos, tendo sua capacidade ampliada de, aproximadamente, 80 mil m²/mês para 500 mil m²/mês ou mais, o que resultou em grandes aumentos na produtividade e no crescimento observado no setor de revestimento cerâmico (ANFACER, 2013).

As vantagens da preparação da massa via seca em relação à via úmida estão nos menores custos energéticos e de manutenção das instalações e no menor impacto ambiental. No entanto, a via seca possui alguns limites tecnológicos, pois não permite obter um grau de finura comparável ao da via úmida, não processa uma mistura com vários componentes de natureza diversa simultaneamente, porque a desagregação das partículas ocorre de maneira diferente e, ainda apresenta problemas com prensagem em relação ao material atomizado.

2.4 Matérias-Primas

A qualidade das matérias-primas componentes das massas cerâmicas é fundamental ao processamento e obtenção do produto final, para isso na sua escolha deve-se levar em consideração às propriedades requeridas no produto final, assim como as características inerentes ao processo de fabricação. Estas propriedades são criticamentedependentes da composição química e mineralógica dasmatérias-primas empregadas. De modo geral, as matérias-primas cerâmicas classificam-se em dois grupos, os plásticos (materiais argilosos em geral) e os não plásticos (fundentes, inertes, carbonatos, talcos). Os fundentes enérgicos são utilizados quando se tem dificuldade em reduzir a absorção de água na massa para valores abaixo de 1%. Osmateriais de natureza magnésica, tais como o talco e amagnesita são os mais usados em função de sua eficiência (RODRIGUEZ et al., 2004).

A composição da matéria-prima estabelece especificações de modo a poder determinar as condições de processamento, evitando jogá-la diretamente na produção. Dessa forma, possíveis alterações na matéria-prima podem ser realizadas para correção de possíveis problemas de secagem e queima (NICOLAU, 2012).

As principais matérias-primas utilizadas nas massas cerâmicas são o feldspato, caulim, argila e quartzo (PINHEIRO; HOLANDA, 2013).

2.4.1 Argila

As argilas são materiais naturais constituídas por argilominerais principalmente as caulinitas, mas que também podem conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc), matéria orgânica e outras impurezas (ABCERAM, 2013). A caulinita é considerada uma argila com menor superfície, componente principal do caulim. É formada pela sílica (SiO_4) e por gibsita ($\text{Al}_2(\text{OH})_5$) (Figura 2.13) e possui baixa capacidade de troca iônica.

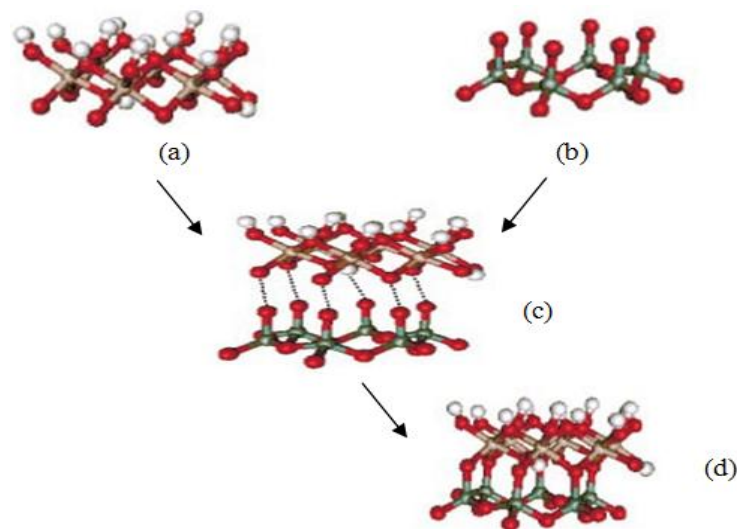


Figura 2.13: Estrutura da gibsita (a), sílica (b), processo de formação da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d).

Os argilominerais presentes nas argilas são responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade que esses minerais apresentam quando misturados com a água. A plasticidade é considerada uma propriedade tecnológica importante que possibilita o emprego de várias técnicas de conformação, permitindo obter peças com formas geométricas distintas e de resistência mecânica adequada ao manuseio (MOTTA et al., 2001).

Algumas propriedades das argilas, como a textura, resistência mecânica a úmido, plasticidade e permeabilidade são determinadas através da granulometria e pela presença de água na argila. Existem diversos tipos de argilas comercialmente conhecidas, mas as frequentemente adicionadas na preparação das massas cerâmicas são: argilas carbonáticas, auxiliam na plasticidade e cor beje-laranja; argilas plásticas brancas e argilas caulínicas (CAVALCANTE et al., 2008).

As argilas são aplicadas nas diversas áreas tecnológicas incluindo o setor cerâmico, no qual a argila constitui total ou parcialmente a composição das massas cerâmicas (ABCERAM, 2013). Nelas a argila tem por função dar coloração clara na queima, fornecer plasticidade e características ligantes à massa cerâmica, fornecer propriedades reológicas, facilitando a fluidez e conferir ótima resistência mecânica aos produtos finais (BRITO, 2009).

Em alguns casos a composição da massa cerâmica é apenas a base de argila. Nesse caso variações nas características desse mineral podem acarretar problemas no processamento e nas propriedades do produto final. Dessa forma é necessário minimizar a variabilidade dessas características através do conhecimento prévio da jazida e elaboração de técnicas de homogeneização, pois o comportamento das argilas durante o processo produtivo depende da sua natureza, estrutura mineralógica e características físicas e químicas (VIEIRA et al., 2005).

2.4.2 Caulim

O caulim, também conhecido como “*China Clay*”, geralmente de cor branca e de boa inércia química, constituído pela caulinita, haloisita, diquita e nacrisa, sendo a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o mineral de maior importância à indústria. Destaca-se como um dos mais importantes minerais industriais e, provavelmente, um dos seis minerais mais abundantes da crosta terrestre (CHEN; WANG; HON, 2004). Geralmente, os caulins derivam de rochas feldspáticas (típicas do Nordeste Brasileiro), mas também podem ser de origem sedimentar, no qual o material encontra-se no estado mais puro, frequentemente encontrado no Nordeste do Pará (SANTOS et al., 2010).

O Brasil é considerado o quinto maior produtor de caulim, com aproximadamente 2,05 milhões de toneladas em 2011, cerca de 6,2% da produção mundial, que é de 33,3 milhões de toneladas. O maior produtor é o Uzbequistão com 16,5% do total, e o segundo são os Estados Unidos com 16,4%, seguido da Alemanha (13,5%) e República Checa (10,6%) (IBRAM, 2012).

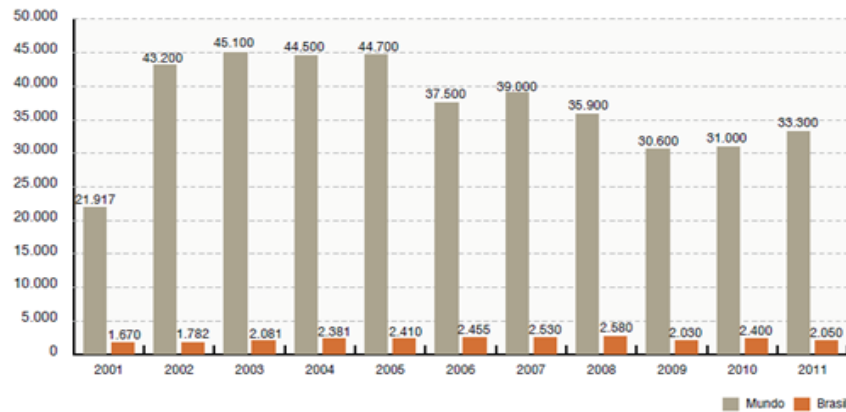


Figura 2.15: Produção de caulim em mil toneladas (IBRAM – 2012).

A aplicação da caulinita, nas massas cerâmicas, varia de 10% a 15% e é determinada por suas propriedades físicas, químicas, estruturais e de superfície (TUNCUK et al., 2013). Segundo Brito et al. (2009), a caulinita atribui à massa cerâmica características próprias do mineral, como exemplo, cor branca após a sinterização. Seu emprego na produção do porcelanato fundamenta-se na cor de queima clara conferida ao produto final e no ajuste da velocidade de formação de parede, pois a adição do caulim acelera a deposição das partículas sobre os moldes (SANTOS et al., 2010).

2.4.3 Quartzo

O quartzo é um mineral comum em várias rochas ígneas (plutônicas e vulcânicas), metamórficas e sedimentares, encontrado na natureza sob as formas polimorfas: quartzo, tridimita e cristobalita (PREUSSER et al., 2009). Ele é considerado fonte de introdução da sílica, elemento imprescindível nas massas cerâmicas. É dotado de várias propriedades (CAVALCANTE et al., 2008).

O quartzo possui várias propriedades nas massas cerâmicas, pois é responsável pelo controle da dilatação e ajuste de viscosidade da fase líquida, formada durante a sinterização da massa, e também por facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a queima (BERNARDIN, 2006). Segundo Cavalcante et al. (2008), esse mineral também atua diminuindo a plasticidade da massa devido as partículas de sílica (SiO_2) e possibilita um aumento na velocidade de deposição das massas nos processos de conformação das peças. No processo de queima da cerâmica, esse mineral atua como inerte, podendo ainda apresentar uma parte dissolvida na fase líquida formada (CAMARA et al., 2010).

O quartzo corresponde à fração de partículas grossas com comportamento nãoelástico, que durante o processo de compactação assume importante papel junto às bargilas. Durante a queima o quartzo, diferente do feldspato, não sofre mudança de estado físico, permanecendo sólido nas condições industrialmente praticadas (MILAK et al., 2007).

A presença do quartzo nas massas cerâmicas é um fator que merece destaque, pois durante a queima, em torno de 573 °C, esse mineral tem seu tamanho alterado com volume superior a 3 %. Nesse processo de transformação, a taxa de aquecimento deve ser lenta evitando o surgimento das trincas resultantes da brusca variação do volume, mas a fase de resfriamento (entre 1250 °C e 1100 °C) pode ser rápida. Esse rápido resfriamento favorece o desenvolvimento de vidros transparentes. Nas temperaturas entre 573 °C e 300 °C ou 200 °C a sílica sofre mudanças físicas recomendando dessa forma um resfriamento lento em ambos pontos (ARAÚJO, 2009).

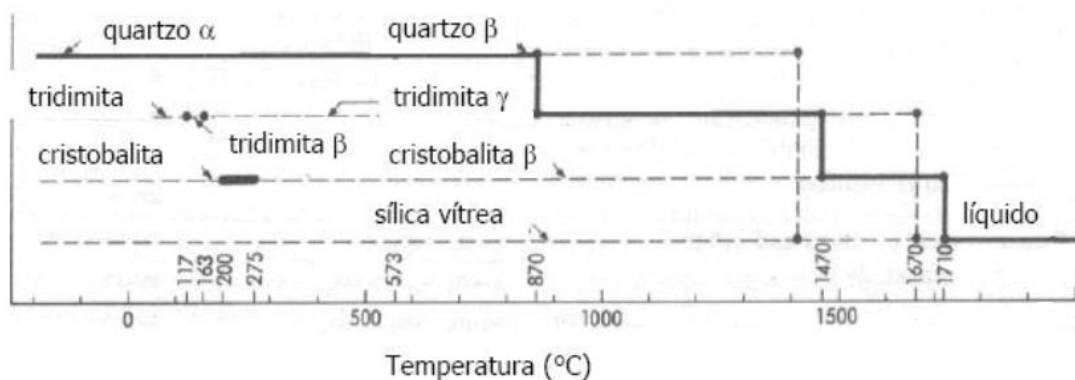


Figura 2.16: Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo (ARAÚJO, 2009).

2.4.4 Feldspato

O feldspato é considerado o grupo mineral mais abundante, formado por silicatos de alumínio com porções variadas de potássio, sódio, cálcio e bário; encontrado nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (TAVARES; CASTAÑEDA; SOARES, 2005). Esses minerais são importantes na indústria e como indicadores de condições metassomáticas, porém são considerados de elevado custo. Os feldspatos alcalinos são considerados as matérias-primas de maior importância para as indústrias cerâmica e vidreira (HECKER; MEIJDE; MEER, 2010).

Os feldspatos são classificados pela composição química e pelo seu estado estrutural em diferentes polimorfos, referentes à distribuição de alumínio (Al) e silício (Si) no tetraedro no interior da estrutura do cristal (HECKER; MEIJDE; MEER, 2010). De acordo com Baucia

Junior et al. (2010), eles podem ser definidos como silico-aluminatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, e dispostos em quatro tipos, de acordo com a sua composição química: feldspato potássico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), conhecido como ortoclásico, feldspato sódico ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$) ou albita, feldspato bórico ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), também conhecido com anortita.

Esses minerais, conforme a Figura 2.15 (LEGLER, 2006), formam soluções sólidas e a região central corresponde a região de imiscibilidade entre os tipos de feldspato.

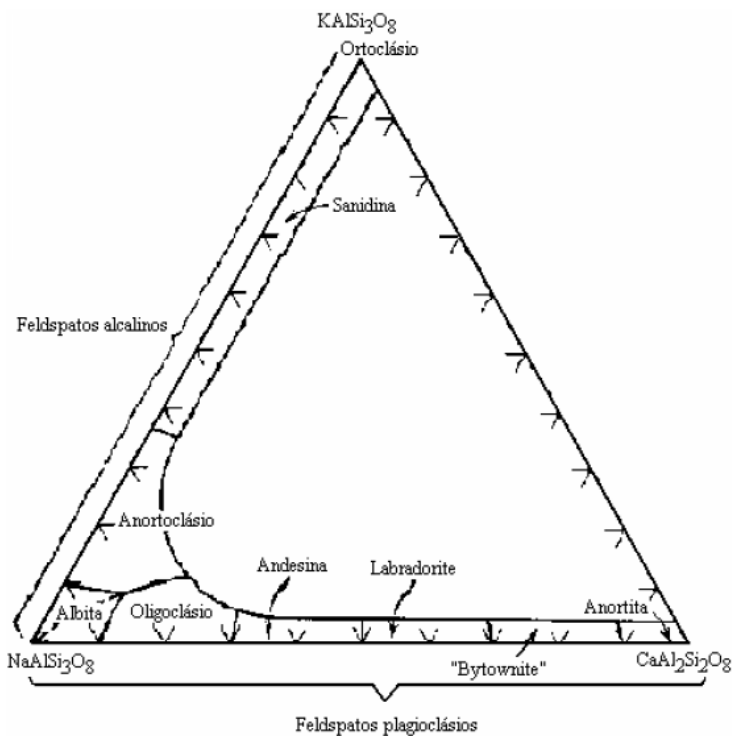


Figura 2.16: Distribuição das diferentes fases cristalinas de feldspatos(LEGLER, 2006).

Nas massas cerâmicas, o feldspato tem a função de promover a fusão em temperaturas baixas (COELHO et al., 2000). Segundo Milaket al. (2007) a fusão total ou parcial ocorre a aproximadamente 1000-1100 °C, originando as primeiras fases líquidas que aceleram a sinterização (gresificação). Estas fases aproximam as partículas geradas nos poros, o que gera a contração da peça, e redução de porosidade no porcelanato ao final do processamento

(ALVES; MELCHIADES; BOSCHI, 2012). Segundo Hoffmann et al. (2012), a baixa porosidade, assim como a elevada resistência conferida ao produto final fazem com que o feldspato esteja presente em elevadas concentrações em massas cerâmicas.

No Brasil, os pegmatitos são a principal fonte de feldspato. Normalmente, os pegmatitos são corpos pequenos, apesar de portarem feldspato de alta qualidade.

2.5 Utilização de resíduos em massas cerâmicas

Os resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente viáveis em face à melhor tecnologia disponível (NBR. 10.004/04).

A quantidade de resíduos gerada pelas indústrias, resultante do beneficiamento mineral, vem aumentando a cada dia, em virtude do aumento da demanda causado pelo crescimento da economia mundial. É uma prática, esses resíduos serem descartados diretamente no meio ambiente, sem aplicação de qualquer processo de tratamento (MENEZES et al., 2007). Nos últimos anos a preocupação com a preservação do meio ambiente e a reutilização dos resíduos, após a detecção de suas potencialidades, são consideradas alternativas que podem contribuir para a diversificação de produtos e diminuição dos custos de produção (MENEZES et al., 2007). Segundo Pelizeret al. (2007) essa preocupação viabiliza estudos destinados à sustentabilidade do sistema de produção industrial.

Neste contexto, a reciclagem de resíduos é fundamental a uma população fundamentada no desenvolvimento sustentável, capaz de prover as necessidades da população sem comprometer a capacidade de sobrevivência de gerações futuras. Dessa forma, o desenvolvimento de estudos voltados à reciclagem e/ou reutilização dos resíduos representa uma alternativa capaz de contribuir para a utilização de matérias-primas alternativas e diminuir os custos finais dos setores industriais geradores e consumidores de resíduos, além de preservar o ambiente (LUCAS & BENATTI, 2008).

O processo de reciclagem dos resíduos gera inúmeras vantagens quando comparado à utilização dos recursos naturais “virgens”, entre elas destacam-se: redução do volume de extração da matéria-prima, redução no consumo de energia, menores emissões de poluentes e

com isso melhora na saúde da população. Dentre as vantagens oferecidas pela reciclagem, a preservação dos recursos naturais com o prolongamento da sua vida útil e redução da destruição da natureza é a mais importante e visível (MENEZES et al., 2002).

A indústria cerâmica é considerada de destaque no processo de reciclagem de resíduos industriais e urbanos, devido o elevado volume de produção. Isso possibilita um consumo elevado de rejeitos, que aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica uma das grandes opções na reciclagem de resíduos sólidos (LUCAS & BENATTI, 2008).

Na indústria cerâmica, os resíduos industriais com baixa granulometria são considerados uma ótima alternativa na fabricação dos produtos, já que a granulometria das matérias-primas interfere nas diversas propriedades como, a plasticidade da massa cerâmica, taxas de sinterização, porosidade final e densidade. Geralmente a baixa granulometria é resultado de operações de moagem, com isso a utilização de resíduos de baixa granulometria e com características cristalográficas, químicas e físicas semelhantes às argilas é uma alternativa na fabricação dos produtos cerâmicos (PUREZA et al., 2007).

O resíduo utilizado nos produtos cerâmicos pode ser parte integrante, desde que a substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original, pelo resíduo, seja capaz de manter o processo produtivo convencional. A inserção dos resíduos nas massas cerâmicas objetiva confeccionar novos produtos cerâmicos dotados de propriedades funcionais iguais e agregar valor aos resíduos visando sua transformação em bens úteis à sociedade e proteção ao ambiente (CASAGRANDE et al., 2008).

A inclusão dos resíduos, provenientes de inúmeras atividades industriais, nas massas cerâmicas é uma alternativa tecnológica que visa redução dos impactos ambientais e efeitos danosos à saúde humana, causados pelo descarte indiscriminado de resíduos no ambiente (MENEZES et al., 2007a).

2.5.1 Vidro

Existem vários tipos de vidros, tais como: sílica vítrea, silicatos alcalinos, vidros sodocálcicos, vidros ao chumbo, vidros borossilicatos e vidros alumino-borossilicato. O tipo sodocálcico é o mais comum, e são feitos com aproximadamente 60% – 75% de sílica, 12% – 18% de óxido de sódio e 5% – 12% de óxido de cálcio, podendo conter pequenas quantidades de óxido de magnésio, potássio, alumínio e outros óxidos de alumínio, em função das propriedades de resistência química, fusibilidade e característica das matérias-primas

utilizadas. Possui baixa resistência ao choque térmico e baixa resistência mecânica. Os vidros sodo-cálcicos são amplamente utilizados em janelas, em veículos e em recipientes como: garrafas, potes, jarras, copos, utensílios domésticos, etc. (FUGITA, 2004).



Figura 2.16: Garrafas recém-formadas na linha de produção (AMBEV, 2013).

Como todo material, as propriedades dos vidros dependem de sua estrutura, que por sua vez, resulta de sua composição química. Um ponto também importante é o histórico térmico do material. A variação das propriedades pode ser avaliada estudando a concentração de certos componentes, obtidos experimentalmente, para cada óxido e para cada propriedade. A Figura 2.17 ilustra qualitativamente a relação entre as propriedades e os óxidos componentes de um determinado vidro (AKERMAN, 2000).

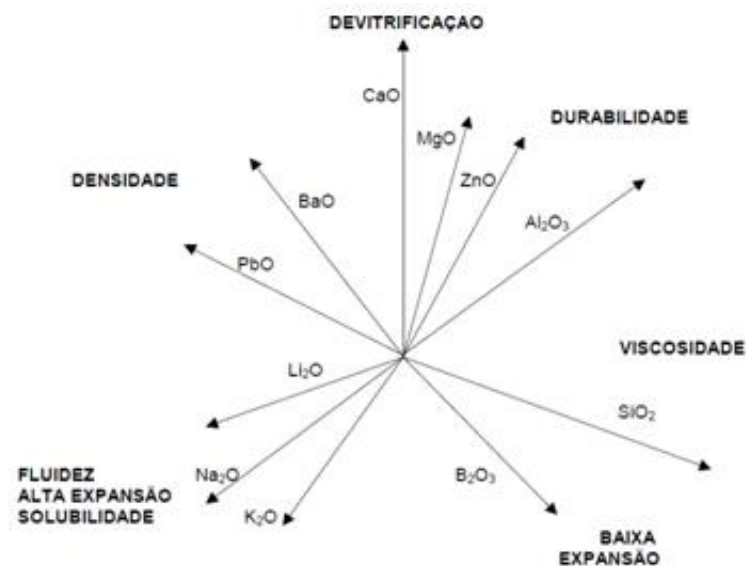


Figura 2.17: Funções relativas dos óxidos nos vidros (AKERMAN, 2000).

O vidro exibe a olho nú uma das suas características mais interessantes, a cor. Existem múltiplas cores que podem aparecer em vidros. Essas cores podem também variar desde uma leve tonalidade com alguma transparência, até uma total opacidade (ABIVIDRO, 2013).

A cor de um vidro muda em função da composição química de alguns óxidos utilizados. Tais óxidos devem ser incorporados durante a etapa de mistura e de preparação para fusão. Algumas cores possíveis de se encontrar em vidros estão mostradas na tabela 2.2, juntamente com os óxidos responsáveis pela coloração.

Tabela 2.2 Colorantes utilizados na fabricação de vidro (HELMENSTINE, 2010).

Compostos	Cor
Óxido de ferro	Verde, marrom
Óxido de manganês	Âmbar escuro, ametista, incolor
Óxido de cobalto	Azul escuro
Cloreto de ouro	Vermelho rubi
Compostos de selênio	Tons vermelhos
Óxidos de carbono	Âmbar, marrom
Mistura de manganês cobalto e ferro	Negro
Óxidos de antimônio	Branco
Óxidos de urânio	Verde amarelado (brilha no escuro)
Compostos de enxofre	Âmbar, marrom
Compostos de cobre	Azul claro, vermelho
Compostos de estanho	Branco
Chumbo com antimônio	Amarelo

Uma importância da cor nos vidros é filtrar certos comprimentos de onda que possam afetar de alguma maneira o conteúdo estocado, como por exemplo, oxidar o material. Um vidro pode permitir a passagem de luz visível sem que radiação infravermelha penetre, evitando um possível aquecimento. Basicamente o vidro permite uma proteção com a possibilidade de transparência para que se enxergue o produto. Por isso, garrafas de vidro possuem uma coloração verde e garrafas de cerveja uma coloração âmbar. Isso é feito com o intuito de proteger o produto de radiações ultravioletas (ABIVIDRO, 2010).

O vidro é totalmente reciclável e esse processo pode ser praticado inúmeras vezes, pois ele é constituído de minerais como, calcário, feldspato e areia. A maior preocupação com o resíduo de vidro é a contaminação, por não ser um produto biodegradável, ou seja, não se decompõe no meio ambiente (DAL BÓ, 2009).

Na reciclagem do vidro o grande atrativo é a economia energética e de matéria-prima para a indústria (ASSIS, 2006). O processo de reciclagem do vidro pode ser através de sua fusão para a formação de novos utensílios, como garrafas, vasilhames, telhas, calhas, produtos cerâmicos e etc. O vidro que vai ser submetido à fusão não pode conter materiais como metal,

plástico, areia e materiais orgânicos em excesso para não contaminar o produto final e comprometer a qualidade desse produto que será formado (DAL BÓ, 2009).

O vidro em pó é um resíduo industrial que inserido em rios e lagos é capaz de aumentar o pH e a turbidez das águas. Este resíduo é considerado uma opção como fundente em substituição do feldspato, tornando possível obter uma fase vítrea durante a queima da massa cerâmica. A substituição parcial do feldspato por este resíduo é capaz de proporcionar grande contribuição econômica e ecológica à produção de materiais cerâmicos de alto valor agregado, porém quando toda proporção desse mineral é substituído pelo vidro o produto final não atende aos requisitos pontuados na indústria (LUZ; RIBEIRO, 2008).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E **MÉTODOS**

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seção a seguir apresenta toda a fase experimental com a metodologia aplicada em cada fase do trabalho, bem como os equipamentos utilizados em todas as técnicas. A Figura 3.1 ilustra, de forma geral, como foi realizado o presente trabalho.

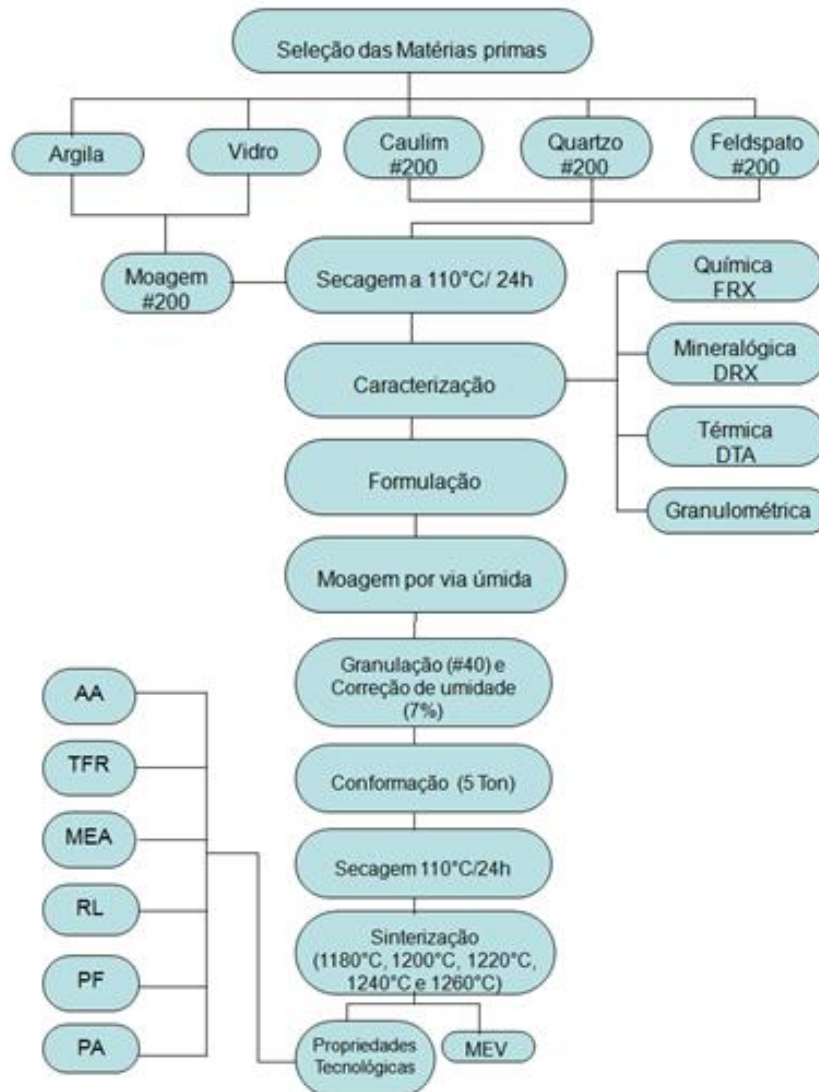


Figura 3.1: Esquema de execução do trabalho.

3.1 Seleção das matérias primas

A primeira etapa para a fabricação de massas cerâmicas é a seleção das suas matérias-primas, quando cada uma exerce uma função no corpo cerâmico e, conseqüentemente, nas propriedades tecnológicas e características no produto formado.

As matérias primas utilizadas no presente trabalho foram gentilmente cedidas por duas empresas, uma indústria fabricante de pisos, situada na região metropolitana de João

pessoa/PB – que forneceu a argila plástica e a outra uma mineradora instalada no município de Parelhas/ RN – que forneceu o feldspato, o caulim e o quartzo. Já o vidro utilizado na pesquisa foi aproveitado das garrafas não retornáveis, como ilustra a Figura 3.2.



Figura 3.2: Garrafas de vidro utilizadas no trabalho (Autor).

A tabela 3.1 indica para cada matéria prima utilizada a codificação adotada e sua função na massa cerâmica.

Tabela 3.1: Propriedades/funções das matérias primas.

Matérias primas	Codificação	Propriedade / função
Argila	SR-E	Plasticidade / Otimizar a fase de conformação
Caulim	CL-A	Resistência mecânica a altas temperaturas / Cor de queima branca na massa.
Quartzo	QZ-A	Controle dimensional
Feldspato	FEL-A	Fundente / reduzir a temperatura de formação da fase líquida
Vidro	V	Fundente alternativo

Os componentes da massa cerâmica, feldspato, caulim e quartzo foram recebidos em malha 200 mesh e, buscando uma homogeneidade de tamanho de partículas em todas as matérias primas utilizadas, foi necessário moer a argila e o vidro e peneirá-las em malha 200 mesh. O processo de moagem foi feito em um moinho de discos. As Figuras 3.3 e 3.4 a seguir ilustram o moinho usado e as matérias primas em malha 200 mesh, respectivamente.

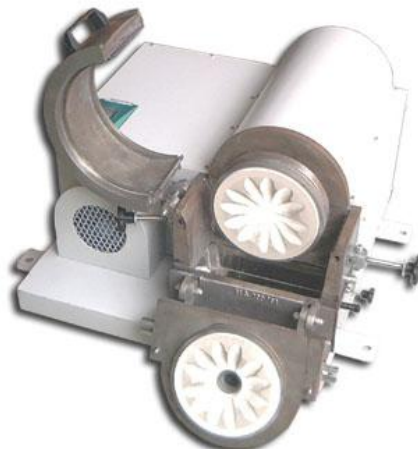


Figura 3.3: Moinho de discos (Autor).



Figura 3.4: Matérias primas estudadas (Autor).

3.2 Caracterização das matérias primas

Todo o material utilizado neste trabalho foi caracterizado pelas seguintes técnicas: Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Mineralógica por Difração de Raios X (DRX), Análises Térmicas por Termogravimetria (DTG) e Termodiferencial (DTA), e Análise Granulométrica (AG).

3.2.1 Análise Química

A fluorescência de raios X é a técnica mais difundida no que tange a análise química dos materiais cerâmicos. Esta técnica detecta elementos químicos com número atômico entre Berílio (Be04) e Urânio (U92) para o equipamento utilizado. Tal análise exige que o material esteja na forma de pastilhas arredondadas prensadas com granulometria das amostras inferior a 200 mesh (74 μ m) e foi utilizado o equipamento XRF – 1800. Os resultados obtidos estão na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes nas composições das fases que compõem as matérias primas.

3.2.2 Análise mineralógica

A técnica da difração de Raios X foi usada para determinar as fases mineralógicas das matérias-primas. As amostras foram analisadas com granulometria inferior a $74\mu\text{m}$ (200 mesh). O equipamento utilizado foi o XRD-5000 da Siemens, com tensão de 40 KW, corrente de 30 mA, ângulo de varredura de 2° a 52° , velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. A avaliação das fases das matérias-primas foi realizada por comparação entre picos gerados no difratograma e as cartas padrões do software JCPDF cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Date).

3.2.3 Análise térmica

O comportamento térmico das matérias-primas utilizadas foi avaliado através da técnica de análise térmica diferencial (DTA).

As curvas de DTA revelam que o material sofre mudanças durante seu aquecimento ou resfriamento. Essas variações de energia podem ser resultados de quatro causas principais: transição de fase, decomposições no estado sólido, reações com gases como o oxigênio (reações superficiais) e transição de segunda ordem (mudança de entropia sem mudança de entalpia).

Para avaliar termicamente as matérias-primas em estudo, utilizou-se o analisador Termodiferencial DTA 60 da Shimadzu. Para os dois tipos de análise, foram utilizadas cadinhos de alumina com massas em torno de 15 mg para a amostra e para a referência (alumina), com granulometria inferior a 200 mesh ($74\mu\text{m}$), sob um fluxo de argônio de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de $30,0^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 25°C e 1200°C , tais condições são semelhantes as usadas nas indústrias.

3.2.4 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica das amostras foi determinada pela técnica de classificação de partículas por difração a laser, o equipamento utilizado foi um granulômetro a laser, modelo 1064, Cilas, utilizando agitador de alta rotação e hexametáfosfato de sódio como agente dispersante. A dispersão se deu no tempo de 60 segundos em ultrassom. O resultado foi fornecido pelo software denominado The Particle Expert.

3.3 Formulação

Para a preparação das composições partiu-se de uma formulação padrão, denominada FP, similar às composições atualmente utilizadas pelas indústrias de fabricação de pisos e revestimentos, como grés e porcelanato. A partir desta composição foram formuladas outras três misturas de matérias-primas, nas quais foram variadas as proporções do material fundente e de seu substituto, o vidro. A tabela 3.2 mostra as formulações estudadas.

Tabela 3.2: Composições estudadas.

Formulação	SR-E (%)	CL-A (%)	QZ-A (%)	FEL-A (%)	V (%)
FP	40	10	10	40	-
5V	40	10	10	35	5
10V	40	10	10	30	10
15V	40	10	10	25	15

3.4 Moagem por via úmida

Com as composições previamente estabelecidas, iniciou-se o processo de moagem por via úmida das formulações, onde cada composição foi misturada a 150 mL de água e moída por 10 minutos em moinho periquito, com jarros e bolas de alumina da Servitech. Depois da moagem, obteve-se a massa cerâmica líquida, conhecida por barbotina, a qual foi seca em estufa a 110 °C para retirar a água.



(a)



(b)

Figura 3.5: (a) Moinho de bolas e (b) Jarros do moinho

3.5 Granulação, conformação e secagem

Após a secagem, as massas foram desagregadas em almofariz e passadas em peneira de malha 35 mesh, 7% de água foram adicionados para auxiliar na etapa de prensagem, destorroando as massas em seguida e, novamente passando em peneira de malha 35 mesh. Os pós foram acondicionados por 24 h para uma completa homogeneização da umidade.

A prensagem foi feita de forma uniaxial. Este é o método de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (ALBERO, 2000).

As formulações foram prensadas em moldes metálicos (6 cm de comprimento x 2 cm de largura) em uma prensa hidráulica da Marcon, com pressão de compactação de 5 toneladas. Os cinco corpos de prova confeccionados ficaram com massa em torno de 13 g e dimensões em torno de 6 cm de comprimento, 2 cm de largura e aproximadamente 0,5 cm de altura cada. Após a conformação, os corpos de provas foram identificados e colocados em estufa a 110 °C durante um período de 24 horas para retirada de umidade de compactação. Antes de iniciar a etapa de queima, todos os corpos de provas foram submetidos a pesagem em balança analítica e aferição em paquímetro digital de todas as dimensões para posterior determinação das propriedades tecnológicas.

3.6 Sinterização/Queima

A etapa de queima é de fundamental importância e determinante na obtenção das propriedades tecnológicas desejadas no produto final, pois ocorre a transferência energia térmica necessária para promover uma série de reações químicas e físicas como, por exemplo, decomposições térmicas, transformações alotrópicas, formação de fase líquida, sinterização entre outras. (CARGNIN, 2011).

Os corpos-de-prova das formulações foram submetidos à queima em forno elétrico, de queima contínua, sob condições semelhantes às industriais, taxa de aquecimento de 30°C/min e ao mesmo patamar de queima de 20 minutos, com diferentes temperaturas finais de queima, foram 1180°C, 1200°C, 1220°C, 1240°C e 1260°C com resfriamento natural, condições essas adotadas semelhantes às condições industriais.

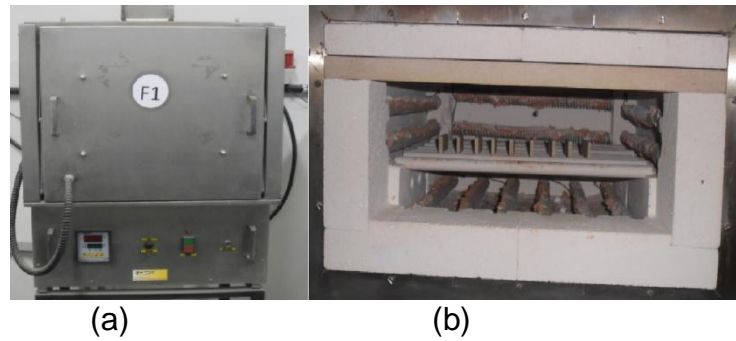


Figura 3.6: (a) Forno de queima contínua utilizado na queima das amostras e (b) corpos-de-prova dispostos no interior do forno.

3.7 Propriedades tecnológicas

Após a etapa de queima, todos os corpos-de-prova foram medidos e pesados e, posteriormente submetidos aos ensaios de determinação das propriedades tecnológicas de absorção de água (AA), retração linear de queima (RL), porosidade aparente (PA), perda ao fogo (PF), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF).

3.7.1 Retração linear (RL)

Com as medidas de comprimento linear antes e após a queima foi determinada a retração linear de queima dos corpos-de-prova, em conformidade a norma ABNT, NBR 13818. Os valores da retração foram obtidos de acordo com a equação 3.1, onde RL (%) indica a retração linear de queima do corpo-de-prova, em percentual, L_i é o valor do comprimento do corpo-de-prova antes da queima e L_f é o comprimento do corpo-de-prova após o processo de queima.

$$RL(\%) = \frac{(L_i - L_f)}{L_f} \times 100 \quad 3.1$$

3.7.2 Perda ao fogo (PF)

Esta propriedade foi expressa em função dos diferentes pesos apresentados antes e após a queima. Os resultados foram obtidos em porcentagem de perda de massa ao fogo (PF). A equação 3.2 indica PF (%) como a porcentagem de perda de massa ao fogo, M_i e M_f como as massas inicial e final, respectivamente.

$$PF(\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_f} \times 100 \quad 3.2$$

3.7.3 Absorção de água (AA)

De acordo com Souza Santos (1989), a absorção de água é a porcentagem, em peso, do valor de água absorvido pelo corpo-de-prova queimado. Após a queima, os corpos-de-prova foram pesados e em seguida imersos em água a temperatura ambiente por um período de 24 horas para, então, ser retirado o excesso de água com um pano úmido e novamente pesados, em balança analítica a fim de calcular o valor de água que cada corpo-de-prova absorveu, de acordo com a equação 3.3, sendo AA (%) a porcentagem de água absorvida, M_u a massa do corpo-de-prova saturada em água e M_s a massa do corpo-de-prova seco.

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \times 100 \quad 3.3$$

3.7.4 Porosidade aparente (PA)

A porosidade aparente é a medida, em porcentagem, do volume dos poros abertos em relação ao volume total do corpo-de-prova. O método adotado foi o da balança hidrostática como mostra a Figura 3.6 e está de acordo com Souza Santos (1989), onde os corpos-de-prova ficaram imersos em água por 24 horas, sendo pesados em balança analítica em seguida. Da equação 3.4 tem-se que PA (%) indica a porcentagem de porosidade aparente, M_u , M_s e M_i indica a massa saturada em água, massa seca e massa imersa em água, respectivamente.

$$PA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \times 100 \quad 3.4$$

3.7.5 Massa Específica Aparente (MEA)

A massa específica aparente é a razão entre a massa do corpo de prova seco e seu volume ou ainda a razão entre massa seca e a diferença entre a massa saturada e a massa do seu corpo-de-prova imerso em água, o que resulta na razão entre a porosidade aparente e a absorção de água. Os valores para a MEA foram obtidos de acordo a equação 3.5.

$$MEA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{PA}{AA} = \frac{Ms}{(Mu-Mi)} \quad 3.5$$

3.7.6 Tensão de ruptura a flexão (TRF)

A resistência mecânica dos corpos-de-prova foi avaliada através da técnica de flexão em três pontos utilizando o equipamento de ensaio universal AG-I da Shimadzu, com 250 KN de capacidade. A TRF foi obtida utilizando a equação 3.6, onde F é a carga de ruptura, L é da distância entre os apoios do corpo-de-prova, b é a largura do corpo-de-prova e h é a altura do corpo-de-prova. Os resultados foram obtidos pela média aritmética de cinco valores em corpos-de-prova distintos, conforme a norma ABNT, NBR 13818.

$$TRF(MPa) = \frac{3FL}{10bh^2} \quad 3.6$$

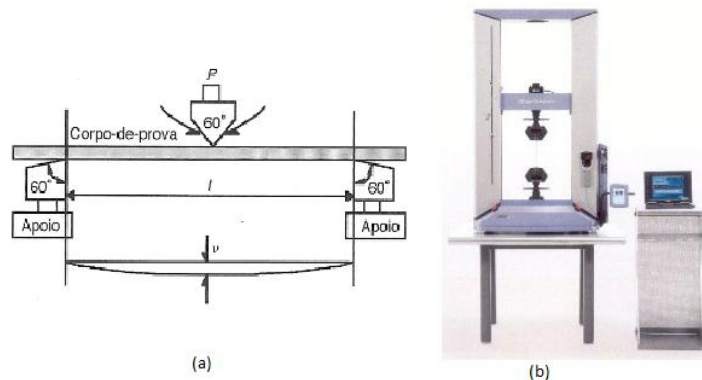


Figura 3.7: (a) Esquema de flexão em três pontos (b) Equipamento de ensaio universal AG-I da Shimadzu.

3.7.7 Curvas de Gresificação

A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água (AA) e retração linear (RL) da peça com a temperatura de queima. Assim, tendo-se claramente estabelecido a faixa desejada e a variação de tamanho admissível no produto final, pode-se usar a curva de gresificação para identificar a temperatura na qual essas características são alcançadas (MELCHIADES et al., 1996). Foram feitas as curvas de gresificação para todas as porcentagens estudadas.

3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na caracterização microestrutural foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1430. O objetivo desta análise foi avaliar as mudanças microestruturais e morfológicas entre a formulação padrão e a formulação contendo um percentual de vidro, analisando a superfície de fratura dos corpos de prova por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras dos corpos-de-prova avaliados foram as que apresentaram melhores propriedades, que foi a formulação padrão sinterizada a 1260°C (FP-1260°C) e a formulação contendo 15% de vidro sinterizada, também, a 1260°C (15V-1260°C). As amostras foram metalizadas previamente com uma recobertura de uma fina camada de ouro.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E **DISCUSSÃO**

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão expostos e discutidos os resultados das análises de caracterização das matérias-primas, bem como os ensaios realizados no produto final a fim de determinar as propriedades tecnológicas e análise microestrutural.

4.1 Análise Química por FRX

A análise química das amostras de matérias-primas estudadas é apresentada na forma de óxidos dos seus principais constituintes, como mostra a tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química das amostras estudadas.

Óxidos presentes	Concentrações em peso (%)				
	SR-E	CL-A	QZ-A	FEL-A	V
SiO₂	66,17	57,80	98,71	71,31	74,72
Al₂O₃	25,50	39,48	0,90	16,16	1,88
Fe₂O₃	2,33	0,78	0,10	0,12	0,50
K₂O	1,25	1,39	0,10	9,14	0,40
SO₃	0,66	0,04	-	-	0,05
TiO₂	1,63	0,05	-	-	0,06
CaO	0,70	0,06	0,05	0,12	10,72
MgO	0,86	0,14	-	-	1,50
Na₂O	0,15	0,11	0,14	2,86	10,07
P₂O₅	0,36	0,06	-	0,21	0,04
Outros	0,39	0,09	-	0,08	0,06

Observando a tabela 4.1, nota-se que as matérias-primas SR-E, CL-A e QZ-A apresentam, como características um baixo teor dos óxidos fundentes (Na₂O, K₂O, CaO e MgO), totalizando 2,96 %, 1,70 % e 0,29 %, respectivamente. Características contrárias foram observadas nas matérias-primas FEL-A e V (cujas funções no corpo cerâmico são de fundente e fundente alternativo, respectivamente) que apresentaram teores bem maiores destes óxidos fundentes, sendo que a amostra V apresentou um teor de 22,69 % contra 12,12% na amostra FEL-A, o que se pode inferir que a amostra V tem potencial, quanto a composição química, de ser usada como fundente alternativo na massa cerâmica. Os teores de SiO₂ nas amostras V

e FEL-A são, nesta ordem, 74,2 % e 71,32 % o que reforça a ideia proposta anteriormente. Os teores de Na_2O e CaO na amostra V são 10,7 % e 10,72 %, confirmando que o vidro de embalagem utilizados é realmente do tipo sodo-cálcico.

As amostras SR-E e CL-A, assim como as demais amostras apresentaram percentual de Fe_2O_3 inferior a 3 %, o que confere ao produto final a tonalidade clara, uma vez que teores de Fe_2O_3 inferiores a 3 % possivelmente resultam em produtos de queima clara (DUTRA et al., 2005).

Todas as matérias-primas apresentaram altos teores de SiO_2 , variando entre 57,8 % para a amostra CL-A e 98,71 % para a amostra QZ-A.

As matérias-primas QZ-A, V e FEL-A apresentaram valores relativamente baixos para Al_2O_3 , variando de 0,90 % para QZ-A a 16,16 % para FEL-A. O óxido de alumínio, normalmente, indica a presença do mineral caulinita, e é evidenciado com maiores teores para as amostras SR-E e CL-A que apresentaram, nesta ordem, 25,5 % e 39,48 % deste óxido.

4.1.1 Análise mineralógica por DRX

Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 é possível observar os difratogramas de raios X das amostras CL-A, SR-E e QZ-A, respectivamente. A amostra CL-A é constituída por muscovita, caulinita e quartzo, a amostra SR-E é constituída por caulinita e quartzo, já a amostra QZ-A constituiu-se apenas por quartzo, de acordo com os picos característicos de difração e confirmados pela análise química anteriormente exposta. A caulinita possui uma característica peculiar de atuar como um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperaturas de queima. Além disso, funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica por possuir óxido de alumínio (Al_2O_3) em grandes porcentagens. O quartzo por apresentar um elevado ponto de fusão, garante a integridade estrutural das peças durante a queima, onde permanece praticamente inalterado. Também é utilizado como o principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto formado.

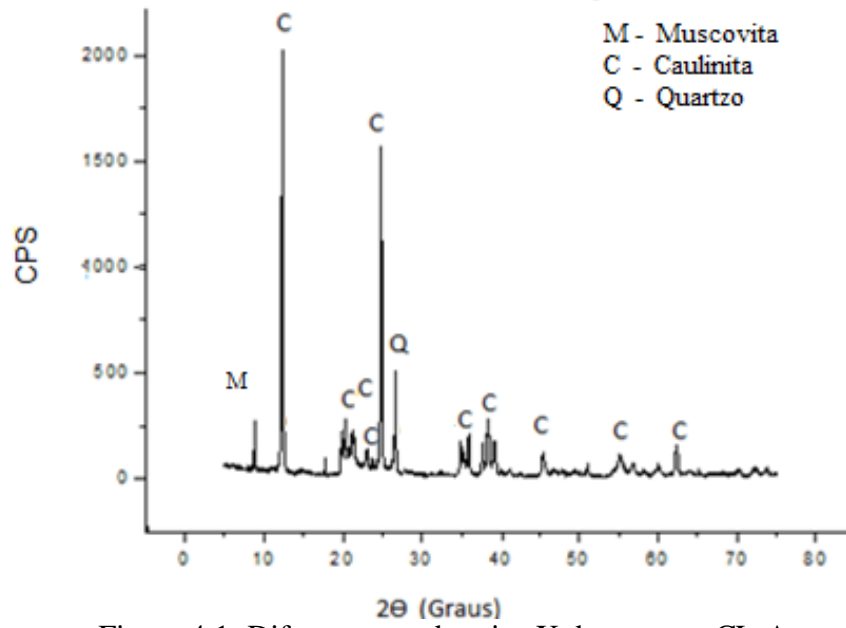


Figura 4.1: Difratoograma de raios X da amostra CL-A.

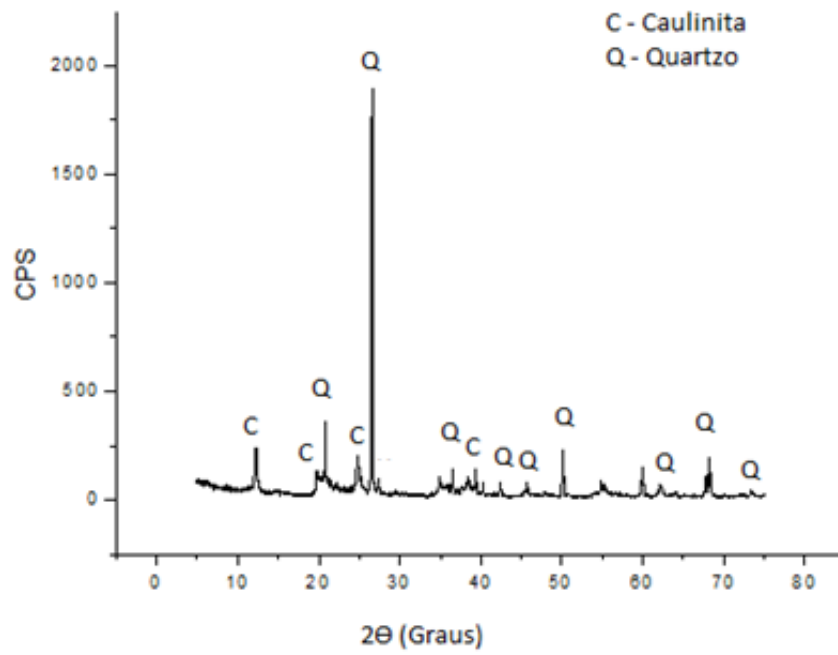


Figura 4.2: Difratoograma de raios X da amostra SR-E.

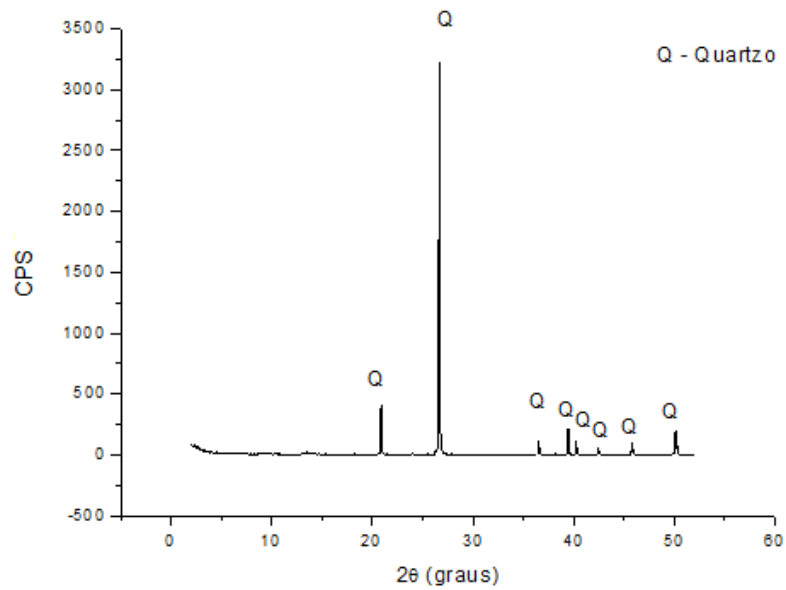


Figura 4.3: Difratoograma de raios X da amostra QZ-A.

As Figuras 4.4 e 4.5 são correspondentes a análise mineralógica das amostras FEL-A e V, respectivamente, onde FEL-A é composto demicroclina ordenada, muscovita e quartzo.

O resultado da difração de raios X da amostra V revela a natureza amorfa do vidro.

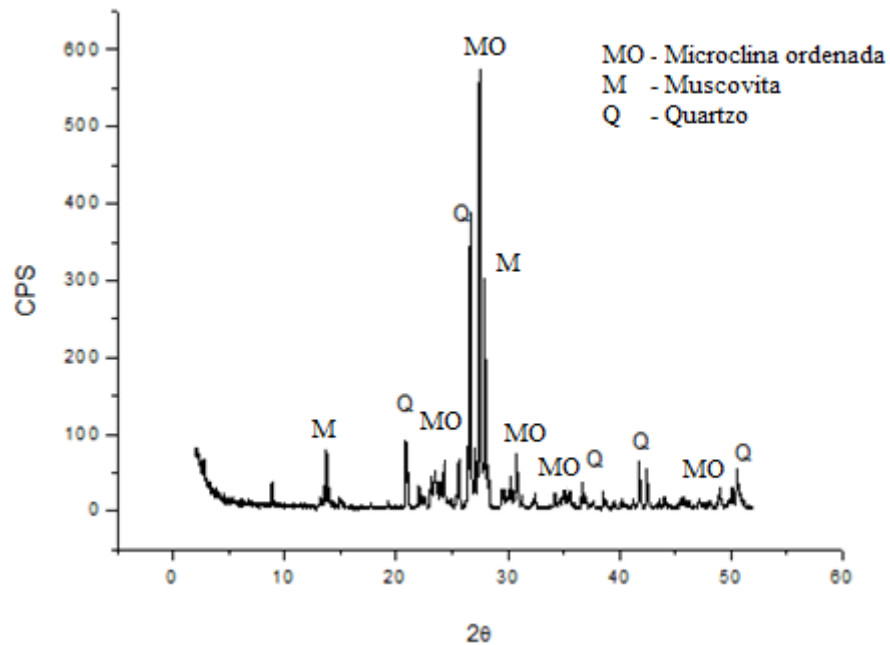


Figura 4.4: Difratoograma de raios X da amostra FEL-A.

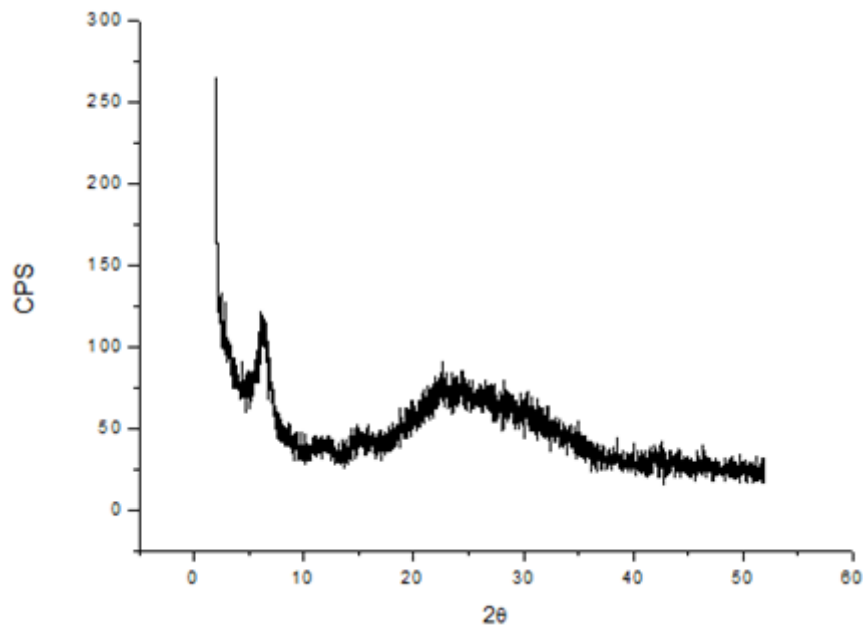


Figura 4.5: Difratograma de raios X da amostra V.

4.1.2 Análise Térmica

As Figuras 4.6 e 4.7 correspondem às curvas térmicas diferenciais (DTA) das amostras argilosas SR-E e CL-A, respectivamente, onde é possível detectar um pico endotérmico, referente à eliminação da água adsorvida fisicamente, entre as temperaturas de 40 °C e 180 °C, sendo este pico menos intenso para a amostra CL-A, entre as temperaturas de 200 °C e 500 °C ocorreu, possivelmente, a oxidação da matéria orgânica, com suave perda de massa e nas temperaturas entre 450 °C e 650 °C ocorreram reações endotérmicas e perda de massa devido à desidroxilação (eliminação dos íons OH^- da estrutura cristalina) do argilominerais, com pico endotérmico característico na curva DTA entorno dos 500 °C. O único pico exotérmico aparece aos 980 °C, possivelmente relacionados à nucleação de mulita. Este é um pico característico das argilas cauliníticas (DUTRA et al., 2002).

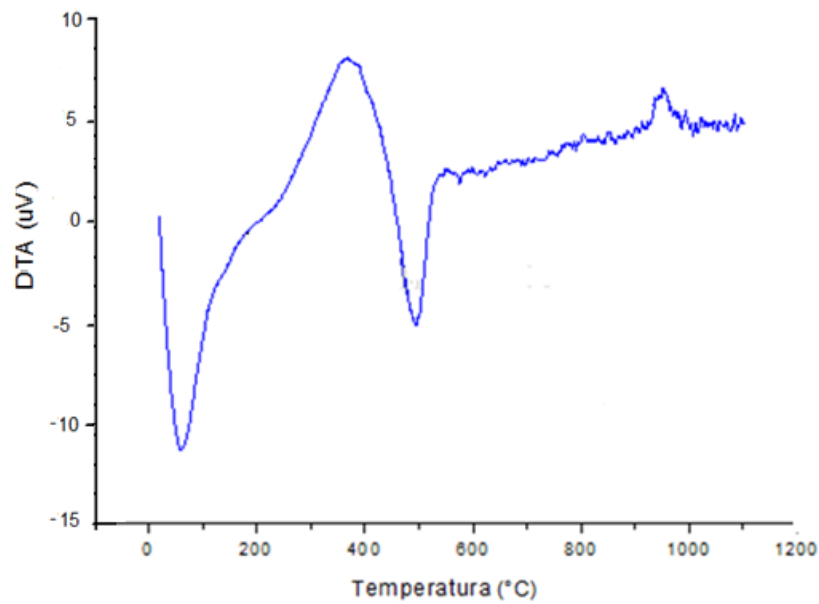


Figura 4.6: Análise térmica diferencial da amostra SR-E.

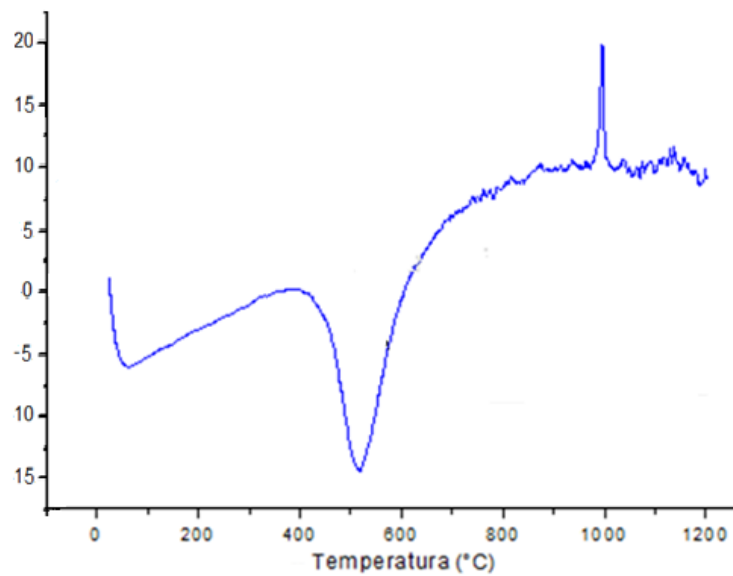


Figura 4.7: Análise térmica diferencial da amostra CL-A.

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 correspondem às curvas térmicas diferenciais (DTA) das amostras QZ-A, FEL-A e V, respectivamente. Para a amostra QZ-A, verificam-se dois pequenos picos endotérmicos, sendo o primeiro de eliminação da água adsorvida fisicamente entorno dos 50°C, e o segundo pico em aproximadamente 570 °C, onde se verifica-se a transição reversível $\alpha \rightarrow \beta$ (ALBUQUERQUE et al., 2007).

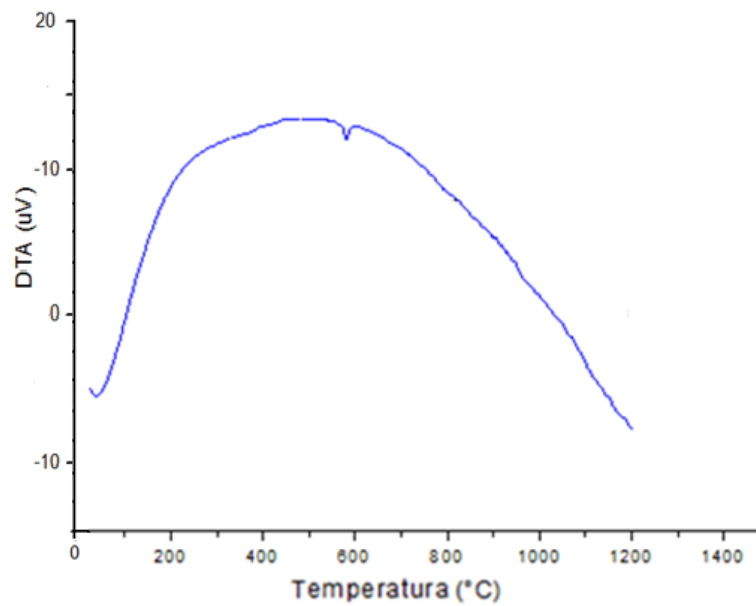


Figura 4.8: Análise térmica diferencial da amostra QZ-A.

A amostra FEL-A apresentou um pico endotérmico em torno de 100°C, proveniente da desidratação. Posteriormente, ocorre um pequeno pico a 570°C na temperatura de transformação do quartzo (α - β). Para a amostra V, composta de 74,72% de SiO₂, semelhante a amostra FEL-A, apresentou um pico endotérmico em torno de 100°C, proveniente da desidratação.

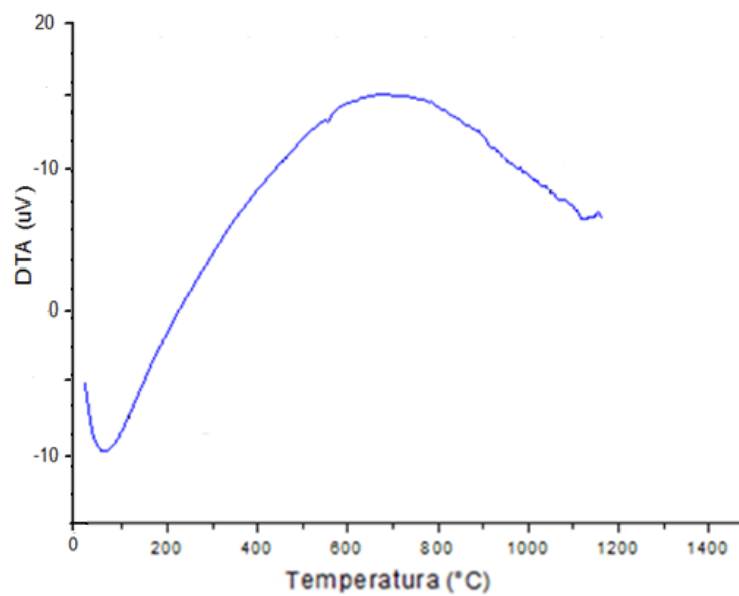


Figura 4.9: Análise térmica diferencial da amostra FEL-A.

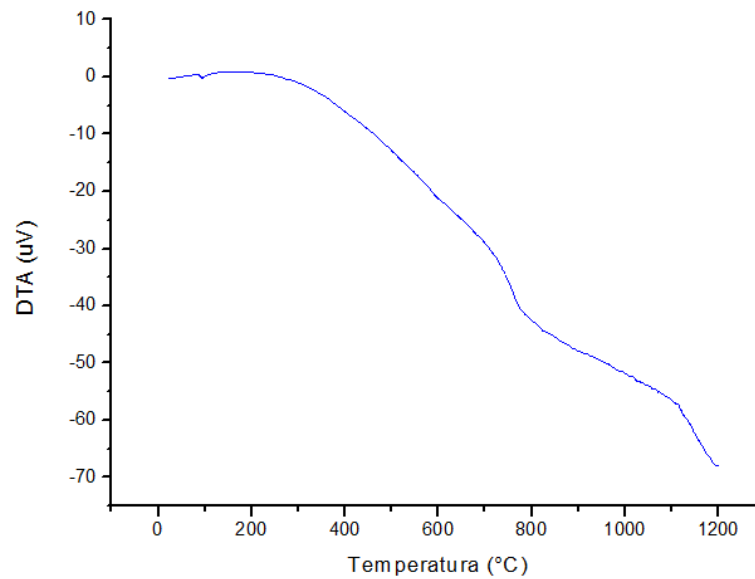


Figura 4.10: Análise térmica diferencial da amostra V.

4.1.3 Análise granulométrica

A Tabela 4.2 apresenta distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas estudadas. Observando-a de um modo geral, os componentes FEL-A e V, responsáveis pela formação da fase líquida, ou seja, as matérias-primas fundentes, apresentaram menores tamanhos de partículas retidas nas diferentes porcentagens de frações granulométricas estabelecidas, que foi de 10%, 30%, 50%, 70% e 90%. Existe uma influência direta entre o tamanho de partícula e a porosidade do produto após a sinterização, pois, com partículas menores o processo de formação da fase líquida e posterior empacotamento da estrutura formada após a sinterização se dá de forma homogênea, o que reduz consideravelmente a porosidade final.

Tabela 4.2: Distribuição do tamanho de partículas das matérias primas.

%	Tamanho das partículas (µm)				
	SR-E	CL-A	QZ-A	FEL-A	V
10	1,3	3,9	1,5	1,0	1,9
30	7,6	16,0	32,0	3,0	6,6
50	24,0	33,0	60,0	6,5	18,0
70	44,0	55,0	90,0	19,0	31,0
90	67,0	80,0	145,0	47,0	55,0

A amostra SR-E apresenta uma distribuição de tamanho de partículas menor que a amostra CL-A, nas porcentagens de 10% a 90%, como mostra a tabela 4.2. Isto se deve ao fato de argilas com maiores porcentagens de argilominerais apresentam tamanhos médios de partículas menores quando comparadas com argilas com menores proporções de argilominerais. A amostra QZ-A foi a que apresentou maiores variações de tamanhos de partículas nas porcentagens de frações granulométricas avaliadas.

Nas curvas de distribuição granulométrica para as amostras SR-E e CL-A, como mostra as Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente, percebe-se que as duas amostras apresentaram distribuição monomodal de tamanho de partículas, no entanto, a amostra CL-A apresentou-se melhor distribuída.

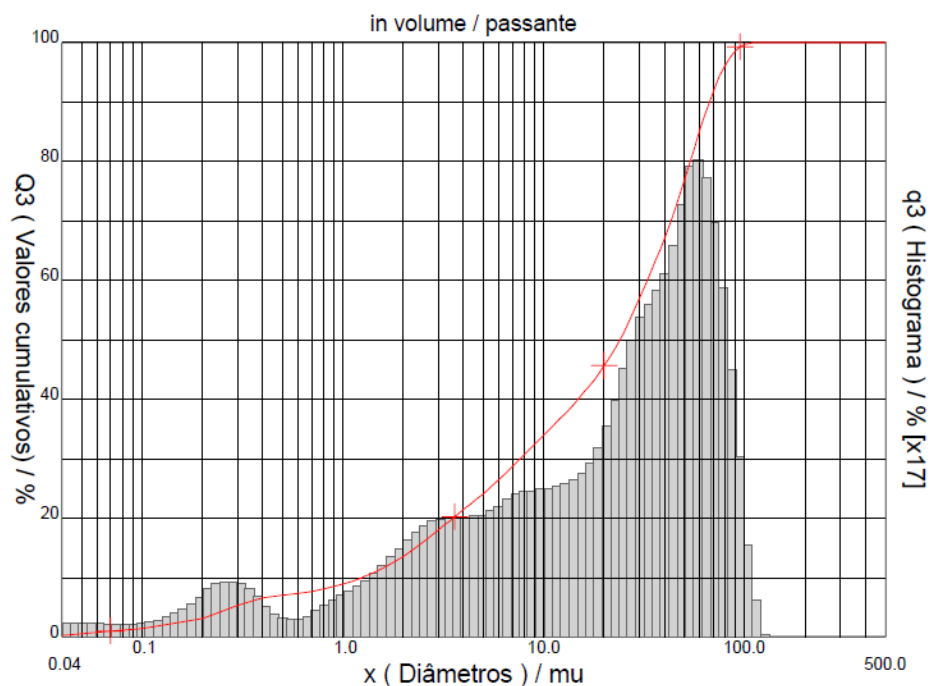


Figura 4.11: Curva de distribuição granulométrica da amostra SR-E.

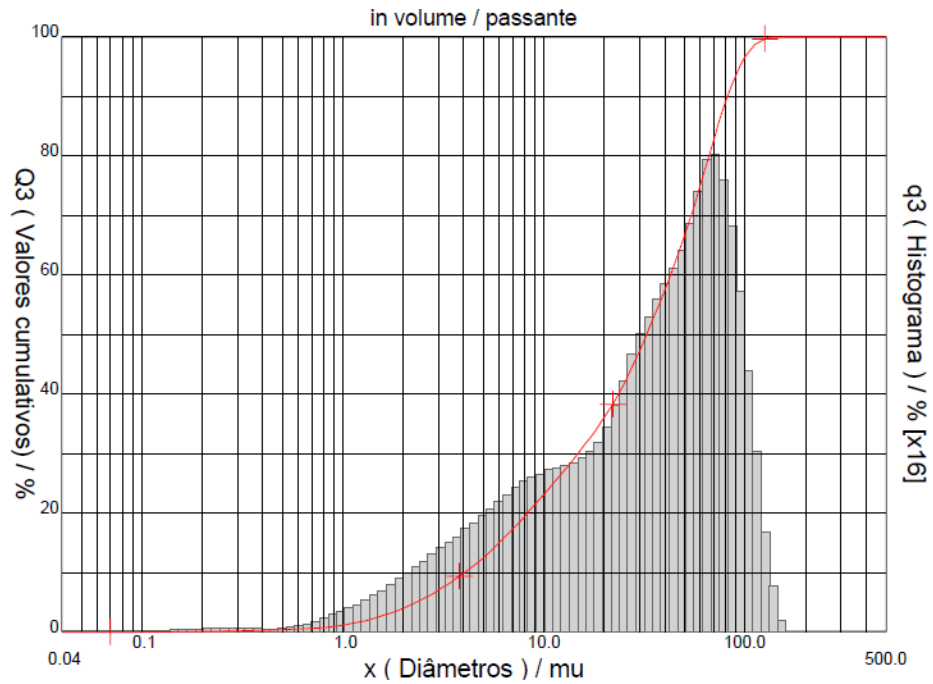


Figura 4.12: Curva de distribuição granulométrica da amostra CL-A.

A Figura 4.13, representa a curva de distribuição granulométrica da matéria-prima QZ-A, onde observa-se uma distribuição monomodal dos tamanhos das partículas e granulometria entre 0,1 μm e 450 μm .

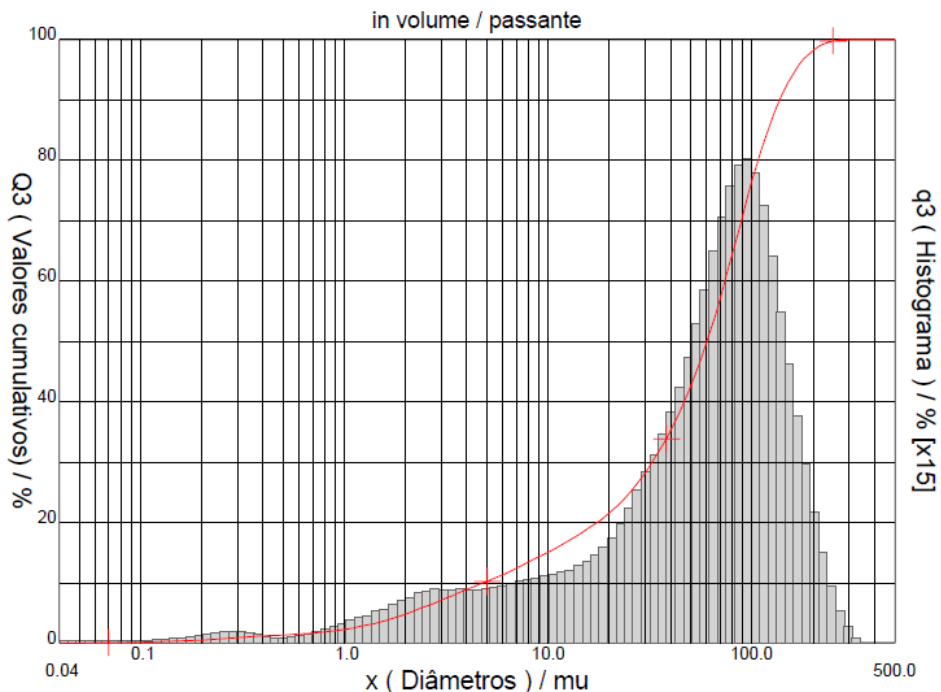


Figura 4.13: Curva de distribuição granulométrica da amostra QZ-A.

Correspondentes às curvas de distribuição granulométrica das amostras FEL-A e V estão, respectivamente, as Figuras 4.14 e 4.15, onde nota-se que a distribuição granulométrica

da amostra FEL-A varia $0,04 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$ com distribuição bimodal dos tamanhos das partículas enquanto que a amostra V, com distribuição monomodal dos tamanhos das partículas apresenta uma variação granulométrica entre $0,04 \mu\text{m}$ a $130 \mu\text{m}$.

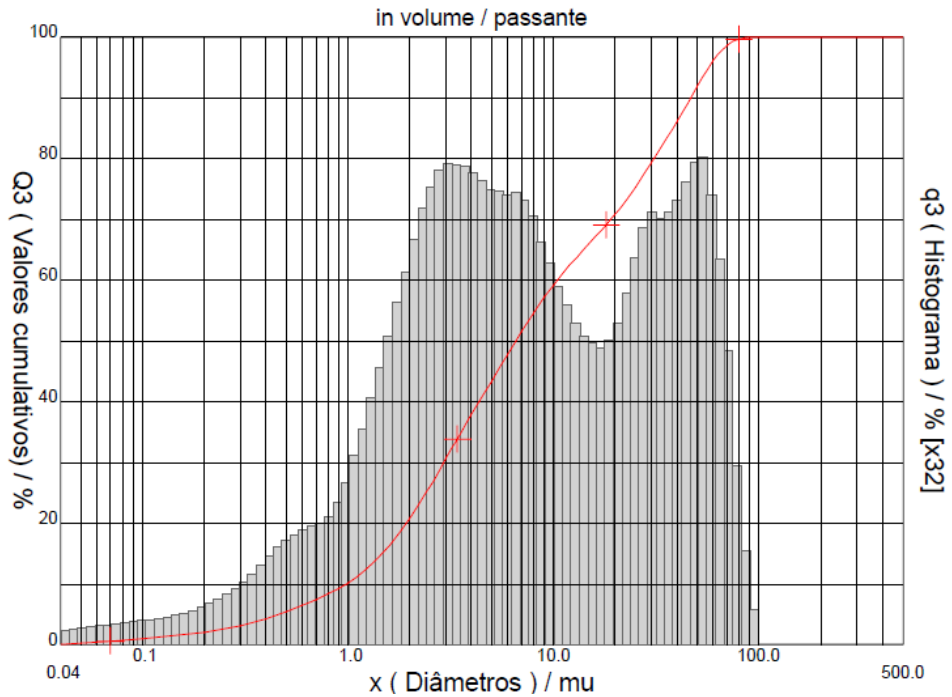


Figura 4.14: Curva de distribuição granulométrica da amostra FEL-A.

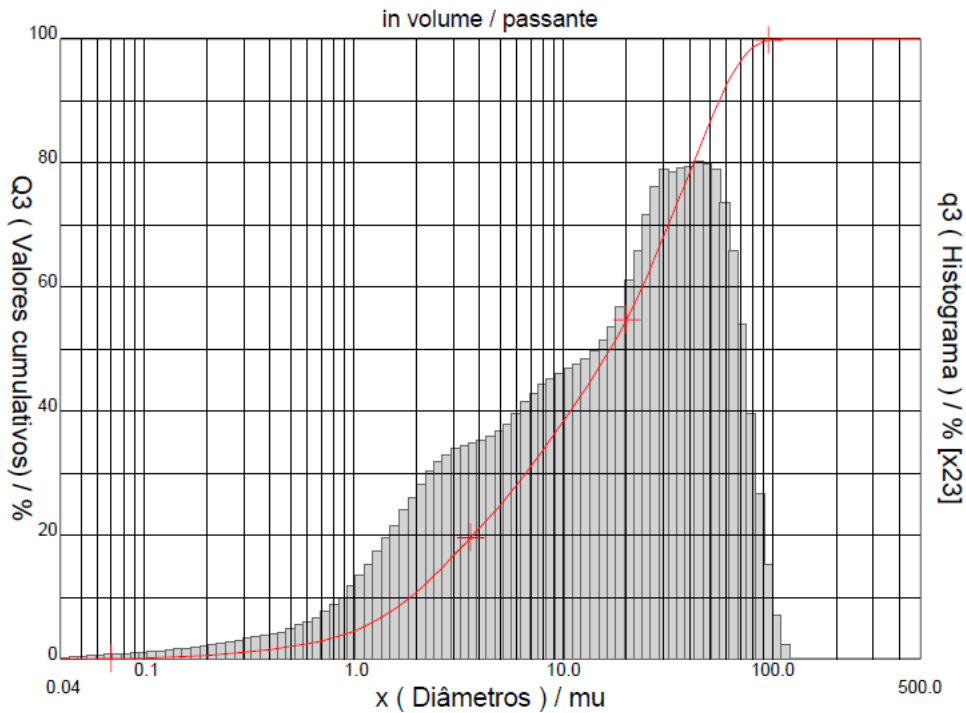


Figura 4.15: Curva de distribuição granulométrica da amostra V.

4.2 Propriedades tecnológicas

As formulações estudadas foram sinterizadas em cinco temperaturas diferentes que foram 1180 °C, 1200°C, 1220 °C, 1240 °C e 1260 °C, com a mesma taxa de aquecimento e o mesmo patamar de queima, 30 °C/min e 20 minutos, respectivamente. A tabela 4.3 expõe o resultado das propriedades tecnológicas medidas no presente estudo.

Tabela 4.3: Propriedades tecnológicas das amostras avaliadas.

		AA (%)	RL (%)	PF (%)	PA (%)	TRF (MPa)
1180 °C	FP	5,45± 0,31	3,73 ± 0,10	5,71 ± 0,02	12,39 ± 0,66	19,7 ± 2,55
	5V	8,56 ± 0,25	2,08 ± 0,10	3,05 ± 0,10	18,98± 0,46	13,0 ± 0,97
	10V	8,06 ± 0,33	2,36 ± 0,22	2,91 ± 0,04	17,94 ± 0,72	19,06 ± 1,50
	15V	7,28 ± 0,27	3,22 ± 0,39	2,72 ± 0,37	16,24 ± 0,44	21,91 ± 1,92
1200 °C	FP	4,42 ± 0,25	4,20 ± 0,11	5,77± 0,10	10,10± 0,55	26,4 ± 1,87
	5V	7,15 ± 0,23	3,85 ± 0,28	2,89 ± 0,22	15,70 ± 0,48	14,7 ± 1,79
	10V	6,20 ± 0,16	3,40 ± 0,26	3,02 ± 0,08	13,59 ± 0,33	24,45 ± 2,45
	15V	4,66 ± 0,19	4,26 ± 0,09	3,02 ± 0,05	10,33 ± 0,40	25,27 ± 0,98
1220 °C	FP	3,22 ± 0,53	4,16 ± 0,07	5,28 ± 0,48	7,38 ± 0,71	27,87 ± 1,45
	5V	2,98 ± 0,25	5,21 ± 0,08	5,29 ± 0,03	7,14 ± 0,56	23,34 ± 1,94
	10V	1,99 ± 0,27	5,50 ± 0,19	5,28 ± 0,05	4,65 ± 0,61	25,39 ± 1,57
	15V	1,37 ± 0,12	5,57 ± 0,19	4,64 ± 0,06	3,20 ± 0,28	28,01 ± 2,01
1240 °C	FP	1,84 ± 0,16	5,64 ± 0,37	5,71 ± 0,14	4,28 ± 0,36	24,2 ± 2,00
	5V	1,75 ± 0,10	5,80 ± 0,06	5,36 ± 0,05	4,09 ± 0,24	28,01 ± 3,00
	10V	1,12 ± 0,13	5,95 ± 0,08	5,30 ± 0,07	2,64 ± 0,31	26,41 ± 1,80
	15V	0,75 ± 0,05	5,82 ± 0,18	4,58 ± 0,11	1,75 ± 0,11	26,70 ± 2,51
1260 °C	FP	1,56 ± 0,13	6,23 ± 0,15	5,70 ± 0,13	3,65 ± 0,13	27,5 ± 1,34
	5V	1,31 ± 0,16	6,34 ± 0,14	5,42 ± 0,08	3,03 ± 0,43	29,37 ± 2,01
	10V	0,73 ± 0,07	6,13 ± 0,19	5,45 ± 0,20	1,70 ± 0,18	25,30 ± 1,15
	15V	0,62 ± 0,06	5,56 ± 0,17	4,68 ± 0,06	1,43 ± 0,13	28,76 ± 1,30

Ao verificar a tabela 4.3 percebe-se que nas temperaturas de 1180 °C e 1200 °C a adição de vidro em substituição parcial do feldspato ocorre um aumento na absorção de água, em comparação com a formulação padrão, e um decréscimo nestes valores em relação aos

percentuais de vidro adicionados. De forma geral, com o aumento de temperatura de queima, nota-se uma relação inversa com os valores de absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA), que diminuem consideravelmente com o aumento da temperatura de queima. Isto deve-se ao fato de que com altas temperaturas de sinterização ocorre uma diminuição dos poros abertos e conseqüentemente uma diminuição da absorção de água. É evidente que as variáveis temperatura e porcentagem de vidro na formulação influenciam diretamente nos valores de AA e PA, onde é perceptível variações de 3,39% na AA e 8,74% na PA da formulação padrão entre 1180 °C e 1260 °C e 7,25%, 7,33% e 6,66% na AA e 15,95%, 16,24% e 14,81% na PA das formulações 5V, 10V e 15V, respectivamente, entre as temperaturas de 1180 °C e 1260 °C.

No que tange a tensão de ruptura a flexão (TRF) é notório o incremento no valor da TRF com aumento da temperatura de queima. A adição de 5% de vidro provocou decréscimos nestes valores nas temperaturas de 1180 °C, 1220 °C e 1220 °C e aumentos nas temperaturas de 1240 °C e 1260 °C. Em determinadas temperaturas a adição dos percentuais de vidro avaliados mostrou-se inerte aos valores da TRF.

A retração linear (RL) está diretamente relacionada ao aumento de temperatura de queima, porém, é possível verificar que ocorre um aumento da retração linear com a adição de vidro, na mesma faixa de temperatura final de queima. Enquanto a perda ao fogo (PF) pouco varia em relação às adições de vidro e aumento de temperatura de queima.

A massa específica aparente (MEA) praticamente permaneceu inalterada, variando entre 2,27 g/cm³ para 2,32 g/cm³, o que deixa claro que provavelmente os parâmetros temperatura e porcentagem de vidro pouco influenciam na massa específica aparente.

4.3 Curva de Gresificação

As Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19 representam as curvas de gresificação para todas as formulações avaliadas, FP, 5V, 10V e 15V, respectivamente.

Para a formulação padrão, como mostra a Figura 4.16, ocorreu um decréscimo acentuado na AA entre as temperaturas de 1180 °C e 1240 °C e uma pequena redução entre esta última temperatura e a de 1260 °C. Na retração linear ocorreu uma grande variação entre as temperaturas 1220 °C e 1240 °C, a temperatura 1260 °C foi a que retraiu mais, para a formulação padrão.

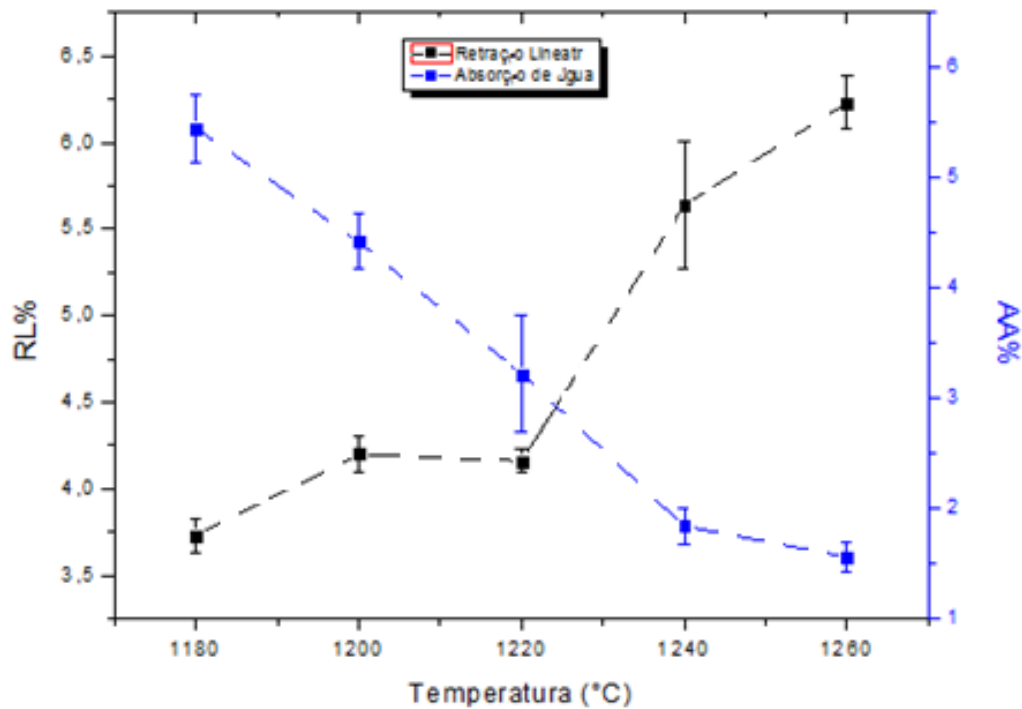


Figura4.16:Curva de gresificação para a formulação FP.

De acordo com os dados expostos, com a queima das diferentes formulações na mesma temperatura, fica claro que à medida que a proporção de vidro na formulação aumenta, decrescem significativamente os valores de absorção de água pelos corpos-de-prova, e os valores de retração linear pouco variam com relação à adição de vidro, também, verificando para uma mesma temperatura de sinterização.

Nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 para as formulações 5V, 10V e 15V, respectivamente, os valores de AA apresentaram valores positivos, no sentido de diminuir o percentual de absorção de água, certamente foram influenciados diretamente pelas variáveis temperatura e concentração de vidro na formulação. A formulação 15V tratada a 1260 °C foi a que obteve um menor resultado para absorção de água, 0,62%, enquanto que 8,56% foi o maior resultado de AA, apresentado pela formulação 5V sinterizada a 1180 °C, o que confirma que temperatura e concentração de vidro influenciam diretamente nesta propriedade tecnológica.

Como a retração linear não sofreu grandes mudanças na mesma faixa de temperatura em relação à adição do vidro, pode-se afirmar que a variação de temperatura de sinterização foi o único parâmetro que significativamente provocou mudança na RL das formulações estudadas. A formulação 5V foi a que apresentou valores extremos para a retração linear de queima, quando sinterizada a 1180 °C retraiu 2,08% e quando sinterizada a 1260 °C retraiu 6,34%, sendo valores mínimo e máximo, respectivamente.

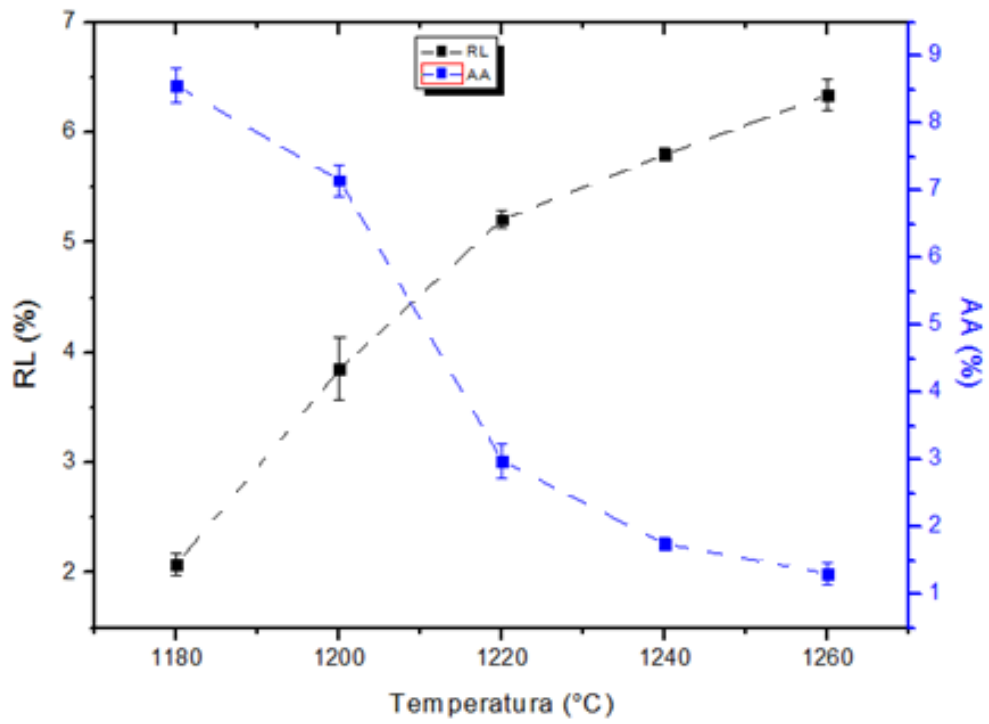


Figura 4.17: Curva de gresificação para a formulação 5V.

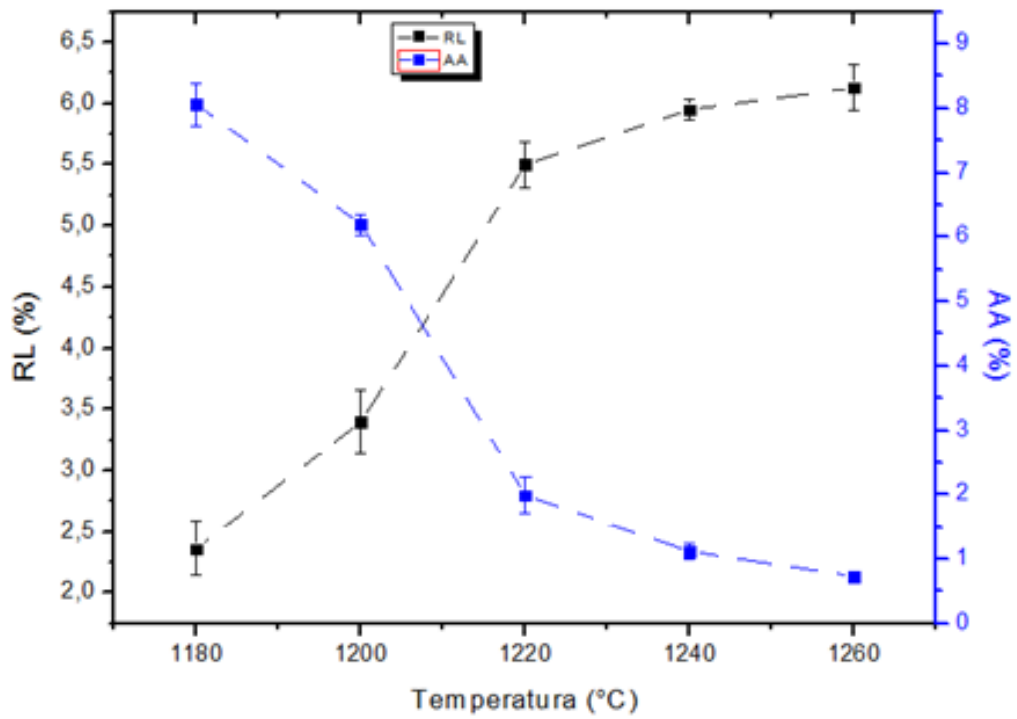


Figura 4.18: Curva de gresificação para a formulação 10V.

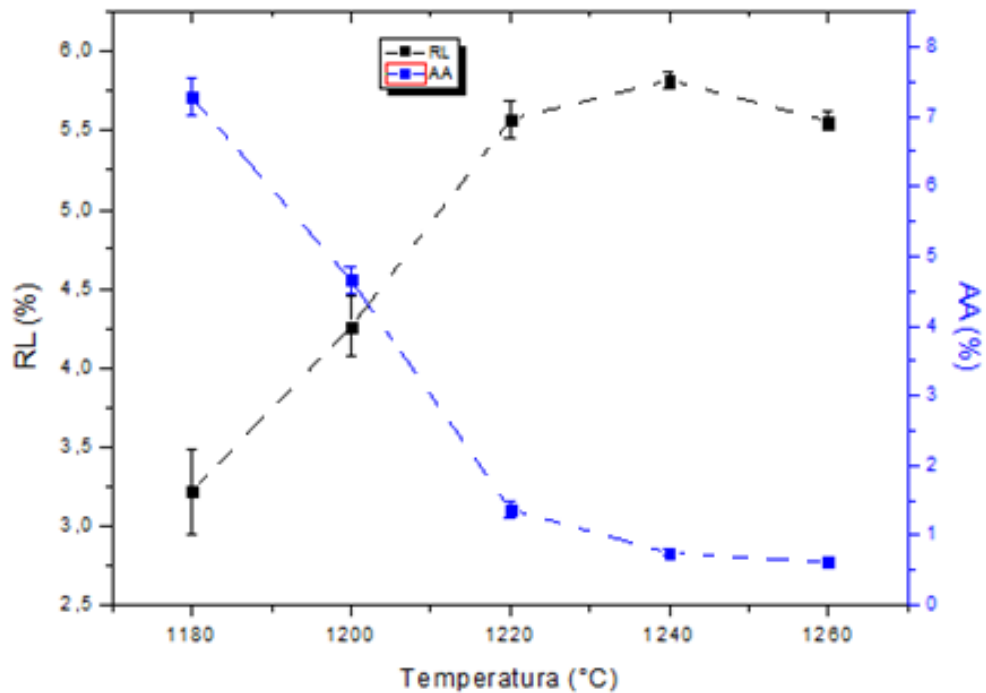


Figura 4.19: Curva de gresificação para formulação 15%V.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As amostras das formulações FP e 15V sinterizadas a 1260°C, as que apresentaram melhores propriedades tecnológicas, foram submetidas ao mapeamento por sistema de energia dispersiva, EDS (*Energy Dispersive System*), que possibilitou a determinação da composição química qualitativa e semiquantitativa das amostras a partir da emissão de raios X característicos. O mapeamento quantifica apenas a composição da área da amostra exposta ao feixe de elétrons, e não a amostra inteira.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam, respectivamente, os mapeamentos por EDS das amostras FP e 15V, ambas tratadas a 1260 °C. A Figura 4.20 mostra o espectro do mapeamento, a micrografia da superfície do corpo-de-prova da amostra FP – 1260 °C e o perfil químico que determina a variação da composição da área analisada, perfil esse representado pelas imagens em tom de cinza, onde os tons mais claros correspondem ao elemento químico mais abundante nesta região. A amostra FP – 1260 °C apresentou partículas ricas em silício e oxigênio, provavelmente quartzo, em pontos ao longo da área analisada apresentou, também, pequenos pontos ricos em Fe e uma distribuição de Al, Ca, Na, K e Mg ao longo da amostra.

A Figura 4.21 apresenta o espectro do mapeamento, a micrografia do corpo-de-prova da amostra 15V – 1260 °C e o perfil químico. Esta amostra apresentou, em comparação com a amostra FP, uma área maior de partículas ricas em Si e O, que provavelmente é mais quartzo devido à adição de 15% de vidro. Apresentou uma distribuição mais homogênea dos elementos Al, Mg, Na, K e Ca, e uma minúscula partícula rica em Fe.

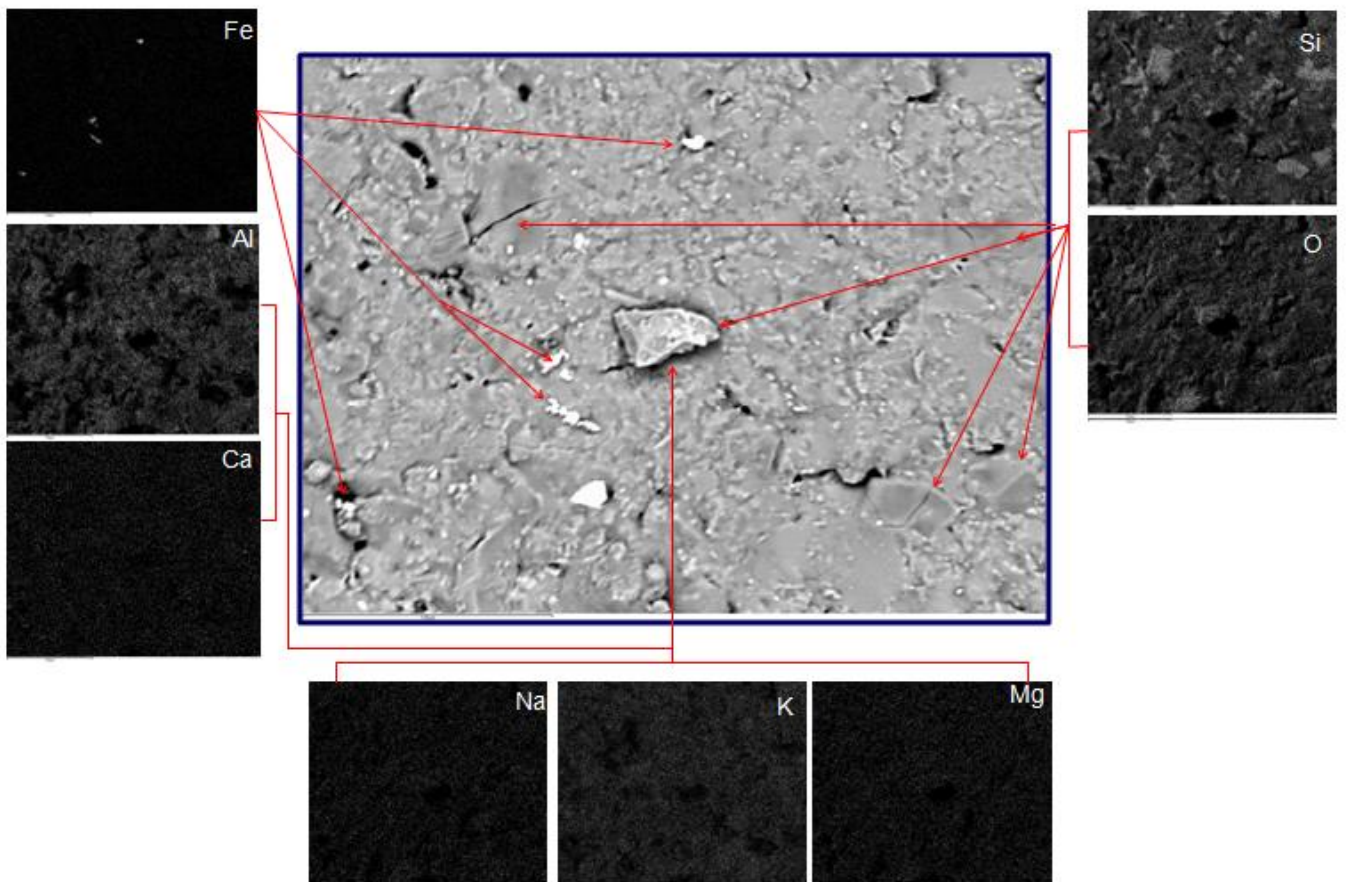


Figura 4.20: Mapeamento por EDS da amostra da formulação FP a 1260 °C.

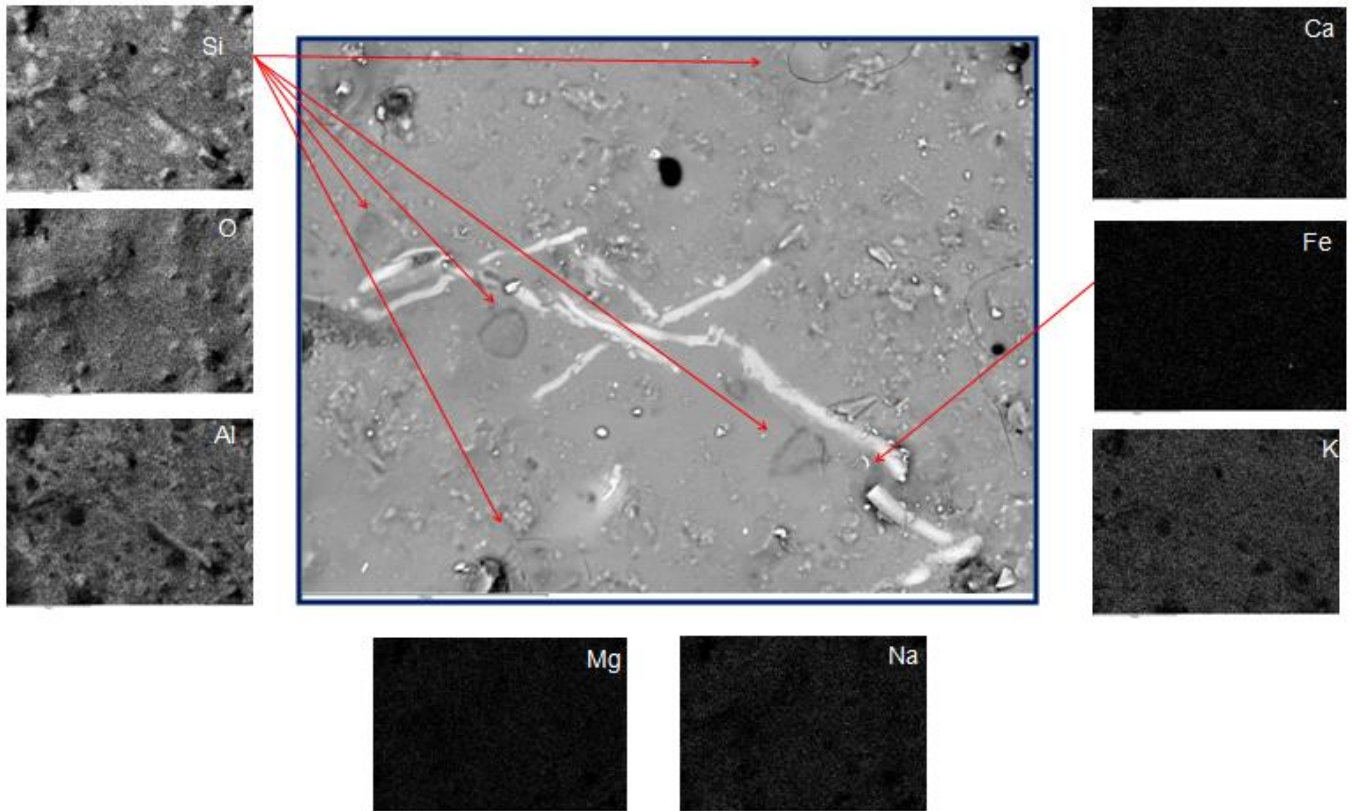


Figura 4.21: Mapeamento por EDS da amostra da formulação 15V a 1260 °C.

A Figura 4.22 (a) e (b) mostra um comparativo das superfícies de fratura das amostras avaliadas, FP e 15V, ambas a 1260°C, com 100, 500 e 1000 vezes de aumento. Aparentemente as amostras pouco diferenciam uma da outra a 100X de aumento, já com os aumentos de 500X e 1000X é possível verificar claramente a diferença entre a amostra padrão e a amostra com 15% de vidro substituindo o fundente convencional, o feldspato. O resultado é que na amostra 15V é verificada a presença de menos poros em relação a amostra padrão, como é possível observar melhor nas micrografias com 1000 vezes de aumento. É importante lembrar que todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de trabalho como condições de moagem, pressão de compactação, temperatura de queima e atmosfera de queima. Pode-se afirmar que essa redução dos poros apresentada nas micrografias é proveniente da substituição de 15% de vidro ao feldspato, e é confirmada pelas propriedades tecnológicas medidas, como AA e PA.

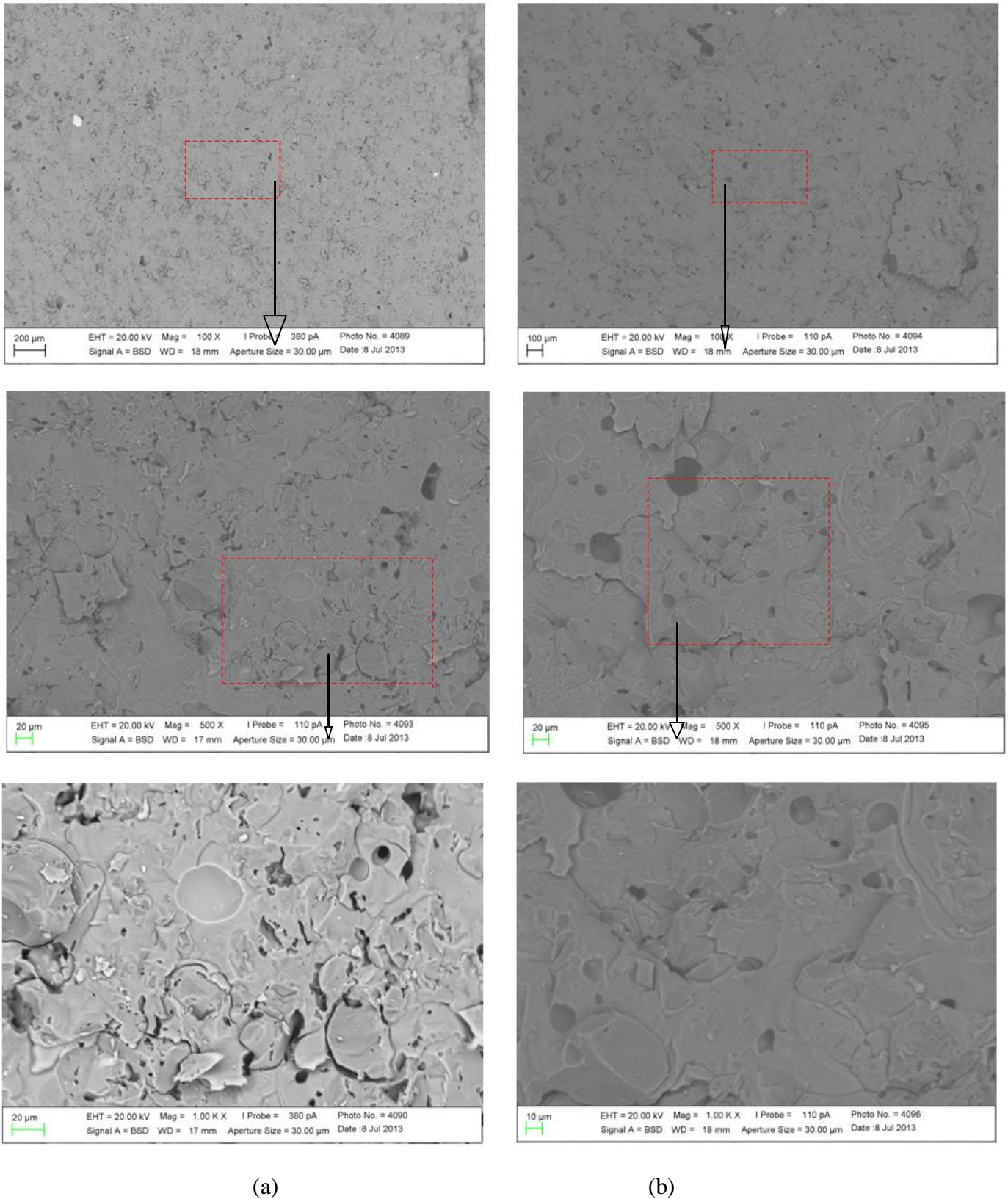


Figura 4.22: (a) Micrografias da superfície de fratura da amostra FP em 100, 500 e 1000 vezes de aumento. (b) Micrografias da superfície de fratura da amostra 15V em 100, 500 e 1000 vezes de aumento.

A Figura 4.22 (a) e (b) mostra um comparativo das superfícies de fratura das amostras avaliadas, FP e 15V, ambas a 1260°C, com 100, 500 e 1000 vezes de aumento. Aparentemente as amostras pouco diferenciam uma da outra a 100X de aumento, já com os aumentos de 500X e 1000X é possível verificar claramente a diferença entre a amostra padrão e a amostra com 15% de vidro substituindo o fundente convencional, o feldspato. O resultado é que na amostra 15V é verificada a presença de menos poros em relação a amostra padrão, como é possível observar melhor nas micrografias com 1000 vezes de aumento. É importante lembrar que todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de trabalho como condições de moagem, pressão de compactação, temperatura de queima e atmosfera de queima. Pode-se afirmar que essa redução dos poros apresentada nas micrografias é proveniente da substituição de 15% de vidro ao feldspato, e é confirmada pelas propriedades tecnológicas medidas, como AA e PA.

CAPÍTULO 5–CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

A partir da utilização do resíduo de vidro, proveniente de garrafas não retornáveis ao mercado, na fabricação de revestimentos cerâmicos, podem-se chegar as seguintes conclusões:

- ✓ A substituição parcial do feldspato por resíduo de vidro influenciou de forma direta nos valores de absorção de água e porosidade aparente, reduzindo-os consideravelmente à medida que aumenta a proporção de resíduo na massa cerâmica nas diferentes temperaturas de sinterização.
- ✓ Os valores de tensão de ruptura a flexão sofrem mudanças positivas quando é aumentada a temperatura de queima, porém, em determinadas temperaturas a adição dos percentuais de vidro avaliados mostrou-se inerte aos valores da TRF.
- ✓ As amostras das formulações FP e 15V sinterizadas a 1260°C foram as que apresentaram melhores resultados com relação as propriedades tecnológicas.
- ✓ É possível desenvolver formulações de massas cerâmicas utilizando resíduo de vidro como fundente substitutivo ao feldspato nas porcentagens avaliadas.
- ✓ As massas cerâmicas avaliadas nas diferentes porcentagens e diferentes temperaturas de sinterização podem ser classificadas, segundo a norma NBR 13817/1997 em três grupos, BIIb da classe semi-poroso, BIIa da classe semi-grês e BIb da classe grês, o que confirma que o resíduo estudado tem potencial de ser aplicado em revestimentos cerâmicos para finalidades variadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aumentar as proporções de resíduo nas massas cerâmicas, a fim de se chegar a uma massa que seja caracterizada como porcelanato, com absorção de água menor ou igual a 0,5%.
- ✓ Determinar o percentual de resíduo limite na massa cerâmica, acima do qual não é viável a produção de revestimento cerâmico em virtude das propriedades tecnológicas.
- ✓ Estudar a influência de variáveis de processamento, como pressão de compactação e tempo de moagem, nas propriedades finais de massa cerâmica para a produção de revestimentos cerâmicos.
- ✓ Realizar estudos sobre o coeficiente de atrito com e sem a substituição parcial do feldspato por resíduo de vidro.

REFERÊNCIAS

AKERMAN, M. **Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro**, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.

ALBERO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 23-28, 2000.

ALBUQUERQUE, F. R.; SANTOS, I. M. G.; LIMA, S. J. G.; CÁSSIA-SANTOS, M. R.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; MARTINELLI, A. E. Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais. **Cerâmica**, v. 53, p. 300-308, 2007.

ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2095–2102, 2012.

ARAÚJO, P. A. S. de. **Caracterização de Matérias-Primas Regionais e Desenvolvimento de Formulações de Massas Cerâmicas para Porcelanato**. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2009.

ASSIS, O. B. G. O uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração. **Cerâmica**, v. 53, p. 105-113, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de CERÂMICA. Informações Técnicas. Disponível em: <http://www.abceram.org.br>. Acessado em: 22 jul. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de CERÂMICA. Informações Técnicas – Processos de Fabricação. Disponível em: <http://www.abceram.org.br>. Acessado em: 31 jul. 2013.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Resíduos sólidos – classificação** ABNT-NBR 10.004/2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Placas cerâmicas para revestimento - classificação** ABNT-NBR 13.817/1997.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL dos FABRICANTES de CERÂMICA para REVESTIMENTOS CERÂMICOS. Informações Técnicas. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br>. Acesso em 13 mai. 2013.

ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA das INDÚSTRIAS AUTOMATIVAS de VIDRO. Qualidade do Vidro na Reciclagem. Disponível em: <http://www.abividro.org.br>. Acesso em: 28 mai. 2013.

BARBA, A.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V.
Materias-primas para lafabricación de soportes de baldosas cerâmicas. **Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE**, p. 15-33, 1997.

BARBOSA, D. S.; SILVA, J. E. da; MACHADO, R. A. F.; HOTZA, D. Controle e Automação na Indústria Cerâmica: Estudo de Caso na Fabricação de Porcelanato no Brasil. **Revista Cerâmica Industrial**, v 13, n 4, p 23-30, 2008.

BATISTA, V. R.; NASCIMENTO, J. J. S.; LIMA, A. G. B. de. Secagem e retração volumétrica de tijolos cerâmicos maciços e vazados: uma investigação teórica e experimental. **Revista Matéria**, v. 14, n. 4, p. 1088-1100, 2009.

BAUCIA JUNIOR, J. A.; KOSHIMIZU, L.; GIBERTONI, C.; MORELLI, M. R. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 56, p. 262-272, 2010.

BERNARDIN, Adriano Michael. **Evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida**. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

BERNARDIN, A. M.; SILVA, M. J. da; RIELLA, H. G. Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues. **Materials Science and Engineering A**, v. 437, p. 222–225, 2006.

BRITO, J. F. **Produção de grés porcelanato a partir de matérias-primas do estado da Bahia**. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CAMARA, R. S.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Utilização de finos de brita em cerâmica argilosa. **Revista Matéria**, v. 15, n.3, p. 480-487, 2010.

CARBAJAL, L.; RUBIO-MARCOS, F.; BENGOCHEA, M. A.; FERNANDEZ, J. F. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4065–4069, 2007.

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

CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. de. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1, p. 34-42, 2008.

CAVALCANTE, W. F. V.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Estudo do Potencial de Produção de Massas para Revestimento Cerâmico Utilizando Resíduos do Processo de Fabricação de Louças Sanitárias. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1, p. 29-33, 2008.

CHEN, Y.; WANG, M.; HON, M. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2389–2397, 2004.

COELHO, J. M.; SUSLICK, S. B.; SOUZA, M. C. A. F. de. Uma Abordagem sobre a Indústria de Feldspato no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 1, p. 37-42, 2000.

COLLATTO, D.; BERGMANN, C. P. Emprego de Resíduo de Celulose da Indústria de Papel como Matéria-prima para Fabricação de Material Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v.14, n. 3, p. 30-35, 2009.

CONSTANTINO, A. de O.; ROSA, S. E. S. da; CORRÊA, A. R. Panorama do Setor de Revestimentos Cerâmicos. **Revestimentos Cerâmicos**.22p, 2006.

DAL BÓ, M.; SILVA, L.; OLIVEIRA, V. de. Fabricação de Vetrosas com a Utilização de Resíduos de Vidro Plano e Vidro de Bulbo de Lâmpadas. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 4, p. 29-33, 2009.

DUTRA, R. P. S. A.; GOMES, U. U.; PASKOCIMAS, C. A. **Estudo da variação da tonalidade de materiais cerâmicos Tradicionais. Parte III: Efeito da composição Química das Argilas**. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2005.

DUTRA, R.; PONTES, L. de A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 223-230, 2002.

FREITAS, C. S. R.; PEREIRA, I. A. F. S.; PEREIRA, M. L. G.; SIMÕES, T. C. R.; FERREIRA, A. A. L. Influência de Diferentes Processos de Conformação nas Características Finais de Produtos Cerâmicos. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 3, p. 15-18, 2009.

FUGITA, L. **Utilização de selênio como colorante/descolorante em vidros sodo-cálcicos**. São Paulo; EPUSP.66p, 2004.

HECKER, C.; MEIJDE, M.; MEER, F. D. Thermal infrared spectroscopy on feldspars — Successes, limitations and their implications for remote sensing. **Earth-Science Reviews**, v. 103, p. 60–70, 2010.

HELMENSTINE, A. M. Colored Glass Chemistry. About: Chemistry. Disponível em: <http://chemistry.about.com>. Acesso em: 10 abr. 2013.

HOFFMANN, F. S.; SANTOS, G. dos; MORELLI, M. R. Estudo de fundente e argilito com potencial para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 58, p. 174-185, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites>. Acesso em: 29 jul. 2013.

KUMMER, L.; BASSETTIA, F. DE J.; RIELLAB, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. Reutilização dos resíduos de polimento de porcelanato e feldspato na fabricação de novo produto cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 3, p. 34-38, 2007.

LUCAS, D.; BENATTI, C. T. Utilização de Resíduos Industriais para a Produção de Artefatos Cimentícios e Argilosos Empregados na Construção Civil. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 1, n. 3, p. 405-418, 2008.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 96-113, 2008.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R. de; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. **Cerâmica**, v. 53, p. 192-199, 2007a.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R. DE; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 226-236, 2007b.

MILAK, A. V.; RODRIGUES, E. P.; RICARDO, E. T.; TERTULIANO, L. A.; JACINTO, R. P.; GASTALDON, R. S.; TASSI, R.; CARGNIN, M.; MODESTO, C. de O.; NONI JUNIOR, A. de. Estudo da deformação piropiástica em suportes cerâmicos obtidos com diferentes conteúdos de caulim e quartzo. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 6, p. 17-21, 2007.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A curva de gresificação: parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 04/05, p. 30-31, 1996.

MONFORT, E.; MALLOL, G.; MEZQUITA, A.; GRANEL, R.; VAQUER, E. Estudo da Combustão em Fornos Industriais de Fabricação de Placas Cerâmicas. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 2, p. 7-9, 2013.

MORAES, M. L. V. N. de. **Aproveitamento de resíduos de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico**.164f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JUNIOR CABRAL, M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e seus Produtos. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.

NICOLAU, V. de P. A Importância da Curva de Queima em Fornos Cerâmicos. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 2, p. 28-31, 2012.

OLIVEIRA, A. P. N. de. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 3, p. 34-41, 1998.

PELIZER, L. H.; PONTIERI, M. H.; MORAES, I. de O. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of Technology Management & Innovation**, v. 2, n. 1, p. 118-127, 2007.

PÉREZ, J. M.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware. **Ceramics International**, v. 38, p. 317-325, 2012.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Reuse of solid petroleum waste in the manufacture of porcelainstoneware tile. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 205-210, 2013.

PREUSSER, F.; CHITHAMBO, M. L.; GÖTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, E. J.; SUSINO, G. J.; WINTLE, A. G. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, v. 97, p. 184–214, 2009.

PUREZA, J. C. C.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Utilização de Resíduos de Baixa Granulometria como Matéria-prima na Produção de Cerâmica Vermelha: Considerações quanto aos Mecanismos de Sinterização. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 3, p. 27-33, 2007.

Relatório Técnico 69, **Perfil da Cerâmica de Revestimento**, 2009.44p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 25 jun. 2013.

RODRIGUEZ, A. M.; PLANARO, S. A.; BERG, E. A. T.; SANTOS, A. H. dos. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**, v.9, n.1, p.33-38, 2004.

ROSSO, J.; CUNHA, E. de S.; ROJAS-RAMIREZ, R. A. Características Técnicas e Polimento de Porcelanatos. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 4, p. 11-14, 2005.

SANCHEZ, E.; ORTZ, M. J.; GARCÍA-TEN, J.; CANTAVELLA, V. Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 15-22, 2001.

SANTOS, L. R. dos; MELCHIADES, F. G.; BISCARO, E.; FERRARI, A.; BOSCHI, A. O. Avaliação de caulim sedimentar do Estado do Pará como matéria-prima para o setor cerâmico. Parte I. Caracterização Físico-Química. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 5-6, p. 19-24, 2010.

SHI CAIJUN, ZHENG KEREN. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *ResourConservRecycl*, 52:234-47, 2007.

SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, G. T. A.; LONGO, E. Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. **Cerâmica**, v. 59, p. 147-155, 2013.

TAVARES, S. T. de P.; CASTAÑEDA, C.; SOARES, A. C. P. A Importância da Caracterização Química e Mineralógica do Feldspato para a sua Utilização na Indústria Cerâmica e Vidreira. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 4, p. 22-27, 2005.

TUNCUK, A.; CIFTLIK, S.; AKCIL, A. Factorial experiments for iron removal from kaolin by using single and two-step leaching with sulfuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 134–135, p. 80–86, 2013.

VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica à Base de Argila Vermelha: Efeito na Secagem Pré-Queima. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 2, p. 16-21, 2009.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; DUAILIBI FILHO, J. Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 6, p. 43-49, 2001.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; FH, J. D. Considerações sobre o Uso da Granulometria como Parâmetro de Controle de uma Argila Sedimentar. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 1, p. 23-26, 2005.