



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**ADIÇÃO DE CINZA DA LENHA DE ALGAROBIA (*Prosopis juliflora*)
EM MASSA CERÂMICA PARA REVESTIMENTO**

Por

Leonardo Leandro dos Santos

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da
Paraíba para obtenção do grau de Mestre*

João Pessoa – PB

2014

LEONARDO LEANDRO DOS SANTOS

**ADIÇÃO DE CINZA DA LENHA DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*)
EM MASSA CERÂMICA PARA REVESTIMENTO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Lizandra Fernanda Araújo Campos

Agência Financiadora: CAPES

João Pessoa – PB

2014

S237a Santos, Leonardo Leandro dos.
Adição de cinza da lenha de algaroba (*Prosopis juliflora*)
em massa cerâmica para revestimento / Leonardo Leandro dos
Santos.- João Pessoa, 2014.
154f. : il.
Orientador: Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Coorientadora: Lízandra Fernanda Araújo Campos
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT
1. Engenharia de materiais. 2. Cerâmica. 3. Revestimento.
4. Cinza da lenha de algaroba. 5. Feldspato. 6. Resíduo.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

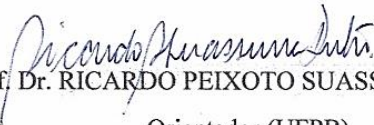
ADIÇÃO DE CINZA DA LENHA DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) EM MASSA CERÂMICA PARA REVESTIMENTO

autor

LEONARDO LEANDRO DOS SANTOS

Dissertação aprovada em 26 de fevereiro de 2014

Período letivo 2013.2


Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
Orientador (UFPB)


Prof. Dr. LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS
Examinador interno (UFPB)


Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO
Examinador externo (UFPB)


Prof. Dr. ULISSES TARGINO BEZERRA
Examinador externo (IFPB)

“¹Bem-aventurado o homem que não anda segundo o conselho dos ímpios, nem se detém no caminho dos pecadores, nem se assenta na roda dos escarnecedores.

²Antes tem o seu prazer na lei do Senhor, e na sua lei medita de dia e de noite.

³Essas pessoas são como árvores que crescem na beira de um riacho, dando frutos no seu tempo; as suas folhas não cairão, e tudo quanto fizer prosperará.

⁴O mesmo não acontece com os ímpios; eles são como palhas que o vento leva.”

(NTLH – Salmos 1.1-4)

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Marli, e ao meu pai, Valdeban, pelo amor, carinho, simplicidade, dedicação e por acreditar que o conhecimento era o maior bem que poderiam me deixar. E também por me ensinarem que uma caminhada é feita de um passo atrás de outro, lembrando que sempre estavam ao meu lado.

Ao meu irmão, Wéber, pelo companheirismo e carinho.

À Stephanie, por todo amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, pela disponibilidade, orientação e encorajamento; por confiar em mim e no nosso trabalho; e também por toda a liberdade de trabalho proporcionada. À minha coorientadora, Lízandra Fernanda Araújo Campos, pela contribuição que suas observações precisas deram ao conteúdo técnico desse trabalho. À ambos o meu muito obrigado por todo o acompanhamento e conhecimento ofertados, e por revelarem ser, além de grandes incentivadores e orientadores, grandes amigos, não se limitando a me ensinarem teorias e técnicas, mas também lições que levarei por toda vida.

Aos professores Heber Sivini e Romualdo Menezes, pelas colaborações experimentais e técnicas ofertadas a essa pesquisa, e ao Prof. Paulo Sérgio pela contribuição gramatical dada a redação final do texto.

Aos técnicos do CT/UFPB (André Romulo, Breno Henrique, Diogo Rafael, Isaque Jerônimo, Joelma Balbino e Rafael Evaristo), do CCEN/UFPB (Carla Eustáquio e Fabrício Neves) e CT/UFCG (Juliana Melo), pela qualidade dos trabalhos que realizaram e que muito contribuíram para a conclusão dessa dissertação.

À Universidade Federal da Paraíba, especificamente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, junto ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) na pessoa do Prof. Dr. Severino Jackson, pela concessão das vias concretas para a realização desse trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro dado para a realização desse trabalho.

À Elizabeth Porcelanato, pelas matérias-primas, espaço laboratorial e equipamentos cedidos. Gratidão aos amigos Bráulio Lucena, Humberto, José Leonardo, Lucas Miranda e Tiago Galdino.

Aos meus colegas de trabalho e amigos Alan Feitosa, André Caetano, Chrystian Gregório, José Elson, Kaique Rhuan, Kássio Yves, Tiago Neves, Verônica Cavalcanti, por todo auxílio e agradável convívio durante esse período de curso.

Em especial a Maria José e Vanessa Castro, pela sincera amizade e comunhão fraternal.

À todas as pessoas que de alguma forma tenham acompanhado e contribuído para a realização desse trabalho.

À Deus, pela oportunidade de viver e ser feliz, por tudo que tens feito e o que vais fazer.

ADIÇÃO DE CINZA DA LENHA DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) EM MASSA CERÂMICA PARA REVESTIMENTO

Resumo

Estima-se que existam 500 mil hectares de algarobeiras (*Prosopis juliflora*) plantadas no Nordeste, 45% do montante só na Paraíba. No Estado, a lenha é utilizada quase que exclusivamente como combustível nos fornos de secagem e queima de produtos cerâmicos nas olarias, gerando uma cinza como resíduo/subproduto. As cinzas da lenha de algaroba apresentam elevadas concentrações de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, principalmente CaO e K₂O. O presente trabalho estuda a utilização desse resíduo na indústria de placas cerâmicas para revestimentos, em substituição ao feldspato. Foram definidas 13 formulações com iguais proporções de argila, caulim e quartzo, e o resíduo (variando de 5 a 20%, ainda sob três perspectivas granulométricas), e confeccionados corpos de prova de dimensões 110 mm x 55 mm x 8 mm em matriz uniaxial, com pressão de compactação de 15 MPa. As amostras foram sinterizadas em três níveis de temperatura, 1160°C, 1190°C e 1220°C, com patamar de queima de 20 minutos. Foram realizados ensaios para caracterização das matérias-primas por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, AG, DTA e ATG, e analisados os resultados de absorção de água, porosidade e massa específica aparentes, retração linear e tensão de ruptura à flexão. Os corpos de prova com adição de 5 e 10% de cinzas, de granulometria -#35 + #60 (250 µm < tamanho de partícula < 500 µm), sinterizados a 1220°C, apresentaram resultados de absorção de água de 0,99% e 0,62%, respectivamente, o que segundo as normas ABNT, ASTM e ISO podem ser classificados como grês porcelanato, e resistência à flexão de 23,3 e 23,0 MPa, respectivamente, caracterizando-os como materiais de revestimento.

Palavras-chaves: engenharia de materiais; cerâmica; revestimento; cinza da lenha de algaroba; feldspato; resíduo.

ABSTRACT

It is estimated that there are 500,000 acres of mesquite (*Prosopis juliflora*) planted in the Brazilian Northeast, 45% only on State of Paraíba. In State, the wood is used almost exclusively as fuel on drying kilns and firing of ceramic products in brick kilns, generating ash as residue. These ashes contain a high concentration of alkaline metals and earth metals, mainly CaO and K₂O. This work studies the use of this residue in the ceramic tiles industry, in substitution to the feldspar. Thirteen mixtures with equal ratios of clay, kaolin and quartz, and the residue (varying from 5% to 20%, still under three granulometric perspectives), and prepared specimens of dimensions 110 mm x 55 mm x 8 mm in uniaxial tool die, with compacting pressure of 15 MPa. The samples were fired in three different temperatures: 1160°C, 1190°C and 1220°C, during 20 minutes, and characterized by means of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, gravimetric thermal analysis and differential thermal analysis. The results of water absorption, apparent porosity and specific mass, linear shrinkage and flexural strength were also analysed. The specimens with addition of 5 and 10% ash, of granulometric -#35 + #60 (250 µm < particle size < 500 µm), fired in 1220°C, presented results of water absorption of 0.99% and 0.62%, respectively, which according to the ABNT, ASTM and ISO standards can be classified as stoneware tiles, and flexural strength of 23.3 and 23.0 MPa, respectively, being classified as coating materials.

Keywords: materials engineering; ceramic; coating material; mesquite firewood ash; feldspar; residue.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Estrutura da dissertação	4
2. Fundamentação Teórica	6
2.1 Revestimento cerâmico	6
2.1.1 Porcelanato	9
2.1.2 Grês porcelanato	10
2.1.2.1 Produção de grês porcelanato	11
2.2 Resíduos industriais e reciclagem	36
2.2.1 Cinzas.....	40
2.2.1.1 Cinza residual da lenha de algaroba (CRLA)	46
3. Materiais e Métodos.....	52
3.1 Materiais	53
3.2 Metodologia	54
3.2.1 Caracterizações químicas	58
3.2.2 Distribuição do tamanho de partícula	58
3.2.3 Determinação da área de superfície específica	59
3.2.4 Caracterização térmica	60
3.2.5 Ensaios de lixiviação e solubilização da CRLA	60
3.2.6 Ensaio de fusibilidade da CRLA	61
3.2.7 Ensaios tecnológicos	61
3.3 Visitas técnicas	67
4. Resultados e Discussão	73
4.1 Caracterizações químicas iniciais das matérias-primas	73

4.2 Distribuição do tamanho de partícula	81
4.3 Caracterização térmica.....	86
4.3 Ensaios de lixiviação e solubilização da CRLA.....	91
4.4 Fusibilidade da CRLA	91
4.4 Ensaios tecnológicos.....	95
5. Conclusões.....	113
6. Referências	117

Lista de figuras

Figura 1: Produção/venda de revestimentos cerâmicos no mercado interno.	8
Figura 2: Taxa de consumo de dois combustíveis utilizados na manufatura de revestimentos cerâmicos ao longo dos anos.	9
Figura 3: Fluxograma típico do processo de fabricação de grês porcelanato.	11
Figura 4: Fases do ciclo geológico da argila.	13
Figura 5: Representações esquemáticas das unidades estruturais dos argilominerais: ...	14
Figura 6: Estrutura da argila caulinita.	15
Figura 7: Representação esquemática das estruturas cristalográficas da montmorilonita.	17
Figura 8: Representações esquemáticas da estrutura cristalográfica do quartzo.	20
Figura 9: Intervalos de temperatura em que os diferentes políformos de SiO_2 são estáveis a temperatura ambiente.	21
Figura 10: Representação esquemática da estrutura cristalográfica do mineral feldspato.	22
Figura 11: Ilustração da estabilidade e da evolução do estado estrutural de feldspatos potássicos cristalizados em altas temperaturas em função da temperatura e do gradiente de resfriamento: a) diagrama anortita – albita – ortoclásio (em proporções moleculares) para o grupo dos feldspatos de temperaturas mais altas (estruturas desordenadas); b) de temperaturas mais baixas (estruturas ordenadas).	24
Figura 12: Produção nacional de feldspato bruto e beneficiado.	25
Figura 13: Diagrama ternário de representação das regiões de composições típicas de massas para revestimentos cerâmicos.	26
Figura 14: Representação esquemática da variação do teor de umidade relacionado ao tipo de massa.	27
Figura 15: Estágios na remoção da água entre as partículas de argila durante o processo de secagem.	32

Figura 16: Estágios da sinterização: 1 – formação da área de contato; 2 – diminuição do volume de poros; 3 – formação da porosidade fechada; e 4 – produto sinterizado.....	34
Figura 17: Etapas de degradação térmica da madeira, via seção de uma viga de madeira exposta ao fogo durante 30 minutos.	45
Figura 18: Composição química aproximada de uma algarobeira verde adulta.	49
Figura 19: Fontes de resíduos em indústrias de confecção de materiais cerâmicos estruturais, localizadas em João Pessoa – PB.....	50
Figura 20: Etapas do desenvolvimento dos processos experimentais.	52
Figura 21: Dimensionamento de um corpo de prova, utilizado neste trabalho, imediatamente após ser prensado: a) comprimento; e b) largura.	57
Figura 22: Esboço do ensaio de flexão em três pontos e curva característica, em uma barra biapoiada.....	66
Figura 23: a) Galpão das matérias-primas para confecção de cerâmica estrutural; e b) Lenhas de algaroba para secagem e queima dos produtos elaborados, em uma das olarias visitadas, separadas por lote de produção diário.	69
Figura 24: Esteira de transporte da massa para produção.	69
Figura 25: Perfis do resíduo tipo CQ: a) resíduo cru (massa conformada não queimada oriunda do processamento); b) resíduo queimado (oriundo do forno ou do mal acondicionamento em área externa).....	70
Figura 26: Entrada de um forno de cozimento dos produtos cerâmicos, local de onde eram coletados os materiais classificados como resíduo tipo F.	70
Figura 27: Perfil do resíduo tipo F.....	71
Figura 28: Descarte das cinzas oriundas da lenha de algaroba em áreas impróprias, em duas unidades fabris (expostas ao ar livre e próximas a corredores de água).	71
Figura 29: DRX da CRLA.....	76
Figura 30: DRX da argila.	77
Figura 31: DRX do caulim.	78
Figura 32: DRX do feldspato.	78
Figura 33: DRX do quartzo.	79
Figura 34: Diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	80
Figura 35: DRX das composições MC0, MC10C35 e MC20C200, sinterizadas a 1220°C	81
Figura 36: Granulometria da argila: $D_m = 7,89 \mu\text{m}$	82
Figura 37: Granulometria do caulim: $D_m = 38,33 \mu\text{m}$	83

Figura 38: Granulometria do feldspato: $D_m = 15,80 \mu m$	83
Figura 39: Granulometria do quartzo: $D_m = 67,02 \mu m$	84
Figura 40: Granulometria da MC0. $D_m = 12,56 \mu m$	85
Figura 41: Granulometria da MC10C35. $D_m = 18,20 \mu m$	85
Figura 42: Granulometria da MC20C200. $D_m = 13,03 \mu m$	85
Figura 43: Curvas DTA/TG da CRLA (CIn).	86
Figura 44: Curvas DTA/TG da argila.	87
Figura 45: Curvas DTA/TG do caulim.	88
Figura 46: Curvas DTA/TG do feldspato.....	89
Figura 47: Curvas DTA/TG do quartzo.	90
Figura 48: Perfil das curvas TG/DTG das composições MC0, MC10C35 e MC20C200.	90
Figura 49: Perfis dos cones para o ensaio de fusibilidade: a) Cones de feldspato e CRLA CIn, C35 e C200; b) Cones de CRLA CIn, C35 e C200; c) Cones de composições com 25% de CRLA; d) Cones de composições com 50% de CRLA.	94
Figura 50: Retração linear de secagem dos CPs prensados.	96
Figura 51: Tensão de ruptura à flexão dos CPs prensados.....	97
Figura 52: Densidade aparente de secagem dos CPs prensados.....	98
Figura 53: Retração linear de queima dos CPs sinterizados.	100
Figura 54: Perda ao fogo dos CPs sinterizados.	101
Figura 55: Absorção de água dos CPs sinterizados.	102
Figura 56: Superfícies externas dos CPs sinterizados até: a) 1160°C; b) 1190°C; e c) 1220°C.....	103
Figura 57: Porosidade aparente dos CPs sinterizados.....	105
Figura 58: Massa específica aparente dos CPs sinterizados.....	107
Figura 59: Tensão de ruptura à flexão dos CPs sinterizados.....	108
Figura 60: Curva de gresificação de MC0.	110
Figura 61: Curva de gresificação de MC5C35.	110
Figura 62: Curva de gresificação de MC10CIn.	111
Figura 63: Curva de gresificação de MC15C200.	111

Lista de tabelas

Tabela 1: Classificação de revestimentos cerâmicos produzidos por prensagem.	8
Tabela 2: Intervalo de variação das matérias-primas típicas utilizadas na fabricação de grês porcelanato.	12
Tabela 3: Alguns minerais constituintes das argilas.	18
Tabela 4: Comportamento de alguns defloculantes e sua forma de atuação.	30
Tabela 5: Principais transformações nos materiais cerâmicos.	34
Tabela 6: Paraíba: superfícies reflorestadas, por espécie, ao amparo do Fiset.	47
Tabela 7: Percentuais de composição das massas cerâmicas utilizadas neste trabalho. .	54
Tabela 8: Determinação do tempo de moagem em consonância com o resíduo da massa.	55
Tabela 9: Determinação da quantidade de defloculante utilizado em função do ensaio de viscosidade realizado para todas as composições cerâmicas deste trabalho.	56
Tabela 10: Análise química da CRLA.	74
Tabela 11: Análise química, em óxidos, das matérias-primas argilosas.	74
Tabela 12: Análise química, em óxidos, das matérias-primas não-argilosas.	75
Tabela 13: Distribuição granulométrica da CRLA, via peneiramento a seco.	81
Tabela 14: Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado, segundo NBR 10005 (2004), e no extrato solubilizado, segundo NBR 10006 (2004), para a CRLA.	91
Tabela 15: Modificações dimensionais nos cones de fusão.	92
Tabela 16: Resistência a manchas.	105

Lista de Símbolos

°C – Graus Celsius

µm – Micrometro

AA – Absorção de água

ATG – Análise termogravimétrica

C35 – CRLA com percentual elevado de tamanho de partícula limitado entre 0,25 mm e 0,50 mm

C200 – CRLA com percentual elevado de tamanho de partícula limitado entre 0,04 mm e 0,07 mm

CIn – CRLA in natura, sem restrição granulométrica

CG – Curva de gresificação

CPs – Corpos de prova

CRLA – Cinza residual da lenha de algaroba

DA – Densidade aparente

DRX – Difração de raios-X

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Derivada da curva de TG

FRX – Fluorescência de raios-X

K – Kelvin

MC0 – Massa referencial

MEA – Massa específica aparente

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Mm² – Milhões de metros quadrados

Mm³ – Milhões de metros cúbicos

MPa – MegaPascal

Mt – Milhões de toneladas

mt – Mil toneladas

PA – Porosidade aparente

PF – Perda ao fogo

RLS – Retração linear de secagem

RLQ – Retração linear de queima

TRF – Tensão de ruptura à flexão em 3 pontos

CAPÍTULO 01

Introdução

1. Introdução

A indústria cerâmica exerce um papel fundamental na economia do país, privilegiada pela diversidade de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e/ou disponibilidade de tecnologias embutidas nos equipamentos industriais, fatos que podem explicar a rápida evolução atribuída aos parques fabris brasileiros, em paralelo ao surgimento de diferentes tipos de produtos, dos diversos segmentos cerâmicos, atingindo níveis de qualidade mundiais, de apreciáveis quantidades exportadas (BRASIL, 2012). Seus diferentes segmentos, dentre os principais cerâmica vermelha, materiais de revestimento, refratários, louças sanitárias e cerâmicas técnicas, consomem uma diversidade de substâncias minerais *in natura* e/ou beneficiadas, devido às suas múltiplas aplicações, cujas variedades empregadas dependem do tipo de produto e da localização da planta fabril. Naturalmente, a disponibilidade de matérias-primas deve suprir a crescente demanda propiciada pelos centros consumidores (GIARDULO, 2005).

Nas últimas décadas, já se projetava uma preocupação acerca do contínuo decréscimo na oferta desses constituintes para os dias atuais, principalmente das matérias-primas consideradas estratégicas, ditas assim por encabeçarem maior percentual de incorporação nas formulações para confecção de determinados materiais cerâmicos, a exemplo das argilas que, de um modo geral, desempenham papel fundamental na aglutinação e processamento desses materiais, assim como o feldspato, cuja extração no Estado da Paraíba, vem passando por contínuo desaceleramento (MOREIRA, 1994; MOTTA e RODRIGUES, 2010). A argila é considerada o primeiro material estrutural inorgânico a adquirir propriedades completamente novas como resultado de uma operação intencional realizada por seres humanos – a “queima”, o que tornou possível a obtenção de potes, panelas e outros utensílios cerâmicos com enorme impacto na vida e nos hábitos do homem. Kranzberg e Smith (1988) acreditam ter sido este o fato que deu origem à engenharia de materiais.

Como precaução adotada nos últimos anos, viu-se a necessidade de imediato fomento por novos insumos que substituíssem esses constituintes nas massas cerâmicas, vinculando boas características ao produto final ou mantendo as mesmas qualidades quando formulado com a obsoleta matéria-prima. Hoje, estudos que envolvem a

incorporação de resíduos/subprodutos industriais em massas cerâmicas em substituição de alguma(s) matéria(s)-prima(s) vêm rompendo a barreira do “conservadorismo” adotado por boa parte dos empresários ceramistas, no que se refere à absorção de ferramentas e ideias inovadoras relativamente àquelas empregadas costumeiramente em todo o processo de fabricação da grande área ceramista mundial. A necessidade é um forte incentivo, e o setor está hoje disposto a mudar: mudar matérias-primas, mudar parâmetros de processo e, principalmente, aperfeiçoar seus produtos (SEGADÃES, 2013).

Em consonância à geração desnorreada de resíduos e subprodutos industriais, sabe-se que o descarte desses materiais em locais inadequados ocasiona um forte impacto ambiental, que poderia ser minimizado com a reciclagem/reutilização/incorporação desses em materiais diversos (SANTANA *et al.*, 2008). Diante da escassez de fontes energéticas e de questões ambientais, indústrias dos diversos setores buscam o desenvolvimento sustentável, por meio da substituição de matérias-primas alternativas menos agressivas ao meio ambiente, da reutilização ou reciclagem de resíduos e aumento de eficiência pelo uso racional de recursos naturais (ROCCA, 1993).

A elevação da competitividade internacional prescreve às indústrias do setor cerâmico, particularmente de revestimento, a necessidade de melhorar a qualidade de seus produtos. Por outro lado, a busca por matérias-primas de custo reduzido e o tratamento adequado da questão ambiental (ferramentas relacionadas à produção e economia energética) são fatores diferenciais sendo, portanto, decisivos na escolha de determinado produto pelo mercado cada vez mais exigente. A excelência ocorre quando o material obtido, no uso dessas ferramentas, se torna compatível com o material convencional em aparência, propriedades técnicas e qualidade de serviço, sem a penalidade de custo adicional ao mesmo (ESTRELA, 1996).

Portanto, dar um destino aos resíduos industriais, no geral, constitui um grande desafio (SEGADÃES, 2013). Isso porque, em boa parte, os materiais cerâmicos são normalmente combinações de metais com elementos não metálicos, apresentando propriedades definidas pelas suas composições químico-microestruturais. A esse grupo de materiais também pertencem os argilominerais, o cimento e os vidros (RAHAMAN, 2007). Do ponto de vista das ligações químicas, podem ser desde predominantemente iônicas até predominantemente covalentes, constituindo materiais que funcionam tipicamente como isolantes térmicos e elétricos, mais resistentes as altas temperaturas e

a ambientes corrosivos que os polímeros e metais. Eles são muito duros, porém frágeis (PADILHA, 1997). A distribuição das fases ou microestruturas desses materiais depende das técnicas de fabricação, matérias-primas utilizadas, reações de equilíbrio, cinética e mudanças de fases (AMORÓS *et al.*, 1994).

O crescimento no consumo de matérias-primas naturais, a exemplo do feldspato, está dominado pelas indústrias de revestimento cerâmico, visto que a indústria de vidro, em particular a de embalagem, tem apresentado um baixo desenvolvimento, atribuído aos substitutos (PET e latas metálicas), bem como ao aumento contínuo da reciclagem do vidro. Essa acentuada demanda de feldspato deve-se ao desenvolvimento do processo manufatureiro de revestimentos cerâmicos que usa, na formulação do grês porcelanato, por exemplo, cerca de 35 – 50% desse material em sua composição (BIFFI, 1997).

A Paraíba constitui um dos maiores usuários de lenha no país, em especial a da algaroba, destinada quase que exclusivamente ao tratamento térmico em olarias da região por apresentar especialmente a propriedade de conservação de calor (poder calorífico em torno de 2850 kcal/kg), além de sua vasta disponibilidade em solo paraibano (BEZERRA, 2005; LIVIA, 2012). A cinza, oriunda da carbonização total de uma lenha, é um resíduo/subproduto gerado em grande quantidade pelo setor ceramista estrutural.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de materiais cerâmicos de revestimento incorporados com a cinza residual da lenha de algaroba (CRLA), matéria-prima de baixo custo e alto valor agregado no que diz respeito ao seu reaproveitamento, não desgaste ambiental e adaptabilidade aos processos de fabricação de materiais cerâmicos. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) verificar a influência de adição da CRLA, em substituição parcial ao feldspato, como matéria-prima alternativa, no desenvolvimento de materiais cerâmicos de revestimento;
- b) comprovar sua viabilidade através do auxílio de diagramas de fase de sistemas cerâmicos tradicionais em avaliação do potencial de utilização desse resíduo, propiciando a compreensão de seus efeitos sobre o

- comportamento de densificação/sinterização do novo produto formado, em busca da manutenção de suas propriedades finais; e
- c) correlacionar os parâmetros de processamento (formulação, temperatura final de queima e granulometria da CRLA) com suas propriedades físico-químico-mecânicas.

1.2 Estrutura da dissertação

Em relação à estrutura deste trabalho, o Capítulo 2 aborda uma revisão da literatura, envolvendo os aspectos relacionados com a tipologia, origem e reciclagem de resíduos e subprodutos industriais, com enfoque na CRLA, além de descrever as características gerais de uma indústria cerâmica de revestimentos e os princípios do processamento cerâmico na fabricação do grês porcelanato. Ainda são tratados temas que englobam as matérias-primas envolvidas no trabalho, em particular o feldspato, apreciando sua disponibilidade no Brasil e na Paraíba.

No Capítulo 3, são apresentadas as metodologias e o tratamento destinado aos materiais empregados para a formulação, descrição do processamento cerâmico e as técnicas de caracterização utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa.

O Capítulo 4 refere-se à etapa dos resultados e discussão. Nesse capítulo, são apresentadas as caracterizações das matérias-primas, juntamente com CRLA, como também os resultados referentes às caracterizações dos corpos cerâmicos elaborados, crus e queimados. Posteriormente, avaliam-se algumas propriedades tecnológicas em função das formulações propostas.

No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões gerais acerca dos capítulos anteriores, sendo relacionadas sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 02

Fundamentação Teórica

2. Fundamentação Teórica

Este capítulo aborda os principais tópicos referentes ao tema deste trabalho, relacionando, inicialmente, as características gerenciais, operacionais e técnicas de uma classe especial de materiais cerâmicos, a de revestimento, com destaque para a tipologia grês porcelanato, detalhando as matérias-primas básicas para a sua elaboração e perfil produtivo. Subsequentemente, investiga-se a origem e as formas de disposição de alguns resíduos/subprodutos industriais, em busca da compreensão do aspecto reciclagem aplicado pelas indústrias do ramo, e a gama de possibilidades de sua reutilização como matéria-prima cerâmica, com destaque para a CRLA. Ao final do capítulo, chama-se a atenção para dados de geração e perspectiva de reutilização deste material em empresas cerâmicas da região de João Pessoa – PB.

2.1 Revestimento cerâmico

O setor cerâmico no Brasil, em especial o de revestimentos, vem passando por grandes mudanças nas últimas duas décadas, experimentando um crescimento vertiginoso no que diz respeito a sua dinamização frente às oscilações socioeconômicas empreendidas pela globalização. Alguns fatores como elevada produtividade, reduzidos custos de manufatura, disponibilidade de insumos minerais e energéticos foram determinantes, hoje, na projeção do Brasil como o segundo maior produtor mundial de revestimentos cerâmicos, superado, em termos de volume, apenas pelo mercado da China. Esse avanço só foi possível, também, graças à disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais frente a um mercado consumidor doméstico em plena expansão (ANFACER, 2012; BRASIL-SGM, 2012).

De acordo com Giardulo (2005), as massas normalmente utilizadas no Brasil dividem-se em dois grupos: a) queima acima de 1100°C (revestimentos e refratários, p.ex.); e b) queima abaixo dessa temperatura (cerâmica estrutural, p.ex.).

O termo *revestimento* é usado genericamente tanto para os revestimentos (parede) quanto para os pavimentos (piso) cerâmicos. O mercado consumidor atual aceita essa terminologia, adotando *revestimentos cerâmicos* como uma forma geral para materiais de acabamento (BOSCHI, 2002).

Comumente, as cerâmicas de revestimentos são aqueles materiais, na forma de placas, usados na construção civil para recobrimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e externos, condicionados, durante sua vida útil (entre 10 e 30 anos), a conferir, dentre as principais características, um material de vedação que apresente, sobretudo, resistência mecânica, estanqueidade, relativo comportamento térmico e à intempéries, e resultados satisfatórios quanto às solicitações de esforços (CAMPANTE e BAÍA, 2003).

Obtidos da mistura de argila, areia e outras substâncias naturais (feldspatos, filitos, calcita e outros) ou beneficiadas (por meio de operações como moagem, dissolução química, lavagem, dispersão, classificação, filtração, desaeração e/ou sedimentação), esses materiais são geralmente conformados via extrusão ou prensagem (escolha que depende da consistência do sistema – barbotina, pasta plástica ou material granulado), aptos a produzir uma forma específica de composição e microestrutura. Sequencialmente, quando conformados, são colocados em secadores para remoção de algum ou de todos os líquidos remanescentes do processamento para logo após, serem cozidos em altíssimas temperaturas (normalmente, entre 1170°C – 1250°C), podendo ou não receber cobertura vítrea, apresentando formatos e dimensões variáveis (WENDER e BALDO, 2000; BELTRÁN *et al.*, 1996; BIFFI, 1997). Recebem designações tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota e piso (ABCERAM, 2012).

Existem diferentes tipos de revestimentos cerâmicos, seja nos formatos e tipologias, seja principalmente nas características técnicas do produto final. Esses materiais podem ser classificados, segundo a NBR 13817 (1997) e ISO 13006 (1998), de acordo com os critérios esmaltados e não esmaltados; o método de conformação (prensado ou extrudado, por exemplo); a resistência (à abrasão superficial – PEI; ao manchamento; ao ataque de agentes químicos); ao aspecto ou análise superficial. Esses produtos ainda são enquadrados quanto às classes de absorção de água. Por meio das normas ASTM/ANSI C-973 (1988) e ISO 10545 (1995), podem-se distinguir materiais vitrificados de não-vitrificados, simplesmente pela absorção de água (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação de revestimentos cerâmicos produzidos por prensagem.

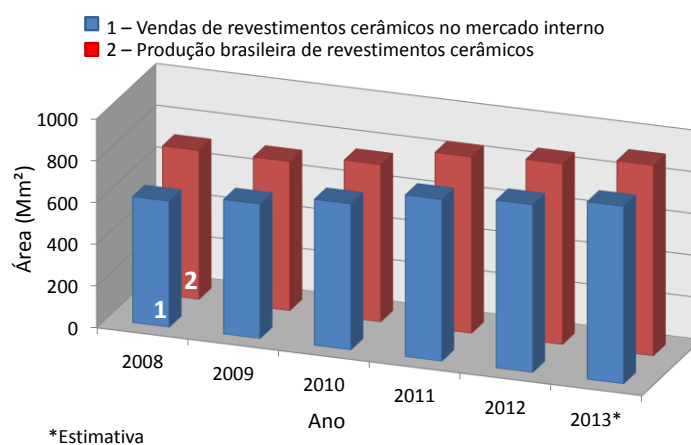
Revestimentos Cerâmicos						
Absorção de água (%)		AA<0,5	0,5<AA<3,0	3<AA≤6	6<AA≤10	AA>10
Normas	ASTM C 973-88	Muito vitrificado	Vitrificado	Semi-vitrificado	Não vitrificado	
	ISO 10545	BI ou BIa	BIb	BIa	BIb	BIII
	NBR 13817	Porcelanato	Grês	Semigrês	Semiporoso	Poroso
Módulo de resistência à flexão (MPa)		≥35 alta	≥30 alta	≥22 média	≥18 baixa	≥15 baixa

A ANFACER mostra o perfil de consumo dos revestimentos cerâmicos no mercado nacional, distribuídos em: 9% de porcelanato, 12% de grês, 17% de semigrês, 25% de poroso e 37% de semiporoso (ANFACER, 2012).

Em 2012, a produção brasileira de revestimentos cerâmicos fechou a casa dos 866 Mm² (8% superior a 2011, com projeção de aumento para mais de 12% para o ano 2013 – Figura 1), operando com 82% da sua capacidade instalada, sendo vendidos pouco mais de 862 Mm² dos quais 93% absorvidos pelo mercado interno, propiciando um faturamento superior a R\$ 9,6 bilhões – 0,3% do PIB (2012), aproximadamente. Do total produzido, 65% foram de revestimentos para pisos, 15% paredes, 18% porcelanato e 2% para fachadas (ANFACER, 2012; IBGE, 2012; BRASIL-SGM, 2012).

Figura 1: Produção/venda de revestimentos cerâmicos no mercado interno.

Fonte: Adaptado de ANFACER (2012).

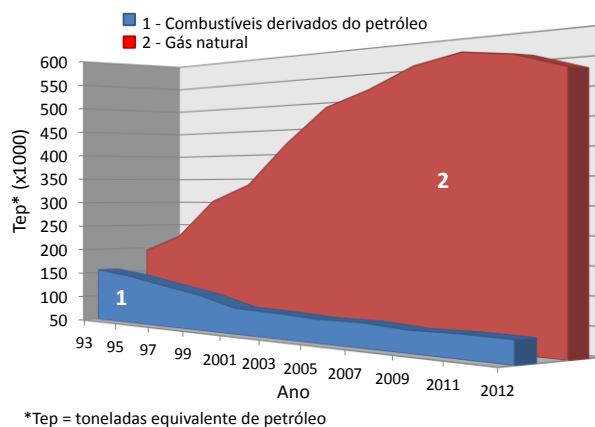


Algumas das vantagens do setor de revestimento, frente aos demais setores de fabricação de materiais cerâmicos, no tocante ao crescente desenvolvimento comercial de seus produtos, se encontram na rápida evolução adotada pela produção em massa de seus materiais, sempre acompanhada de técnicas de gestão que incluem o controle rigoroso das matérias-primas, dos processos e dos produtos fabricados (PINHEIRO, 2006).

Na queima desses materiais, os fornos podem ter diversas fontes de energia como eletricidade, lenha, serragem, óleo ou carvão mineral, gás natural, entre outras (LUCENA, 2007). Ao longo dos anos, na indústria de revestimentos, foi adotada a substituição dos combustíveis derivados do petróleo (essencialmente o óleo combustível) por gás natural (Figura 2). Já na de cerâmica estrutural, grande parte das olarias utilizam a lenha como fonte de calor para queima e secagem de seus produtos (PINHEIRO, 2006).

Figura 2: Taxa de consumo de dois combustíveis utilizados na manufatura de revestimentos cerâmicos ao longo dos anos.

Fonte: Adaptado de Pinheiro (2006).



2.1.1 Porcelanato

O adjetivo *porcelanato* tem uma raiz etimológica no termo *porcelana*, um material cerâmico mais nobre, em evidência e apreciado há séculos (PALMONARI e TIMELLINI, 1989). Essa definição faz referência ao nome comercial que era atribuído ao porcelanato no seu surgimento. Tecnicamente, existe uma classificação que distingue bem o que é considerado porcelanato e o que é grês: ou seja, o primeiro pertence ao

grupo BI (ou BIa), que é o grupo dos elementos prensados, com percentual de absorção de água contido no intervalo de 0% a 0,5%. O grês pertence ao grupo BIb. Apesar de possuir sua configuração também por prensagem, seu percentual de absorção de água está no intervalo 0,5% – 3,0% (NBR 13817, 1997).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas, porcelanato é uma placa cerâmica para revestimento constituída por argilas, feldspato e outras matérias-primas inorgânicas, destinando-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos. Envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após queima, conjunto que resulta em um produto de baixa porosidade e elevado desempenho técnico, podendo ainda ser esmaltado ou não, polido ou natural, retificado ou não (NBR 15463, 2007; MORAIS 2007). A ISO 13006 (1998), análoga a NBR 15463 (2007), faz referência ao revestimento produzido por extrusão, sendo este, na prática, usado em áreas industriais, almoxarifados, cozinhas industriais, praças esportivas e, em alguns países, ao ar livre.

2.1.2 Grês porcelanato

Junto ao termo *porcelanato*, definido no item anterior, a denominação *grês porcelanato* deriva de *grês*, que na terminologia cerâmica, indica um material de estrutura compacta, constituído por várias fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea (BIFFI, 1997).

Projetado para o ambiente industrial nos anos 1970, o grês porcelanato se impôs gradualmente em ambientes comerciais até ocupar o que se considera hoje como um largo espaço no uso doméstico residencial. Isso está associado em parte a uma evolução conceitual e tecnológica de todas as faces do processo produtivo, a partir da reformulação das massas até redefinição dos ciclos de queima e, também, devido ao desenvolvimento de técnicas de coloração e decoração (SAVORANI, 2001).

O produto desenvolvido, grês, pertence à classe dos produtos com absorção de água inferior a 3%, sendo o mais próximo, tecnicamente, do porcelanato (MENEGAZZO *et al.*, 2001). O grês porcelanato assemelha-se à pedra natural. Possui, contudo, inúmeras características que superam o desempenho do granito e do mármore, entre outros materiais, como maior resistência química (adequado ao uso em laboratórios e indústrias), impermeabilidade (maior resistência a manchas e facilidade de limpeza), maior resistência à abrasão (recomendável para áreas de elevado tráfego),

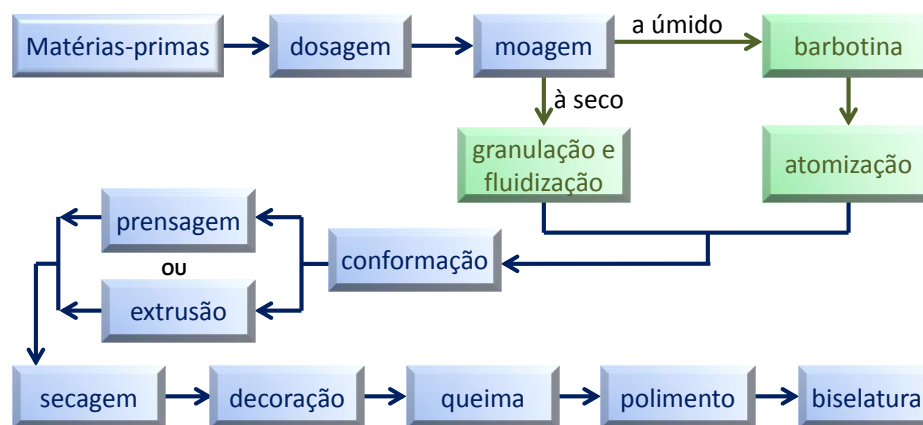
uniformidade de cores na peça e entre peças, sendo materiais leves de reduzida espessura e maior resistência mecânica (facilidade no transporte e manuseio), facilidade no assentamento e custo menor (OLIVEIRA, 1998; BELTRÁN *et al.*, 1996).

2.1.2.1 Produção de grês porcelanato

A Figura 3 mostra o esquema de produção do grês porcelanato de acordo com a literatura.

Figura 3: Fluxograma típico do processo de fabricação de grês porcelanato.

Fonte: Adaptado de Pinheiro (2006).



Alguns critérios de fabricação fundamentais para esse material são detalhados a seguir.

a) Seleção das matérias-primas

Baseia-se nos critérios inerentes ao processo (plasticidade, por exemplo) e nas propriedades requeridas ao produto (fusibilidade e cor da base, por exemplo). Estes dados são criticamente dependentes da composição química e mineralógica das matérias-primas empregadas (ACCHAR, 2000). De modo geral, as matérias-primas cerâmicas são minerais ou acumulações de rochas com as quais se podem fabricar produtos cerâmicos, a partir de seu estado natural ou com tratamento prévio (SANTOS, 1989). São constituídas essencialmente por minerais argilosos (argilas e caulins, por exemplo) e não argilosos (fundentes, inertes, carbonatos e talcos), cujas características

plásticas ou não plásticas são determinadas pelas quantidades predominantes dos mesmos em uma amostra (WORRALL, 1975; BORBA *et al.*, 1996).

As matérias-primas utilizadas na formulação de massas de grês porcelanato (Tabela 2) assumem, em geral, configurações mineralógicas distintas, nas quais cada uma exerce função própria e específica: as matérias-primas argilosas conferem plasticidade à massa, enquanto aquelas complementares, não-plásticas, caracterizadas por minerais fundentes e aqueles predominantemente refratários, são responsáveis, em linhas gerais, pela densificação e resistência mecânica do material. À primeira família, pertencem os minerais argilosos de natureza ílítico-cauliníticas ou montmoriloníticas, os quais apresentam características plásticas mais ou menos evidentes com relação à própria estrutura mineralógica e à granulometria das partículas. Os minerais fundentes são representados por feldspatos e feldspatóides, talco e outros. Aqueles mais refratários, com função estrutural, são os quartzos e os quartzitos em geral (SANTOS, 1989).

Tabela 2: Intervalo de variação das matérias-primas típicas utilizadas na fabricação de grês porcelanato.

Fonte: Biffi (1997).

Matérias-primas	Intervalo de variação (%)
Argilas	30 – 55
Areias de quartzo/feldspáticas	5 – 20
Caulins	0 – 20
Feldspatos	35 – 50
Pigmentos	0 – 5
Silicato de zircônio/alumina	0 – 5
Talco/Magnesita/Dolomita	0 – 4

a.1 – Minerais argilosos

Os minerais argilosos são filossilicatos hidratados constituídos de cristais bastante pequenos ($< 4 \mu\text{m}$ a $8 \mu\text{m}$), em forma de lâminas hexagonais e às vezes de fibras, formados a partir da transformação ou alteração de rochas ricas em aluminossilicatos, podendo ainda provir da transformação de vidros vulcânicos (BORIS *et al.*, 2000). Sua estrutura pode ser identificada por análises complementares que envolvem raios-X (difração e fluorescência) e se caracteriza pela superposição de folhas

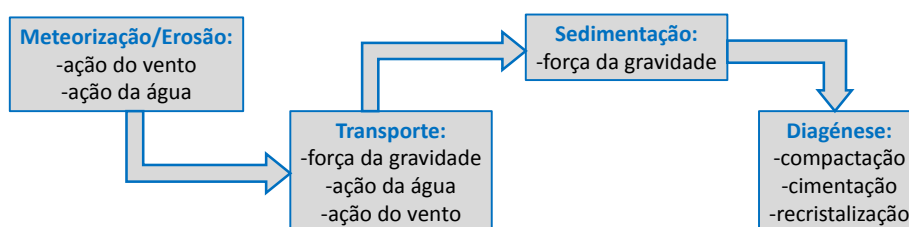
compostas de camadas tetraédricas de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, e de camadas octaédricas à base de octaedros de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ (BARBA *et al.*, 2002).

Tanto os grupos tetraédricos como também os grupos octaédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais (VAN VLACK, 1970). Na folha tetraédrica, o cátion dominante é Si^{4+} ; contudo Al^{3+} o substitui frequentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente. Para a folha octaédrica, os cátions são geralmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , porém outros cátions de tamanhos médios, tais como Cr^{3+} , Mn^{2+} , Li^+ , Zn^{2+} , também ocorrem em algumas espécies (KLEIN e HURLBUT, 1993). A menor unidade estrutural contém três octaedros. Caso todos esses três venham estar ocupados, ou seja, preenchidos com cátions em seus centros, a folha é classificada como trioctaédrica. Caso apenas dois sejam ocupados e o terceiro vazio, a folha, portanto, será classificada como dioctaédrica (MOORE e REYNOLDS, 1997).

Argila é um material natural, de textura terrosa e granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (mica e quartzo, por exemplo), matéria orgânica, sais solúveis e outras impurezas (SANTOS, 1989). Esse material advém da transformação de rochas na superfície terrestre por efeitos variados: água, vento frio, calor, seres vivos e etc. O conjunto destes denomina-se “meteorização ou erosão” (KLEIN e HURLBUT, 1985). O esquema da Figura 4 representa o ciclo geológico desse tipo de sedimento. Os sedimentos resultantes são transportados pelas águas e o vento, até a energia destes meios deixar de ser suficiente para transportar, sendo então, nesses locais, depositados e compactados, originando assim uma bolsa ou depósito argiloso (COSTA, 2008).

Figura 4: Fases do ciclo geológico da argila.

Fonte: Adaptado de Costa (2008).



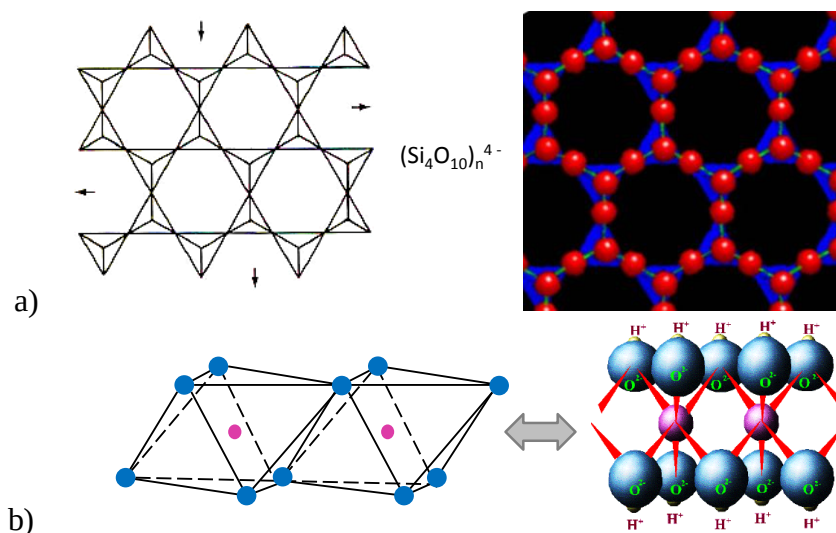
Os argilominerais são os minerais característicos das argilas. Graças aos argilominerais, quando da presença de água, elas desenvolvem uma série de propriedades (plasticidade e tixotropia, por exemplo) e ensaios (resistência mecânica a

úmido, retração linear de secagem e boa compacidade das partículas) que caracterizam as argilas (LAWRENCE, 1965). Do ponto de vista químico, as argilas são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo, em certos tipos, outros elementos como berílio, titânio, ferro, lítio, potássio, sódio e cálcio (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). Estruturalmente, os argilominerais podem ser divididos em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelares, também denominados de silicatos em “folhas siloxanas” ou simplesmente folhas tetraédricas (classe dos filossilicatos, em que $\text{Si/O} = 2/5$); e b) silicatos cristalinos de estrutura fibrosa, constituídos pelos argilominerais sepiolita, $\text{Mg}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_3(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e atapulgita, $\text{Mg}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_5)_8(\text{OH})_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (SANTOS e SANTOS, 1984; MACHADO, 2009). Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são tetraedros e octaedros de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, em volta de pequenos cátions – Figura 5 (SANTOS, 1989). Atualmente, muitos são os setores industriais que utilizam materiais à base de argilominerais como matérias-primas de processo, por exemplo, cerâmica, papel, borracha, nutrição animal, cosméticos e petróleo (COELHO *et al.*, 2007). Em particular, no setor de revestimentos cerâmicos, em 2012 o consumo brasileiro de bens minerais para sua produção foi na ordem 16 Mt, sendo a maior parte argilominerais (BRASIL-SGM, 2012).

Figura 5: Representações esquemáticas das unidades estruturais dos argilominerais:

- a) Camada ou folha tetraédrica; b) Camada ou folha octaédrica.

Fonte: Adaptado de Amorós *et al.* (1994).



Os minerais das argilas são bastante numerosos, destacando a caulinita, illita e esmectita (ou montmorilonita). O que diferenciam esses argilominerais são, basicamente, o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro, principalmente, e a consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions (SANTOS, 1989).

Argilas constituídas pelo argilomineral caulinita possuem normalmente 80% ou mais da espécie química $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, além de pequenas quantidades de quartzo e óxidos, caracterizando-se como materiais refratários por possuírem, em sua composição, basicamente sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). De estrutura fortemente polar – folhas ligadas por um oxigênio em comum –, não permite substituições por cátions dentro da rede cristalina (estrutura eletricamente neutra). A presença de ligações hidroxilas (O-OH) entre as camadas dificulta sua clivagem (SANTOS, 1989). Apresenta uma estrutura dioctaédrica, que consta de uma camada tetraédrica ligada a uma camada octaédrica tipo gibbsita (Figura 6). São ainda minerais argilosos de três camadas (sistema triclinico:1), possuindo duas fases estáveis em alta temperatura, quando sinterizados: mulita e cristobalita – Eq. 1: relação global que mostra a formação das fases estáveis resultantes do aquecimento da caulinita (BARBA *et al.*, 2002).

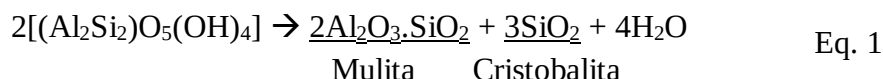
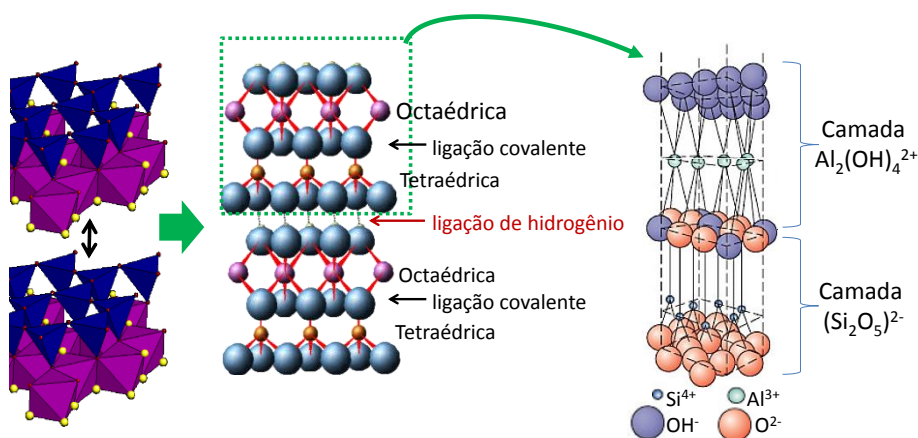


Figura 6: Estrutura da argila caulinita.

Fonte: Adaptações de Klein e Hurlbut (1985); Hauth (1951).



A caulinita, na massa cerâmica de porcelanato, é empregada em teores que variam de 10% – 15%, por atribuir à massa características próprias desse material, ou seja, coloração branca após queima (BIFFI, 1997). Além disso, em função de possuir grande quantidade de óxido de alumínio, Al_2O_3 , funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica. A alumina também pode se tornar parte da formação vítrea do tipo sílico-aluminato, quando associada a elementos alcalinos fundentes. Porém, sua constituição predominante ao final da queima é como mulita, na forma $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, que, devido à sua estrutura, funciona como “esqueleto” dos materiais cerâmicos obtidos, contribuindo dessa forma para o aumento da resistência mecânica (SANTOS, 1989).

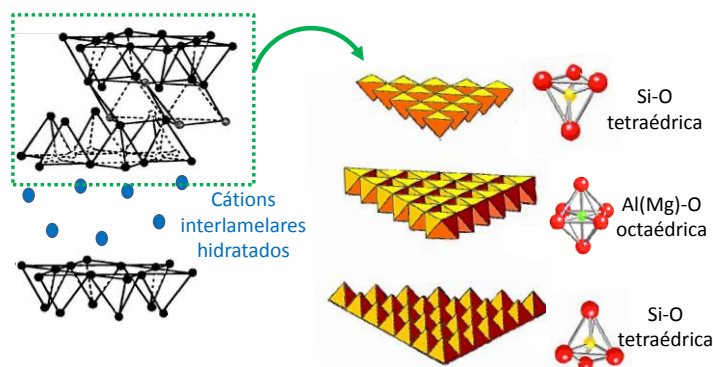
O caulim é uma argila de granulometria fina, geralmente de queima branca, podendo apresentar outras tonalidades, e de boa inércia química, constituído de 75% – 80% (percentual mássico) de material caulínítico, derivado de alterações de minerais petrográficos (formadores de rochas), formado por intemperismo ou por alteração hidrotérmica (SANTOS, 1989; COSTA, 2008). O caulim utilizado na indústria é um material obtido a partir do beneficiamento do caulim bruto (acompanhado de impurezas tais como compostos de ferro, manganês e matéria orgânica, por exemplo) ou rocha de caulim recém-extraída, tendo as propriedades fundamentais que condicionam seu uso na indústria cerâmica, tais como clareamento da massa (cerâmica branca) e refratariedade (cerâmica refratária). Outros minerais presentes ocasionalmente no caulim, além da caulinita, são a diquita, a haloisita e a nacrita (ABREU, 1973). O caulim cerâmico não deve possuir em demasia minerais que afetem a cor da queima, como a hematita (Fe_2O_3), cujo teor máximo não deve ultrapassar 0,9%, de modo que o índice de alvura, após a queima, esteja na faixa 85% – 92% (HARBEN, 1996).

As montmorilonitas são um conjunto ou família de minerais argilosos, cuja estrutura e composição química estão diretamente relacionadas com as da pirofilita, $(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{Al}_2(\text{OH})_2$. Os argilominerais dessa família são trifórmicos, compostos por folhas constituídas por três camadas (tetraédrica – octaédrica – tetraédrica) de silicatos dos tipos di ou trioctaédricos, podendo apresentar substituição isomórfica do Si por Al, nas posições tetraédricas; nas posições octaédricas, o cátion pode ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , entre outros (Figura 7). A característica destacável desses minerais é sua capacidade para absorver moléculas de água entre as folhas, produzindo uma visível dilatação de sua estrutura, além do aumento da plasticidade, quando adicionada em uma massa cerâmica em baixas proporções (bentonita). Os membros dioctaédricos são: beidelita,

montmorilonita e nontronita; os trioctaédricos são: hectorita e saponita (SANTOS, 1989; CAMPOS, 2007; FERREIRA *et al.*, 2008).

Figura 7: Representação esquemática das estruturas cristalográficas da montmorilonita.

Fonte: Adaptações de Rodrigues (2009); Coelho *et al.* (2007).



Por outro lado, argilas constituídas pelo argilomineral ilita, termo geral aplicado aos minerais micáceos (filossilicatos) da argila, diferenciam-se das micas, por apresentarem menos silício substituído por alumínio, contendo mais água e tendo uma parte de potássio substituído por cálcio e magnésio (CHOUDHURI, 2005). Os minerais que constituem esse grupo são conhecidos por sua grande variedade de nomes com alguns ainda sem terminologia padrão. Outras nomenclaturas utilizadas para denominar esse grupo são mica hidratada e sericita. Esses minerais se apresentam sempre contaminados com impurezas difíceis de serem eliminadas, dificultando a determinação de sua composição química com precisão. Todos os minerais do grupo das ilitas são dioctaédricos, embora, possivelmente, exista alguma série trioctaédrica (VIEIRA *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2010).

Em resumo, nas caulinitas praticamente não há substituição; na ilita ocorre substituição, e o cátion neutralizante é o potássio, e nas montmorilonitas, também ocorrem substituições, e os cátions neutralizantes podem ser sódio, potássio, cálcio, entre outros. Isso implica diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas. Como exemplo, argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, como já foi dito anteriormente, por serem constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que outros, devido à presença de potássio, ferro e outros elementos, possuem a refratariedade sensivelmente reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma

dada aplicação. Daí a razão, para muitos casos, de se eliminarem por processos físicos os minerais indesejados, realizando-se o beneficiamento, por exemplo.

Na Tabela 3, é apresentado um resumo das características de alguns minerais da argila, classificados por subgrupo e espécie mineralógica.

Tabela 3: Alguns minerais constituintes das argilas.

Fonte: Barba *et al.* (2002).

Subgrupo	Espécie química	Minerais comuns	Fórmula química	
Caulim $X_n(Y_2O_5)(OH)_4$	Caulinita	Caulinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	
		Diquita		
		Haloisita		
		Livesita		
		Nacrita		
Mica $X_n(Y_2O_5)(OH)_2Z_m.wH_2O$	Montmorilonita	Beidelita	$(Al_{1,46}Fe_{0,50}Mg_{0,08})(Al_{0,36}Si_{3,64})O_{10}(OH)_2Na_{0,40}$	
		$(Al_{1,46}Fe_{0,50}Mg_{0,08})(Al_{0,36}Si_{3,64})O_{10}(OH)_2Na_{0,40}$		
		Montmorilonita		$(Al_{1,51}Fe_{0,07}Mg_{0,60})(Al_{0,28}Si_{3,72})O_{10}(OH)_2Na_{0,33}$
		$(Al_{1,51}Fe_{0,07}Mg_{0,60})(Al_{0,28}Si_{3,72})O_{10}(OH)_2Na_{0,33}$		
		Nontronita		$(Fe_{1,67}Mg_{0,33})(Si_4O_{10})(OH)_2Na_{0,33}yFe_{2,22}(AlSi_3O_{10})(OH)_2Na_{0,53}$
		$(Fe_{1,67}Mg_{0,33})(Si_4O_{10})(OH)_2Na_{0,33}yFe_{2,22}(AlSi_3O_{10})(OH)_2Na_{0,53}$		
		Hectorita		$Na_{0,33}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$
		$Na_{0,33}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$		
		Saponita		$Mg_3(Al_{0,33}Si_{3,67})O_{10}(OH)_2Na_{0,33}$
		$Mg_3(Al_{0,33}Si_{3,67})O_{10}(OH)_2Na_{0,33}$		
	Ilita	Grande variedade		

De um modo geral, as argilas possuem uma elevada área superficial com ligações químicas não saturadas, o que facilita a interação com diferentes substâncias (explica o comportamento plástico, quando em contato com água). Para se ter uma ideia, um grama de sepiolita possui entre 100 cm² e 240 cm² de superfície. A caulinita bem cristalizada, uma das argilas com menor superfície, tem, mesmo assim, 15 cm² por grama de material (PEDRASSANI, 2009).

Outra característica importante é a capacidade de troca de cátions (CTC): íons positivos existentes em soluções aquosas que entram em contato com a argila podem, facilmente, infiltrar-se entre as lâminas dos minerais argilosos e dali sair também facilmente (ligações químicas fracas). Eles não penetram na estrutura do mineral, apenas prendem-se às superfícies das partículas de argila. Ocasionalmente, essa troca

iônica pode acontecer também em meio não-aquoso. Essa propriedade também possui grande influência na plasticidade das argilas, pois, se o cátion trocável é o cálcio, as propriedades plásticas serão diferentes das presentes, quando o cátion, por exemplo, for o sódio (SOUZA JUNIOR *et al.*, 2007; RAIJ e KUPPER, 1966).

As argilas usadas na produção de grês, conhecidas na literatura técnica por argilas comuns (*common clays*), são, geralmente, plásticas e compostas majoritariamente de caulinita, com traços opcionais dos argilominerais subordinados (ilita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Na composição da massa, fornecem plasticidade e características ligantes à massa em questão, além de propriedades reológicas, facilitando a fluidez e conferindo, com as próprias características fundentes, uma boa densidade na queima e ótima resistência mecânica aos produtos finais (NORTON, 1973; BARBOSA JUNIOR, 1997).

A coloração clara de queima se deve aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes, além de teores consideráveis de caulinita, característica esta que torna essas argilas escassas. Por essa razão, para a produção do porcelanato, são utilizadas misturas de vários tipos de argilas, plásticas e não-plásticas, com elevado teor de caulinita, ou mais ricas em materiais argilosos como ilita e montmorilonitas, de forma que a massa formulada confira as características físicas necessárias para um produto final de qualidade (BIFFI, 1997).

a.2 – Minerais não-plásticos ou não argilosos

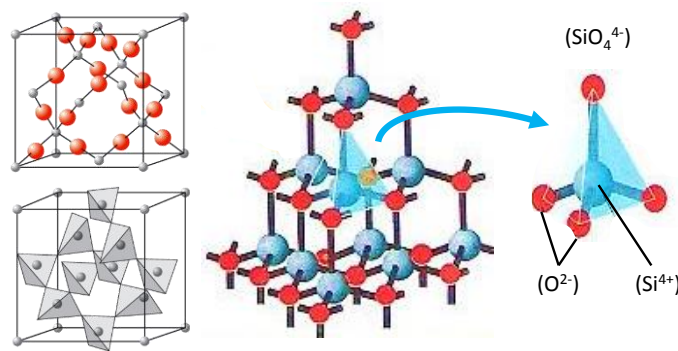
Materiais constituídos de minerais não-plásticos, empregados na preparação de cerâmicos, podem ser agrupados em sílicas, feldspatos e feldspatóides, além de outros, com os efeitos de reduzir a plasticidade e facilitar a defloculação da massa (SANTOS, 1989).

Em razão da forma de seus cristais e tamanho de suas partículas (geralmente maiores que as de argilas), essas matérias-primas quando adicionadas à massa cerâmica, atuam no aumento do tamanho do poro, facilitando a secagem e a desgaseificação durante o pré-aquecimento, conferindo à mistura uma série de óxidos que, durante a sinterização, reagem com os demais componentes das massas (ou permanecem inertes), conferindo diversas propriedades ao produto final, a exemplo de uma boa densificação (BARBA *et al.*, 2002; BIFFI, 2000).

A sílica é o mineral cuja composição química contém unicamente silício como cátion. Cada espécie química apresenta uma estrutura cristalina própria e diferenciada do resto das espécies, embora, na maioria delas, o silicato apresente um índice de coordenação quatro, com uma geometria tetraédrica, originando estruturas tridimensionais, onde cada íon óxido O^{2-} se encontra unido simultaneamente a dois cátions Si^{4+} , saturando suas duas cargas negativas. Paralelamente, cada cátion Si^{4+} se encontra envolvido em quatro íons oxigênicos, saturando suas quatro cargas positivas, Figura 8 (BARBA *et al.*, 2002; AMORÓS *et al.*, 1994).

Figura 8: Representações esquemáticas da estrutura cristalográfica do quartzo.

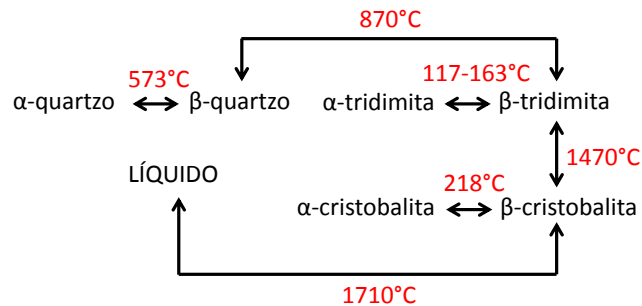
Fonte: Adaptações de Amorós *et al.* (1994); Deer *et al.* (2000).



Suas formas cristalinas (quartzo, tridimita e cristobalita) possuem diferentes estruturas baseadas em modificações (polimorfo) de baixa e alta temperatura designadas por α e β , respectivamente. Enquanto que a transformação das formas α para β envolve apenas a movimentação atômica (transformações deslocativas), as variações entre o quartzo, a tridimita e a cristobalita são relacionadas entre si por transformações reconstrutivas, em um processo que requer significativa energia (DEER *et al.*, 2000).

Figura 9: Intervalos de temperatura em que os diferentes poliformos de SiO₂ são estáveis a temperatura ambiente.

Fonte: Adaptado de Amorós *et al.* (1994).



O quartzo, também denominado sílica livre, é normalmente conhecido como areia quartzosa. Sua mudança para outra forma em temperatura mais elevada (Figura 9) deve envolver a ruptura das ligações Si-O e a migração de ambos os átomos, Si e O, em várias direções. Ele se cristaliza no sistema hexagonal, apresenta densidade 2,65 g/cm³ e ponto de fusão da ordem de 1720°C, sendo estável abaixo de 870°C, podendo ser apresentado sob as variedades cristalinas ametista, hialino, leitoso e esfumado (AMORÓS *et al.*, 1994). Areia é o produto da deposição dos resíduos de desagregação; apresenta partículas de dimensões de 0,06 mm a 2,00 mm, constituído basicamente por grãos de quartzo (DEER *et al.*, 1992)

A incorporação de quartzo em uma massa cerâmica objetiva a redução da plasticidade e/ou aumento do coeficiente de dilatação linear do produto final, evitando deformação/contração em excesso no material a seco, como também durante sua queima. Nesse momento, o quartzo participa quimicamente das reações, dissolve-se em pequenas quantidades na fase líquida (elevando sua viscosidade), reage com os demais componentes da massa, levando a uma variação mais gradual da porosidade aberta e da retração linear. Possibilita ainda a sinterização dentro de uma faixa de temperatura mais ampla (FONSECA, 2000). O seu tamanho de partícula compreende a faixa que vai de 20 µm a 200 µm, sendo um dos materiais mais duros que se conhece (dureza 7, que vai de 1 a 10 na escala Mohs) (KLEIN e HURLBUT, 1985). A transformação de tridimita em cristobalita envolve a ruptura das ligações e a modificação da deposição dos vizinhos mais próximos. Essas formas cristalinas da sílica são raras na natureza. Podem, no entanto, serem obtidas pelo tratamento térmico do quartzo em temperaturas elevadas e sob condições especiais. A formação de tridimita ocorre praticamente apenas na

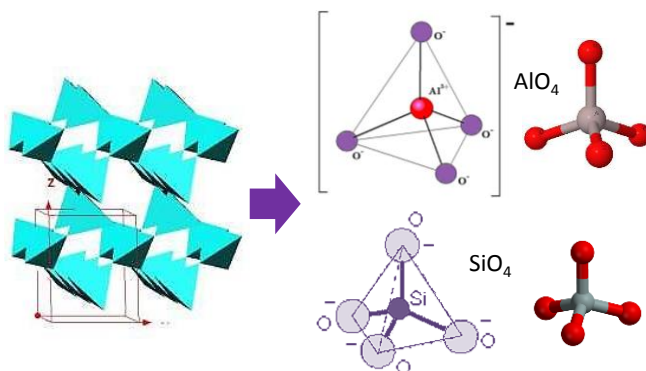
fabricação de refratários de sílica, em razão do longo ciclo de queima e de mineralizadores (AMORÓS *et al.*, 1994; MURRAY, 2007).

Além da sílica, há outro grupo mineralógico, o feldspato, sendo o mais abundante da crosta terrestre (HARBEN, 1995). São tectosilicatos aluminosos de metais alcalinos (Li, Na, K) e alcalino-terrosos (Ca e Ba), com vários tipos de soluções sólidas e diferentes graus de ordem, cujas terminações em sua estrutura baseiam-se em albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), ortoclásio (KAlSi_3O_8), celsiana ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e lítico ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$) (AMORÓS *et al.*, 1994). No entanto eles dificilmente são encontrados puros; em geral se apresentam em mistura, podendo também estar associados a outras impurezas (DANA, 1970).

As fórmulas químicas podem ser deduzidas substituindo de 25% a 50% os átomos de silício por alumínio com adição proporcional de cátions alcalinos e alcalino-terrosos. Sua estrutura cristalina é formada por tetraedros (AlO_4 e SiO_4) ligados entre si por oxigênios em comum (compartilhamento dos vértices), produzindo uma estrutura contínua tridimensional – Figura 10 (AMORÓS *et al.*, 1994). Sua fórmula geral estequiométrica é XY_4O_8 , na qual X representa os cátions alcalinos ou alcalino-terrosos e $\text{Y} = (\text{Si} + \text{Al})$, o que permite a subdivisão dos mesmos em três grupos em função do cátion X, e da relação Si/Al: a) alcalinos ($\text{X} = \text{Na}, \text{K}$; e $\text{Al/Si} = 1/3$); b) plagioclásios ($\text{X} = \text{Na}, \text{Ca}$; e Al/Si entre $1/3$ e 1); e c) hialofanos ($\text{X} = \text{K}, \text{Ba}$; e Al/Si entre $1/3$ e 1) (KLEIN e HURLBUT, 1993).

Figura 10: Representação esquemática da estrutura cristalográfica do mineral feldspato.

Fonte: Adaptado de Amorós *et al.* (1994).



O arranjo estrutural referente à distribuição de Al e Si nas posições tetraédricas dá-se em função da temperatura de cristalização e do comportamento térmico do

feldspato durante sua formação: os feldspatos que são esfriados rapidamente, depois da cristalização a alta temperatura, mostram uma distribuição desordenada de Al-Si, enquanto que aqueles esfriados lentamente, desde temperaturas elevadas ou aqueles que cristalizam a baixas temperaturas, apresentam geralmente uma distribuição mais ordenada – Figura 11 (DEER *et al.*, 1992).

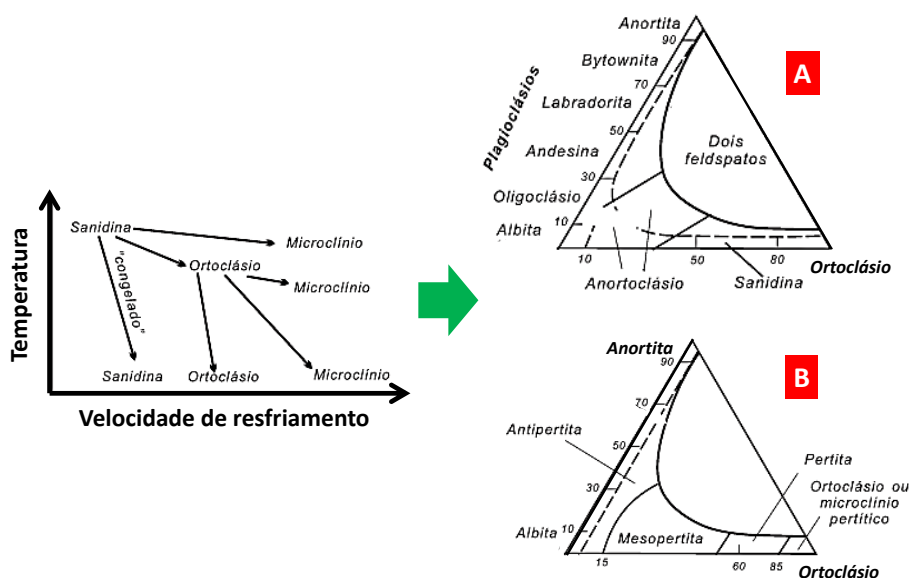
Os feldspatos de maior importância para a indústria cerâmica são o potássico e o sódico em virtude de possuírem temperatura de fusão relativamente baixa, sendo empregados, como formadores de “massa vítrea”, nas massas cerâmicas e nos vidrados (RENAU, 1994). Essa importante propriedade depende da composição química, mineralógica e da granulometria do feldspato.

As maiores e mais comuns ocorrências dos feldspatos sódicos e potássicos são as rochas ígneas graníticas e os pegmatitos a clã associados. Outras fontes alternativas de feldspato, como nefelina sienito, têm sido estudadas em laboratório, não sendo ainda viabilizadas comercialmente (BRAGA *et al.*, 1998; COELHO *et al.*, 2000).

Durante a queima da peça cerâmica, os fundentes aceleram a formação de uma fase líquida mais ou menos reativa, cuja tensão superficial promove a aproximação entre as partículas que não se fundiram. Durante o resfriamento, o líquido que rodeia essas partículas torna-se um vidro, promovendo a sua ligação e consequente consolidação dos produtos, normalmente devido à formação de eutéticos, resultando em um produto com qualidades intrínsecas melhores como, por exemplo, menor absorção de água e maior resistência mecânica. Contudo vale salientar que essa quantidade adicionada de fundentes deve ser controlada, a fim de evitar tensões internas no material, responsáveis por trincas (redução da resistência mecânica) ou alterações dimensionais (retração excessiva pela aproximação das partículas) (BORBA *et al.*, 1996).

Figura 11: Ilustração da estabilidade e da evolução do estado estrutural de feldspatos potássicos cristalizados em altas temperaturas em função da temperatura e do gradiente de resfriamento: a) diagrama anortita – albita – ortoclásio (em proporções moleculares) para o grupo dos feldspatos de temperaturas mais altas (estruturas desordenadas); b) de temperaturas mais baixas (estruturas ordenadas).

Fonte: Adaptado de Deer *et al.* (1992).



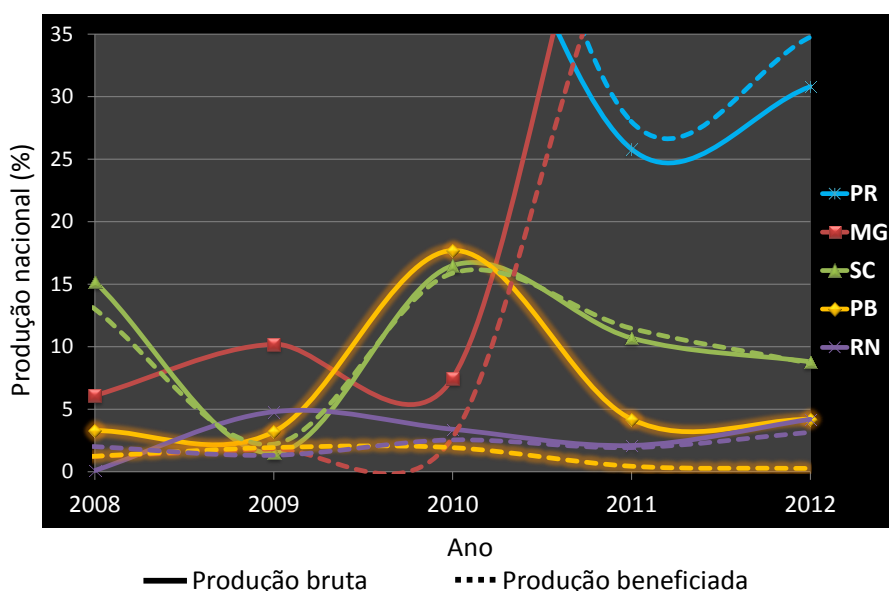
No último senso apresentado, a produção bruta de feldspato proveniente de lavras reguladas pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), referente ao ano de 2012, foi de aproximadamente 416 mt, o que representa um aumento de 14,5% em relação ao ano anterior. Como pode ser observado na Figura 12, o Estado de Minas Gerais foi responsável pela maior fatia da produção bruta nacional de feldspato, seguido por Paraná (30,8%), Santa Catarina (8,8%), Rio Grande do Norte (4,2%) e Paraíba (4,2%) (PEREIRA JÚNIOR, 2012). A produção de feldspatos provém, sobretudo, de pegmatitos lavrados para diversas substâncias minerais como quartzo, gemas, berilo, lítio, por exemplo, as quais muitas vezes constituem o principal objeto da lavra. Sempre que isso ocorre, o feldspato é obtido por catação no rejeito do beneficiamento. Essa produção geralmente não é registrada nas estatísticas (COELHO, 2001; COELHO e CABRAL, 2007).

Na região Nordeste, Paraíba e Rio Grande do Norte destacam-se como as principais províncias pegmatíticas da região e também no cenário nacional junto de Minas Gerais. No entanto os métodos de exploração e lavra, até então empregados, são ainda extremamente empíricos, predatórios e sem nenhuma técnica de mineração. As

técnicas de concentração empregadas nos pegmatitos dessas regiões são bem rudimentares e consistem apenas de uma catação manual, na frente de lavra, no próprio local de detonação primária (LUZ *et al.*, 2003).

Figura 12: Produção nacional de feldspato bruto e beneficiado.

Fonte: Adaptado de Jesus (2009 – 2013).

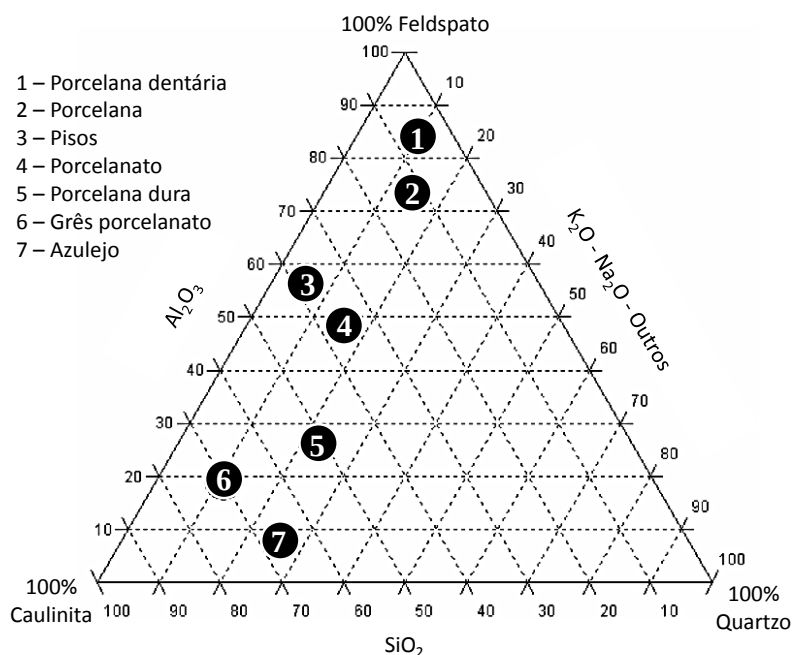


O elevado potencial mineralógico do Estado da Paraíba – especialmente do território que compreende as regiões do Cariri, Curimataú e Seridó, caracterizado como Província Pegmatítica da Borborema – é uma das principais fontes de renda para aproximadamente 6 mil garimpeiros. Enormes jazidas cortam as três microrregiões, que englobam mais de 20 municípios onde são explorados esses minerais (MOTTA e RODRIGUES, 2010). Ainda de acordo com Motta e Rodrigues (2010), atualmente o comércio de minerais na Paraíba está voltado essencialmente para a produção de mica, feldspato, quartzo, tantalita, granitos e pegmatitos, que possuem uma multiplicidade de aplicações, tanto na indústria como na ornamentação.

A partir da correta definição das matérias-primas juntamente de suas características físicas e químicas, na produção de um revestimento cerâmico (Figura 13), surge a massa capaz de gerar produtos compatíveis com as exigências requeridas pelas normas em vigor. Geralmente, essas matérias-primas empregadas são de grupos de minerais distintos, como visto anteriormente, nos quais exercem uma influência específica sobre as características finais do produto (BIFFI, 1997).

Figura 13: Diagrama ternário de representação das regiões de composições típicas de massas para revestimentos cerâmicos.

Fonte: Adaptações de Budnikov (1964); Biffi (1997).



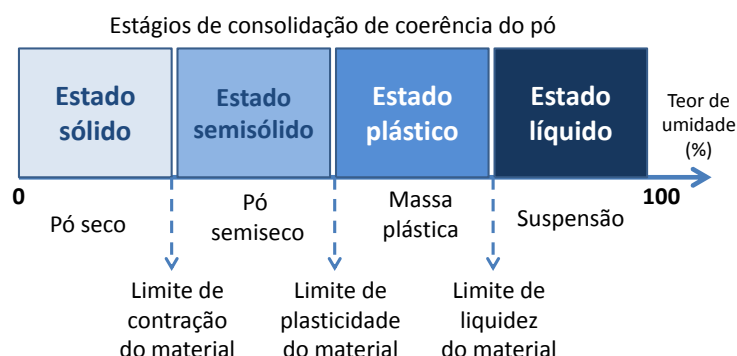
b) Dosagem e moagem

O processo de preparação de uma massa cerâmica de revestimento consiste basicamente na dosagem (formulação), mistura e moagem das matérias-primas envolvidas, aditivo(s) e água (ou outro meio). A dosagem das matérias-primas e do(s) aditivo(s) é uma das etapas fundamentais do processo de fabricação e deve ser feita de forma a promover uma pasta que atenda a determinadas características para uma boa moldagem, secagem e queima. A mistura, quando promovida em escala industrial, é feita através dos equipamentos: dosador-misturador, com a finalidade de fazer a primeira mistura; destorroador ou desintegrador, cuja finalidade é reduzir os torrões em partes menores; misturador, com a finalidade de completar a mistura, dosando ou ajustando a quantidade de água necessária à plastificação (SAINZ e RIPOLLÉS, 1999).

Os diferentes tipos de massas são preparados de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças, o que inclui o teor de umidade (Figura 14).

Figura 14: Representação esquemática da variação do teor de umidade relacionado ao tipo de massa.

Fonte: Adaptado de Reed (1995).



Dessa forma, as massas cerâmicas podem ser classificadas em:

b.1 – Suspensões: também conhecidas como barbotinas, são preparadas em tanques com agitação mecânica ou em moinhos de bolas, nas quais são colocadas as matérias-primas, aditivo(s) (defloculante) e a água. Nesse tipo de massa, concentra-se cerca de 60 – 70% de sólidos para obtenção de peças densas. Após preparação nos moinhos, a massa é despejada em tanques com agitação mecânica, nas quais permanece até o momento da formação das peças, por fundição ou colagem, em moldes de gesso ou poliméricos (BIFFI, 1997);

b.2 – Secas e semisecas: massas utilizadas para a obtenção de peças por prensagem. Sempre que possível, devem ser granuladas, a fim de se obter um melhor escoamento e, conseqüentemente, um preenchimento mais uniforme do molde. No caso de massas constituídas de matérias-primas de reduzida granulometria, o processo mais adequado é o da atomização ou *spray drying*, que consiste na preparação de uma suspensão (matérias-primas, água e defloculante) em moinho de bolas submetida, posteriormente, a uma pulverização numa câmara (atomizador), que sob a ação de uma corrente de ar quente promove a rápida evaporação da água. Como resultado, as partículas são reagrupadas em pequenas esferas cuja umidade, para revestimentos, deve estar compreendida no intervalo 5,0% – 7,0% (BARBOSA JUNIOR, 1997); e

b.3 – Plásticas: utilizadas na obtenção de peças por extrusão, seguida ou não de torneamento ou prensagem, sendo a mistura das matérias-primas, aditivos e água, feita

num misturador tipo mós, sigma ou outros, ou num misturador acoplado à máquina de extrusão, a fim de obter uma massa com teor de umidade na faixa de 15% a 30%, dependendo do tipo de produto (REED, 1995).

Do ponto de vista tecnológico, boa parte do setor de revestimentos cerâmicos utiliza uma tecnologia de produção caracterizada por possuir operações unitárias que empregam essas matérias-primas em suspensão aquosa. Neste caso, a homogeneização e moagem das matérias-primas são realizadas via úmida, seguidas por uma etapa de secagem e granulação da massa para obtenção do pó a ser prensado (DE NONI *et al.*, 2002).

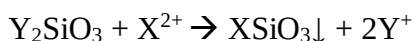
Do ponto de vista econômico, essas suspensões (barbotinas) devem ter uma excelente fluidez associada a um alto teor de sólidos. Uma suspensão com essas características reduz o gasto energético peculiar na moagem, pois a carga de moagem contém uma maior quantidade de sólidos, e a energia dissipada devido ao atrito interno com o fluido é menos acentuada (DE NONI *et al.*, 2002). Sendo assim, essas suspensões cerâmicas devem ser preparadas de forma a atender requisitos tecnológicos importantes, tais como manter as partículas em suspensão e apresentar elevado teor de sólidos em comum a reduzidos valores de viscosidade. Contudo vê-se um comportamento contrário, pois o aumento do teor de sólidos em suspensão de argila, por exemplo, reduz significativamente a sua fluidez (ORTEGA *et al.*, 1999).

Quando as matérias-primas, particularmente as de caráter argiloso, são dispersas em meio aquoso, apresentam uma tendência a se aglomerar em virtude da diferença de cargas existentes entre a aresta e a superfície. Desse fato, resulta um comportamento excessivamente viscoso e tixotrópico, impossibilitando seu uso na indústria cerâmica sem adição de defloculantes (AMORÓS *et al.*, 2002). Quando as partículas entram em contato com um meio polar, como a água, desenvolvem cargas que favorecem os contatos entre as partículas do tipo face-face ou face-aresta. Esta estrutura apresenta forte influência no comportamento reológico das suspensões. Por esse motivo, é importante conhecê-las e controlá-las adequadamente (CALLISTER JR., 2008). A tendência à aglomeração destas partículas dependerá do balanço das forças às quais estão submetidas. As forças que atuam neste sentido são as de Van der Waals e as eletrostáticas (SANTOS *et al.*, 2002). O aprimoramento do preparo de uma suspensão cerâmica depende, inicialmente, da introdução de substâncias que eliminem ao máximo essas interações, ou seja, que causem um efeito de dispersão da suspensão, sem que haja

a necessidade de adição demasiada de líquido. Como produtos químicos auxiliares, pode-se mencionar os plastificantes, defloculantes, CMC (carboximetilcelulose), colas de PVC (policloreto de vinila), espessantes para esmaltes, veículos serigráficos, entre outros produtos (GOMES, 2004).

Um defloculante é toda substância que reduz a viscosidade, dispersando as partículas em uma suspensão aquosa, tornando-a mais fluida; ou seja, quando introduzida em pequenas quantidades numa massa fluida, é capaz de impedir a aglomeração das partículas coloidais e sua precipitação pela ação eletrostática repulsiva promovida ao meio (AMORÓS *et al.*, 2002). Fatores como plasticidade, retração, velocidade de desidratação da massa, resistência mecânica e tixotropia devem ser levados em conta na hora de adicionar o defloculante. No geral, sua adição objetiva a redução no tempo de moagem; obtenção de suspensões com alto teor de sólidos e baixa viscosidade; e maior uniformidade da distribuição granulométrica, agindo através de: (1) ação eletrostática, (2) troca catiônica e (3) impedimento estérico, sendo que cada tipo de substância defloculante atua por um mecanismo preferencial, ou seja, compostos podem atuar através de mais de um mecanismo, porém a ação de um deles é mais pronunciada (ORTEGA *et al.*, 1999).

Alguns sais de metais alcalinos (p.ex.: silicato, tripolifosfato e poliacrilato de sódio) são os aditivos mais frequentemente utilizados como defloculantes, sendo o silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) o mais conhecido, por sua eficiência no cumprimento destas tarefas, além de introduzir íons de sódio, o que promove a precipitação dos íons de cálcio em forma de silicato cálcico, elevando o pH e formando um coloide protetor sobre as partículas. No geral, os participantes desta classe (defloculantes) caracterizam-se por serem eletrólitos de troca iônica por estimular a substituição de cátions flocculantes bi e trivalentes, como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} nas partículas argilosas, em estruturas cristalinas, por cátions defloculantes monovalentes como Na^+ , K^+ , Li^+ ou NH_4^+ , precipitando os cátions flocculantes na forma de silicatos insolúveis (AMORÓS *et al.*, 2002).



Fonte: Ortega *et al.* (1999).

Eq. 2

A Eq. 2 mostra um modelo de reação de um silicato como defloculante, onde X representa o cátion bi ou trivalente, e Y o cátion monovalente. Na Tabela 4, são apresentados alguns exemplos de defloculantes e sua forma de atuação.

Tabela 4: Comportamento de alguns defloculantes e sua forma de atuação.

Fonte: Gonçalves (2003).

Defloculantes	Eletrostático		Estérico	
	Adição de cátions defloculantes	Eliminação de cátions floculantes	Modificação da carga superficial	
Silicato de sódio	X	X	X	X
Carbonato sódico	X	X	X	
Fosfatos	X	X	X	X
Poliacrilatos	X		X	X
Huminatos	X		X	X

A moagem das matérias-primas, na elaboração de um revestimento cerâmico, deve objetivar e proporcionar elevada finura da massa e, conseqüentemente, elevada gresificação e valor de absorção de água tendendo a zero. Uma moagem não eficaz irá comprometer a reatividade da massa durante a queima, podendo ocasionar arrancamento de partículas durante a etapa de polimento (se houver), além do afloramento de poros fechados à superfície (ROSSO *et al.*, 2005). Além disso, a resistência mecânica após queima está relacionada com o tamanho dos microporos gerados no interior da peça, que depende, entre outros fatores, do tamanho de partículas da massa e da viscosidade da fase vítrea presente (GONZALES e FEDERICE, 1999).

Os principais controles realizados na moagem são: densidade, viscosidade e resíduo da barbotina. Quanto menor a viscosidade, com uma máxima densidade, maior será a facilidade de descarga e peneiramento da barbotina. Caso a moagem da barbotina seja excessiva, pode haver o comprometimento da etapa de prensagem, resultando em peças com baixa densidade aparente e resistência mecânica a seco, além da excessiva retração linear das placas durante a queima (BERNARDES, 2006). Para o grês porcelanato, o resíduo de moagem deve estar compreendido entre 3,0% e 6,0% em malha 325 mesh (44 µm) (SAINZ e RIPOLLÉS, 1999). A estes valores de resíduo correspondem normalmente diâmetros médios de partículas compreendidos entre 10 µm e 20 µm. Esse grau de finura contribui para aumentar a superfície específica das

partículas componentes da massa cerâmica e, como tal, para aumentar sua reatividade na queima (BIFFI, 1997).

c) Conformação

Processo pelo qual a massa pré-assume uma forma bem determinada. Segundo a NBR 15463 (2007), as placas cerâmicas de revestimento podem ser conformadas por prensagem, extrusão ou por outros processos. No mercado nacional, na produção do grês porcelanato, somente uma empresa utiliza o processo de conformação por extrusão, sendo ainda a prensagem o método mais utilizado, não só porque atende satisfatoriamente às exigências técnicas dos consumidores dos produtos, mas também porque permite uma maior racionalidade nos circuitos de fabricação, levando a índices de produtividade superiores aos demais processos de conformação (BIFFI, 1997; OLIVEIRA, 2000).

Nessa operação, sempre que possível, utilizam-se massas granuladas e com baixo teor de umidade. Na prensagem seca (umidade de mistura entre 5,0% e 5,5%), boa parte da tarefa realizada pelas forças de prensagem é o trabalho de densificação (eliminação da porosidade intragranular), por rearranjo, deformação plástica e fratura dos aglomerados, dos agregados e das partículas. A massa final do objeto conformado é aproximadamente igual à massa do pó ou granulado inicial, e as retrações associadas à secagem são reduzidas (FONSECA, 2000). Em relação à influência do grau de compactação nas propriedades do produto sinterizado, pode-se constatar que uma maior compactação origina uma maior retração linear e menores valores de absorção de água no produto. Quanto maior a pressão e/ou umidade de compactação (até certo limite), maior será a densidade aparente a seco, ou seja, melhor o empacotamento (ALBERO, 2000). No caso do porcelanato, recomenda-se uma pressão específica de compactação para massas de revestimento atomizadas na ordem de 35 MPa a 45 MPa, o que permite obter uma densidade entre 1,95 g/cm³ a 2,00 g/cm³. Somente em casos peculiares, a pressão de conformação pode atingir em torno de 60 MPa (REED, 2000).

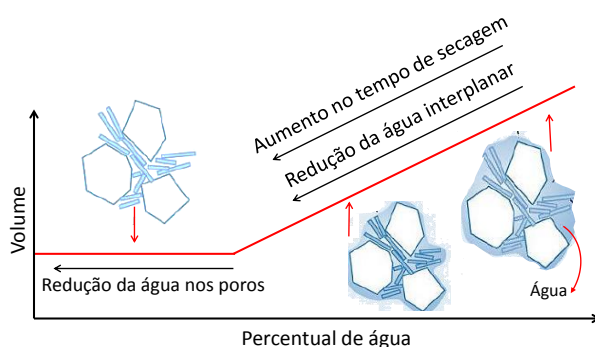
d) Processamento térmico

É a etapa de fundamental importância para a obtenção dos produtos cerâmicos, pois dela depende o desenvolvimento das propriedades finais destes produtos. Esse

tratamento compreende as etapas de secagem e queima. A secagem é tão importante quanto a queima. Após a etapa de conformação, as peças em geral continuam contendo água em sua constituição, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças, é necessária sua eliminação (deixando uma pequeno percentual de água necessário na manutenção da resistência do material e seu manuseio), de forma lenta e uniforme, em secadores intermitentes ou contínuos, a temperaturas variáveis entre 50°C e 150°C, a fim de que a água seja eliminada igualmente de toda a massa, de forma gradual (Figura 15), preparando-a para a operação de queima e, no caso de monoqueima, para elevar a resistência mecânica do suporte a verde, em que são esperados valores de tensão de ruptura superiores a 15,3 kgf/cm² (BIFFI, 1997). Devido a sua estrutura relativamente pouco plástica, o porcelanato não apresenta particularidades nem diferenças substanciais tanto no ciclo quanto nas condições de trabalho do secador. Para suportar as solicitações mecânicas na fase de impressão serigráfica, os valores de resistência à flexão deverão ser superiores a 40,8 kgf/cm². Com os ciclos de secagem atualmente utilizados, para evitar problemas de trincas e pequenas fissuras localizadas preferencialmente no perímetro (bordas) das peças cerâmicas, é conveniente manter as variações dimensionais (retração) na fase de secagem a valores compreendidos entre 0% e 0,5% (OLIVEIRA, 2000).

Figura 15: Estágios na remoção da água entre as partículas de argila durante o processo de secagem.

Fonte: Adaptado de Kingery *et al.*, (1976).



Após secagem, as peças cruas são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, em fornos (contínuos ou intermitentes), em um ciclo caracterizado por três estágios (RAHAMAN, 2007):

- Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- patamar durante certo tempo na temperatura determinada; e
- resfriamento até temperaturas inferiores a 200°C.

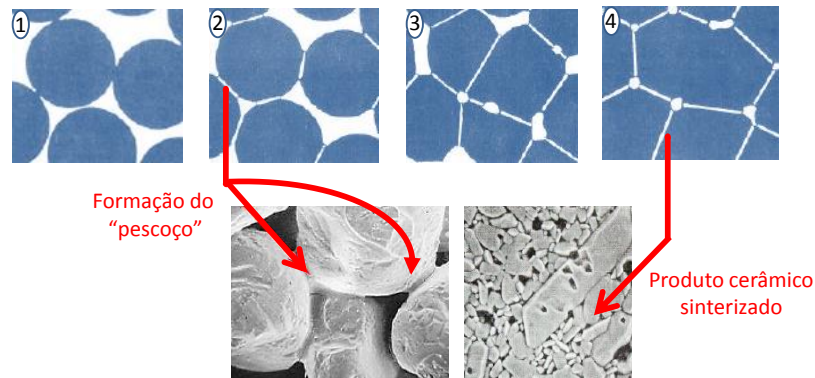
O objetivo principal da queima é consolidar o formato definido pela operação de conformação, promovendo a união das partículas de um agregado pulverizado (corpo verde) por meio de difusão obtida a uma temperatura elevada, a fim de obter uma peça sólida coerente (RAHAMAN, 2007). Durante o primeiro e o segundo estágios do ciclo, a formação de fase vítrea, responsável pela densificação do corpo, ocorre em virtude da utilização de um elevado teor de matérias-primas fundentes, na formação da base. Essa fase vítrea formada, de elevada viscosidade, por força de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa dos poros, promovendo a densificação do corpo cerâmico (ARANTES *et al.*, 2001).

A sinterização é um fenômeno de caráter universal. Ela ocorre, por exemplo, quando partículas de no máximo poucas centenas de micrometros de diâmetro encontram-se em estreito contato e a temperatura do ambiente é suficientemente alta para produzir a união por coalescência, isto é, pela fusão de superfícies adjacentes. Aqui, o fenômeno de coalescência é mais importante do que o da distribuição granulométrica, pois as partículas, grandes ou pequenas, vão se coalescer umas nas outras. Evidentemente, partículas maiores dificultam o entrosamento (mistura) e a coalescência (KINGERY *et al.*, 1976).

A sinterização do grês porcelanato tem por objetivo a vitrificação da massa cerâmica ao ponto de se chegar a valores de absorção de água baixos, além de se atingir estabilidade dimensional dentro do ciclo considerado. O processo pode ser explicado a partir da adesão inicial das partículas, cujos pontos de contato aumentam com a temperatura sem que, nessa fase inicial, ocorra qualquer contração – Figura 16 (BERTHER, 1993). Dentre os vários fatores que contribuem para que se atinjam esses objetivos, estão: reatividade entre as matérias-primas que compõem a massa; grau de moagem da barbotina; pressão de conformação; temperatura; e ciclo de sinterização. Atualmente, o ciclo de queima de um revestimento varia de 45 a 90 minutos, para formatos de pequenas dimensões e para formatos de grandes dimensões (72 x 72 cm) e de elevada espessura (15 mm) (BIFFI e MAZZACANI, 1997).

Figura 16: Estágios da sinterização: 1 – formação da área de contato; 2 – diminuição do volume de poros; 3 – formação da porosidade fechada; e 4 – produto sinterizado.

Fonte: Adaptações de Kingery *et al.* (1976); Berther (1993).



De modo geral, as principais transformações que podem ocorrer nos materiais cerâmicos, constituídos de materiais argilosos e não-argilosos, quando submetidos a elevadas temperaturas, estão indicadas na Tabela 5.

Tabela 5: Principais transformações nos materiais cerâmicos.

Fontes: Santos (2001); Rahaman (2007); Dutra (2007); Doremus e Shackelford (2008).

Temperatura (°C)	Transformação
Até 150	Eliminação de água superficial (livre).
150 – 250	Eliminação de água adsorvida.
300 – 400	Eliminação de matéria orgânica.
350 – 650	Eliminação de água estrutural e zeolítica.
400 – 600	Início da dissociação dos carbonatos (primeiro o MgCO_3).
500	Decomposição térmica da caulinita bem cristalizada, com formação da metacaulinita.
573	Transformação quartzo $\alpha \rightarrow$ quartzo β (significativa expansão do material).
Até 700	Desidroxilação endotérmica (eliminação de hidroxilas).
700	Perda de CO_2 pela dolomita.
700 – 900	Metacaulinita perde água zeolítica; início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro (formação dos complexos sílico-aluminatos responsáveis pela dureza, resistência física e química, e estabilidade dimensional da peça).
800	Dissociação do CaCO_3 (máxima dilatação do material).
900	Perda de CO_2 pela calcita.
900 – 950	Início da retração de sinterização junto das transformações mineralógicas ideais.
925	Transformação do metacaulim em uma fase do tipo espinélio,

	com liberação de sílica amorfa.
950 – 1200	A sílica se funde formando pequenas quantidades de vidro que aglutina os demais elementos, fechando os poros.
1000	Início das fusões dos CaO e FeO, com formação de silicatos.
> 1000	Transformação do caulim em mulita, formando a fase vítrea (esqueleto da peça).
1050	Presença de mulita e eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), este último apenas quando na formulação há carbonato de lítio.
1050 – 1100	A fase do tipo espinélio se transforma em mulita, liberando ainda mais sílica amorfa, a qual posteriormente se transformará em cristobalita.
Até 1200	Formação completa da fase vítrea com redução dos poros.

Atingir esses objetivos depende também de parâmetros como temperatura, ciclo e patamar de queima, pressão, velocidade de aquecimento ou resfriamento e a natureza da atmosfera em que ocorre o tratamento térmico (REED, 1995).

e) Acabamento

Alguns produtos cerâmicos recebem uma camada fina e contínua de um material denominado esmalte ou vidrado, que, após a queima, adquire o aspecto vítreo que contribui para os aspectos estético, higiênico e melhoria de algumas propriedades como mecânica e elétrica. Antes da aplicação do vidrado, uma camada de esmalte (engobe) é introduzida, entre a peça cerâmica e o esmalte da superfície do produto, com a finalidade de formar uma faixa impermeável que evite problemas devido à porosidade do suporte (manchas de umidade), além de favorecer um acoplamento adequado entre o esmalte e o suporte, evitando problemas de curvatura indesejados e deslocamento (gretagem) (RAHAMAN, 2007).

Normalmente, os produtos cerâmicos, quando retirados dos fornos, são inspecionados e remetidos ao consumo. Alguns, no entanto, requerem processamento adicional para atender a algumas características, não possíveis de serem obtidas durante o processo de fabricação. O processamento pós-queima recebe o nome genérico de acabamento e pode incluir polimento, retífica, biselatura, entre outros tratamentos. A intenção do polimento é a obtenção de placas cerâmicas com alto brilho, agregando valor à peça, visto que é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimento, pois, além do efeito estético, facilita também na limpeza. Nessa etapa, se

empregam abrasivos sucessivamente mais finos que riscam a camada vítrea, proporcionando uma superfície lisa e brilhosa. Na retífica obtém-se o desgaste lateral das placas cerâmicas por meio de pastilhas abrasivas. Esse processo garante a produção de revestimentos de mesmas dimensões. Além de retificar, faz-se também a biselatura, eliminando cantos vivos, o que dificulta lascas pelo manuseio. Também é feito o corte em alguns materiais. Este é realizado com discos de alta precisão alinhados em alturas diferentes: as placas vão ao encontro dos discos que, sequencialmente, vão cortando o material (BIFFI, 2000).

Os materiais cerâmicos ainda apresentam uma série de defeitos que podem atuar como elementos concentradores de tensões e que determinam os pontos onde se inicia a fratura do produto. A resistência mecânica de um produto depende de sua microestrutura e, principalmente, da distribuição e tamanho dos defeitos presentes. Como essa distribuição é quase sempre aleatória, a resistência avaliada experimentalmente apresenta uma dispersão. Quantitativamente, essa dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida através da distribuição de Weibull (MENEGAZZO *et al.*, 2002).

2.2 Resíduos industriais e reciclagem

O desenvolvimento da atividade industrial necessário ao crescimento econômico a um nível de vida cada vez melhor e saudável, com uma minimização da geração de resíduos e poluentes (engajado à crescente demanda por produtos e serviços), tem forçado o aperfeiçoamento de novas tecnologias aos métodos de produção em conjunto da absorção de técnicas administrativas voltadas ao gerenciamento dessas atividades em comum com a preocupação ambiental, servindo de resposta para duas problemáticas: a) a escassez e o encarecimento de algumas matérias-primas naturais; e b) o incômodo causado pelos resíduos/subprodutos industriais, resultante, principalmente, do seu descarte inapropriado em áreas impróprias (SEGADÃES, 2013).

Coexistente à dedicação dos governos na busca por soluções para os impasses ambientais, por meio de organismos reguladores e da implantação de acordos resultantes de conferências internacionais, instituições específicas passaram a trabalhar em cima de normas técnicas em orientação às empresas, objetivando o desenvolvimento de uma melhoria contínua e consequente formação de uma política ambiental (DONAIRE, 1995).

De acordo com a Resolução nº 001/86, do Conselho Nacional de Meio Ambiente, a poluição é definida como a “degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que, direta ou indiretamente, criem condições adversas às atividades sociais e econômicas, e que afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente, desfavoravelmente a biota, como a atividade que empregue o lançamento de matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos, prejudicando a saúde, segurança e o bem-estar da população” (CONAMA, 1986).

Durante a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável (UNCSD – Rio+20), dentre os assuntos abordados, destacou-se a necessidade urgente de se programar um adequado sistema de gestão ambiental para os resíduos classificados como sólidos, até então apontados como fontes primárias de boa parte da poluição nos grandes centros habitacionais (DIPNU, 2012). De um modo geral, estes ciclos tentam aproximar os setores industriais do conceito de desenvolvimento sustentável, como uma forma de desenvolvimento econômico que emprega recursos naturais e o meio ambiente não apenas em benefício do presente, mas também das gerações futuras (SJÖSTROM, 1996). Segundo Pinto (1999), estas “reformas” publicadas em ciclos de debate não implicam somente multidisciplinaridade, envolvem também mudanças culturais, educação ambiental e visão sistêmica.

Pela atual importância que se tem de preservar o meio ambiente, protegendo-o das ações nocivas causadas pelo homem, sendo a emissão de poluentes sólidos, líquidos e gasosos, na maioria das vezes, uma consequência do processo produtivo, a reutilização de resíduos gerados pelas indústrias como matéria-prima alternativa tem crescido consideravelmente, com vistas a amenizar impactos danosos (SEGADÃES, 2013). Vários são os rejeitos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos/subprodutos de mineração, da indústria de papel e celulose, por exemplo, que, independentemente de sua origem, têm sido cada vez mais utilizados como matérias-primas alternativas por este setor industrial (YANG *et al.*, 1998). As massas utilizadas na indústria de cerâmica são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes (MENEZES *et al.*, 2007). Dessa forma, tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem (KRÜGER, 1995).

A reciclagem é uma prática que data da antiguidade. Contudo, de acordo com Almeida (2006), foi apenas após a Conferência de Estocolmo, em 1972 (estando em pauta o choque do petróleo), que o mundo despertou para a causa ambiental.

O ato ou efeito de se recuperar parte de um resíduo/subproduto e de reintroduzi-los no ciclo de produção de que eles provêm é denominado reciclagem, embora o termo já venha sendo utilizado popularmente para indicar o conjunto de operações envolvidas de um mesmo setor. Em grande parte dos processos, o material reciclado é diferente do produto inicial (MARTINI JUNIOR *et al.*, 2005; FERREIRA, 2001). A reciclagem também pode ser definida como a incorporação de resíduos oriundos de um produto ou de seu processo de manufatura, normalmente destinados à estocagem ou escoamento, novamente em um processo produtivo, com economia de material e energia (PRMA, 2000).

As terminologias *reaproveitamento*, *reutilização* e *reprocessamento* devem ser utilizadas com cuidado ao definirem determinada ação, considerando que divergem, em alguns aspectos, do termo *reciclagem*. Da mesma forma, deve-se aplicar as assertivas *resíduo*, *subproduto*, *rejeitos*, entre outras, cada qual no seu devido caso, conforme definições dada pelo Dicionário Aurélio (FERREIRA, 2001). A consumação de um processo de reciclagem de determinado material, para além dos aspectos técnicos específicos, depende de sua disponibilidade e quantidade produzida (contínua ou intermitente), custos e facilidade de transporte, além das condições de mercado, consumo energético requerido para seu emprego e prejuízos ambientais provindos de sua reutilização (ALBUQUERQUE, 2011). No tocante ao seu uso no desenvolvimento de materiais cerâmicos, o reaproveitamento dos mais diversos resíduos e subprodutos envolve a análise de custos agregado ao mesmo, o fomento de diferentes aplicações (incluindo seu processo de produção), quali e quantificação dos mesmos disponíveis, caracterização físico-química e de microestrutura, incluindo seu risco ambiental, busca de possíveis aplicações dentro do setor cerâmico (considerando suas características), análise do impacto ambiental do novo produto em uma abordagem que, necessariamente, deve envolver avaliação de riscos à saúde dos trabalhadores e usuários, e a análise de desempenho frente às diferentes necessidades dos usuários para cada aplicação (SILVA, 2010).

Quanto aos riscos à saúde pública e ao meio ambiente, os resíduos, em sua maioria, são classificados, por meio da NBR 10004 (2004), em três classes:

- a) Classe I – Resíduos perigosos: possuem propriedades que os tornam perigosos ou capazes de um efeito danoso à saúde humana e ao meio ambiente;
- b) Classe II – Resíduos não inertes: são os resíduos que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I ou resíduos Classe III. São não inertes, podendo apresentar propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água; e
- c) Classe III – Resíduos inertes: quaisquer resíduos que, quando mostrados de forma representativa, condizente com a NBR 10007 (2004), e submetidos ao ensaio de solubilização, segundo a NBR 10006 (2004), não apresentam quaisquer de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme listagem nº 08 – anexo H, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

Torna-se relevante ressaltar que as características dos resíduos sólidos, em particular, determinam sua classificação e, conseqüentemente, a forma de manuseio e operação (RODRIGUES e CAVINATTO, 2003). Em termos genéricos, essa classificação é feita em função das características de periculosidade, reatividade, toxicidade, inflamabilidade, corrosividade e patogenicidade (SILVA, 2012). Porém, na maioria dos casos, as informações disponíveis sobre o resíduo são apenas aquelas importantes no controle de processos ou aquelas requeridas pelas agências de controle ambiental. Boa parte das empresas possuem ainda resultados limitados à classificação de seus resíduos, segundo a NBR 10004 (2004). Embora essa informação seja importante, ela não é suficiente para a decisão no processo de reciclagem. A caracterização complementar deve compreender: análise química do resíduo e do produto de origem do mesmo; dados da microestrutura (mineralogia de suas fases e porosidade); características físicas como densidade, granulometria e ponto de fusão; e normas ambientais, de acordo com a legislação vigente (ROCCA, 1993).

Instituída em 1989 e regulamentada no Brasil em 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) ainda é considerada genérica por muitos especialistas. Com o objetivo de organizar a forma com que o país trata seus insumos, a PNRS foi desenvolvida com base em três focos da sustentabilidade: reduzir, reciclar e reutilizar. Planos estaduais de tratamento de determinados resíduos começaram a ser traçados desde então, mas o debate envolvendo a União e os Estados ainda precisa de ajustes em questões importantes como o tratamento adequado para cada resíduo em particular e a

responsabilidade dos Estados, municípios e da iniciativa privada na destinação desses materiais (CRUZ, 2012).

Por fim, basta lembrar que a imposição ambiental, adotada nos últimos anos, de se inertizarem os resíduos industriais levou à descoberta do enorme potencial de acomodação desses materiais das mais variadas composições na indústria cerâmica, porém com pequeno sacrifício das propriedades do produto final (PRMA, 2000). Desse modo, o ponto de destaque se atém quase que exclusivamente à redução de seu descarte no meio ambiente.

2.2.1 Cinzas

As cinzas, que podem ser tanto descritas como resíduos assim também como subprodutos (ETIÉGNI e CAMPBELL, 1991), geralmente provenientes da queima de lenhas quando expostas à elevadas temperaturas (como as utilizadas em fornos de olarias para cozimento na produção de cerâmica estrutural), são um bom exemplo de um material que pode ser reciclado no próprio setor industrial em que é formado, assim como também em outros que não pertençam ao mesmo ramo de manufatura (PRMA, 2000; SANDER e ANDRÉN, 1997). Normalmente se apresentam na forma de um material particulado, finamente dividido, possuindo características e composições que divergem entre si, inerentes ao material de origem (BARBIERI *et al.*, 2002). De acordo com Siddique (2008), não há muitos trabalhos divulgados sobre a aplicação de cinzas residuais de lenha na construção civil, particularmente voltados aos materiais cerâmicos do tipo revestimento. Anterior a isto, Etiégni e Campbell (1991) promoveram estudos sobre as características químicas e físicas de cinzas oriundas de diversas lenhas, com o intuito de desenvolverem alternativas na reciclagem desses materiais em função de suas composições químicas. Constataram que as madeiras, no geral, produzem cinzas relativamente alcalinas, com pH variando de 8 a 13, de comportamento químico e físico oscilantes em função da temperatura de combustão. Em virtude das restritas informações disponíveis sobre as características químicas das cinzas e pela importância da madeira como combustível renovável para a geração de calor e energia, Misra *et al.* (1993) analisaram madeiras de carvalho, pinus e casca. Observaram a presença de cálcio, potássio e magnésio, além de percentuais inferiores a 1,0% de silício e alumínio.

Estudos sobre a adição de cinza, de distintas composições químicas, foram realizados no Brasil (BORLINI *et al.*, 2006; CASAGRANDE, 2008; CHIES *et al.*,

1995; CINCOTTO, 1988; DAL BÓ *et al.*, 2007), como também editadas publicações internacionais (BONDIOLI *et al.*, 2000; ANDEROLA *et al.*, 2001; BARBIERI *et al.*, 2002; OLGUN *et al.*, 2005), com a finalidade de comprovarem tal potencial de adição dela aos materiais cerâmicos com substituição parcial, em boa parte dos casos, de uma das matérias-primas majoritárias, pela presença de diversas características concomitantes. As mais analisadas são as cinzas provindas do carvão mineral e do lodo de estações de tratamento – ETA (LUCENA, 2007; KNIESS, 2005; TEIXEIRA *et al.*, 2006; NEGREIROS, 1994).

Conforme Borlini *et al.* (2006), o estudo da influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais na fabricação de telhas, incorporadas com cinza de bagaço de cana de açúcar, evidenciou não haver mudanças significativas nestas propriedades com os percentuais sugeridos de incorporação, à exceção do percentual de 20% de cinza com material sinterizado a 1200°C, o que mostrou grande diferença na microestrutura em relação às demais composições estudadas, comprovada pela apreciável formação de fase líquida.

Segundo Casagrande (2008), a incorporação de resíduos de chamote gresificado, em substituição a matérias-primas quimicamente compatíveis, é viável na fabricação de revestimentos cerâmicos. Além disso, a introdução de lamas calcinadas como matéria-prima na fabricação de engobes e esmaltes cerâmicos mais escuros ou coloridos (segunda parte do trabalho), substituindo parcialmente as aluminas comerciais, mostrou ser uma importante alternativa de reciclagem devido seu elevado teor de alumina (~97%) e uniformidade composicional, bem como ao pequeno tamanho de partículas (1,0 µm – 30,0 µm), quando há equivalência no percentual de substituição da lama com a matéria-prima quimicamente concomitante.

Chies *et al.* (1995), por sua vez, desenvolveram um estudo sobre o processo de obtenção de blocos e tijolos à base de cinzas de fundo (CIPECAL), demonstrando os diferentes níveis de aplicação deste resíduo na massa, em paralelo à aceitação do produto dentro do mercado do Estado do Rio Grande do Sul. Ficou evidente a aceitação do produto, mesmo frente a algumas barreiras: atuação muito isolada da CIENTEC (Fundação de Ciência e Tecnologia – UFRGS); o despreparo e o desinteresse das usinas para um adequado fornecimento das cinzas; falta de estudos econômicos confiáveis que mostrassem efetivamente a cinza como alternativa economicamente viável; falta de uma coordenação direta e interação entre as manufaturas dos produtos, baseados na cinza, e as fontes geradoras de resíduos; falta de uma ligação entre as usinas geradoras de

cinzas, a pesquisa e as indústrias; e falta de uma legislação incentivadora ao consumo de resíduos industriais: subsídios e taxas de concessão. Apesar de todas essas dificuldades apontadas, a partir do desenvolvimento do produto e processo CIPECAL, algumas experiências utilizando a referida tecnologia puderam ser realizadas com resultados satisfatórios que indicaram 70% das barreiras citadas como solucionadas.

Cincotto (1988) discute algumas implicações existentes entre construção civil e meio ambiente, relacionando os resíduos usados na construção civil e o grau de desenvolvimento da pesquisa no Brasil, através de um estudo de caso sobre as possibilidades de uso da cinza proveniente da queima do carvão mineral nas usinas termelétricas. O autor prevê que a valorização de resíduos sólidos e subprodutos como matéria-prima da construção não pode resolver sozinha a problemática da eliminação de rejeitos industriais pela sociedade. Contudo, permite significativa parcela de redução de matéria-prima não renovável e de insumos energéticos consumidos. Quanto ao gerenciamento, ratifica que as melhorias tecnológicas adotadas, na sua totalidade, são de pequena proporção, mas contribuem para a conscientização dos envolvidos, ajudando na adoção da cultura contra o desperdício e a degradação.

Dal Bó *et al.* (2007), em seu trabalho, previram uma formulação de refratários triaxiais, através da metodologia de delineamento de mistura, objetivando a diminuição de ensaios no laboratório e a obtenção de uma região ótima de trabalho. Os autores utilizaram como precursor a introdução de resíduos (cinza do carvão, areia da fornalha, raspa de esmalte, refratário moído e rolo de alta alumina) no desenvolvimento de placas refratárias, em substituição a matérias-primas quimicamente compatíveis. Baseados em regiões de diagramas triaxiais, algumas características técnicas do produto (retração linear e módulo de ruptura por flexão pós-queima) atenderam às especificações exigidas para o uso do refratário. O interessante é que a composição otimizada resultou em um custo 9,7% menor do que o do refratário atualmente utilizado.

Bondioli *et al.* (2000) estudaram as sínteses e caracterização do pigmento cerâmico $(\text{Fe,Zn})\text{Cr}_2\text{O}_4$, a partir de cinzas provenientes de filtros industriais. No trabalho, foram utilizadas cinzas leves originadas de indústrias de refinamento de aço carbono. Este resíduo é rico em óxido de ferro e zinco. Os resultados mostraram a possibilidade da reciclagem e da valorização desse resíduo como pigmento inorgânico de baixo custo para materiais porcelânicos. Foi possível obter variações de tonalidades entre as cores cinza e preto, em função dos percentuais do pigmento adicionado à massa cerâmica. Adições de 2% a 10%, teor mássico, do pigmento $(\text{Fe,Zn})\text{Cr}_2\text{O}_4$, obtido

através do resíduo na massa cerâmica, não acarretou mudanças significativas na microestrutura do produto final.

Anderola *et al.* (2001) demonstraram a possibilidade de reciclar resíduos sólidos oriundos da incineração de lixo municipal no corpo cerâmico de porcelanas. Através dos testes realizados, concluíram que a viabilidade na utilização desse resíduo está limitada pelo percentual utilizado, e que a introdução de até 20% de cinzas na massa cerâmica não acarretou mudanças no comportamento mineralógico e térmico do produto elaborado.

Barbieri *et al.* (2002) investigaram a utilização de fritas cerâmicas obtidas a partir de cinzas pesadas (provenientes da incineração de resíduos urbanos), como promotores de sinterização no processo de produção de porcelanas. Os resultados mostraram que a adição das fritas na massa cerâmica melhora a propriedade de absorção de água do material, mas não influencia significativamente na resistência mecânica à flexão.

Olgun *et al.* (2005) analisaram o efeito de cinzas e resíduo sólido bórax nas propriedades de revestimento cerâmico, substituindo feldspato potássico numa faixa de 2% – 10%. Os resultados mostraram que a resistência de queima aumentou quando a cinza e o resíduo foram usados na preparação da composição em referência ao revestimento. Em particular, um aumento da resistência foi observado quando foi utilizado até 6% em peso de cinzas como substituição ao feldspato potássico.

A rigor, é possível perceber, em comum alguns trabalhos citados anteriormente, que a cinza é descrita como um resíduo e/ou subproduto industrial em potencial de características técnicas e ecológicas adequadas à substituição de matérias-primas naturais na produção de artefatos para a construção civil. Seu reaproveitamento, em grande escala, é regulamentada pela lei de crimes ambientais nº 9.605/98 (BRASIL, 2002), que contextualiza as novas formas de crimes, dadas em função do avanço tecnológico. Nesse sentido, o lançamento de resíduos sólidos, entre outros, recebe tratamento exemplar na lei de crimes ambientais, ou seja, aquele que causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resulte ou passe a resultar em danos à saúde humana ou que provoque a mortandade de animais ou a destruição da flora será punido com pena de reclusão de um a cinco anos. Dentro desse cenário, fica evidenciada a importância que deve ser atribuída à reciclagem de resíduos/subprodutos industriais, embora sua concretização esteja vinculada à elaboração de estratégias, planos ou programas para sua adequada utilização. Esse fato (danos ambientais) também está

vinculado à composição química das cinzas, em geral, que levam traços de Ti, Ni, Mn e Rb (metais pesados), mesmo em teores menores, se comparadas a outros combustíveis sólidos, como também de elementos como Ca, S, Mg, K e Na, que influenciam positivamente no escoamento das cinzas. Além disso, estes resíduos inorgânicos, formados, na maioria dos casos, da queima de matéria orgânica a elevadas temperaturas, originam, paralelamente à sua formação, consideráveis teores de CO₂ e NO₂ (CECCHI, 2001).

Quando incorporados, estes resíduos tendem a elevar a densidade aparente a verde do corpo cerâmico por proporcionar melhor empacotamento das partículas da massa, na maioria das vezes, em função da diferença entre as distribuições de tamanho da cinza e da massa referencial (ETIÉGNI e CAMPBELL, 1991). Além disso, a cinza já é um produto calcinado, não apresentando variação na perda ao fogo (entre cinzas de uma mesma fonte), o que explica a manutenção da estabilidade dimensional do material prensado, reduzindo assim a retração após queima (LUCENA, 2007). Em alguns casos observa-se uma elevação na absorção de água devido ao fato de algumas cinzas serem refratárias, por serem compostas basicamente de sílica e alumina, o que reduz o grau de sinterização da massa de referência, gerando maior porosidade (BARBIERI *et al.*, 2002).

Em princípio, uma cinza provinda da queima de uma lenha tem suas características químicas coincidentes com a do solo de origem da árvore e da areia absorvidos na casca durante o desenvolvimento da planta, sendo uma fração menor de sua composição advinda dos sais absorvidos durante seu crescimento. As consequências da ação térmica na madeira como material estrutural resulta em alterações de suas propriedades de resistência e rigidez e na redução da seção resistente do elemento estrutural, devido à formação do carvão (ETIÉGNI e CAMPBELL, 1991). As etapas de degradação térmica da madeira são expressas, por alguns autores, por meio de quatro faixas de temperatura (Figura 17), seja na presença de oxigênio (tal como vemos normalmente no dia a dia), seja na sua ausência (geralmente em ambiente laboratorial) (PINTO e JUNIOR, 2011).

Levando-se em conta o primeiro estágio de temperatura como aquele que vai até 200°C, quando lentamente aquecida, a madeira libera vapores de água e gases, perdendo massa de modo uniforme. Embora já ocorra carbonização à temperatura acima de 100°C, a madeira não entra em ignição. Esse processo endotérmico é denominado pirólise lenta. Em um segundo momento, os gases passam a ser rapidamente liberados

(pirolise rápida) e, embora não ignizem de imediato, uma condição exotérmica é atingida. A temperatura, ou faixa, que marca essa transição da reação endotérmica e exotérmica é considerada, em muitas definições, como o ponto (ou intervalo) de ignição da madeira. Por ser um material anisotrópico e com grande variabilidade, a determinação de um único registro para a madeira não é conveniente. Quando a temperatura na madeira atinge em torno de 300°C – 500°C, ocorre grande liberação de gases combustíveis (metano, metanol, formaldeído, ácido fórmico e acético, entre outros elementos) que alimentam a combustão, com a presença de chamas. Todo esse material gasoso é conduzido para fora do corpo sólido por meio de vapores, formando uma suspensão de gotículas que comporá a fumaça. Na combustão flamejante, a liberação de gases combustíveis possibilita a ignição, ao serem estes expostos a uma chama piloto. Os gases ignizados acabam por promover o consumo do oxigênio do entorno que, se escasseando, momentaneamente promovem a queima incompleta da madeira, a formação de carvão e a consequente perda de massa. O efeito isolante desse carvão recém-formado retarda o tempo necessário para que a madeira atinja seu ponto exotérmico. A quarta e última etapa de degradação da madeira ocorre no intervalo de temperatura 500°C – 1000°C ± 100°C. As chamas desaparecem, dando lugar à queima luminosa do monóxido de carbono e hidrogênio. Devido à incandescência do carvão remanescente que brilha com certa intensidade, essa etapa é conhecida como combustão incandescente; dela, surgem as cinzas (WHITE e DIETENBERG, 1999).

Figura 17: Etapas de degradação térmica da madeira, via seção de uma viga de madeira exposta ao fogo durante 30 minutos.

Fonte: Adaptações de White e Dietenberg (1999); Pinto e Calil (2004).



Explorando os aspectos legais, no que tange aos empresários que utilizam madeira nativa como fonte de matéria-prima para a promoção de energia térmica com descarte de resíduos, de acordo com os artigos 13º e 14º *caput*, do Decreto Federal nº 5.975/06 (BRASIL, 2006), a pessoa física ou jurídica que explore, utilize, transforme ou consuma matéria-prima florestal fica obrigada à sua reposição. Além do mais, preconiza o § 4º do art. 10º, a reposição florestal será efetuada no Estado de origem da matéria-prima, mediante o plantio de espécies florestais adequadas, preferencialmente nativas, cuja produção seja, no mínimo, igual ao volume anual necessário à plena sustentação da atividade desenvolvida, cabendo ao IBAMA estabelecer os parâmetros para esse fim, além do controle de emissão de seus resíduos junto ao solo. Na Paraíba, apesar de o empresário pagar taxas de reposição à parte em seus impostos, por não existir no Estado meios legais de estímulo à produção florestal, o imposto acaba sendo pago em vão, pois programas de fomento florestal estadual fazem com que a taxa de reposição fique para o Estado e não se destine aos cofres da União.

Em termos econômicos, o setor mineral tem bom destaque na economia da Paraíba (PB), colocando-a entre os três mais notáveis do Nordeste brasileiro, impulsionado pela disponibilidade de materiais e capacidade de extração (RODRIGUES, 2008). Dentre os resíduos dos passivos minerais mais gerados no Estado, está a cinza da lenha de algaroba (OLIVEIRA, 2006). Nas olarias do Estado, esse material não possui aplicação alguma, sendo apenas depositado em valas abertas dentro do terreno da olaria ou deixada ao ar livre, gerando poluição atmosférica, quando seus finos são carregados pelo vento.

2.2.1.1 Cinza residual da lenha de algaroba (CRLA)

A algaroba, *Prosopis juliflora* (Sw) D.C., pertencente à família Mimosaceae, foi introduzida no Brasil na década de 1942, trazida por professores da Universidade de Viçosa (MG) como alternativa à alimentação do rebanho durante o período de seca. Adquire forma de arbusto ou de pequena árvore, podendo, entretanto, alcançar altura média entre 7 e 15 metros (MENDES, 1987). De tronco curto e tortuoso, 5 – 7 metros, e diâmetro até 110 cm, cresce muito rápido, sendo tolerante ao sal, podendo sobreviver em áreas com índice pluviométrico em torno de 50 mm por ano (BRAGA, 1976; AZEVEDO, 1984; SOUZA e TENÓRIO, 1982). Sua madeira é um combustível natural que pode suprir as exigências de energia das regiões áridas e semiáridas. Com densidade

relativa em torno de 0,70 g/cm³, sua madeira é denominada *wooden anthracite*, por queimar devagar e uniformemente, suportando bem o calor (HDRA, 2002).

Também conhecida como algarobeira, é descrita por Silva (2000) como uma espécie vegetal arbórea (planta xerófila) muito comum no semiárido nordestino, originária dos Andes, no Peru. Além de poder ser utilizada como lenha, ela também é usada na confecção de móveis, portas, pisos, alimentação (rica iguaria para os rebanhos), e na proteção e enriquecimento de solos pobres. Na Paraíba, foi introduzida pela primeira vez na cidade de Serra Branca, no Cariri Paraibano, por volta do ano de 1945, com o intuito de ser usada em solos salinizados, onde nenhuma outra planta, de valor econômico, poderia ser desenvolvida, fornecendo, além do mais, lenha e madeira de boa qualidade para os mais variados fins (AZEVEDO, 1984). Planta altamente resistente à seca, florescendo em qualquer período, proporcionou a exploração do mel de abelha, o que, para a época, servia também de alimento para o homem local (OLIVEIRA, 2006). A estimativa da Embrapa é que existam 500 mil hectares de algarobeiras plantadas no Nordeste, 45% do montante só na Paraíba, em grande parte no Cariri e baixo sertão, de onde a espécie *Prosopis juliflora* foi disseminada para outras regiões do Estado (SUPES/IBAMA-PB, 2008).

Tabela 6: Paraíba: superfícies reflorestadas, por espécie, ao amparo do Fiset.

Fonte: Bezerra (2005).

Espécie	Superfície	
	ha	%
Algaroba (<i>Prosopis juliflora</i>)	43.470	86
Bambu (<i>Bambusa vulgaris</i>)	2.377	05
Coco-da-baía (<i>Cocus nucifera</i>)	1.600	03
Cajueiro (<i>Anacardium occidentale</i>)	3.377	06
TOTAL	50.824	100

As áreas de ocorrência natural da planta, que se reproduz por semente e por estaquia, de acordo com o Centro de Pesquisa do Semiárido da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (CPSA/EMBRAPA, 2012), estão próximas a açudes, riachos e rodovias, locais de maior pressão antrópica na região. Esses eixos estão localizados, em sua maioria, junto à depressão sertaneja, nas áreas do Agreste, seguindo ao longo do Rio São Francisco, em torno da Chapada do Araripe e litoral cearense. Segundo o GEF-Caatinga (programa desenvolvido na região pelo Fundo Global para o Meio Ambiente),

anualmente são absorvidos pelas indústrias nordestinas, de diversos segmentos, mais de 13 Mm³ de lenha, representando 30% do consumo de madeira do país (BEDINELLI, 2010). As olarias paraibanas são grandes consumidoras de madeira para uso em seus fornos de queima, absorvendo cerca de 4,2 Mm³ de lenha ao ano, sendo 80% desse total algarobeiras (BARBOSA e GOMES, 2008; FRANCO, 2008). Esse fato contribui para a elevada quantidade de cinza produzida.

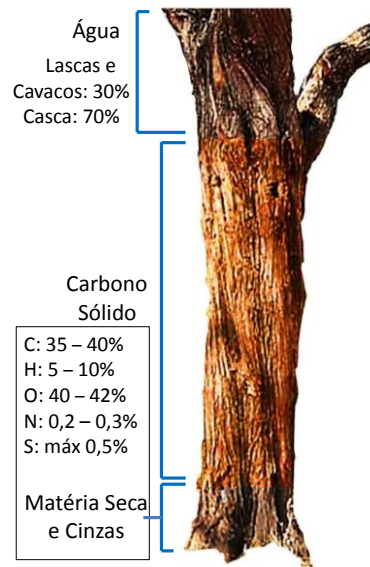
Frente às demais cinzas, a cinza da lenha de algaroba apresenta grande teor de particulados volantes (enorme prejuízo ambiental), baixo teor de sílica (SiO₂) e enorme poder calorífico (em torno de 2850 kcal/kg), além de constituir cerca de 1,6% em peso da lenha seca (RIBASKI *et al.*, 2009). Por essas razões, a incorporação de resíduos na matriz cerâmica, como a CRLA, além de promover sua reciclagem, evita seu descarte, muitas vezes indiscriminado no meio ambiente, junto com possíveis consequências poluidoras. Diz-se por residual a cinza no seu estado livre de “contaminantes”, a exemplo de areia, carvão, restos de lenha não queimada, entre outros materiais que não se caracterizam especificamente como cinzas.

A quantidade de cinzas secas geradas, em média, pelas olarias situadas nos municípios da região de João Pessoa – PB, varia de 0,1 kg a 0,3 kg de cinza para cada m² de produto acabado. Essa quantidade se deve, entre outros motivos, à presença dos demais constituintes da lenha que se degradam com o calor ao qual é exposto e à facilidade de suspensão no ar (Autor – visita técnica).

Sabe-se ainda que aproximadamente 35% de uma algarobeira verde adulta, que acabou de cair, compõem-se de água. A parte resultante consiste na matéria seca da madeira, da qual 16% – 30% são materiais voláteis, 58% – 70% carbono sólido e 12% – 14% cinzas e areia, teor mássico, com densidade básica entre 0,82 g/cm³ e 0,86 g/cm³ (Figura 18). Quando a madeira é queimada, seus componentes transformam-se em vapor de água (H₂O), dióxido de carbono (CO₂), cinzas e óxidos de nitrogênio (NO₂) e de enxofre (SO₂) (LIPPEL, 2010; DRUMOND, 1984).

Figura 18: Composição química aproximada de uma algarobeira verde adulta.

Fonte: Adaptações de Ribaski *et al.* (2009); HDRA (2002).



Para alcançar os objetivos da reciclagem de um resíduo, dois aspectos importantes devem ser levados em conta: meio ambiente e produção alinhados à qualidade do material com o resíduo incorporado. Na indústria de cerâmica estrutural, no que se refere ao seu processo produtivo, esses resíduos podem ser obtidos a partir de:

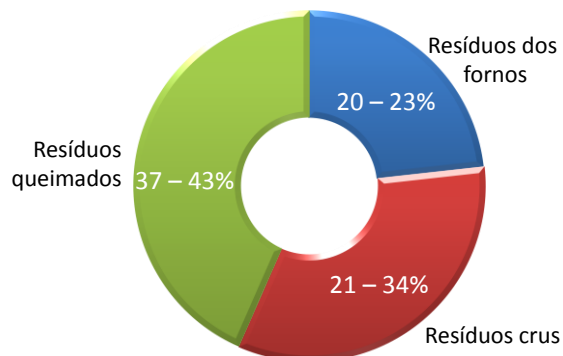
- Restos de matérias-primas e peças cruas (resíduos crus);
- resíduos dos fornos (formação de cinzas); e
- produtos acabados fora de especificações ou normas (resíduos queimados).

De um modo geral, as empresas encontram limitações à reciclagem de seus resíduos, devido à inexistência de transporte adequado ao traslado dos mesmos da planta de origem para o local onde será reutilizado. O impasse está, em muitos casos, na necessidade de um tratamento prévio do resíduo, antes de sua reciclagem (filtro-prensagem e/ou secagem, por exemplo).

Os resíduos gerados nos processos de fabricação de materiais cerâmicos de linha branca são de aproximadamente 12% em peso das matérias-primas utilizadas no processo (BORLINI *et al.*, 2006). Por outro lado, na confecção de produtos cerâmicos estruturais, o percentual atinge aproximadamente 26%, do qual 20% – 23% advém de resíduos dos fornos (sendo quase 80% em peso de cinzas, resíduo particulado, tóxico e perigoso) – Figura 19.

Figura 19: Fontes de resíduos em indústrias de confecção de materiais cerâmicos estruturais, localizadas em João Pessoa – PB.

Fonte: Autor.



Os dados do gráfico na Figura 19 foram obtidos a partir de consultas realizadas nas empresas associadas ao SINDICER/PB (2012), além de outras também localizadas nos municípios da região de João Pessoa-PB, não associadas ao SINDICER/PB (2012), mas que fazem parte do ramo ceramista estrutural da região (ver detalhes em Visitas técnicas, tópico 3.3 – Materiais e métodos).

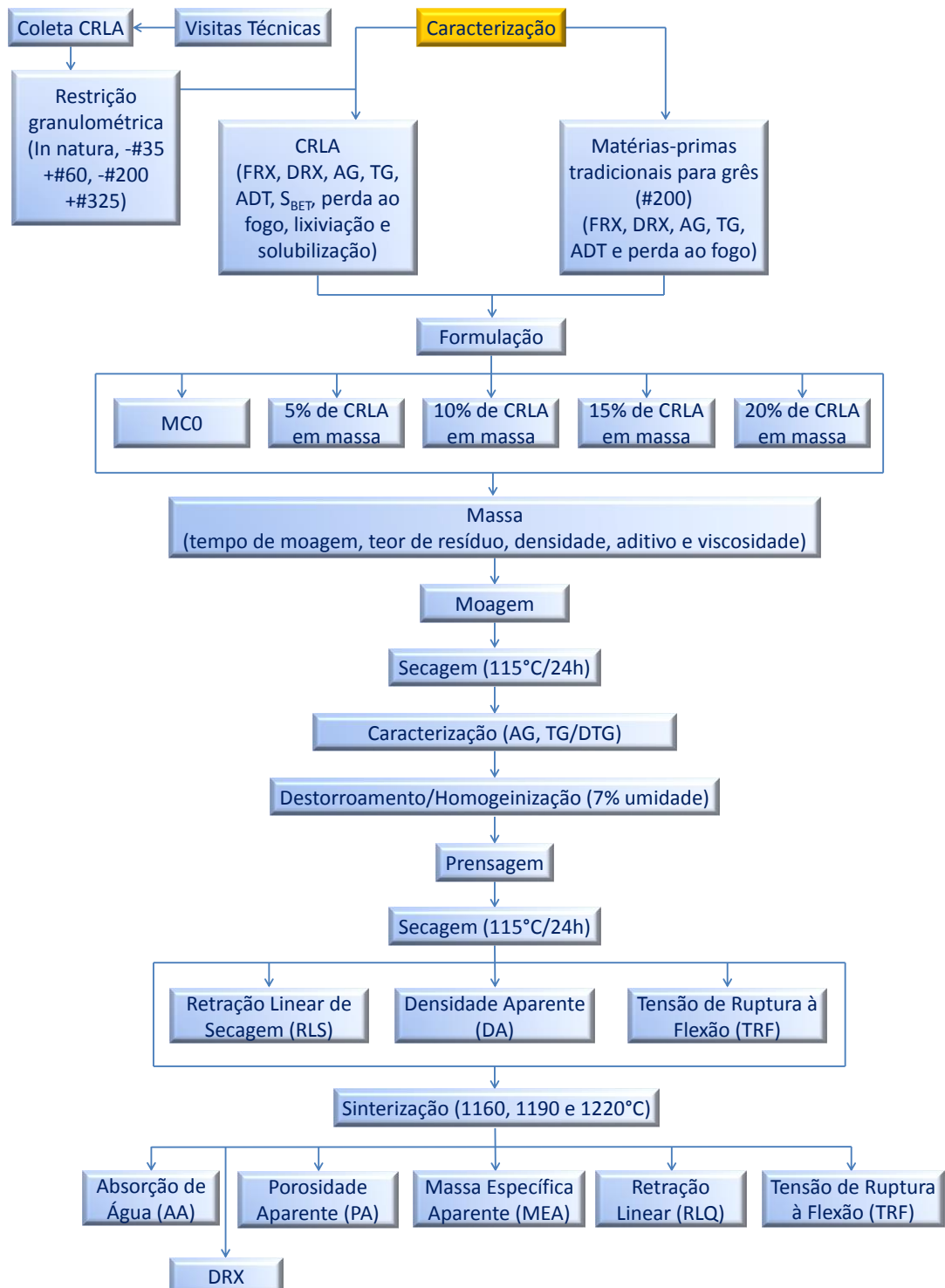
CAPÍTULO 03

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

Os procedimentos experimentais de materiais e métodos utilizados neste trabalho estão sintetizados no fluxograma da Figura 20.

Figura 20: Etapas do desenvolvimento dos processos experimentais.



3.1 Materiais

Para a composição das massas cerâmicas, foram utilizadas quatro matérias-primas e um resíduo inorgânico. Das matérias-primas, uma (argila) foi coletada nos boxes de armazenamento de uma indústria de revestimentos cerâmicos, localizada no município de Conde – PB, e colocada em bandejas metálicas para secagem em estufa de laboratório a uma temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e, posteriormente, classificada de acordo com o tamanho de partícula (granulometria) em malha 200 mesh (abertura de malha 0,074 mm). As demais (caulim, feldspato e quartzo) foram fornecidas pela empresa Armil Mineração Nordeste, previamente classificadas em malha 200 mesh. A cinza residual da lenha de algaroba (CRLA), utilizada nos diferentes percentuais mássicos (5% – MC5, 10% – MC10, 15% – MC15 e 20% – MC20), é o resíduo/subproduto inorgânico oriundo da queima da lenha de algaroba, gerada em fornos de olarias localizadas na cidade de João Pessoa – PB, homogeneizada e classificada granulometricamente em:

- *In natura* (CIn) – CRLA sem alteração, quanto ao aspecto físico tamanho de partícula, frente ao material coletado;
- -#35 + #60 (C35) – CRLA com tamanho de partícula limitado, passante em malha 35 e retido em malha 60 ($0,250\text{ mm} < \text{abertura da malha} < 0,500\text{ mm}$) (ANVISA, 2010); e
- -#200 + #325 (C200) – CRLA com tamanho de partícula limitado, passante em malha 200 e retido em malha 325 ($0,044\text{ mm} < \text{abertura da malha} < 0,074\text{ mm}$) (ANVISA, 2010).

A partir de uma massa de referência, MC0 (encontra-se no intervalo de composição típico utilizado na fabricação de grês porcelanato), dada a substituição de uma das matérias-primas não-plásticas presente no sistema (feldspato) pela CRLA, obtiveram-se 13 formulações, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Percentuais de composição das massas cerâmicas utilizadas neste trabalho.

Formulações	Matérias-primas (%)				
	Argila	Caulim	CRLA	Feldspato	Quartzo
MC0	40	10	0	40	10
MC5CIn	40	10	5	35	10
MC5C35	40	10	5	35	10
MC5C200	40	10	5	35	10
MC10CIn	40	10	10	30	10
MC10C35	40	10	10	30	10
MC10C200	40	10	10	30	10
MC15CIn	40	10	15	25	10
MC15C35	40	10	15	25	10
MC15C200	40	10	15	25	10
MC20CIn	40	10	20	20	10
MC20C35	40	10	20	20	10
MC20C200	40	10	20	20	10

O estudo realizado seguiu a sequência: preparo e caracterizações químicas das matérias-primas; caracterização físico-química das massas cerâmicas; execução e análise das condições do processo fabril; avaliação e conclusão dos resultados.

3.2 Metodologia

A partir da MC0, desenvolveram-se composições associadas a um resíduo inorgânico (CRLA), afim de preservar as propriedades tecnológicas da MC0, a exemplo de uma absorção de água inferior a 3%, e resistência mecânica que atendesse à norma ASTM C-648-98, além de oferecer um incremento técnico e comercial ao revestimento cerâmico desenvolvido.

As composições foram processadas via moagem a úmido, sendo designado à MC0 um ajuste do resíduo em malha 325 mesh (0,044 mm) para $4,3\% \pm 1,0\%$, ratificado após estabelecido o tempo de moagem, por meio de testes que promoveram a variação do tempo de moagem, no intervalo de 1 a 20 minutos, avaliando o teor de resíduos de moagem (Tabela 8). Para a MC0, adotou-se o tempo de moagem de 10 minutos, sendo este padrão nas indústrias para os produtos fabricados com absorção de água $< 3,0\%$, contribuindo para a economia de energia.

Tabela 8: Determinação do tempo de moagem em consonância com o resíduo da massa.

Moagem a úmido*						
Tempo (min)	1	3	5	10	15	20
Resíduo (%)**	10,8	7,7	6,4	4,3	4,0	4,2

*Sem adição de aditivos e volume de água idêntico para cada ensaio; e

**Para tanto, separou-se uma amostra de 100 ml de barbotina, peneirada com auxílio de água, até que a água passasse clara através da peneira. O material retido na peneira foi seco em estufa $115^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Por fim, foi efetuada a pesagem do material.

Realizou-se ainda o ensaio para determinação da viscosidade das composições. Além das quantidades de material e água, fez-se necessário o uso de um aditivo químico (silicato de sódio) com teor mássico de adição variável, para o controle de defloculação, de modo a atingir as condições normais de trabalho, conforme densidade e viscosidade da barbotina. Nesse sentido, verificou-se que, para cada formulação, foram apresentadas concentrações distintas de acréscimo do aditivo, em função da regulagem adotada para a viscosidade do material – de 30 segundos (Tabela 9). Massas com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de incorporação da CRLA receberam, respectivamente, 0,5 g, 0,5 g, 0,4 g, 0,4 g e 0,2 g do defloculante. Estes teores mostraram ser independentes da restrição granulométrica imposta à CRLA.

Com o auxílio de um picnômetro metálico, capacidade 200 ml, e com o auxílio de uma balança analítica, com incremento de 0,01 g (sendo mantida a relação massa/volume), determinou-se a densidade da barbotina. O tempo de escoamento (viscosidade) foi determinado pelo equipamento Copo Ford nº 6, recipiente de alumínio que contém um orifício na parte inferior com abertura de 6,0 mm (ASTM D-5293-E1, 2010). Com o auxílio de um cronômetro digital, foi possível medir o tempo que a barbotina levou para escoar pelo equipamento. Sendo assim, quanto maior o tempo de escoamento, mais “viscoso”, e vice-versa.

Tabela 9: Determinação da quantidade de defloculante utilizado em função do ensaio de viscosidade realizado para todas as composições cerâmicas deste trabalho.

Ajuste da viscosidade da massa – FordCup #6 (*)								
Aditivo	gramas	0,00	0,05	0,10	0,20	0,40	0,50	1,00
	gotas	0	1	2	4	8	10	20
Formulação		Viscosidade (segundos)						
MC0		68	54	42	39	35	30	28
MC5CIn		57	48	40	37	34	31	29
MC10CIn		52	46	42	35	28	28	27
MC15CIn		51	45	40	33	30	29	28
MC20CIn		46	44	35	29	29	28	28
MC5C35		54	47	41	36	34	27	28
MC10C35		50	48	40	33	28	28	27
MC15C35		50	45	37	35	30	27	30
MC20C35		44	38	35	28	28	29	28
MC5C200		55	45	39	35	33	30	21
MC10C200		50	47	40	37	32	27	31
MC15C200		53	48	41	35	31	28	28
MC20C200		47	44	39	31	29	29	28

Viscosidade ajustada para ≈ 30 segundos.

*Conforme ASTM D-1200 (2010) e ABNT NBR 5849 (1986).

Ajustado o tempo de moagem, teor de resíduo, viscosidade e densidade da MC0, a CRLA foi adicionada à mistura na etapa de moagem, em função das diferenças granulométricas entre as matérias-primas tradicionais e o resíduo inorgânico.

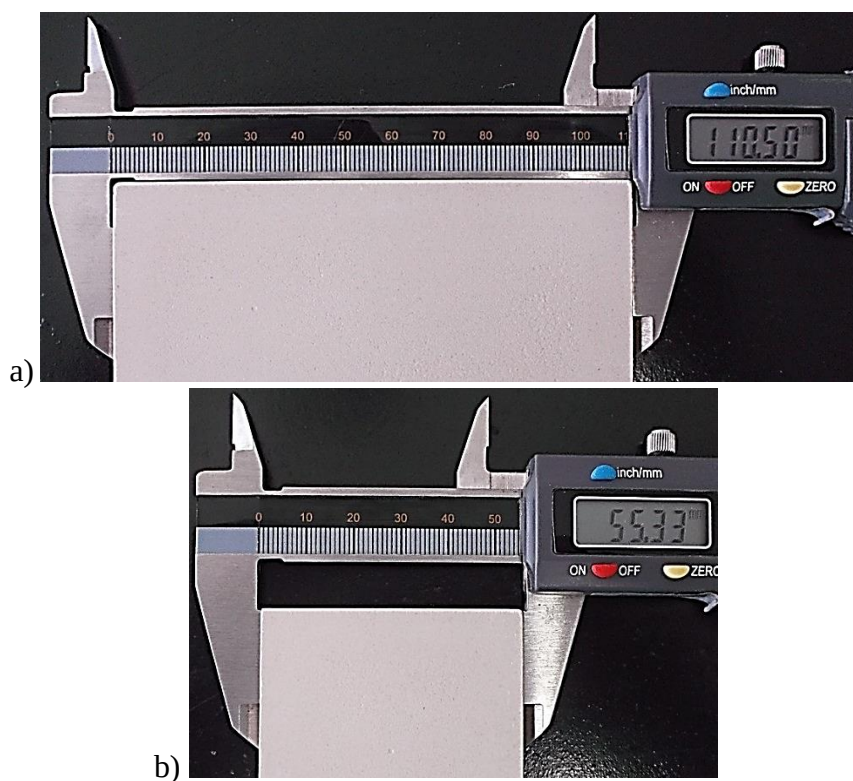
A moagem foi realizada em moinho de bolas horizontal, CT 242, Servitech (comumente chamado “moinho periquito”), utilizando-se jarros de 1000 ml de capacidade, com esferas (cargas) de alta densidade e teor máximo de 15% de óxido de alumina, na proporção massa/carga de 3:1. Após a moagem, as massas foram secas em estufa $115^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, por um período de 24h ou até a completa remoção da água de mistura, para, em seguida, serem destorroadas até conferirem o aspecto de pó. A obtenção da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas foi feita através da técnica de difração a laser, conforme especificado em 3.2.2.

As diferentes formulações, na forma de pó, tiveram o teor de umidade ajustado em 7% ($\pm 1\%$) teor mássico para, na sequência, serem microgranuladas. O pó granulado foi separado em porções de 100 g para obtenção de corpos de prova (CPs) de mesma massa. Para cada conjunto de formulações, foram confeccionados 7 CPs, seguindo as

recomendações de Santos (1989) e as normas da ABNT, por prensagem uniaxial em prensa hidráulica de laboratório Nannete Faenza Mignon SS/E (capacidade máxima para 200 bar), sob pressão de 150 bar (152,96 kgf/cm²) (ALBONETI, 1995), com molde em aço (110,0 mm de comprimento x 55,0 mm de largura x 8,0 mm de espessura) – Figura 21. Vale ressaltar que o termo ‘conjunto de formulações’ adotado não inclui os CPs confeccionados para ensaios mecânicos a cru.

Figura 21: Dimensionamento de um corpo de prova, utilizado neste trabalho, imediatamente após ser prensado: a) comprimento; e b) largura.

Fonte: Autor



Após a compactação, as peças foram secas em estufa com circulação de ar a 115°C ± 10°C, até massa constante. Os CPs foram sinterizados nas temperaturas de 1160°C, 1190°C e 1220°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min e permanência no patamar de sinterização de 20 minutos. A MC0 foi processada utilizando os mesmos parâmetros das composições desenvolvidas, com o objetivo de comparação das propriedades. Para a sinterização dos materiais, foi utilizado um forno MAITEC Inti, de capacidade máxima até 1280°C.

3.2.1 Caracterizações químicas

As matérias-primas foram caracterizadas quimicamente, com o intuito principal de se avaliar o teor de óxidos presentes, auxiliando na determinação das propriedades inerentes a cada uma delas. A análise química foi então determinada pelo método de fluorescência de raios-X (FRX), técnica de análise elementar da composição química quali e quantitativa de amostras que consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra (CALLISTER JR, 2008), realizado em equipamento SHIMADZU XRF-1800, com ângulo de 31,9°, 40 kW e 95 mA, com geração dos raios-X feita por meio de um tubo com alvo de ródio (Rh). A caracterização das massas cerâmicas incluiu a análise química por FRX – o mesmo empregado na análise química das matérias-primas.

As análises de difração de raios-X (DRX) dos materiais desenvolvidos foram obtidas num difratômetro D5000 da SIEMENS, equipado com tubo de cobre, Cu, $\lambda(K\alpha Cu) = 1,5418 \text{ \AA}$, potência de 40 kV, corrente de 30 mA. Para a caracterização dos materiais, as amostras em pó, com granulometria inferior a 45 μm , foram compactadas em um porta-amostras para a leitura da superfície inversa à de compactação. As condições de análise foram: passo de 0,01°, tempo por passo de 3s e intervalo de medida, em 2θ , de 5° a 75°. A identificação das fases cristalinas das amostras foi dada por comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões utilizando os bancos de dados JCPDS (JCPDS, 1981) e ICDS.

3.2.2 Distribuição do tamanho de partícula

Uma amostra em forma de pó é constituída por uma numerosa quantidade de partículas individuais e aglomerados que tendem a possuir uma distribuição contínua de tamanhos compreendidos em um intervalo de dimensão. O controle da distribuição de tamanho de partículas de um material particulado, juntamente com outras características como a forma e o estado de agregação das partículas, são de fundamental importância na obtenção de um produto acabado de qualidade (NAVARRO *et al.*, 1985). As partículas sólidas constituintes das matérias-primas cerâmicas apresentam uma grande variedade de formas e de estados de agregação (BERNARDO, 2006). O tamanho de

partícula tem uma forte influência na densidade após compactação, plasticidade, porosidade e resistência mecânica (REED, 1995).

Com a determinação do número percentual de partículas que se apresentam com um determinado tamanho, dentro de um intervalo, obtém-se uma curva de distribuição de tamanho denominada curva de frequência. O percentual pode ser medido levando-se em consideração o número, o volume, a superfície específica e a massa de partículas que possuem um determinado tamanho em relação ao total (BARBOSA JUNIOR, 1997). A distribuição do tamanho de partículas foi determinada pelo método via peneiramento a seco (para a CRLA) e por meio de granulômetro a laser (para as demais matérias-primas e formulações), CILAS, modelo 1064 Líquido, utilizando-se a curva de valores de frequência acumulativos *versus* diâmetro equivalente das partículas. Essa curva foi obtida por meio da técnica de difração a laser. O princípio desta técnica utiliza um feixe de luz colimado que incide sobre as partículas dispersas em meio líquido. Por meio de teorias de difração e métodos matemáticos, estima-se o tamanho das partículas. Este equipamento é composto basicamente de um reservatório acoplado a um ultrassom, lentes, um feixe de laser e lentes receptoras de imagem.

3.2.3 Determinação da área de superfície específica

As áreas de superfície específica da CRLA e formulações foram obtidas através do método BET. De acordo com Brunauer, Emmett e Teller, esse método permite determinar a superfície específica de uma amostra, usando-se a técnica de adsorção isotérmica de um gás, quando um fluxo de uma mistura gás adsorvível e gás não adsorvível (arraste) passa sobre a amostra (GREGG e SING, 1982).

Para a determinação da área superficial específica (S_{BET}), foi utilizado um aparelho MICROMERITICS, modelo ASAP 2010, conectado a um computador. Alíquotas da amostra pesando 0,2 g foram desgaseificadas a 413K (139,85°C), no vácuo, durante 12h antes da análise. No caso, a área superficial específica foi determinada através da adsorção de um gás em equilíbrio, usando-se nitrogênio como gás adsorvido e hélio como gás de arraste, em condições isotérmicas, a 77K (-196,15°C) (ADAMSON, 1990).

O modelo BET sofre críticas por considerar todos os sítios sobre a superfície energeticamente idênticos, desprezando a interação entre moléculas vizinhas do adsorbato, na mesma camada, não explicando a redução das forças adsorptivas quando as

camadas vão se formando e se distanciando da superfície (DO e DO, 2005). Contudo, apesar das críticas, alguns autores acreditam que os resultados obtidos com a teoria BET possui significado físico, refletindo a realidade do fenômeno de adsorção sobre sólidos (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2004; GUO e LUA, 2002).

3.2.4 Caracterização térmica

Segundo o Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas, ICTA, a análise termogravimétrica (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada de temperatura (ICTA, 1977). Essa definição também é adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1977), e pela Sociedade Americana de Testes de Materiais – ASTM E-473-11A (1973).

As matérias-primas foram analisados por termogravimetria (TG), usando um DTG-60H SHIMADZU. Em cadinhos de platina e alumina, as amostras foram ensaiadas com variação de massa de 10 mg – 11 mg, em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 50 ml/min. A taxa usada foi de 30°C/min, variando a temperatura do ambiente até 1100°C (para análise das matérias-primas) e 1220°C (formulações).

A análise termogravimétrica sozinha não fornece conclusões definitivas sobre os grupos presentes nos materiais, mas, juntamente com outras técnicas (FRX e DRX), pode fornecer informações sobre a presença ou ausência destes grupos. Por sua vez, a análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (ICTA, 1977).

3.2.5 Ensaios de lixiviação e solubilização da CRLA

De modo a avaliar os riscos à saúde pública e ao meio ambiente, promovidos pela CRLA utilizada nos ensaios, foram realizados testes de lixiviação e solubilização neste resíduo inorgânico.

A lixiviação da CRLA foi realizada segundo a NBR 10005 (2004). O procedimento inicial consistiu na identificação da solução de extração a ser empregada,

determinada em função do valor do pH da CRLA. Utilizou-se uma solução de ácido acético glacial em água deionizada. Em seguida, a amostra foi colocada em frasco extrator e adicionou-se a solução de extração predefinida, mantendo-se a relação sólido/líquido 1:16. Depois de fechado o frasco extrator de lixiviação, iniciou-se a agitação durante $18h \pm 2h$ à temperatura de até $25^{\circ}C$, com rotação de $30 \text{ rpm} \pm 2 \text{ rpm}$ em agitador rotativo SLP TCLP. Após o período de agitação, a amostra foi filtrada e separadas alíquotas, metade para medição do pH e a outra para a análise dos metais pesados por energia dispersiva de raios-X.

A solubilização da CRLA foi realizada segundo a NBR 10006 (2004), com adição de 720 ml de água deionizada a 180 g de CRLA. Os limites máximos permitidos, para cada elemento, são estabelecidos pela norma NBR 10004 (2004).

3.2.6 Ensaio de fusibilidade da CRLA

O ensaio de fusibilidade foi determinado pelo método 1.24 da AICE (cone de fusão) (LLORENTE e CARRASCO, 2005). Inicialmente, a CRLA foi seca em estufa de laboratório a uma temperatura de $105 \pm 5^{\circ}C$, sendo em seguida confeccionados cones com dimensões de 35,0 mm de altura e 35,0 mm de diâmetro. O processo de queima destes cones iniciou com aquecimento a partir da temperatura ambiente até $1220^{\circ}C$, seguindo uma taxa de aquecimento de $30^{\circ}C/\text{min}$, com um patamar de queima de 20 min nessa temperatura. Após atingirem temperatura ambiente, foram tiradas medidas dos cones quanto à altura e diâmetro a fim de comparar suas variações dimensionais.

3.2.7 Ensaios tecnológicos

Os CPs a verde foram submetidos a ensaios de densidade aparente (DA), retração linear de secagem (RLS) e tensão de ruptura à flexão (TRF). Nos CPs sinterizados, foram realizados ensaios de retração linear de queima (RLQ), perda ao fogo (PF), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA) e tensão de ruptura à flexão (TRF). A determinação das propriedades tecnológicas dos materiais cerâmicos faz parte de uma das etapas de caracterização das matérias-primas. Indicam as condições ideais do processamento cerâmico, possibilitando a regulação de taxas, patamares e temperaturas de queima (ciclo de

queima), de modo a adequar as propriedades do material às normas estabelecidas (DUTRA, 2006).

a) Retração linear

Dentre as características técnicas dos corpos cerâmicos, observam-se a retração linear de secagem (RLS) e a retração linear de queima (RLQ), como consequência dos processos de secagem e sinterização, respectivamente. A retração é a tendência que o corpo cerâmico adquire quando da diminuição de seu volume devido à perda de umidade sofrida ao submeter-se à secagem e às reações químicas durante a queima (MELCHIADES *et al.*, 2001). No presente trabalho, esses parâmetros foram determinadas com base nas variações médias dos comprimentos e larguras dos CPs secos, e depois de submetidos ao ciclo de sinterização. As medidas foram realizadas utilizando-se um paquímetro digital, cuja resolução é de 0,01 mm. Para os cálculos, utilizaram-se as Equações 3 e 4.

$$RLS (\%) = \frac{L_o - L_f}{L_o} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

$$RLQ (\%) = \frac{L_o - L_f}{L_f} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Em que, *RLS* é a retração linear de secagem, em percentual, dos CPs; *RLQ* a retração linear de queima, em percentual, dos CPs; *L_o* é o comprimento inicial dos CPs (cm); e *L_f* o comprimento final dos CPs (cm).

A RLS ocorre através de fissuras que permitem a percolação da água pelo material, durante sua secagem em estufas (ambiente laboratorial) ou secadores (ambiente industrial). Já na queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando, assim, o seu escoamento para dentro dos espaços vazios, por forças de capilaridade, acarretando a aproximação das partículas e contribuindo para a diminuição do volume de poros e retração da peça (CARGININ *et al.*, 2011). A maior preocupação no processo, além das características estéticas, é a garantia de obtenção dos produtos dentro de uma mesma

categoria dimensional (tamanho). O controle das dimensões e formatos, principalmente nos revestimentos cerâmicos, é de fundamental importância para se garantir a qualidade do produto (DE NONI *et al.*, 2005). As normas de especificação nacional NBR 13817 (1997) e internacional ISO 13006 (1998) apresentam as tolerâncias dimensionais das placas cerâmicas para revestimentos.

b) Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo (PF) dos CPs foi determinada através da Eq. 5.

$$PF (\%) = \frac{m_o - m_q}{m_o} \times 100 \quad \text{Eq. 5}$$

Em que, PF é a perda ao fogo, em percentual, dos CPs; m_o é a massa dos CPs, antes da sinterização (g); e m_q a massa dos CPs, depois da sinterização (g).

c) Absorção de água, porosidade e densidade aparentes

O parâmetro absorção de água (AA) é uma propriedade do corpo cerâmico queimado e está diretamente relacionado com a porosidade aberta e fundência do material, entendido como o ganho de massa, em porcentagem, dos materiais cerâmicos quando submetidos à imersão em um banho com água em ebulição ou à temperatura ambiente, durante determinado período de tempo (CASAGRANDE, 2002).

O comitê técnico da ISO/TC-189 (*Intenacional Organization for Standardization*) dispõe da norma que descreve os procedimentos para determinação das características de revestimentos cerâmicos listados na ISO 13006 (1998). A norma ISO 10545 está dividida em 17 partes, cabendo a cada uma um procedimento de teste específico. A parte 3, equivalente à NBR 13817 (1997), classifica os revestimentos cerâmicos de acordo com sua absorção de água (em particular, o grês porcelanato, classificado no grupo BIb), porosidade e densidade aparentes.

Normalmente, quanto menor a quantidade de água absorvida (menor porosidade) por uma placa cerâmica, por exemplo, maior será a resistência do revestimento contra quebra, lascamento do esmalte, gretagem e descolamento. Isto é muito importante em aplicações em que possam existir riscos de impactos, mesmo que acidentais.

O ensaio de absorção de água nos CPs sinterizados foi realizado de acordo com as normas ASTM C-973 (1988), ISO 10545 (1995) e NBR 13817 (anexo B, 1997), sobre duas vertentes (a efeito de comparação), sendo a primeira com imersão em água fervente durante 2h, e a segunda com submersão em água a temperatura ambiente por 24h. Os CPs queimados foram pesados, em balança analítica com capacidade de 200 g e precisão de 0,0001 g. Consecutivamente, foram submersos em água destilada, fervente ou a temperatura ambiente, durante o período de tempo característico de cada procedimento. Após finalizado o tempo, foram retirados do recipiente e removido o excesso de água superficial com um pano umedecido e imediatamente quantificadas as variações de suas massas. O cálculo da absorção de água, em percentual mássico, foi realizado através da Eq. 6.

$$AA (\%) = \frac{m_u - m_q}{m_q} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Em que, *AA* é a absorção de água, em percentual, dos CPs; e *m_u* a massa dos CPs saturado em água (g).

Os CPs ainda tiveram suas massas registradas quando imersos em água, após 24h submersos, objetivando-se calcular a porosidade aparente (*PA*), de acordo com a Eq. 7.

$$PA (\%) = \frac{m_u - m_q}{m_u - m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

Em que, *PA* é a porosidade aparente, em percentual, dos CPs; e *m_i* a massa dos CPs imersos em água (g).

A forma de fabricação de materiais cerâmicos é caracterizada por produzir estruturas contendo poros, sendo desejáveis nos azulejos com vistas a promover sua fixação nas paredes através do cimento e indesejáveis em produtos que se espera uma boa resistência mecânica, como nos revestimentos (ISO 10545-3). A porosidade (aberta, fechada e total) é um importante parâmetro de densidade, possuindo uma forte influência nas características de um material cerâmico, como, por exemplo, resistência mecânica e permeabilidade de gases ou líquidos. As matérias-primas de partículas mais grosseiras apresentam menor contato entre elas e, portanto, menor grau de reação durante a queima, dando lugar a uma porosidade interpartículas (BIFFI, 2000). Uma

máxima densificação e a mínima porosidade se obtêm quando a distribuição de tamanho de partículas é bastante aberta, de tal forma a permitir que as partículas menores ocupem os interstícios entre as partículas maiores. A porosidade final do produto queimado é influenciada pela porosidade inicial do material recém-formado verde, seco, da formação da fase líquida na queima, e o rearranjo das fases cristalinas (MUÑOZ *et al.*, 2002). No decorrer da sinterização, a porosidade, que no início era praticamente toda aberta, vai diminuindo de volume, e certas conexões entre os poros desaparecem, isolando-os. Pode-se dizer que uma estrutura que não contenha, aparentemente, poros na superfície pode possuir uma quantidade significativa de poros fechados (RAHAMAN, 2007).

Para a determinação da densidade aparente (DA), utilizou-se a técnica de imersão em mercúrio (Hg), baseada no princípio de Arquimedes, segundo a norma ISO 10545. O ensaio deve ser realizado em local ventilado e com requisitos de proteção ao operador quanto à utilização e manuseio de mercúrio. A DA foi determinada pela Eq. 8.

$$DA (g/cm^3) = \frac{\rho_{Hg} \cdot m_o}{m_{Hg}} \quad \text{Eq. 8}$$

Em que, DA é a densidade aparente, em g/cm³, dos CPs a verde (secos); ρ_{Hg} é a densidade do mercúrio = 13,5335 g/cm³; e m_{Hg} , a massa de mercúrio deslocada (impulso que o mercúrio exerce sobre a amostra) (g).

Sabe-se que a AA e a RLQ diminuem com o aumento da DA, e o módulo de ruptura à flexão aumenta. A DA do pó cerâmico aumenta com uma conveniente distribuição do tamanho de partículas, principalmente com a maior quantidade de partículas finas (CASAGRANDE, 2002). A massa específica aparente (MEA) dos CPs queimados, foi determinada pela razão entre o peso seco e a diferença entre a massa saturada e a massa imersa, como indicado na Eq. 9.

$$MEA (g/cm^3) = \frac{PA}{AA} = \frac{m_q}{m_u - m_i} \quad \text{Eq. 9}$$

d) Tensão de ruptura à flexão em 3 pontos

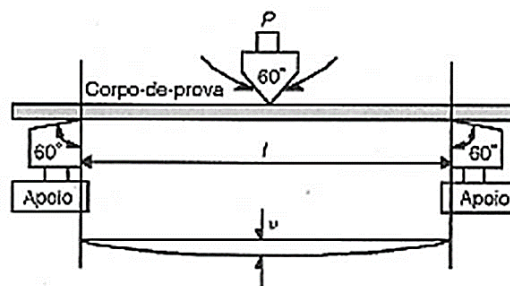
O ensaio à flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra geometricamente padronizada (Figura 22). A carga aplicada parte

de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até a ruptura dos CPs. É um ensaio bastante aplicado em materiais frágeis, como cerâmicos, e metais duros, pois fornecem dados quantitativos de deformação sofridos quando sujeitos a cargas de flexão, diferentemente dos materiais dúcteis, que absorvem grandes deformações, ocasionando o dobramento dos CPs (GARCIA *et al.*, 2012). Alguns desses dados quantitativos são normatizados pelas ASTM D-790-10 (1986), ASTM C-158-02 (2012) e ASTM C-674-13 (2013), correlatas a materiais cerâmicos. Para os revestimentos cerâmicos, adota-se, normalmente, a ASTM C-648 (1998), por ser mais rígida, exigindo altos valores de carga de ruptura para este tipo de material.

Os resultados fornecidos podem variar com a temperatura, a velocidade de aplicação da carga, os defeitos superficiais e, principalmente, com a geometria da seção transversal da amostra, lembrando que, para o ensaio de TRF, a força é sempre aplicada na região média dos CPs e se distribui uniformemente no resto do corpo.

Figura 22: Esboço do ensaio de flexão em três pontos e curva característica, em uma barra biapoada.

Fonte: Garcia *et al.* (2012).



Nas máquinas de ensaio de flexão, os apoios sobre os quais repousam os CPs são, na maioria das vezes, roliços, com possibilidade de giro, o que ajuda na diminuição da fricção ou do atrito entre o CP e os suportes (GARCIA *et al.*, 2012). Para medição desta propriedade, foi utilizada uma máquina de ensaios universal, modelo AG – X 10KN SHIMADZU, operando a uma velocidade de 0,6 mm/min, conforme o método proposto pela ASTM C-674-13. Para a obtenção dos resultados, foram realizados ensaios em cinco CPs crus e em cinco CPs queimados, de cada uma das formulações. Os cálculos foram efetuados automaticamente pelo software Trapezium-X 1.14, SHIMADZU. A Eq. 10 forneceu os resultados.

$$TRF \text{ (kgf/cm}^2\text{)} = \frac{3 \cdot P \cdot L}{b \cdot h^2} \quad \text{Eq. 10}$$

Em que, *TRF* é a tensão de ruptura, em kgf/cm², dos CPs; *P* é a carga atingida no momento da ruptura (kgf); *L*, a distância entre os apoios suspensórios dos CPs (cm); *b*, a largura dos CPs (cm); e *h*, a espessura dos CPs, na região de ruptura (cm).

Existe uma relação entre a porosidade do corpo cerâmico e sua resistência mecânica, medida pela carga de ruptura ou pelo módulo de resistência à flexão do material (N/mm²), onde se pode verificar, experimentalmente, que, quanto maior a porosidade, menor a resistência mecânica, e vice-versa. Conforme Tabela 1, tópico 2.1 do Capítulo 2, um produto com maior resistência mecânica, ou seja, com uma qualidade técnica superior, necessita de uma absorção de água tendendo a zero, ou a menor possível. Logo, deve-se levar em consideração que o processamento dos revestimentos cerâmicos (Figura 3) também contribui para que essas variáveis sejam inversamente proporcionais. Para os ensaios realizados das propriedades tecnológicas, foi feita a média aritmética dos grupos de valores obtidos para cada formulação.

3.3 Visitas técnicas

Foram realizadas visitas técnicas às unidades ceramistas do setor estrutural (olarias), associadas ao SINDICER/PB (2012), como também a outras não associadas, estando todas localizadas nos municípios da região de João Pessoa – PB, com o objetivo de qualificar a origem dos principais resíduos formados no processamento desses materiais e quantificá-los, priorizando a obtenção de dados para a magnitude volumétrica dos resíduos formados que, de certa forma, estariam disponíveis para outros fins (fertilizante, construção civil, corretivo de solo, corante artificial, entre outros) contrários àqueles vistos banalmente em 100% das unidades visitadas.

Nas visitas, foi levado em consideração, dentre outros fatores, o volume de massa (constituída por argilas de diferentes propriedades) que entra no processo (Figuras 23 e 24); o volume que de fato constitui o material cerâmico a ser produzido; e a quantidade descartada durante e após o processo de fabricação (resíduo tipo CQ – crus e queimados) – Figura 25. Além disso, buscou-se quantificar o volume de lenha aproximado, utilizada para queima dos materiais, por intervalo de produção, e dos

subprodutos originários dessa queima (cinzas e carvão, por exemplo, como resíduos tipo F – forno), Figura 27.

Nas esteiras de transporte da massa dos galpões de armazenamento para a produção propriamente dita (Figura 24), demarcava-se um trecho de 1,0 metro de comprimento, como também media-se a altura média de material depositado sobre a mesma (no trecho demarcado), por tempo de viagem, registrando os dados obtidos como volume médio de material que entra no processo.

Com o refinamento dos dados coletados, pôde-se ainda constatar que, quase em sua totalidade, os resíduos do tipo F consistiam em cinzas, sendo uma parcela mínima (abaixo dos 10%, em volume) formada por madeira não queimada, areia e/ou carvão. A real quantificação desses dados foi impraticável, limitada também pelo fato de não haver interrupção na reposição de lenha nos fornos, tampouco de material para queima no processo produtivo, limitando a obtenção dos dados a valores suficientes que mostram a realidade destas indústrias com relação ao destino dado aos resíduos investigados.

Para a análise de cinzas, houve a necessidade de um complemento dos ensaios em laboratório, através da norma NBR 8289 (1987), que recomenda a combustão da amostra em forno mufla, em atmosfera oxidante, a temperatura de $775^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$. O resíduo remanescente após a queima total da matéria orgânica é pesado e registrado como teor de cinza.

Por fim, conciliando todos os métodos utilizados de análise, ficou claro que 1/5 dos resíduos do tipo CQ e quase 100% dos resíduos do tipo F, formados por esse setor de fabricação cerâmica, não retornam mais ao processo, inviabilizando a seguridade ambiental de regiões próximas às instalações desse segmento industrial no município de João Pessoa – PB.

Figura 23: a) Galpão das matérias-primas para confecção de cerâmica estrutural; e b) Lenhas de algaroba para secagem e queima dos produtos elaborados, em uma das olarias visitadas, separadas por lote de produção diário.

Fonte: Autor.



Figura 24: Esteira de transporte da massa para produção.

Fonte: Autor.



Figura 25: Perfis do resíduo tipo CQ: a) resíduo cru (massa conformada não queimada oriunda do processamento); b) resíduo queimado (oriundo do forno ou do mal acondicionamento em área externa).

Fonte: Autor.



Figura 26: Entrada de um forno de cozimento dos produtos cerâmicos, local de onde eram coletados os materiais classificados como resíduo tipo F.

Fonte: Autor.



Figura 27: Perfil do resíduo tipo F.

Fonte: adaptado de White e Dietenberg, 1999.



Figura 28: Descarte das cinzas oriundas da lenha de algaroba em áreas impróprias, em duas unidades fabris (expostas ao ar livre e próximas a corredores de água).

Fonte: Autor.



CAPÍTULO 04

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

No presente capítulo, são apresentados os resultados obtidos durante a realização do trabalho, compreendendo as análises químicas das matérias-primas e composições, além das propriedades tecnológicas dos produtos finais. Em paralelo, são feitas considerações acerca dos resultados nos referidos ensaios e análises.

4.1 Caracterizações químicas iniciais das matérias-primas

A cinza residual da lenha de algaroba (CRLA) é um material cuja composição depende, em grande parte, das características da lenha de origem, advinda do solo que lhe confere formação, como também das impurezas que ela contém. Estes fatores revelam a necessidade de uma caracterização completa da cinza, a fim de viabilizar a definição das condições tecnológicas para sua adequada aplicação na indústria cerâmica.

As análises químicas das três alocações granulométricas da CRLA, Tabela 10, revelam teores de 83,1% (CIn), 85,2% (C200) e 89,8% (C35), em percentuais mássicos, do sistema $\text{CaO} + \text{K}_2\text{O}$. A presença majoritária de CaO sugere a existência de calcita que, em granulometria reduzida, pode proporcionar um melhor empacotamento ao sistema (MELO, 2012). Os baixos teores do arranjo $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,2% (CIn), 4,2% (C200) e 2,5% (C35), como também de outras impurezas, sugere que a CRLA, independente da granulometria, apresente baixa reatividade.

Tabela 10: Análise química da CRLA.

Materiais	Composição química (%)						Metais pesados
	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	
CRLA <i>In natura</i> (CIn)	66,3	16,8	1,9	0,6	0,9	0,7	6,5
CRLA -#200 + #325 (C200)	67,6	17,6	3,0	0,5	0,8	0,7	6,1
CRLA -#35 + #60 (C35)	71,4	18,4	2,1	0,2	0,5	0,2	4,2

As análises químicas obtidas por meio da FRX das matérias-primas argilosas, de queima escura (Argila) e de queima clara (Caulim), são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Análise química, em óxidos, das matérias-primas argilosas.

Materiais	Teor de óxidos (%)						PF
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	
Argila	56,2	31,3	1,1	2,3	<0,1	1,2	7,8
Caulim	51,9	35,6	1,5	0,6	0,1	<0,1	10,2

As matérias-primas argilosas apresentam como constituintes básicos os óxidos de silício, alumínio e ferro (para a argila) ou de potássio (para o caulim). O óxido de silício, SiO₂, é o óxido majoritário em ambas as matérias-primas. Observa-se ainda que os percentuais de sílica e os de alumina estão, respectivamente, acima e abaixo dos percentuais teóricos da caulinita (46,5% de SiO₂ e 39,5% de Al₂O₃), sugerindo a presença de quartzo e/ou outros silicatos. O conteúdo de SiO₂ deve-se a silicatos e à sílica livre. A sílica livre é proveniente do quartzo (variedade cristalina) e da opala (variedade amorfa). A sílica livre causa redução, não somente da plasticidade, como também leva a uma baixa retração linear. O óxido de alumínio, Al₂O₃, geralmente está associado ao argilomineral caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄. Em relação aos demais óxidos, o de ferro (Fe₂O₃) está presente em maior percentual na argila. Os minerais de ferro em um material argiloso exercem efeitos, principalmente na alteração da cor da argila queimada

e na redução da refratariedade. Os álcalis encontrados em ambos materiais argilosos, como Na_2O e K_2O , são quase que totalmente devido a feldspatos, micas ou cátions trocáveis; são agentes fundentes, de efeito fundente intenso abaixo de 1100°C , indesejáveis para materiais refratários, porém fundamentais à vitrificação de revestimentos. Geralmente o teor de K_2O nas argilas é bem mais elevado do que o de Na_2O , como no caso das matérias-primas em destaque, em virtude de os minerais micáceos serem mais resistentes ao intemperismo. Os valores de PF ocorrem em razão, possivelmente, das águas intercaladas de coordenação, da água de hidroxilas dos argilominerais e também hidróxidos existentes, bem como de componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos e carbonatos presentes, mesmo que em quantidades minoritárias.

Por sua vez, a FRX das matérias-primas não-argilosas, feldspato e quartzo (Tabela 12), apresentam como constituintes majoritários SiO_2 e Al_2O_3 , seguidos pelos óxidos K_2O , Na_2O e CaO . A amostra de feldspato é do tipo ortoclásio, devido à porcentagem superior do óxido de potássio frente aos de sódio e cálcio. Espera-se que estes materiais não provoquem alterações macroscópicas na estrutura do material formado em virtude dos baixos percentuais de PF. Isso facilita a etapa de queima rápida, minimizando o aparecimento de defeitos e retração excessiva (BEDONI, 2000). O feldspato apresenta percentuais elevados de SiO_2 e Al_2O_3 , estando apenas o teor de sílica acima do percentual teórico. Outro ponto em destaque é o teor elevado de óxido de potássio (9,2%): a presença deste deve conduzir à formação de fase líquida abundante acima de 1100°C . Graças ao teor moderado de Al_2O_3 e aos baixos teores de Fe_2O_3 e CaO , essa fase líquida pode se comportar como uma fase de alta viscosidade e/ou como uma fase transiente, o que é desejável para a obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas elevadas. O quartzo tem como principal constituinte a sílica (98,5%).

Tabela 12: Análise química, em óxidos, das matérias-primas não-argilosas.

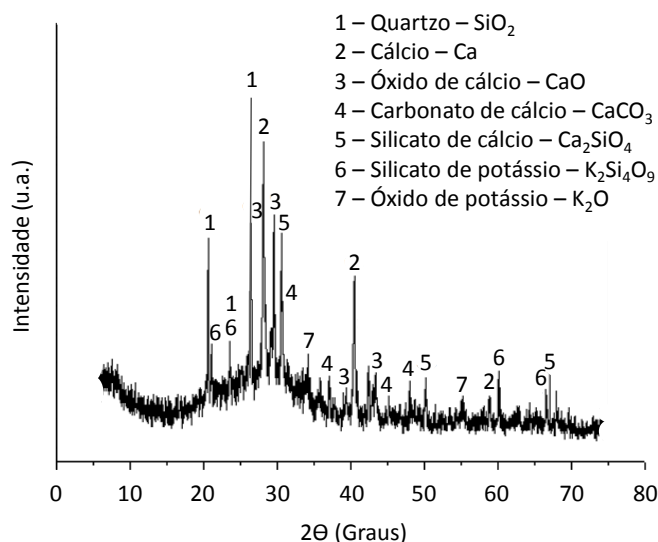
Materiais	Teor de óxidos (%)						PF
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	
Feldspato	71,3	16,2	9,2	2,8	0,2	0,1	0,2
Quartzo	98,5	0,2	0,1	<0,1	0,8	<0,1	0,3

Para determinar as fases cristalinas relativas aos minerais argilosos e não-argilosos, a DRX é amplamente aceita. Algumas das vantagens da DRX estão principalmente no tempo relativamente curto de realização do ensaio, bom grau de confiança e informações interpretáveis que podem ser verificadas. Os principais grupos de minerais argilosos e frequentemente as determinadas espécies minerais dentro destes grupos podem ser identificadas como quantitativas ou pelo menos semiquantitativas, mesmo em misturas complexas, como são as argilas (MOORE e REYNOLDS, 1997).

A Figura 29 apresenta o difratograma da CRLA. Sua análise mostra a presença das fases quartzo (*JCPDS 34-0717*), cálcio (*JCPDS 10-0348*), óxido de cálcio (*JCPDS 28-0775*), carbonato de cálcio (*JCPDS 28-0775*), silicato de cálcio (*JCPDS 23-1045*), silicato de potássio (*JCPDS 26-1463*) e óxido de potássio (*JCPDS 23-0493*), compatíveis com a FRX.

O cálcio “livre”, identificado no DRX, é provavelmente resultado das etapas intermediárias de conversão entre suas demais formas cristalinas (MURRAY, 2007; MOORE e REYNOLDS, 1997), identificadas no difratograma, como também da redução do CaO (ELLINGHAM, 1944).

Figura 29: DRX da CRLA.

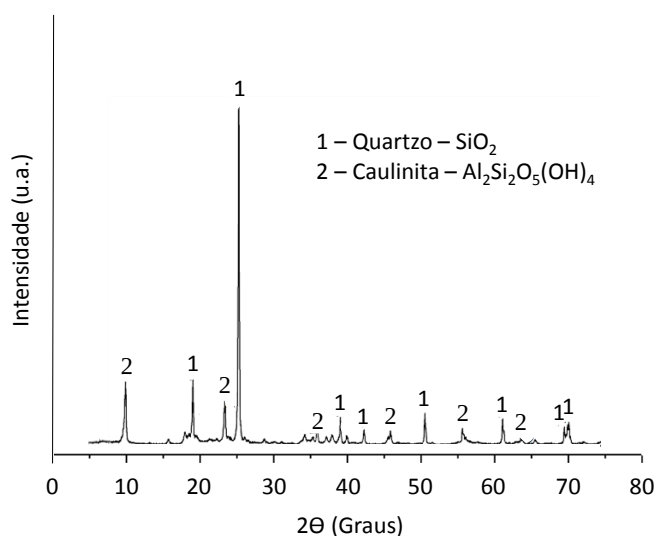


As Figuras 30 e 31 apresentam as caracterizações mineralógicas da argila e do caulim, respectivamente. No difratograma da argila, observa-se a presença das fases mineralógicas caulinita (*JCPDS 06-0221*) e quartzo (*JCPDS 05-0490*). Além destes,

existem outros minerais presentes e constantes na análise de FRX (Tabela 11), que não são detectados em função de sua baixa concentração.

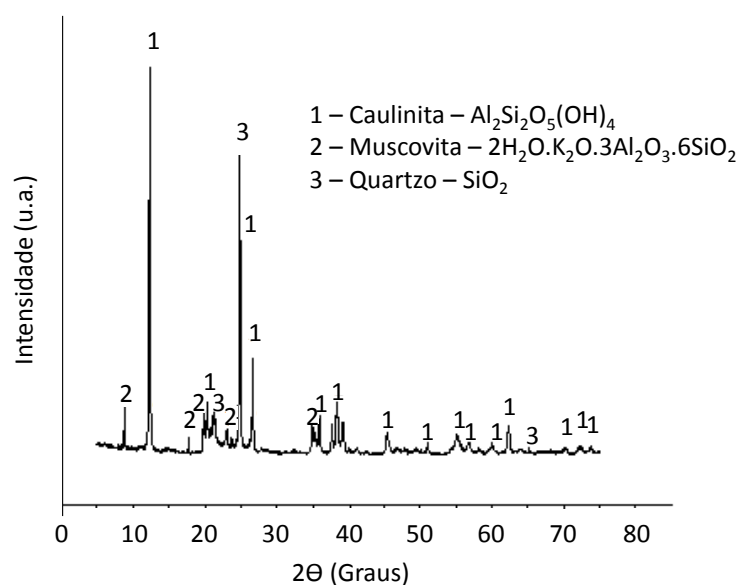
A presença de caulinita é confirmada por tratamento térmico da argila a 550°C, no qual os picos referentes a esta fase desaparecem, em função da transformação da caulinita em metacaulinita – fase amorfa (BARBA *et al.*, 2002).

Figura 30: DRX da argila.



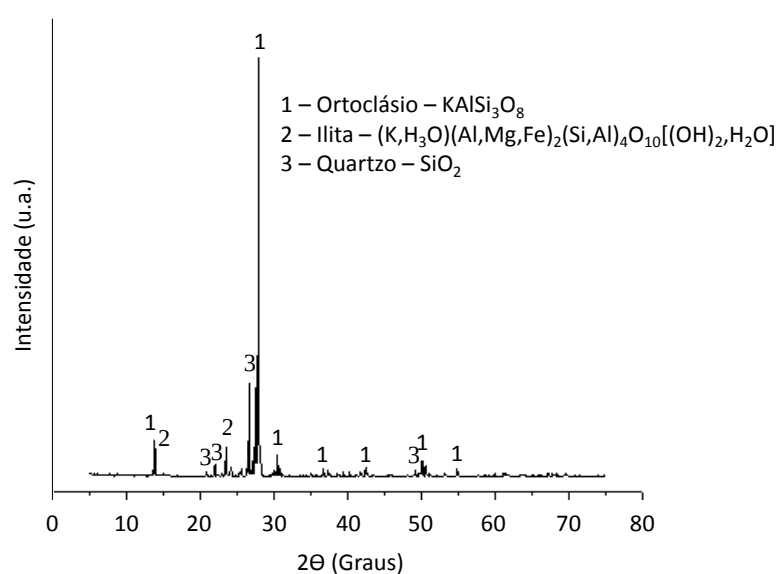
Para o caulim, o resultado indica presença de caulinita (JCPDS 14-164 e 29-1488), mica muscovita (JCPDS 02-055) e quartzo (JCPDS 46-1045), o que também está de acordo com os resultados da FRX. No difratograma da Figura 31, observa-se que os picos de maior intensidade estão associados à caulinita, principal argilomineral constituinte do caulim, confirmando os teores elevados de sílica (51,9%) e alumina (35,6%) – Tabela 11. A ocorrência da mica muscovita (picos de menor intensidade) é consistente com o baixo percentual de K_2O (1,5%).

Figura 31: DRX do caulim.



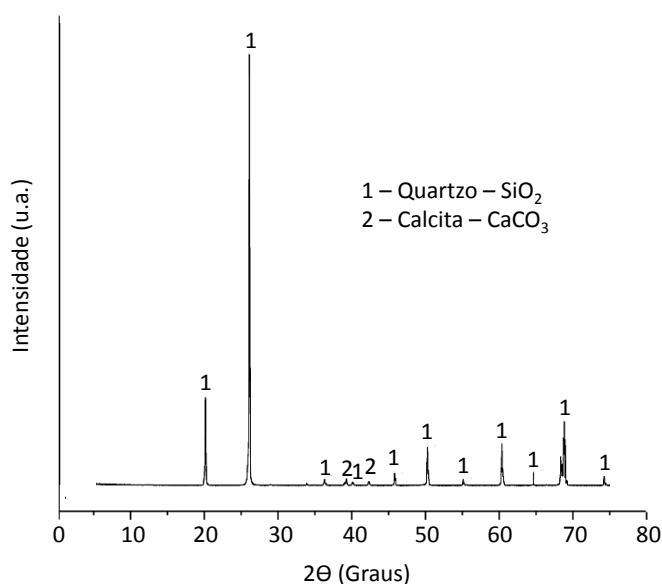
No difratograma do feldspato (Figura 32), identifica-se a presença de picos predominantes de ortoclásio (*JCPDS 10-0479*) e picos de menor intensidade de quartzo (*JCPDS 46-1045*) e ilita (*JCPDS 02-0462*), confirmando os teores elevados de sílica (71,3 %), alumina (16,2 %) e óxido de potássio (9,2 %) – Tabela 12. A presença da ilita e do quartzo confirma o fato de que o feldspato potássico utilizado é proveniente da região pegmatítica norte-rio-grandense, coincidindo com as informações contidas na embalagem do material fornecido.

Figura 32: DRX do feldspato.



O difratograma do quartzo (Figura 33) apresenta, predominantemente, picos intensos de quartzo (*JCPDS 05-0490*), confirmando o teor de sílica (98,5%), e também a presença de picos menos intensos de calcita, CaCO_3 (*JCPDS 72-1652*), o que talvez justifique o teor de CaO (0,8%) da FRX – Tabela 12. A calcita é uma impureza encontrada no quartzo em estudo.

Figura 33: DRX do quartzo.

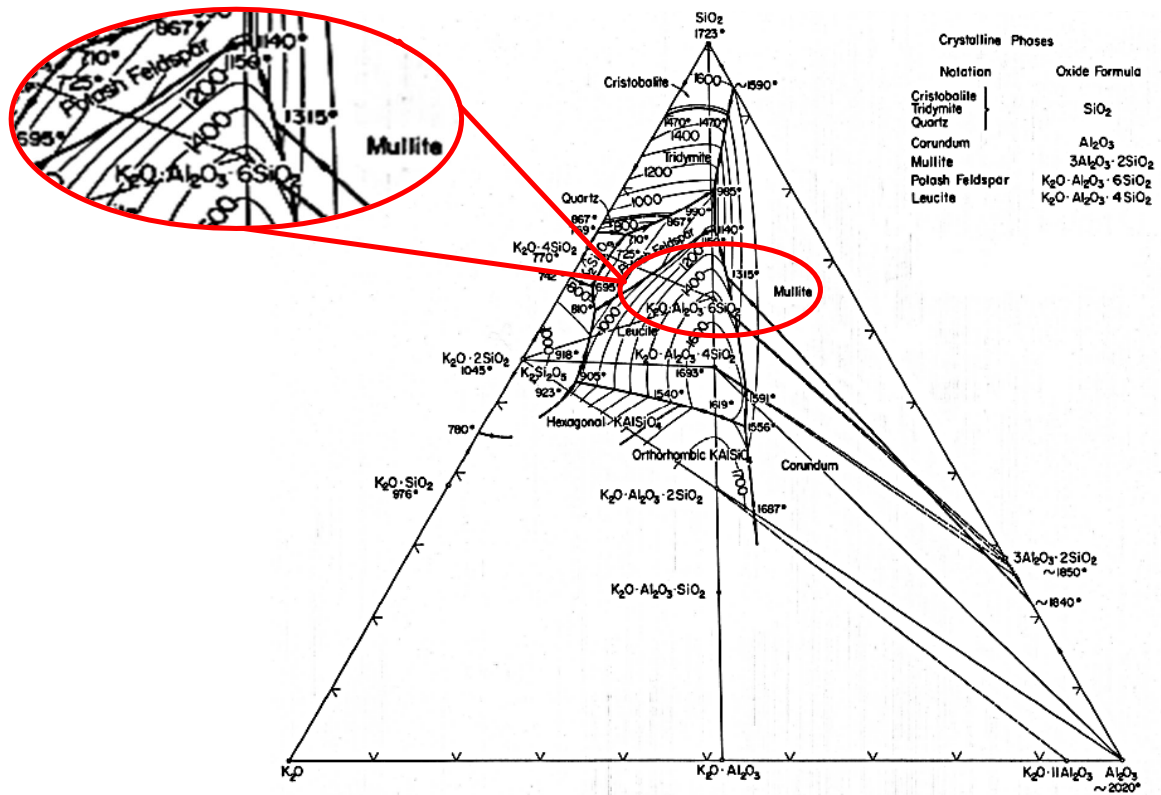


Em relação às composições químicas das matérias-primas constituintes da mistura referencial, MC0 (40% argila, 40% feldspato, 10% caulim e 10% quartzo), juntamente ao diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ (Figura 34), verifica-se que MC0 pertence ao subsistema quartzo – mulita – feldspato potássico ($\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$).

Espera-se que, durante a sinterização deste sistema, a primeira fase líquida se forme a 980°C , ficando este líquido em equilíbrio com a fase tridimita. O diagrama de fases deste sistema é o que conduz a temperaturas de fusão iniciais mais baixas. Contudo a presença de outros óxidos fundentes na composição, a exemplo de Fe_2O e Na_2O , pode influenciar na redução da temperatura de surgimento da primeira fase líquida e no aumento da quantidade desta fase (SEGADÃES, 1987; AMORÓS *et al.*, 1994).

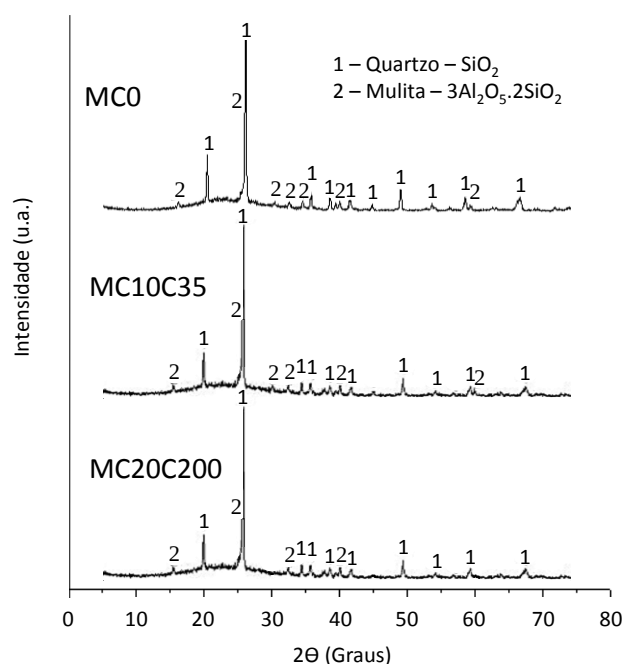
Figura 34: Diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$.

Fonte: Adaptado de Levin *et al.*, 1964.



O aumento de temperatura de queima gera a eliminação da caulinita e da mica muscovita, de forma que, a 1000°C , estes minerais já não são mais encontrados na microestrutura de nenhuma das formulações elaboradas. A partir dessa temperatura, observa-se nas composições MC0, MC10C35 e MC20C200, que ocorre a redução progressiva de quartzo e mulita, cujos picos principais, no difratograma da Figura 35, passam a evidenciar redução de suas intensidades. Sabe-se que, a partir de 1100°C , nos difratogramas para esse mesmo perfil e material apontam para a presença de mulita, cujos picos apresentam intensidades crescentes, em função do aumento progressivo da temperatura de queima (região em destaque na Figura 34).

Figura 35: DRX das composições MC0, MC10C35 e MC20C200, sinterizadas a 1220°C.



4.2 Distribuição do tamanho de partícula

A Tabela 13 mostra a distribuição granulométrica (DG) da CRLA.

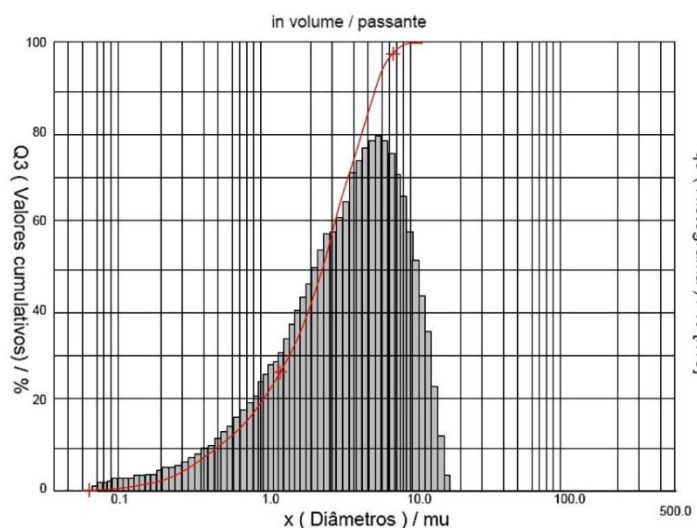
Tabela 13: Distribuição granulométrica da CRLA, via peneiramento a seco.

Peneira	Percentual retido
# 20 ($> 850 \mu\text{m}$)	2,4
# 35 (425 a $850 \mu\text{m}$)	11,9
# 60 (250 a $425 \mu\text{m}$)	28,1
# 200 (75 a $250 \mu\text{m}$)	42,1
Passante # 200 ($< 75 \mu\text{m}$)	15,5

Avaliou-se que as partículas da CRLA possuem um diâmetro médio de partícula, D_m , próximo a $133,6 \mu\text{m}$. A área de superfície específica da CRLA (CIn), determinada pelo método BET, é de $14,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

As Figuras 36, 37, 38 e 39 representam as distribuições granulométricas (DGs) das matérias-primas argila, caulim, feldspato e quartzo, respectivamente. A argila apresentou DG, conforme Figura 36, com 10% do volume passante correspondente a partículas com diâmetro inferior a $2,04 \mu\text{m}$ (fração argila), 50% com diâmetro inferior a $8,94 \mu\text{m}$ e 90% com diâmetro $10,01 \mu\text{m}$.

Figura 36: Granulometria da argila: $D_m = 7,89 \mu\text{m}$.

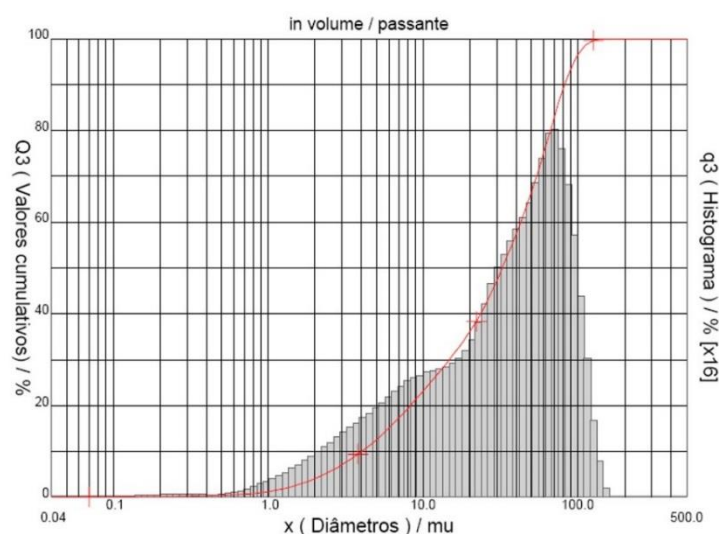


A granulometria do caulim (Figura 37) representa uma curva unimodal, com D_{10} de $4,00 \mu\text{m}$ e D_{90} de $81,96 \mu\text{m}$. Verifica-se uma diferença entre D_{50} ($32,43 \mu\text{m}$) e D_m ($38,33 \mu\text{m}$), porém não representativa para caracterização de assimetria na curva.

A caulinita proveniente do caulim é tipicamente constituída por uma distribuição larga de tamanho de partículas, relacionada com o processo geológico de sua formação (GRIMSHAW, 1971). Porém, o que se vê é uma distribuição típica de minérios que passaram por um processo de britagem seguido de moagem em moinho contínuo.

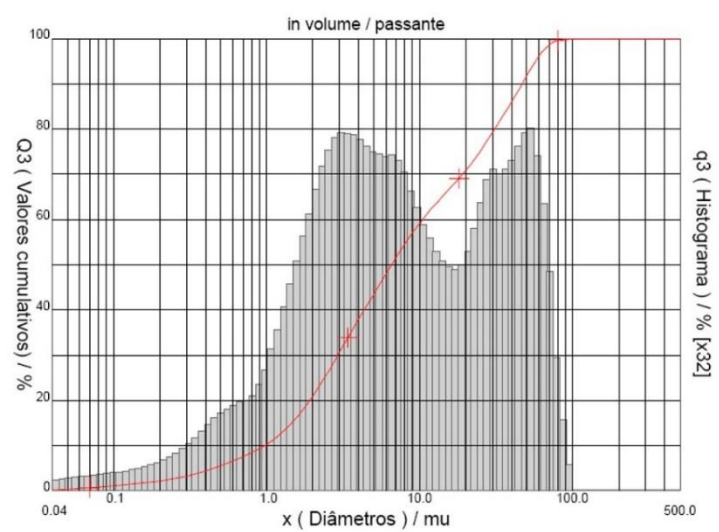
Provavelmente, a região entre $20 \mu\text{m}$ e $70 \mu\text{m}$ é predominantemente relacionada com a presença de mica (PRADO *et al.*, 2008), consistente com o percentual de K_2O encontrado na FRX desta matéria-prima (Tabela 11), posteriormente confirmado pela DRX (Figura 31).

Figura 37: Granulometria do caulim: $D_m = 38,33 \mu\text{m}$.



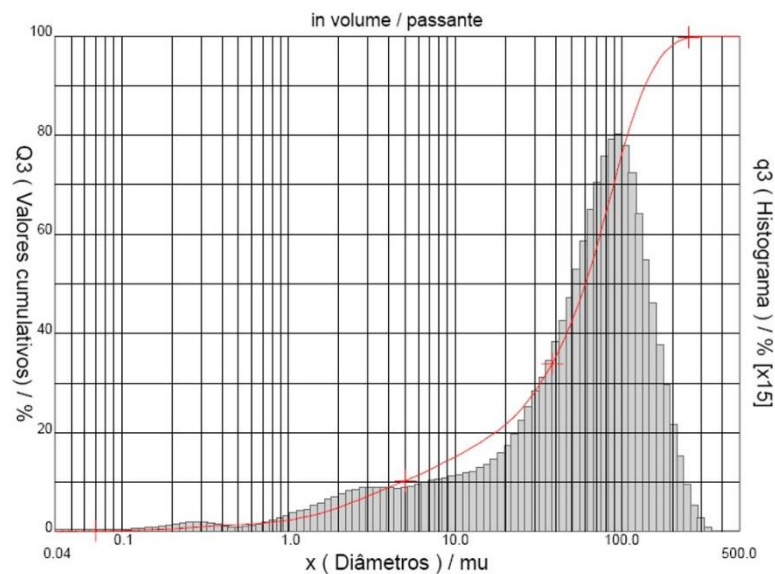
O feldspato fornecido foi previamente submetido a uma operação de classificação granulométrica em peneira 200 mesh, apresentando uma distribuição bimodal (Figura 38), com D_{10} de $0,97 \mu\text{m}$ e D_{90} de $46,69 \mu\text{m}$. Verifica-se uma diferença entre D_{50} ($6,55 \mu\text{m}$) e D_m ($15,80 \mu\text{m}$), ou seja, a distribuição dos dados não é simétrica. Através da análise da curva, constata-se que existe uma assimetria à esquerda. Avaliou-se que as partículas de feldspato possuem um D_m próximo ao das partículas da CRLA passante #200 (Tabela 13), reforçando a possibilidade de substituição pelas CRLAs na matriz cerâmica.

Figura 38: Granulometria do feldspato: $D_m = 15,80 \mu\text{m}$.



Para o quartzo, tem-se uma distribuição de partículas característica de um minério de alta dureza que foi submetido a um processo de britagem em moinho de martelos, o que produz distribuições de tamanhos tipicamente entre 1 μm e 500 μm (ECKHARD e NEBELUNG, 2011). De acordo com a Figura 39, apresenta distribuição monomodal, com três corcovas, geradas predominantemente pelo choque entre partículas de quartzo. Verifica-se uma D_m de 67,02 μm , D_{10} de 4,75 μm , D_{50} de 60,16 μm e D_{90} de 137,10 μm .

Figura 39: Granulometria do quartzo: $D_m = 67,02 \mu\text{m}$.



As curvas granulométricas das formulações MC0, MC10C35 e MC20C200 estão representadas nas Figuras 40, 41 e 42, respectivamente. As áreas de superfície específica para essas três formulações foram, respectivamente, de 15,9 m^2/g , 16,2 m^2/g e 15,3 m^2/g .

Figura 40: Granulometria da MC0. $D_m = 12,56 \mu m$.

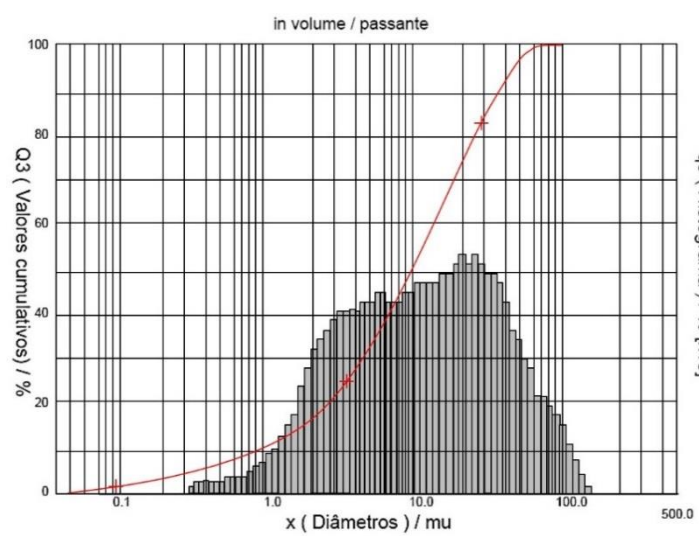


Figura 41: Granulometria da MC10C35. $D_m = 18,20 \mu m$.

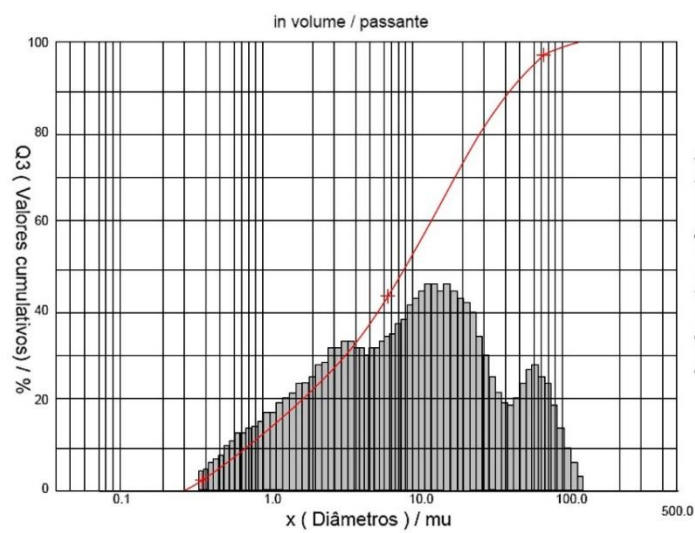
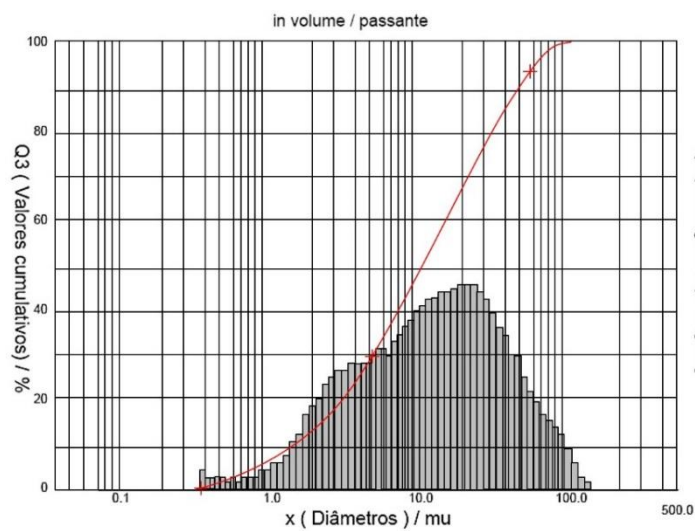


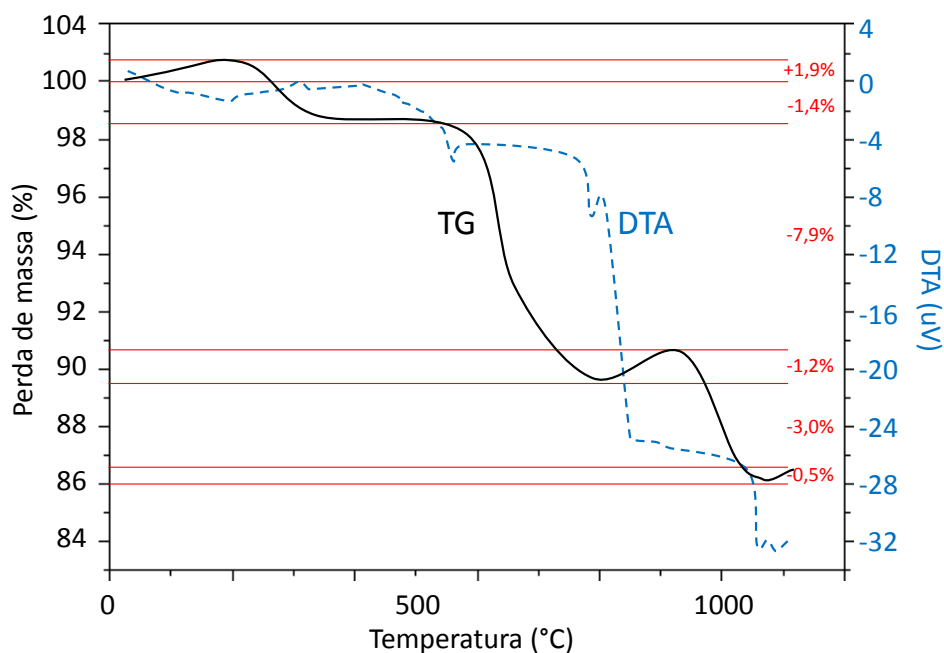
Figura 42: Granulometria da MC20C200. $D_m = 13,03 \mu m$.



4.3 Caracterização térmica

A Figura 43 mostra a análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) da CRLA (CIn). Até meados de 230°C, há perda de água livre e adsorvida, seguida de uma redução contínua de massa correspondente à volatilização da matéria orgânica (até 380°C). Em torno de 575°C, a presença de SiO_2 pode ser detectada através da transformação de quartzo α em quartzo β . A presença do pico endotérmico próximo a 800°C deve-se, provavelmente, à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), simultaneamente à presença do CaO encontrado na análise química, somada à liberação de CO_2 . Em meados da temperatura de 900°C, observa-se uma queda brusca na curva DTA, o que indica, provavelmente, o início da fusão do material.

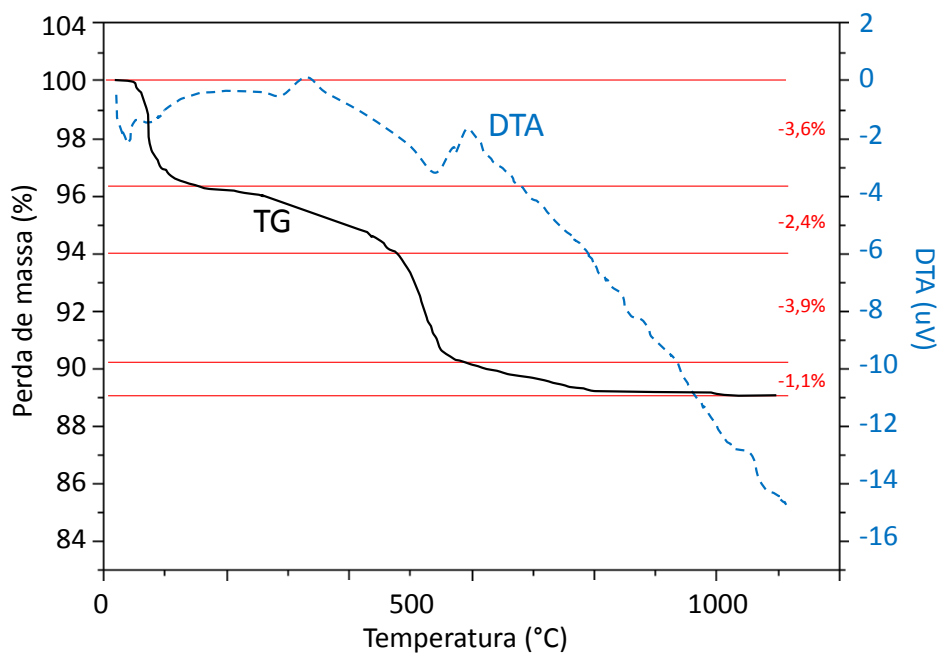
Figura 43: Curvas DTA/TG da CRLA (CIn).



A curva DTA da argila (Figura 44) mostra um pico endotérmico em torno de 50°C, correspondente à perda de água de umidade, e outro próximo a 120°C, correspondente à eliminação de água adsorvida, acompanhado de perda de massa de 3,6% para esses dois fenômenos. Um pico exotérmico em torno de 320°C corresponde à eliminação da fração orgânica e água higroscópica, incorporadas naturalmente à argila. O terceiro pico endotérmico (500°C – 600°C) corresponde à reação de desidroxilação da

caulinita, formando-se, nessas condições, a metacaulinita, com uma perda de massa de aproximadamente 3,9%. Como se sabe, é nessa faixa de temperatura que acontece a maior perda de água estrutural da caulinita. Nessa faixa, também ocorre a perda de hidroxilas da ilita; e, em torno de 573°C, a presença de quartzo pode ser detectada através da transformação quartzo α em quartzo β .

Figura 44: Curvas DTA/TG da argila.



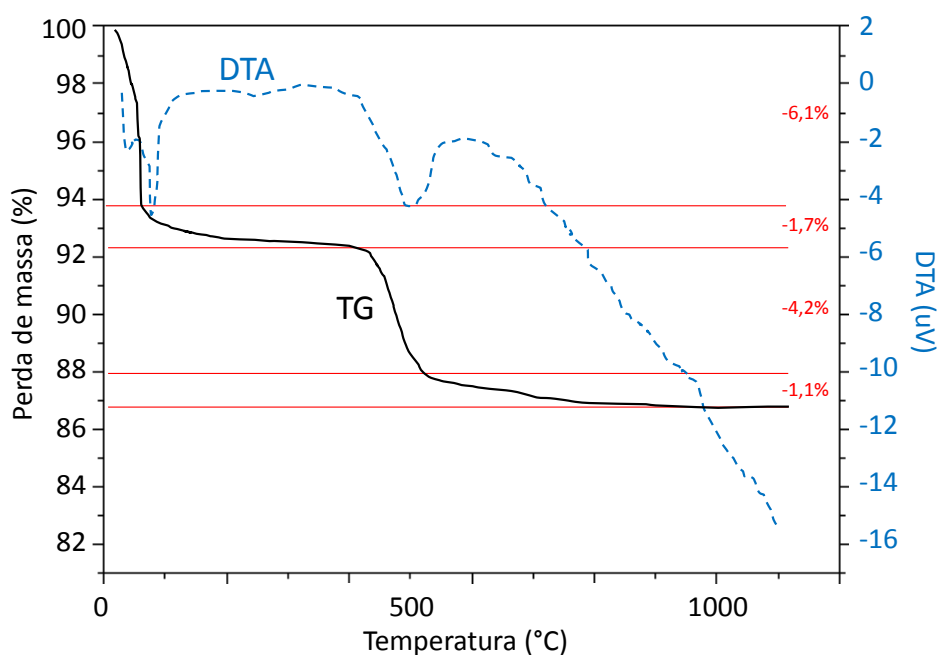
Em relação às curvas analíticas do caulim, Figura 45, observa-se um pico endotérmico mais acentuado próximo de 100°C, acompanhado de grande perda de massa (6,1%), correspondente à saída de água livre e adsorvida. Como também observado na argila, essa matéria-prima apresenta pico endotérmico em torno de 500°C, equivalente à reação de desidroxilação da caulinita, formando-se a metacaulinita, com perda de massa aproximadamente de 4,2%, sendo eliminado SiO₂ amorfo. Com a continuidade do aquecimento até cerca de 950°C, inicia-se a formação do espinélio γ -Al₂O₃ ou espinélio Al-Si, de estrutura 2Al₂O₃.3SiO₂.

Teoricamente, o início da primeira formação de fase líquida ocorre a 985°C, temperatura eutética da mistura feldspato-K + SiO₂ (Figura 34). Dessa forma, o líquido formado reage com SiO₂ extraído da metacaulinita, já que o SiO₂ do quartzo só será atacado em temperaturas mais elevadas. A partir daí, o que resta de Al₂O₃ e SiO₂ da metacaulinita forma-se a mulita primária, com cristais lamelares bastante pequenos que

aparecem reunidos em agregados onde antes existia a caulinita. Com elevação da temperatura, aumenta a formação de fase líquida, com a fusão de feldspato-K e da mica muscovita, por volta de 1100°C. Assim, os agregados de mulita primária são penetrados pelos íons alcalinos provenientes do feldspato e da mica muscovita e o empobrecimento de alcalinos do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ permite a cristalização da mulita secundária. Com o aumento da temperatura até 1220°C, prevê-se o início da dissolução dessa mulita secundária, resultante do enriquecimento da fase líquida em SiO_2 , quando o quartzo começa a ser atacado e dissolvido, elevando a viscosidade e, consequentemente, a tenacidade da fase líquida (SANTOS, 1989; AMORÓS *et al.*, 1994; SANCHEZ *et al.*, 2001).

Observa-se para a argila e o caulim analisados por termogravimetria, que a perda de massa total do ensaio possui um valor mais elevado do que a perda de massa determinada por meio do ensaio de PF (Tabela 11). Essa diferença se atém ao fato de as amostras usadas na análise PF terem sido previamente secas em estufa 105°C ± 5°C.

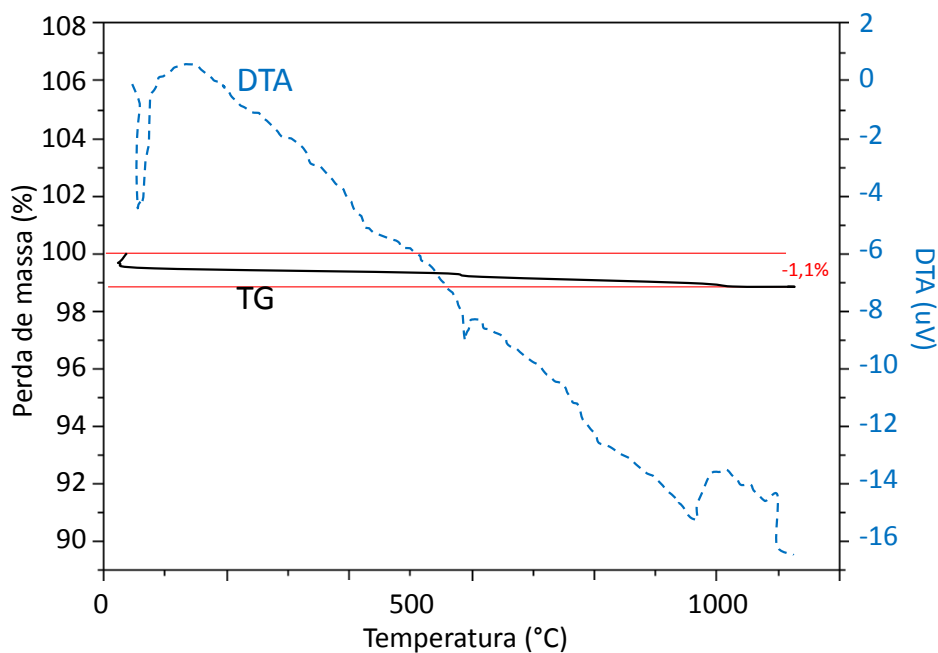
Figura 45: Curvas DTA/TG do caulim.



Por meio da curva DTA do feldspato (Figura 46), observa-se um pico endotérmico em torno de 577°C, associado à transformação do quartzo α em quartzo β . Pode-se verificar também a presença de um pico exotérmico em torno de 990°C, possivelmente associado ao ponto ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, seguido de

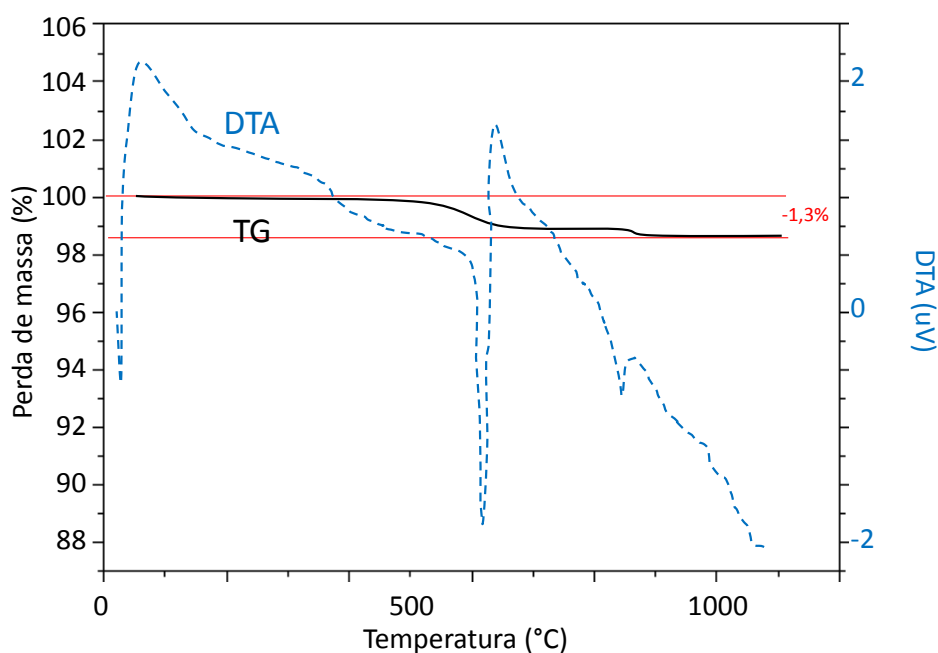
uma queda brusca (1010°C), o que indica, possivelmente, o início da fusão da ilita presente no material. De acordo com Santos (1989), o argilomineral ilita inicia sua fusão ao redor de 1050°C e o feldspato potássico em torno de 1180°C. Por fim, observa-se que o valor de perda de massa foi de 1,1%. Acredita-se que esse valor pode ser de água adsorvida ao material.

Figura 46: Curvas DTA/TG do feldspato.



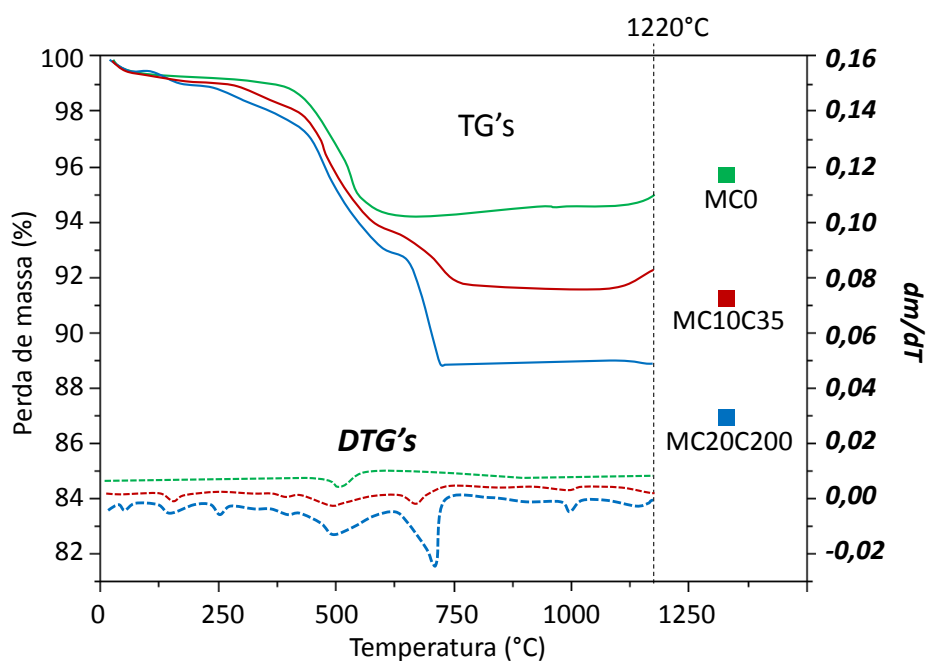
Para a curva DTA do quartzo (Figura 47), observa-se um pico endotérmico a 575°C, associado à transição do quartzo α para o quartzo β . A presença de um pico endotérmico em aproximadamente 800°C deve-se, provavelmente, à composição da calcita (CaCO_3), com liberação de CO_2 .

Figura 47: Curvas DTA/TG do quartzo.



O perfil das curvas TG/DTG das formulações MC0, MC10C35 e MC20C200, está ilustrado na Figura 48, representativo, igualmente, de alguns fenômenos já discutidos para as matérias-primas, de características particulares, que dependem exclusivamente da composição das mesmas na formulação.

Figura 48: Perfil das curvas TG/DTG das composições MC0, MC10C35 e MC20C200.



4.3 Ensaios de lixiviação e solubilização da CRLA

Os resultados do teste de lixiviação e de solubilização para a CRLA em estudo são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros químicos e físico-químicos determinados no extrato lixiviado, segundo NBR 10005 (2004), e no extrato solubilizado, segundo NBR 10006 (2004), para a CRLA.

Parâmetros	Lixiviação			Solubilização		
	C*	VMP* ²	Md* ³	C*	VMP* ²	Md* ³
Alumínio	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	0,300	0,200	0,160
Bário	* ⁴ Nd	70,000	0,130	* ⁴ Nd	0,700	0,450
Cádmio	* ⁴ Nd	0,500	0,050	* ⁴ Nd	0,005	0,004
Chumbo	0,100	1,000	0,010	0,100	0,010	0,002
Cloreto	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	250,000	92,500
Cobre	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	2,000	0,740
Cromo total	* ⁴ Nd	5,000	0,295	0,020	0,050	0,050
Manganês	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	0,050	0,100	0,022
Mercúrio	* ⁴ Nd	0,100	0,020	* ⁴ Nd	0,001	< 0,001
Zinco	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	* ⁴ Nd	5,000	0,286
pH inicial		9,9			9,0	
pH final		4,5			8,1	

*C = concentração, em mg/l; *²VMP = valor máximo permitido, em mg/l

(anexos F e G - NBR 10004/2004); *³Md = mínimo detectável, em mg/l;

*⁴Nd = não detectável.

A relação entre os valores obtidos no extrato lixiviado e o valor máximo permitido (VMP), de acordo com a norma brasileira NBR 10004 (anexo F, 2004), e também entre os valores do extrato solubilizado e respectivos VMP's, NBR 10004 (anexo G, 2004), mostrou que, para ambas as comparações, as concentrações são inferiores aos valores máximos permitidos, ou seja, a CRLA em estudo não apresenta toxidez, sendo, portanto, classificada como inerte – Classe III.

4.4 Fusibilidade da CRLA

Na sinterização, compostos alcalinos podem sofrer fusão e agir como agentes ligantes. A fração de fase líquida presente determina a aderência das partículas e a sua

aglomeração. Eutéticos de baixo ponto de fusão são formados por absorção e interação química entre sílica (SiO_2) e compostos contendo potássio, como K_2O , e cálcio, como CaO , vistos na CRLA. Essas misturas inorgânicas fundem-se a temperaturas bastante inferiores à da sílica (1700°C), em torno de 750°C (MILES *et al.*, 1996; BAXTER, 1993).

A relação 3:1 entre feldspato e CRLA, de alguns cones submetidos ao ensaio, equivale à mesma relação nas formulações para este trabalho, com 10% de CRLA e 30% de feldspato, em composição mássica. O mesmo ocorre para a relação 1:1 feldspato e CRLA, a qual equivale a 20% de CRLA e 20% de feldspato, nas formulações. De acordo com o teste de fusibilidade (cone de fusão), Tabela 15 e Figura 49, pode-se considerar esta CRLA como material de propriedades intermediárias entre fundência e refratariedade, em razão de os cones de fusão constituídos apenas de CRLA terem apresentado variações dimensionais entre 2% e 15% quando exposto até 1220°C (LLORENTE *et al.*, 2006). A CRLA C35 obteve maior proximidade quanto a um material fundente. Quando agregado ao feldspato, o comportamento refratário sobressai ao de fundência.

Tabela 15: Modificações dimensionais nos cones de fusão.

Composição do cone		Dimensionamento final (mm)	Variação dimensional (%)
100% CRLA CIn	d* ¹	34,1	2,5* ³
	h* ²	32,8	6,2
100% CRLA C35	d	36,2	-3,4* ⁴
	h	30,5	12,8
100% CRLA C200	d	33,6	4,0
	h	32,2	8,0
100% Feldspato	d	36,6	-4,5
	h	32,4	7,4
75% Feldspato e 25% CRLA CIn	d	35,4	-1,1
	h	34,3	2,0
75% Feldspato e 25% CRLA C35	d	32,6	6,8
	h	34,2	2,2
75% Feldspato e 25% CRLA C200	d	33,9	3,1
	h	34,6	1,1
50% Feldspato e 50% CRLA CIn	d	34,4	1,7
	h	34,8	0,5
50% Feldspato e 50% CRLA C35	d	32,2	8,0
	h	34,0	2,8
50% Feldspato e 50% CRLA C200	d	35,3	-0,8
	h	33,8	5,1

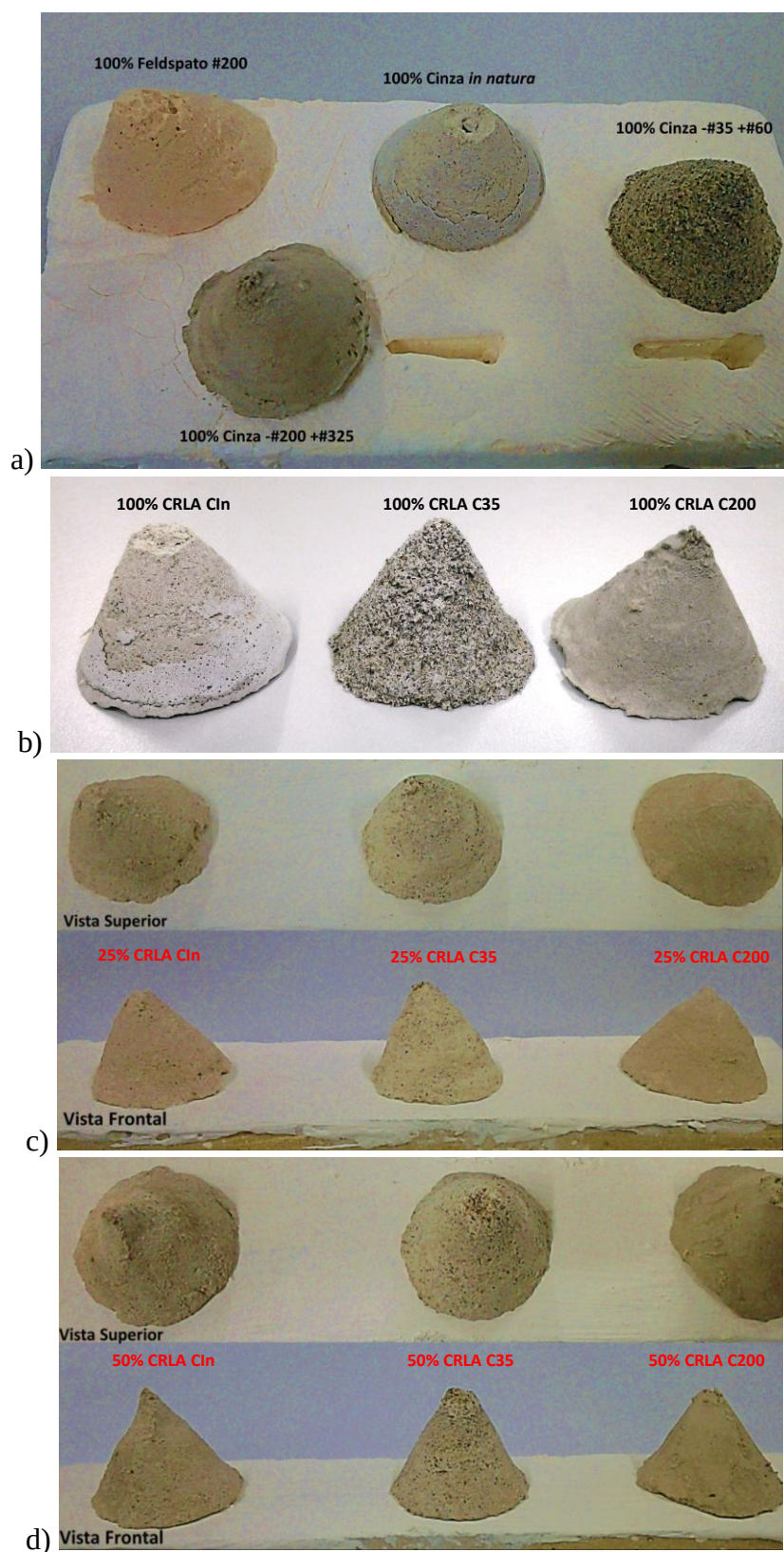
*¹d = diâmetro; *²h = altura; *³ = houve retração; *⁴ = houve expansão.

Porém, uma completa quantificação das cinzas, quanto a sua fusibilidade, depende de índices encontrados na literatura que correlacionam a composição das cinzas à tendência de variação dimensional das mesmas depois da queima (LLORENTE e CARRASCO, 2005; PRONOBIS, 2006). Um modelo bastante utilizado refere-se ao índice proposto por Sakawa *et al. apud* Fryda *et al.* (1982) à qual expressa a razão entre a soma das frações molares dos óxidos básicos (CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O) e a soma das frações molares dos óxidos ácidos (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂) nas cinzas, multiplicado pelo conteúdo de cinzas, como expresso pela Eq. 11.

$$B = \left[\frac{(CaO + MgO + Fe_2O + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)} \right] \cdot (\%cinzas) \quad \text{Eq. 11}$$

Em que, *B* é o indicativo das características de fusibilidade das cinzas analisadas. Valores de *B* entre 0,4 e 0,7 indicam baixa temperatura de fusibilidade da cinza. Contudo, para real aplicabilidade da Eq. 11, deve-se estabelecer uma série de pré-tratamentos à cinza, principalmente quanto ao método de sua obtenção, tornando muitas vezes impraticável sua utilização em análise por meio desta equação (FRYDA *et al.*, 1982). Sabe-se ainda que alguns materiais, quando incorporados às cinzas, podem aumentar sua temperatura de fusão para valores superiores àqueles que normalmente ocorrem (aproximadamente 1000°C), tais como dolomita (CaCO₃.MgCO₃) e caulim [Al₄Si₄O₁₀(OH)₈], que não constam na Eq. 11. Seu efeito é o enriquecimento das cinzas formadas durante a combustão com compostos livres de K, Na e Ca (KHULLAR, 1995).

Figura 49: Perfis dos cones para o ensaio de fusibilidade: a) Cones de feldspato e CRLA CIn, C35 e C200; b) Cones de CRLA CIn, C35 e C200; c) Cones de composições com 25% de CRLA; d) Cones de composições com 50% de CRLA.



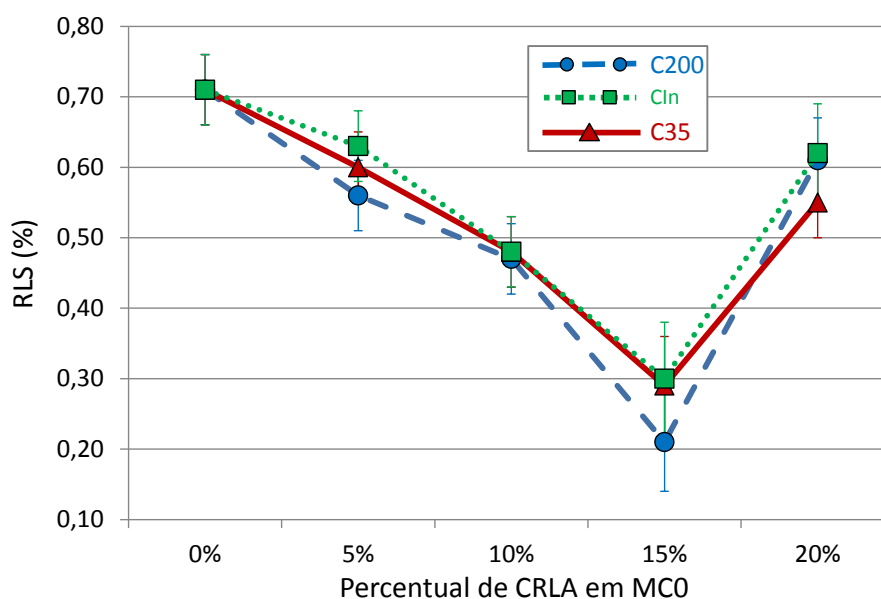
4.4 Ensaios tecnológicos

Basicamente, a caracterização de materiais permite avaliar se uma matéria-prima é adequada ou não para um determinado produto, por exemplo, revestimentos cerâmicos, e se outros componentes de misturas são necessários a uma composição de mistura ótima. Por isto, os testes cerâmico-tecnológicos são necessários.

No entanto, uma caracterização de material é a base para qualquer teste cerâmico-tecnológico para que o verde resultante e as propriedades de corpo sinterizado, como magnitude de queima e secagem, densidade, porosidade e absorção de água ou cor de queima, possam ser interpretadas e sistematicamente modificadas pela contabilização das matérias-primas, agentes de redução, agentes de sinterização ou aditivos.

Considerando os mecanismos envolvidos na etapa de secagem dos materiais cerâmicos, onde a água é transportada do centro para a superfície dos corpos de prova por forças de capilaridade propiciando a aproximação das partículas, supõe-se que as diferenças verificadas na retração linear de secagem das peças (Figura 50) estejam associadas às porosidades intergranulares, elevadas no compacto da MC0 e menores nas formulações com teor de 15% de CRLA, independentemente de sua granulometria: a presença de poros maiores, oriundos da baixa deformabilidade dos grânulos das massas microgranuladas (não-atomizadas), favorece a aproximação dos grânulos remanescentes durante a secagem, gerando retrações lineares mais elevadas no compacto produzido a partir da MC0.

Figura 50: Retração linear de secagem dos CPs prensados.

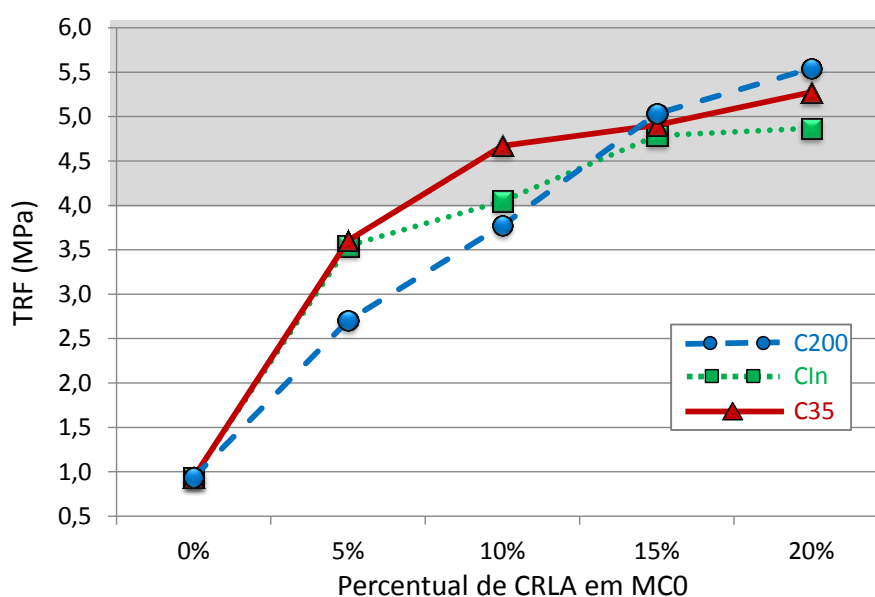


C200		0,56±0,05	0,47±0,05	0,21±0,07	0,61±0,06
CIn	0,71±0,05	0,60±0,05	0,48±0,05	0,29±0,08	0,55±0,07
C35		0,63±0,05	0,48±0,05	0,30±0,07	0,62±0,05

O comportamento mecânico dos materiais crus, após secagem em estufa a 115°C, foi avaliado pelo ensaio TRF. Na Figura 51, verifica-se que a TRF aumenta com o incremento de CRLA. Com 10% de CRLA, atinge-se o valor mínimo sugerido para materiais crus de revestimento cerâmico ($TRF \geq 4,0$ MPa) – região do gráfico em destaque (MATSUMOTO, 1991). Na compreensão do comportamento mecânico destes materiais, normalmente utiliza-se a equação de Griffith – comportamento mecânico dos corpos frágeis (VAN VLACK, 1973).

Entretanto, estudos indicam que os corpos cerâmicos crus, de relativos teores de matérias-primas plásticas e não-plásticas, caracterizam-se pelo comportamento semifrágil. Nesse caso, a ruptura é gerada a partir de trincas produzidas ou estendidas durante o próprio ensaio mecânico, ao contrário dos materiais frágeis, que apresentam fraturas geradas a partir de trincas preexistentes (AMORÓS *et al.*, 1996; AMORÓS *et al.*, 1991).

Figura 51: Tensão de ruptura à flexão dos CPs prensados.



C200	0,93±0,02	2,70±0,01	3,77±0,01	5,03±0,02	5,54±0,01
CIn	0,92±0,02	3,54±0,01	4,04±0,03	4,78±0,02	4,86±0,01
C35	0,95±0,01	3,60±0,03	4,67±0,01	4,90±0,02	5,27±0,02

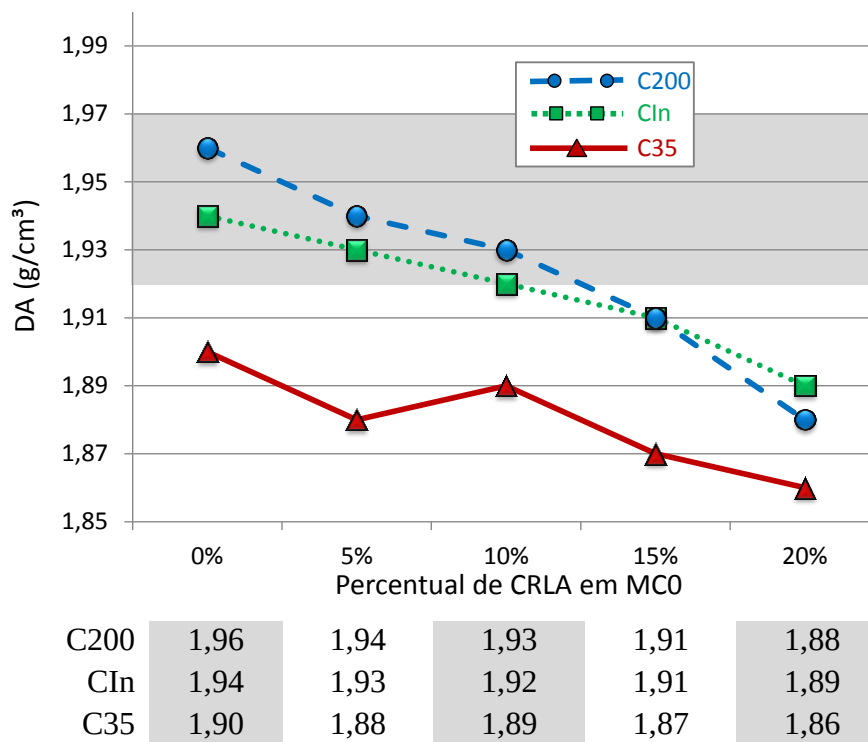
Para que ocorra a fratura, é necessário que as trincas preexistentes na superfície dos CPs cresçam ou se ramifiquem até atingir um tamanho crítico, evento que ocorre apenas quando a tensão de ruptura supera o limite elástico. Dessa forma, a TRF dos materiais frágeis é diretamente proporcional ao número de pontos de contato entre os grânulos e as partículas, e inversamente ao tamanho dos defeitos microestruturais. CPs preparados com adição de CRLA, a partir da MC0, possuem provavelmente tamanhos maiores de defeitos microestruturais, em virtude da presença de poros intergranulares maiores decorrentes da baixa deformabilidade dos grânulos da CRLA. Entretanto, devem apresentar também maior compacidade em relação aos CPs da MC0, favorecida pela diferença de granulometria.

O maior número de pontos de contato entre os grânulos e partículas destas amostras provavelmente é responsável por uma maior ramificação das trincas durante a aplicação dos esforços mecânicos (GHORRA, 1989). Os resultados apresentados indicam que este efeito é mais relevante para o incremento de TRF dos corpos crus dessas massas do que o decréscimo na força de ruptura que poderia ser causado pelos tamanhos dos defeitos.

Por sua vez, as densidades aparentes médias para as massas cruas (Figura 52) são bastante semelhantes entre si, cabendo destacar o ligeiro aumento de DA, observada

na formulação sem CRLA. A região em destaque no gráfico ($1,92 \text{ g/cm}^3 \leq DA \leq 1,97 \text{ g/cm}^3$) representa a faixa média esperada para a densidade aparente dos corpos cerâmicos crus de revestimento, submetidos ao método de ensaio empregado (imersão em mercúrio). Este limite, entretanto, engloba massas obtidas por atomização sujeitas a elevadas pressões de compactação.

Figura 52: Densidade aparente de secagem dos CPs prensados.



Trabalhos recentes demonstram que taxas de densidade aparente, em função da pressão de compactação aplicada, são menores nas massas microgranuladas em relação à mesma massa atomizada (ZAUBERAS, 2004; ECKHARD e NEBELUNG, 2011).

Os distintos comportamentos apresentados pelas composições granulométricas durante a compactação geram reflexos sobre a microestrutura dos compactos crus obtidos: por um lado, as massas microgranuladas são menos densas, o que indica a presença de elevada porosidade intergranular nos estágios iniciais de compactação; em contrapartida, para os grânulos atomizados, esperam-se maiores deformações em relação aos grânulos preparados por microgranulação, de modo que a porosidade intergranular dos compactos seja reduzida sob taxas maiores em condições idênticas de compactação.

Os ensaios tecnológicos apresentados a seguir referem-se às amostras sinterizadas nas três temperaturas de estudo. Os CPs, após a sinterização, foram submetidos a ensaios de retração linear de queima (RLQ), perda ao fogo (PF), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA), tensão de ruptura à flexão em 3 pontos (TRF) e, por fim, elaborada a curva de gresificação (CG).

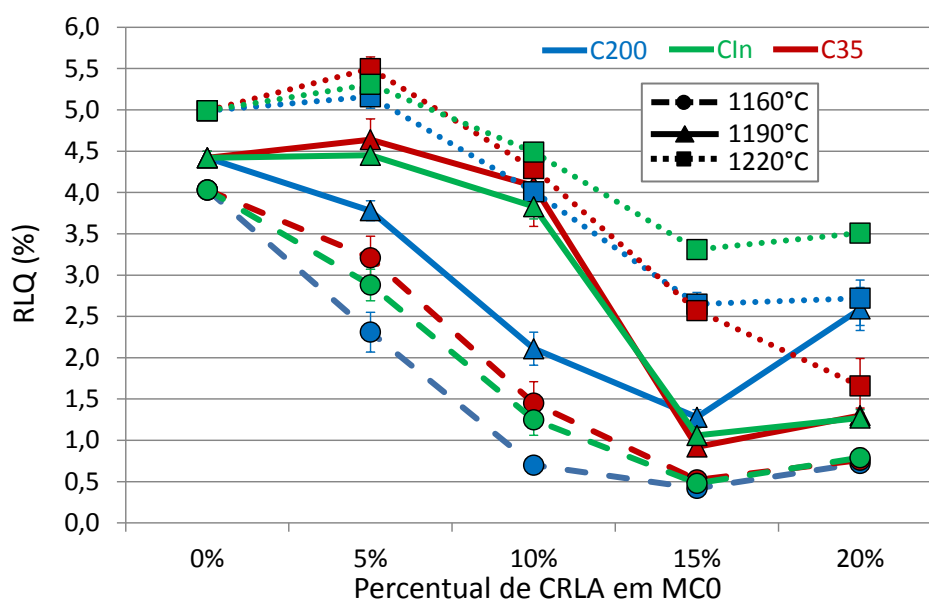
Os resultados da RLQ estão apresentados no gráfico da Figura 53. Em paralelo com a absorção de água, através da curva de gresificação, este ensaio possibilita o monitoramento do processo e a determinação das mudanças geométricas do corpo cerâmico (NBR 13817, 1997). A formulação MC5C35 (5% de CRLA -#35 + #60), na temperatura de sinterização de 1220°C, apresenta valor máximo em percentual de retração linear (5,50%), credenciada como possível temperatura ideal de sinterização para este material. À temperatura de 1200°C, já ocorreram todas as transformações das argilas, isto é, as desidratações, desidroxilações e transformação da fração caulinita em mulita. Espera-se que os fundentes preencham os poros, elevando os valores percentuais de retração linear, fato não verificado aqui quando da substituição gradual do feldspato pela CRLA (à exceção das formulações MC5C200, MC5CIn e MC5C35, sinterizadas a 1220°C), talvez por apresentarem dilatação ou expansão de gases e vapores aprisionados em poros fechados.

Para algumas formulações, incrementos de 15% e 20% de CRLA (MC15CIn, MC15C200, MC20C35, MC20CIn e MC20C200), nota-se uma certa estabilidade dimensional para as temperaturas de 1160°C e 1220°C.

Conforme foi comentado na DTA para o feldspato (Figura 46), o argilomineral ilita inicia sua fusão em torno de 1050°C. Com isso, acredita-se que a ilita presente no feldspato da MC0 tenha penetrado nos poros existentes, promovendo uma retração maior da amostra, em todas as temperaturas. Nos demais casos, exceto no anteriormente mencionado, o teor de CRLA, pobre em ilita, influencia na retração, de forma retrógrada.

Na formulação com 5% de CRLA C35, sinterizada a 1220°C, acredita-se que os efeitos de retração ocasionados pelos fundentes (ilita no feldspato e microclínio na CRLA) tenham se adequadado estequiometricamente à massa, proporcionando maior RLQ.

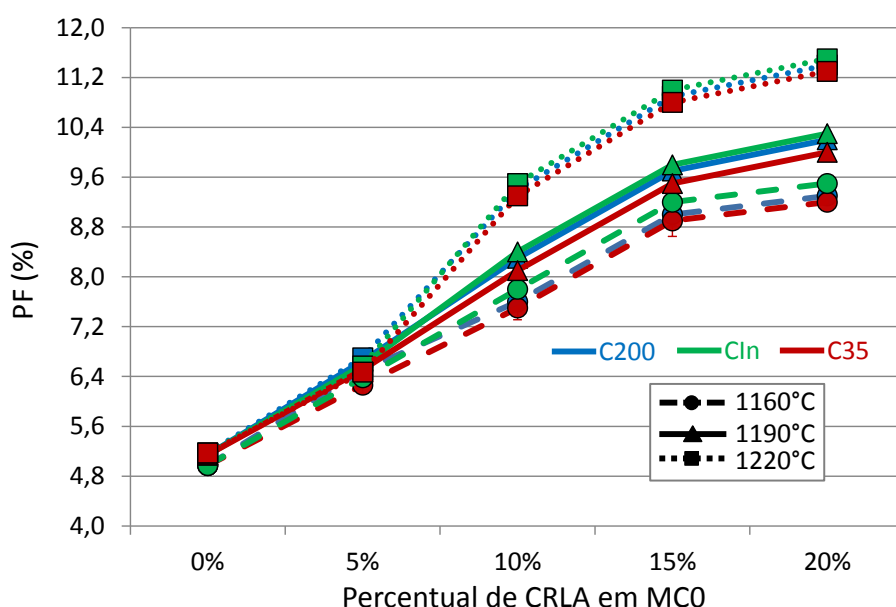
Figura 53: Retração linear de queima dos CPs sinterizados.



1160°C					
C200		2,31±0,24	0,70±0,10	0,42±0,08	0,72±0,06
CIn	4,03±0,06	2,88±0,19	1,25±0,19	0,48±0,06	0,79±0,08
C35		3,21±0,26	1,45±0,26	0,52±0,08	0,76±0,14
1190°C					
C200		3,78±0,12	2,11±0,20	1,28±0,09	2,59±0,26
CIn	4,42±0,08	4,45±0,11	3,83±0,15	1,06±0,09	1,27±0,10
C35		4,64±0,25	4,08±0,49	0,92±0,09	1,30±0,09
1220°C					
C200		5,16±0,17	4,01±0,17	2,65±0,14	2,72±0,22
CIn	4,99±0,09	5,31±0,06	4,49±0,10	3,31±0,05	3,51±0,06
C35		5,50±0,14	4,29±0,11	2,57±0,08	1,66±0,33

Os percentuais de PF dos CPs sinterizados com CRLA são apresentados na Figura 54, relacionando à ordem de PF, do maior para o menor, em CIn > C200 > C35. O conteúdo de carbono é evidenciado pela PF, que se mostrou bastante elevada para caracterização como material fundente, quando do incremento de CRLA à MC0, fato este que pode estar ligado à presença de partículas menores de carvão na CRLA, remanescentes da quarta etapa de degradação da madeira – combustão incandescente, como também de CO₂ (oriundo da calcita em conjunto de CaO).

Figura 54: Perda ao fogo dos CPs sinterizados.



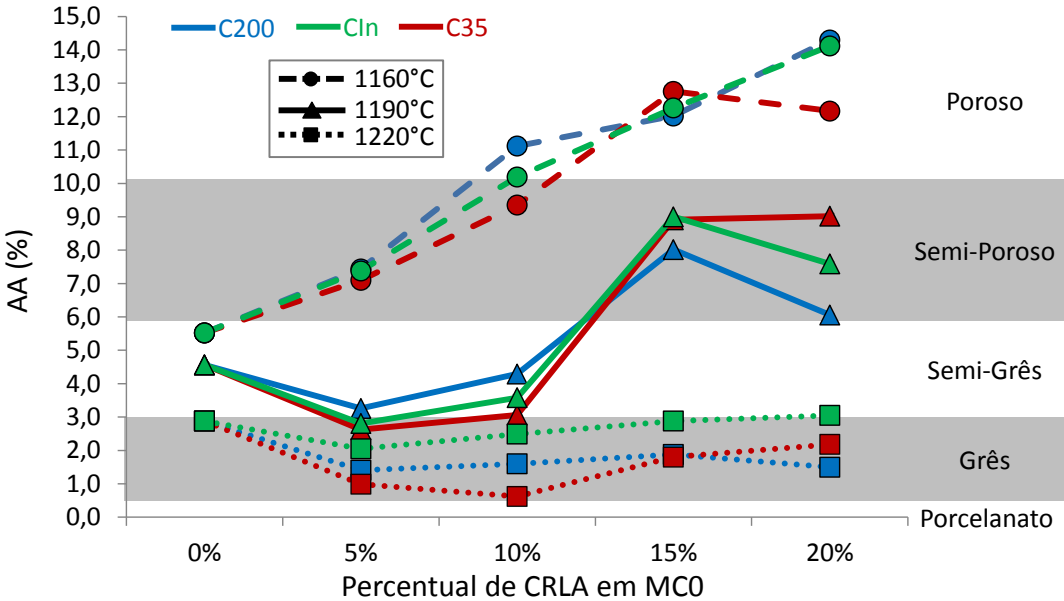
A Figura 55 representa o gráfico das curvas de AA dos CPs nas temperaturas de sinterização e classificação, conforme ABNT NBR 13817 (1997). A absorção é um dos parâmetros dos revestimentos cerâmicos que facilita o enquadramento destes, com segurança, no contexto das normas nacionais e internacionais. A elevação nas temperaturas de sinterização de uma massa cerâmica tende a reduzir o teor de AA, em função das reações já descritas nas análises térmicas, quando da eliminação de poros abertos pelo preenchimento com material fundido e viscoso oriundos, por exemplo, das transformações de fases dos argilominerais presentes e dissolução do quartzo, dependendo da temperatura envolvida.

Os resultados com a redução dos valores de absorção de água estão relacionados também com a granulometria das matérias-primas e principalmente com as características plásticas das argilas, que facilitam o empacotamento durante o processo de sinterização. Em princípio, distintas frações granulométricas que compõem determinada matéria-prima comportam-se de maneira desigual durante a sinterização.

Resultados apresentados pela AA, Figura 55, confirmam as situações em que a RLQ é maior (Figura 53) e a PA é menor (Figura 57), resultando em um menor percentual de AA, na temperatura mais elevada de queima (1220°C), à exceção da formulação MC20C35, que apresenta uma retração análoga ao material MC10C200, sinterizado a 1190°C, entretanto com AA e PA equivalentes. A reduzida AA apresentada pelos corpos sinterizados a 1220°C se deve, em parte, à boa vitrificação da

superfície externa dos mesmos (Figura 56.c), promovida pela quantidade possivelmente superior de material fundente presente nas misturas com a CRLA, em comparação aos demais CPs sinterizados nas demais temperaturas, confirmado pelo DRX das amostras sinterizadas (Figura 35), quando se observa um aumento da linha do difratograma em relação ao eixo da abscissa. Isso indica uma maior quantidade de fases amorfas em que uma fração, a fase vítrea, é gerada pela dissolução dos metais alcalinos presentes nas matérias-primas.

Figura 55: Absorção de água dos CPs sinterizados.



1160°C					
C200		7,44±0,12	11,12±0,08	12,02±0,11	14,30±0,17
CIn	5,52±0,04	7,38±0,09	10,19±0,07	12,26±0,05	14,12±0,05
C35		7,10±0,03	9,35±0,15	12,76±0,09	12,17±0,09
1190°C					
C200		3,26±0,03	4,29±0,03	8,02±0,03	6,06±0,05
CIn	4,56±0,07	2,81±0,08	3,58±0,09	9,00±0,04	7,59±0,07
C35		2,62±0,05	3,06±0,07	8,91±0,06	9,02±0,08
1220°C					
C200		1,41±0,04	1,60±0,06	1,88±0,05	1,50±0,06
CIn	2,88±0,09	2,05±0,07	2,49±0,03	2,88±0,05	3,05±0,05
C35		0,99±0,04	0,62±0,02	1,80±0,04	2,18±0,13

Observou-se, na temperatura de sinterização 1220°C, que todas as formulações apresentaram AA dentro das especificações normalmente utilizadas em cerâmicas de

revestimento tipo grês porcelanato. As amostras sinterizadas a 1190°C se enquadram na classificação dos revestimentos ($AA \leq 10\%$).

Figura 56: Superfícies externas dos CPs sinterizados até: a) 1160°C; b) 1190°C; e c) 1220°C.



Apesar da conformação por prensagem conferir propriedades diferentes aos materiais, esse ensaio pode mostrar que as temperaturas mais propícias para o estudo estão entre 1190°C e 1220°C. Nessas temperaturas, os baixos valores da AA, para algumas amostras, significam também uma maior consolidação do material, que reflete consequentemente uma maior resistência mecânica.

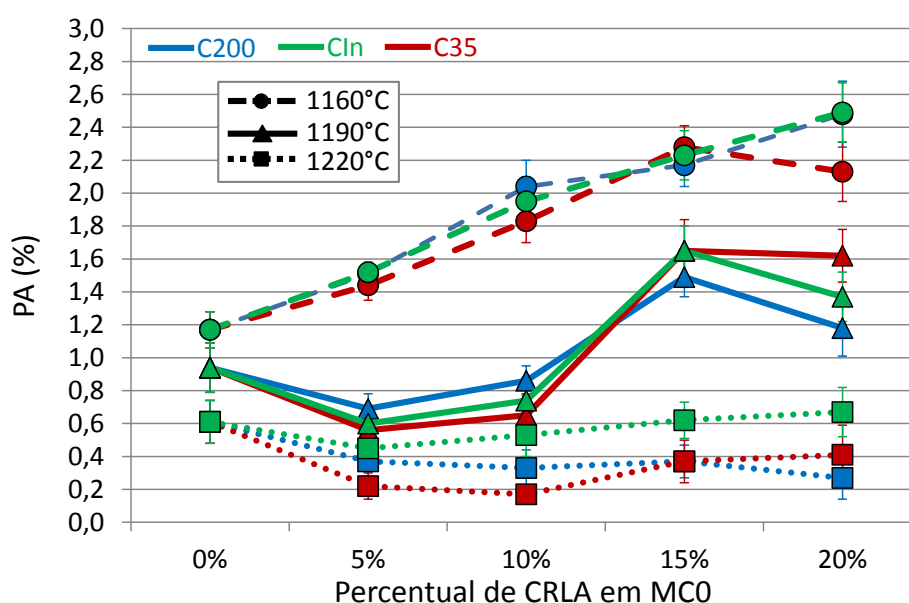
Os dados da Figura 57 contêm as análises de PA das formulações. Os resultados comprovam que as composições com a presença da CRLA sinterizam melhor nas temperaturas de 1190°C e 1220°C, apresentando valores de porosidade menores devido à elevada quantidade de fase vítrea promovida pela incorporação deste resíduo, provavelmente pela presença de microclínio que, juntamente com o feldspato ortoclásio, funcionaram como fundentes em parte, durante o ciclo de queima. Contudo, na temperatura de 1160°C, a situação se inverte, ou seja, ocorre um aumento do percentual da porosidade, possivelmente devido às reações de redução que podem ocorrer em temperaturas mais baixas.

Esse parâmetro está diretamente ligado à porosidade superficial dos corpos cerâmicos, em termos dimensionais e quantitativos, sendo indiretamente especificado na resistência ao manchamento previsto na norma NBR 13817 (anexo G, 1997), onde o INMETRO (2012) classifica os revestimentos cerâmicos quanto à resistência ao manchamento, de acordo com a Tabela 16.

A porosidade tem ainda influência direta na AA, volume de poros abertos e na resistência mecânica do sinterizado, pois espera-se que, quanto menor o percentual de poros, mais resistente seja o corpo, servindo de indicativo da possibilidade de melhoria da massa referencial com o acréscimo da CRLA. Após a sinterização, o corpo cerâmico apresenta determinado volume de poros isolados em seu interior, constituindo a porosidade fechada.

Sabe-se ainda que durante a etapa de polimento, uma camada (cerca de 0,5 mm a 1,0 mm) é removida, fazendo com que uma fração de poros fechados passe a fazer parte da nova superfície, possibilitando a penetração de agentes químicos e impurezas de difícil remoção (ROSSO *et al.*, 2005). A porosidade final no revestimento queimado dependerá mais do tamanho dos poros no revestimento cru do que do volume de poros (SANCHEZ, 2003).

Figura 57: Porosidade aparente dos CPs sinterizados.



1160°C					
C200		1,51±0,07	2,04±0,16	2,17±0,13	2,48±0,20
CIn	1,17±0,11	1,52±0,05	1,95±0,15	2,23±0,15	2,49±0,18
C35		1,44±0,09	1,83±0,13	2,28±0,13	2,13±0,18
1190°C					
C200		0,69±0,09	0,86±0,09	1,49±0,12	1,18±0,17
CIn	0,94±0,15	0,60±0,11	0,74±0,14	1,65±0,15	1,37±0,15
C35		0,56±0,11	0,65±0,13	1,65±0,19	1,62±0,16
1220°C					
C200		0,37±0,09	0,33±0,11	0,37±0,10	0,27±0,13
CIn	0,61±0,13	0,45±0,10	0,53±0,13	0,62±0,11	0,67±0,15
C35		0,22±0,08	0,17±0,05	0,37±0,13	0,41±0,18

Tabela 16: Resistência a manchas.

Fonte: INMETRO (2012).

Classificação	Definição
5	Máxima facilidade de remoção da mancha
4	Mancha removível com produto de limpeza fraco
3	Mancha removível com produto de limpeza forte
2	Mancha removível com ácido clorídrico/acetona
1	Impossibilidade de remoção da mancha

A Figura 58 apresenta o gráfico da MEA, das formulações nas temperaturas de sinterização utilizadas no trabalho. Esse parâmetro representa o percentual do volume

de poros fechados no interior do corpo cerâmico e têm grande influência na resistência mecânica do material, não sendo, contudo, exigido pelas normas ABNT.

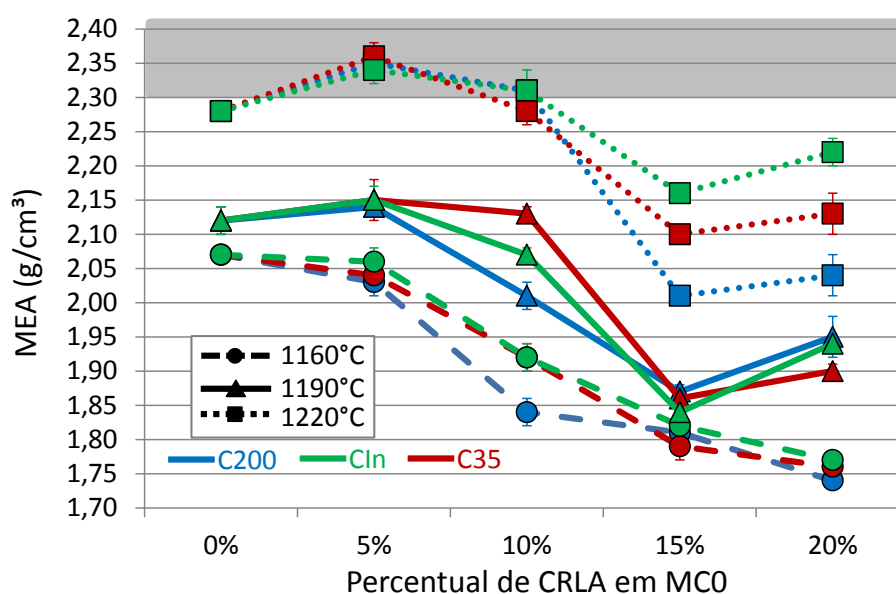
O aumento da quantidade de gases gerados pela fusão dos elementos alcalinos, durante a sinterização em temperaturas mais elevadas, e o aprisionamento destes gases no interior do corpo cerâmico provocam uma redução da MEA, considerando que gases gerados não conseguem sair, em consequência do fechamento da porosidade aberta e da boa vitrificação que ocorre na parte externa do material, fazendo aumentar o volume do corpo sinterizado e diminuir sua massa e resistência mecânica. Esse comportamento pode ser confirmado, observando-se a perda de massa crescente apresentada, anteriormente, nas curvas TG/DTA da CRLA (Figura 43), a partir de temperaturas em torno de 800°C. No gráfico da Figura 58, nota-se um decréscimo gradual da MEA, à medida que se adiciona CRLA à MC0, à exceção do teor de 5% de adição para a temperatura de 1220°C.

Verifica-se um acréscimo da MEA, à medida que se aumenta a temperatura de sinterização, valendo para todas as composições incorporadas com CRLA. Isso se deve mais uma vez à presença de fundentes na massa, os quais promovem a formação da fase líquida que, por sua vez, escoar para os interstícios existentes entre as partículas (mais refratárias), promovendo, por força de capilaridade, a aproximação dessas, resultando numa retração bastante significativa, como foi apresentado anteriormente. Quanto maior a quantidade de material que se funde e menor a viscosidade do líquido formado, maior será a retração e, conseqüentemente, maior a densidade do sinterizado.

Na temperatura de sinterização de 1220°C, as massas MC5CIn, MC5C35, MC5C200, MC10CIn e MC10C200 obtiveram maiores valores de MEA 2,34 g/cm³, 2,36 g/cm³, 2,35 g/cm³, 2,31 g/cm³ e 2,31 g/cm³, respectivamente, provavelmente pela maior concentração de materiais fundentes densificadores das amostras.

Com isso, essas cinco formulações, quando sinterizadas a 1220°C, apresentam-se em conformidade com a norma europeia CEN EN 87, que exige uma MEA > 2,30 g/cm³ para o grês porcelanato (RINCÓN e ROMERO, 2001).

Figura 58: Massa específica aparente dos CPs sinterizados.



1160°C					
C200		2,03±0,02	1,84±0,02	1,81±0,01	1,74±0,01
CIn	2,07±0,01	2,06±0,02	1,92±0,02	1,82±0,01	1,77±0,01
C35		2,04±0,02	1,92±0,02	1,79±0,02	1,76±0,02
1190°C					
C200		2,14±0,01	2,01±0,02	1,87±0,01	1,95±0,03
CIn	2,12±0,02	2,15±0,02	2,07±0,01	1,84±0,01	1,94±0,01
C35		2,15±0,03	2,13±0,01	1,86±0,01	1,90±0,01
1220°C					
C200		2,35±0,01	2,31±0,01	2,01±0,01	2,04±0,03
CIn	2,28±0,01	2,34±0,02	2,31±0,03	2,16±0,01	2,22±0,02
C35		2,36±0,02	2,28±0,02	2,10±0,01	2,13±0,03

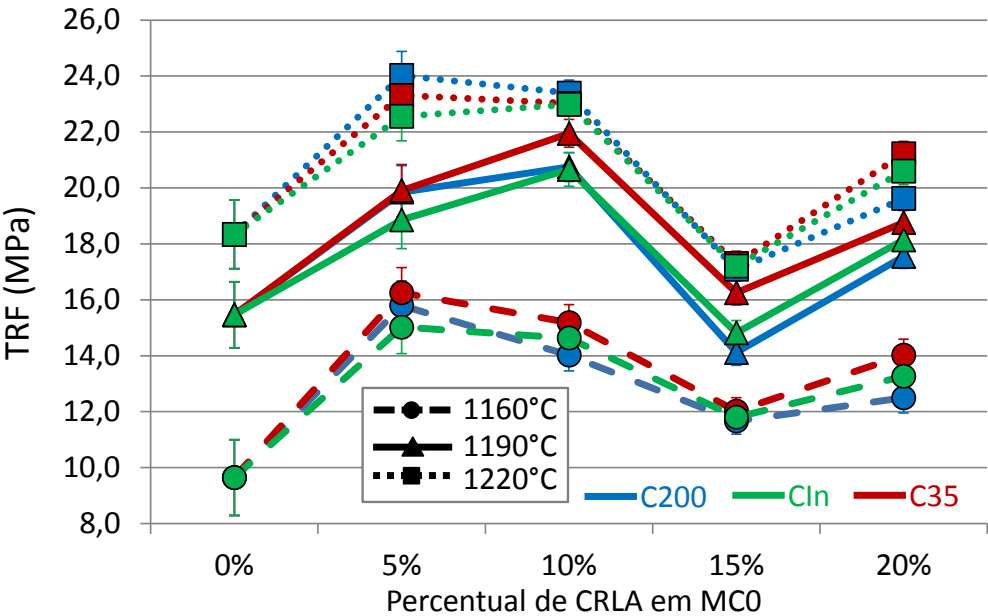
Para os revestimentos cerâmicos, o ensaio mais largamente utilizado para medir a resistência mecânica é o ensaio de flexão. Nos materiais cerâmicos, o módulo de resistência à flexão é proporcional aos defeitos existentes ocorridos durante o processo de produção e que determinam a importância do controle das etapas de produção nesses materiais. Esses defeitos, em sua maioria, são originados por: porosidade, tamanho de partícula, microtrincas nos contornos de grão, trincas nas bordas e riscos superficiais (ACCHAR, 2000).

Normalmente, para os revestimentos cerâmicos, os valores das propriedades mecânicas melhoram comparativamente à elevação da temperatura de sinterização para uma mesma formulação, sendo este comportamento atribuído em conjunto com os valores encontrados nas análises de AA e PA. Com o avanço na sinterização, o sistema

de poros inicialmente ligados, perde a conexão, e a porosidade fechada começa a ser formada. A matriz vítrea é reforçada pela mulita, que começa a ser transformada a partir de aproximadamente 1075°C, e a fase cristalina residual (quartzo) também fortalece a estrutura do material.

A Figura 59 apresenta o comportamento da resistência mecânica à flexão dos CPs, em função da temperatura de queima e da concentração de CRLA na formulação de partida MC0. Em todas as formulações testadas, para a temperatura de 1160°C de queima, a variação de TRF foi de 9,64 MPa a 16,26 MPa. Já para a temperatura de 1190°C, foi de 14,12 MPa a 21,95 MPa. Enfim, para a temperatura de 1220°C, a variação foi de 17,09 MPa a 24,02 MPa.

Figura 59: Tensão de ruptura à flexão dos CPs sinterizados.



1160°C					
C200	9,64±1,35	15,79±0,88	14,02±0,57	11,66±0,47	12,49±0,54
CIn		15,02±0,95	14,63±0,55	11,80±0,43	13,26±0,49
C35		16,26±0,90	15,18±0,65	12,02±0,48	14,02±0,57
1190°C					
C200	15,46±1,18	19,85±0,95	20,75±0,52	14,12±0,46	17,55±0,43
CIn		18,86±1,03	20,66±0,60	14,82±0,44	18,14±0,32
C35		19,91±0,93	21,95±0,50	16,25±0,43	18,76±0,43
1220°C					
C200	18,34±1,23	24,02±0,86	23,39±0,47	17,09±0,41	19,62±0,41
CIn		22,56±0,88	22,98±0,49	17,21±0,41	20,60±0,43
C35		23,31±0,85	23,02±0,44	17,30±0,44	21,22±0,44

Nota-se que as formulações que possuem 5% e 10% de CRLA apresentam os melhores resultados, quando comparados com a MC0. Outro ponto de destaque é a diferença considerável de resistência entre a maior e menor temperatura de sinterização, o que confirma os resultados mostrados até aqui. A queda brusca, observada para as demais formulações, incorporadas com 15% e 20% de CRLA, pode estar associada à grande quantidade de fase vítrea presente nas temperaturas de queima, talvez com formação de mulita. Com o aumento da temperatura em paralelo ao incremento de CRLA à massa, ocorre a dissolução dos cristais de mulita secundária e aumento da quantidade de fase amorfa e fase vítrea, tornando o corpo cerâmico mais frágil (a TRF sofre uma queda abrupta mais evidente no gráfico, à medida que se eleva a temperatura de queima), além do aumento da quantidade de poros no interior do corpo, fato este discutido anteriormente no ensaio de MEA.

A TRF de todas as amostras ensaiadas se encontra fora do requerido pela norma ISO 13006 (1998) para confecção de grês (35 a 45 MPa). Contudo as formulações sinterizadas a 1220°C, com teores de 5% e 10% de CRLA CIn, C35 e C200, se encaixam no perfil para confecção de semigrês (22 MPa a 35 MPa). O motivo pode estar associado à baixa pressão de compactação utilizado na prensa, para elaboração destes materiais como revestimento. É importante destacar que a ABNT não classifica os revestimentos quanto à resistência à flexão, embora cite como fazer o ensaio. Em conjunto com a ISO 13006 (1998), a norma europeia UNI EM 100 faz referência ao valor médio que deve apresentar a TRF (≥ 25 MPa) para um revestimento prensado com absorção de água $< 0,5\%$. De acordo com essa informação, percebe-se a clara relação entre os resultados apresentados de TRF em relação à AA da Figura 55.

A gresificação de massas cerâmicas é a medida da evolução da densificação do material durante a queima. A curva de gresificação (CG) utilizada em revestimentos cerâmicos ilustra o comportamento térmico do material. Desse modo, a curva se torna a representação gráfica simultânea das variações dos parâmetros porosidade e sinterização, sendo a porosidade medida pela AA, e a sinterização medida pela RLQ da peça: a temperatura ótima de queima é evidenciada pela região de menor taxa de AA e maior RLQ, dentro da qual esses valores se mantêm constantes, expondo estabilidade dimensional (MELCHIADES *et al.*, 1996).

Tendo-se claramente estabelecidas a faixa de AA desejada e a variação de tamanho admissível no produto final, pode-se usar a CG na identificação da temperatura

na qual essas características são alcançadas. Além disso, a CG permite avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento, qualificando-a como um instrumento de controle de qualidade. Neste sentido, pode ser utilizada como ferramenta para monitorar possíveis variações de composição da massa provocadas por variações das características entre diferentes lotes de uma mesma matéria-prima e/ou por desvios na dosagem, e tomar as ações corretivas necessárias.

As Figuras 60 a 63 apresentam as CGs de algumas formulações em função da temperatura de queima.

Figura 60: Curva de gresificação de MC0.

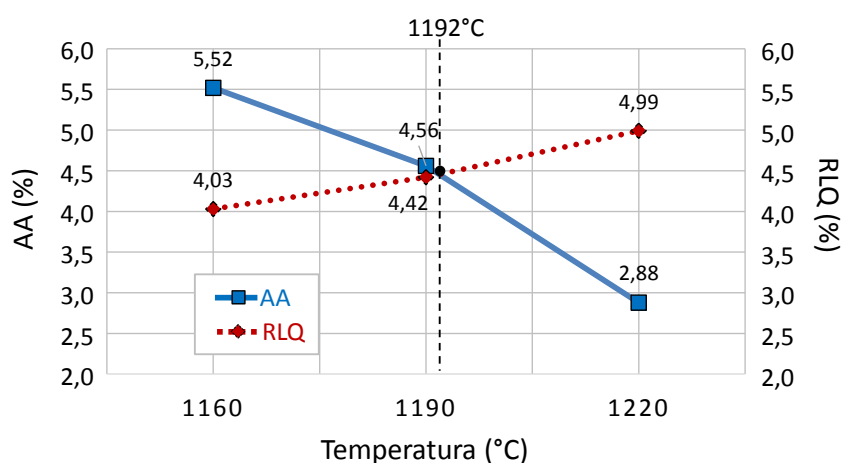


Figura 61: Curva de gresificação de MC5C35.

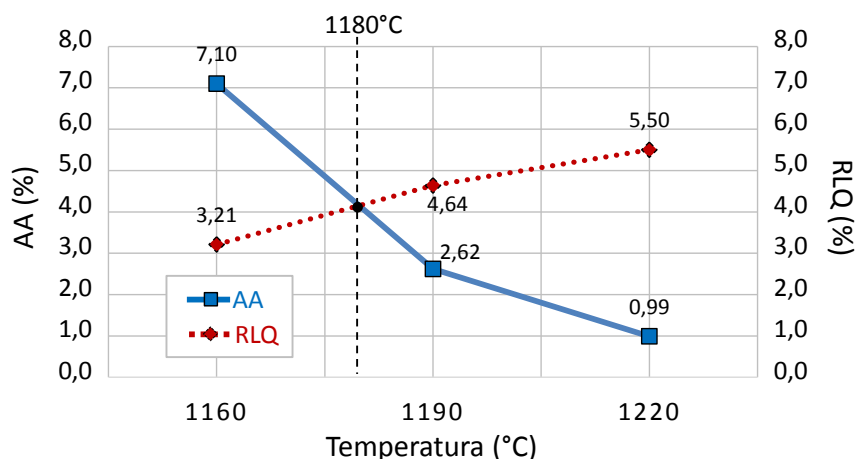


Figura 62: Curva de gresificação de MC10CIn.

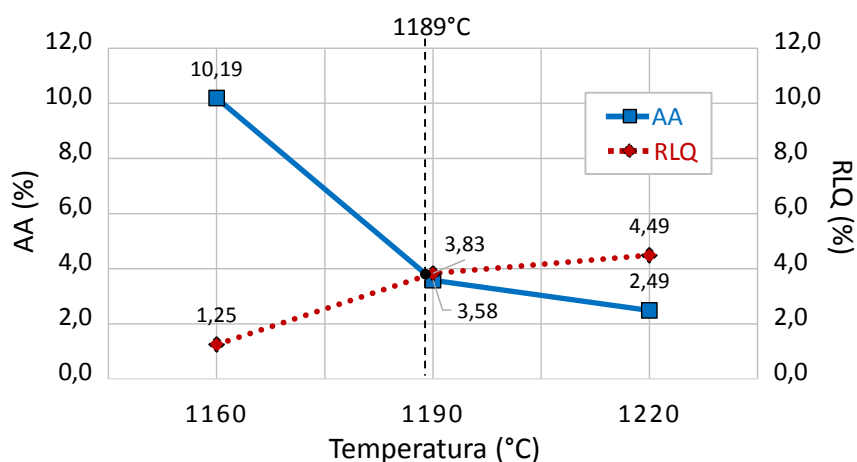
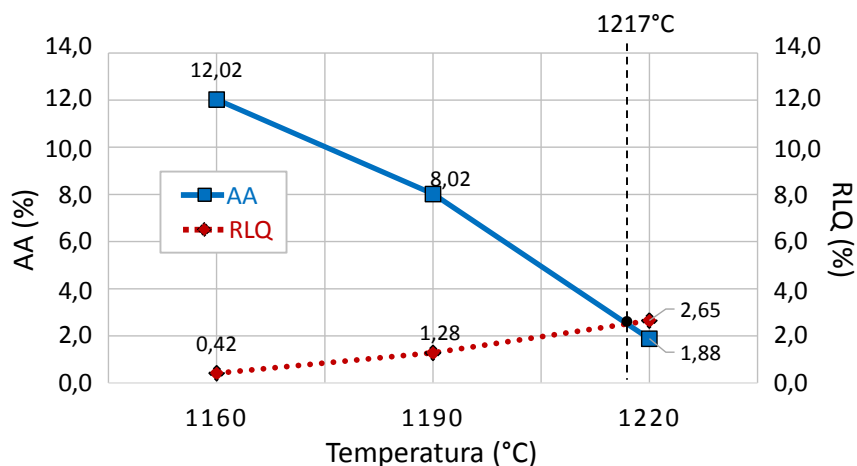


Figura 63: Curva de gresificação de MC15C200.



De acordo com os dados fornecidos pelas CGs, apenas as formulações MC5C35 e MC15C200 apresentaram condições ideais de produção que correspondam ao grês porcelanato, sob temperaturas de queima em 1220°C e 1190°C, respectivamente, de taxas de RLQ entre 5,0% e 9,0%, além de uma AA < 3,0%. A formulação MC0 ficou no limite para estes valores a temperatura de 1220°C, e a mistura MC10CIn obteve parâmetros ideais de RLQ e AA, temperatura considerada baixa, no entanto, para confecção desse tipo de material (1160°C).

CAPÍTULO 05

Conclusões e Sugestões

5. Conclusões

Após a apresentação dos resultados e discussão no Capítulo 4, chega-se às seguintes conclusões:

- A cinza obtida da combustão da lenha predominantemente de algaroba (*Prosopis juliflora*), em fornos para produção de cerâmica estrutural em João Pessoa – PB, exibe as seguintes características:
 - é especialmente rica em cálcio, sendo composta majoritariamente pelos óxidos de cálcio e potássio;
 - apresenta aglomerados de partículas com tamanho médio de 0,13 mm; e
 - quando adicionada a uma mistura padrão formulada para grês porcelanato, seu teor relativamente elevado de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos contribui para a redução da porosidade de queima, quando exposto à temperatura sugerida para queima desse tipo de material ($> 1200^{\circ}\text{C}$);
- A introdução de CRLA nos percentuais 5% e 10% na formulação, em paralelo à redução do percentual de feldspato, influencia positivamente nas propriedades tecnológicas do corpo cerâmico a cru, comportamento que se repete nos CPs sinterizados com a redução da absorção de água e porosidade, além de elevação na resistência mecânica, preditos pelos diagramas $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$, das Figuras 13 e 34;
- Na caracterização tecnológica dos CPs, na temperatura de queima à 1190°C de formulação MC10C35, e à 1220°C para MC5CIn, MC5C35 e MC5C200, foram alcançadas especificações que estão em conformidade com a produção de placas cerâmicas prensadas de revestimento tipo grês porcelanato, obedecendo a maioria das especificações divulgadas pela norma em vigor ABNT NBR 13817 (1997), classificadas como BIb quanto à absorção de água, mesmo não tendo passado pelo processo de atomização, além de diminuir o custo da massa (substituição do feldspato pela cinza)

e o custo com energia durante a queima (redução na temperatura de sinterização para algumas formulações), e como consequência deste último uma elevação na produtividade da empresa;

- A princípio, as formulações MC0, MC10C35 e MC20C200, sinterizadas a 1220°C, constituíram uma nova fase, a mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, indicado pelos ensaios tecnológicos;
- A curva de gresificação da formulação MC5C35 demonstra que a temperatura ideal de queima está situada em torno de 1220°C; e
- Por fim, pode-se concluir que para qualquer resíduo/subproduto que apresente configurações coincidentes às da CRLA (composição química e granulometria, por exemplo), atenderão satisfatoriamente ao objetivo de serem aproveitadas como constituintes em potencial (sob perspectiva de adição/substituição de matérias-primas tradicionais de ação semelhante) em massas cerâmicas que objetivem agregar baixo custo à qualidade, além da colaboração em oferecer destino coerente a estes materiais, antes plenos causadores de prejuízos sociais e ambientais.

Sugestões para trabalhos futuros

Realizar substituição parcial unitária entre 5% e 15% da CRLA, a partir de uma formulação referencial e de forma gradativa acima de 20%, a fim de verificar a quantidade máxima possível de substituição do feldspato pelo resíduo, com manutenção das propriedades físicas do material que objetiva grês porcelanato, em paralelo a uma análise de influência da elevação contínua de temperatura nessas propriedades tecnológicas e nas microestruturais do corpo cerâmico em torno da temperatura ideal de sinterização da massa referencial.

Realizar caracterizações químicas e mineralógicas das cinzas da algaroba (não somente da lenha, mas também dos frutos e folhas) das diversas regiões de plantios, a fim de se conhecer as variações de composição química e fases cristalinas deste(s) resíduo(s).

Incorporar CRLA em composições para outras ramificações da indústria cerâmica, como cerâmica vermelha e cerâmica branca.

Investigar a influência do processo de moagem, realizando testes utilizando o processo de atomização, variando a viscosidade da barbotina, o teor de resíduo e a umidade das massas cerâmicas, no controle dos parâmetros tecnológicos de mesma formulação.

Avaliar a diferenciação de cores e tonalidades dos CPs elaborados, através do método de interpretação CIELAB, por meio do equipamento colorímetro ou espectrofotômetro.

CAPÍTULO 06

Referências

6. Referências

- Abreu, S. F. (1973). *Recursos minerais do Brasil* (v. 1). São Paulo: Edgard Blücher.
- Acchar, W. (2000). *Materiais cerâmicos: ciência e tecnologia*. Natal: EDUFRN.
- Adamson, A. W. (1990). *Physical chemistry of surfaces* (5 ed.). New York: John Wiley.
- Albero, J. L. (Set/Out de 2000). "A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde". *Cerâmica Industrial*, 5 (5), 23 – 28.
- _____. (Nov/Dez de 2000). "A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: A compactação". *Cerâmica Industrial*, 5 (6), 14 – 20.
- Alboneti, V. (1995). "Preparazione impasti mediante macinazione continua: l'impianto MTC 41". *Ceramica Informazione*, 348, 177 – 181.
- Albuquerque, J. B. (2011). *Resíduos sólidos* (1 ed.). São Paulo: Edijur.
- Almeida, M. V. (2006). *Influência da substituição de areia natural por pó de pedra no comportamento mecânico, microestrutural e eletroquímico de concretos*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- American Society for Testing and Materials – Annual Book of ASTM Standards. (1973). Em *ASTM E-473-11A: Standard terminology relating to thermal analysis and rheology*.
- _____. (1986). Em *ASTM D-790-10: Flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials*.
- _____. (1988). Em *ASTM C-973: Water absorption*.
- _____. (1998). Em *ASTM C-648: Breaking strenght of ceramic tile*.
- _____. (2010). Em *ASTM D-1200: Viscosity by ford viscosity cup*.
- _____. (2010). Em *ASTM D-5293-E1: Apparent viscosity of engine oils and base stocks between 35°C using cold-cranking simulador*.

- _____. (2012). Em *ASTM C-158-02: Strength of glass by flexure (determination of modulus of rupture)*.
- _____. (2013). Em *ASTM C-674-13: Flexural properties of ceramic whiteware materials*.
- Amorós, J. L., Barba, A., e Beltrán, V. (1994). *Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas* (1 ed.). Castellón: ITC - AICE.
- Amorós, J. L., Beltrán, V., e Blasco, A. (1991). *Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos*. Castellón: ITC.
- Amorós, J. L., Beltrán, V., e Blasco, A. (1996). "Resistencia mecânica y microestructura de soportes cerâmicos em crudo". Em *anais do IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Ceramico – Qualicer* (p. 153 – 172). Castellón, Espanha.
- Amorós, J. L., Sainz, V., Mestre, S., e Beltrán, V. (2002). Influencia del contenido em sólidos y em desfloculante sobre el comportamiento viscoelástico de suspensiones arcillosas. Em *anais do VII Congerso Mundial de Calidad del Azulejo y del Pavimento Ceramico*. Castellón.
- Anderola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., e Manfredini, T. (2001). "The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration a ceramic tile body". *Journal of Materials Science*, 36, 4869 – 4873.
- ANVISA. (2010). *Agência Nacional de Vigilância Sanitária*. Acesso em Junho de 2012, disponível em: Tabela de equivalência da abertura de Malha e Tamis: http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeiabrasileira/arquivos/cp38_2010_anexos/tabela_equivalencia_abertura_malha_tamis.pdf
- Arantes, F. J., Galesi, D. F., Quintero, E., e Boshi, A. O. (mai/jun 2001). "O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato". *Cerâmica Industrial*, 6 (3).
- Associação Brasileira de Cerâmica, ABCERAM. (2012). Acesso em julho de 2013, disponível em: Cerâmica no Brasil - considerações gerais: <http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=2>

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1986). Em *ABNT NBR 5849 (MB-991): Determinação de viscosidade pelo copo ford*.
- _____. (1987). Em *ABNT NBR 8289: Determinação do teor de cinzas – método de ensaio*.
- _____. (1997). Em *ABNT NBR 13817: Placas cerâmicas para revestimento*.
- _____. (2004). Em *ABNT NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação*.
- _____. (2004). Em *ABNT NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*.
- _____. (2004). Em *ABNT NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*.
- _____. (2004). Em *ABNT NBR 10007: Amostragem de Resíduos Sólidos*.
- _____. (2007). Em *ABNT NBR 15463: Placa cerâmica para revestimento – porcelanato*.
- Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento, Louças Sanitárias e Congêneres (ANFACER). (2012). Acesso em Setembro de 2013, disponível em: A indústria brasileira de cerâmica para revestimento: <http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=159&n=Brasil>
- Azevedo, N. V. (1984). As mil e uma utilidades da algaroba. *Ciência Hoje*, 3, 24.
- Barba, A., Beltrán, V., Felín, C., García, J., Ginés, F., Sanchez, E., e Sanz, V. (1997, Reimpressão em 2002). *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Castellón, Espanha: ITC.
- Barbieri, L., Corradi, A., Lancelloti, T., e Manfredini, T. (2002). Use of municipal incinerator bottom ash as sintering promoter in industrial ceramics. *Waste management*, 22, 859 – 863.
- Barbosa, A. G., e Gomes, R. (2008). "A ecologia política da algaroba: uma análise das relações de poder e mudança ambiental do cariri ocidental – PB". Em *anais 26ª Reunião Brasileira de Antropologia*. Porto Seguro, Bahia.

- Barbosa Junior, J. C. (1997). *Controle da distribuição do tamanho de partículas cerâmicas no processamento de pavimentos gresificados*. Dissertação M.Sc. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Baxter, L. L. (1993). "Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach". *Biomass Bioenergy*, 4 (2), 85 – 102.
- Bedinelli, T. (2010). *Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento*. Acesso em dezembro de 2012, disponível em: Ação tenta frear lenha em indústrias do NE: <http://www.pnud.org.br/energia/reportagens/index.php?id01=2670&lay=ene#>
- Bedoni, G. (2000). "Comportamento durante queima de massa de grês porcelanato com base na relação Na/K". *Cerâmica Informação*, 12, 37 – 41.
- Beltrán, V., Ferrer, C., Bagán, V., Sánches, E., Garcia, J., e Mestre, S. (1996). "Influência de las características del polvo de prensas y de la temperatura de cocción sobre la microestructura porosa y resistencia a las manchas de baldosas de gres porcelánico". Em *anais do Qualicer 96* (p. 137 – 152). Castellón, Espanha: ITC.
- Bernardes, L. J. L. (Mai/Jun de 2006). "A granulação de materiais". *Cerâmica Industrial*, 11 (3), 17 – 22.
- Berther, G. (1993). *La cottura del grês porcellanato, tecnologia, produzione, mercato*. Italy: Faenza Editrice.
- Bezerra, A. F. (2005). "Projeto Aridas – Recursos Naturais e Meio Ambiente: Condições de uso atual, conservação e perspectiva de utilização sustentável da vegetação no semi-árido nordestino". *Coordenação da Presidência da República - Ministério da integração nacional*, p. 21 – 43.
- Biffi, G. (1997). *II Gres porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego*. Italy: Faenza Editrice.
- Biffi, G. (2000). *Defeitos de fabricação das placas cerâmicas*. Brasil: Faenza Editrice do Brasil.
- Biffi, G., e Mazzacani, P. (1997). *Manuale per la produzione delle piastrelle*. Italy: Gruppo Editoriale Faenza Editrice.

- Bondioli, F., Barbieri, T., e Manfredini, F. (2000). "Grey ceramic pigment (Fe,Zn)Cr₂O₄ obtained from industrial fly-ash". *Tile & Brick Int*, 16 (4), 246 – 248.
- Borba, C. D., Neto, J. B., e Alarcon, O. E. (1996). "Estudo de matérias-primas fundentes". *Cerâmica Industrial*, 1 (1), 34 – 39.
- Boris, K. V., Fridkin, V. M., e Indenbom, V. L. (2000). *Modern crystallography: Structure of crystals*. Springer.
- Borlini, M. C., Mendonça, J. L., e Pinatti, D. G. (2006). "Cerâmica com cinza de bagaço de cana-de-açúcar: avaliação da influência da cinza e da granulometria nas propriedades físicas e mecânicas". Em *anais 17º CBECIMAT* (p. 2033 – 2041). Foz do Iguaçu.
- Boschi, A. O. (2002). "Uma análise crítica do setor de revestimentos cerâmicos". *Cerâmica Industrial*, 7 (2), 8 – 13.
- Braga, P. F., Sampaio, J. A., e Filho, L. S. (1998). "Estudos de beneficiamento de feldspato em rochas alcalinas". Em *anais XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa* (p. 509 – 518). Água de São Pedro, SP.
- Braga, R. (1976). *Plantas do Nordeste: especialmente do Ceará*. Natal: ESAM.
- Brasil. (2002). *Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998*. Novo Código Civil Brasileiro - Legislação Federal.
- _____. (2006). *Decreto 5.975 de 30 de novembro de 2006, advindo da Lei nº 4.771 de 15 de setembro de 1965*. Diário Oficial da União de 01/12/2006.
- _____. (2012). *Balanço anual energético nacional*. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia - Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE).
- Brasil-SGM. (2012). *Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral - Ministério de Minas e Energia*. Acesso em agosto de 2013, disponível em: Anuário estatístico: setor de transformação de não metálicos: www.mme.gov.br/sgm/
- Budnikov, P. P. (1964). *The technology of ceramics and refractories*. USA: M.I.T Press.

- Callister Jr, W. D. (2008). *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. LTC.
- Campante, E. F. e Baía, L. L. M. (2003). *Projeto e execução de revestimento cerâmico*. São Paulo: O Nome da Rosa, 2003.
- Campos, L. F. (2007). *Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo*. Tese D.Sc. em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Carginin, M., Souza, S. M., Souza, A. A., e De Noni, A. J. (2011). "Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa". *Cerâmica*, 57 (344), 461 – 466.
- Casagrande, M. C. (2002). *Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento*. Dissertação M.Sc. em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- _____. (2008). "Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico". *Cerâmica Industrial*, 13 (1/2), 34 – 42.
- Cecchi, H. M. (2001). *Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos*. Campinas: Editora da Unicamp.
- Chies, F., Zwonok, O., e Silva, N. W. (1995). *Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo*. Acesso em março de 2013, disponível em: Coletânea Habitare: Utilização de resíduos na construção habitacional: <http://www.habitare.org.br/pdf/publicacoes/arquivos/134.pdf>
- Choudhuri, A. (2005). *Departamento de Geologia e Recursos Naturais do Instituto de Geociências – UNICAMP*. Acesso em abril de 2013, disponível em: Apostila Rochas Metamórficas: <http://www.ige.unicamp.br/site/aulas/93/apostilametamnew1.pdf.old>
- Cincotto, M. A. (1988). "Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil". *Tecnologia de Edificações*, 71 – 74.
- Coelho, A. C., Souza Santos, P., e Santos, H. S. (2007). "Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão". *Química Nova*, 30 (5), 1282 – 1294.

- Coelho, A., e Cabral, J. (2007). *Panorama de mercado dos minerais industriais de pegmatito: destaque ao feldspato*. Currais Novos: Nova.
- Coelho, J. M. (2001). *Impacto da reestruturação do setor de feldspato no Brasil sobre as empresas de pequeno porte: importância de uma nova abordagem na análise de investimento*. Tese D.Sc. em Ciencias, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Coelho, J. M., Suslick, S. B., e Souza, M. C. (2000). "Uma abordagem sobre a indústria de feldspato no Brasil". *Cerâmica Industrial*, 5 (1), 37 – 42.
- CONAMA. (1986). *Resolução nº 001 de 23 de janeiro de 1986*. Diário Oficial da União de 17/02/1986.
- Costa, J. A., Mexias, A. S., e Gomes, M. E. (2010). "Caracterização dos argilominerais usados em matéria-prima cerâmica, da formação Rio do Rasto, Bacia do Paraná, no município de Turvo, SC". *Cerâmica*, 56, 360 – 367.
- Costa, V. S. (2008). "Exploração e preparação de argilas na fabricação de tijolos". *Tempo Técnico*, 80 – 81.
- Cruz, C. (2012). "Plano Nacional de Resíduos Sólidos". *Revista da Anicer*, XV(76), 42 – 44.
- Dal Bó, M., Barbetta, P. A., e Hortza, D. (2007). "Utilização de resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos na fabricação de refratários triaxiais". *Cerâmica Industrial*, 12 (1-2), 42 – 46.
- Dana, J. D. (1970). Grupo dos Feldspatos - *In: Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro: Editora ao Livro Técnico SA.
- De Noni, J., Garcia, D. E., e Hotza, D. (2002). "A modified model for the viscosity of ceramic suspensions". *Ceramics International*, 28 (7), 731 – 735.
- De Noni, J., Modesto, C. O., Oliveira, A. P., e Hotza, D. (2005). "Modelagem matemática aplicada ao controle de variação dimensional de placas cerâmicas de monoqueima do grupo BIIa". Em *anais 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica* (p. 166 – 172). São Pedro.

- Deer, W. A., Howie, R. A., e Zussman, J. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals*. Harlow: Longman.
- Deer, W. A., Zussman, J. e Howie, R. A. (2000). *Minerais constituintes das rochas*. Uma introdução. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- DIPNU. (2012). *Departamento de Informação Pública das Nações Unidas*. Acesso em setembro de 2013, disponível em: Do Rio a Rio+20 - Progresso e desafio desde a Cúpula da Terra de 1992: <http://www.onu.org.br/rio20/contexto.pdf>
- Do, D. D., e Do, H. D. (2005). "GCMC – Surface area of carbonaceous materials with N₂ and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method". *Carbon*, 43, 2112 – 2120.
- Donaire, D. A. (1995). *Gestão ambiental na empresa*. São Paulo: Atlas.
- Doremus, R. H., e Shackelford, J. F. (2008). *Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*. United Kingdom: Springer.
- Drumond, M. A., Pires, I. E., e Brito, J. (1984). "Algarobeira: uma alternativa para reservar as espécies nativas do nordeste semi-árido". Em *anais 1º Seminário sobre Potencialidade Florestal do Semi-árido Brasileiro* (p. 50 – 58). João Pessoa.
- Dutra, R. P. (2006). "Propriedades tecnológicas de materiais cerâmicos de base argilosa conformados por extrusão e submetidos a diferentes ciclos de queima". In *Anais 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu.
- _____(2007). *Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos de cerâmica estrutural*. Tese D.Sc. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- Eckhard, S., e Nebelung, M. (2011). "Investigations of the correlation between granule structure and deformation behavior". *Powder Technology*(206), 79 – 87.
- Ellingham, H. J. T. (1944). "Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes". *J. Soc. Chem. Ind.* (London) 63, 125.

- Estrela, S. P. (1996). *Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina*. Dissertação M.Sc. em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Etiégni, L., e Campbell, A. G. (1991). "Physical and chemical characteristics of Wood ash". *Bioresource technology*, 37, 173 – 178.
- Ferreira, A. B. (2001). *Míni Aurélio Século XXI Escolar – O minidicionário da língua portuguesa* (8 ed.). Rio de Janeiro: Nova Fronteira.
- Ferreira, H. S., Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Martins, A. B., Neves, G. A., e Ferreira, H. C. (2008). "Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento do inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos". *Cerâmica*, 54, 77 – 85.
- Fonseca, A. T. (2000). *Técnicas de processamento cerâmico*. Lisboa: Universidade aberta.
- Franco, E. S. (2008). *Os discursos e contra-discursos sobre a algarobeira (prosopis sp) no cariri paraibano*. Tese D.Sc. em Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- Fryda, L., Panopoulos, K., Vourliotis, P., Pavlidou, E., e Kakaras, E. (1982). "Experimental investigations of fluidised bed co-combustion of meat and bone meal with coals and olive bagasse". Em M. Sakawa, Y. Sakurai, e Y. Hara, *Influence of coal characteristics on CO₂* (p. 1685 – 1699). Gasification.
- Garcia, A., Spim, J. A., e Santos, C. A. (2012). *Ensaio dos materiais*. Rio de Janeiro: LTC.
- Ghorra, G. (1989). "Wet vs dry processing: granulation of ceramic powders". *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 10 (1 – 2), 18 – 35.
- Giardulo, P. (2005). *O nosso livro de cerâmica*. São Paulo: Pólo produções.
- Gomes, C. M. (2004). *Avaliação do comportamento reológico de suspensões de cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas*. Dissertação M.Sc. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

- Gonçalves, P. S. (2003). *Influência do caulim nas características reológicas de esmaltes cerâmicos*. Dissertação M.Sc. em Ciências, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo.
- Gonzales, A., e Federice, M. (1999). "A moagem contínua a húmido na industria do grés porcelânico". *Keramic*(231), 38 – 48.
- González-Garcia, C. M., Gonzáles-Martín, M. L., Denoyel, R., Gallardo-Moreno, A. M., Labajos-Broncano, L., e Bruque, J. M. (2004). "Ionic surfactante adsorption onto asctivated carbons". *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 257 – 265.
- Gregg, S. J., e Sing, K. S. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. London: Academic Press.
- Grimshaw, R. W. (1971). *The chemistry and phisics of clays and allied ceramic materials* (4 ed.). Ernest Benn LTDA.
- Guo, J., e Lua, A. C. (2002). "Textural and chemical characterizations os adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at diferente stages". *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, 227 – 235.
- Harben, P. W. (1995). *The industrial mineral handbook – A Guide to markets, specifications & prices*. London: Division.
- _____ (1996). *The industrial minerals handbook*. London: Division.
- Hauth, W. E. (1951). "Crystal chemistry of ceramic", *American Ceramic Society Bulletin*, v. 30, nº 4, p. 140.
- HDRA. (2002). *Henry Doubleday Research Association - Prosopis (mesquite, algarrobo): invasive weed or valuable forest resource?* Forestry Research Programme.
- IBGE. (2012). *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*. Acesso em agosto de 2013, disponível em: Em 2012, PIB cresce 0,9% e totaliza R\$ 4,403 trilhões - Sala de Imprensa: <http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2329>

- ICTA. (1977). *For better Thermal Analysis - Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas*. Instituto de Mineralogia e Petrografia Dell'Università Di Roma.
- INMETRO. (2012). *Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia*. Acesso em novembro de 2012, disponível em: Informações técnicas: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/revestimentos.asp>
- ISO (1995) International Standard for Organization. Em *ISO 10545 (part 3): ceramic tiles - determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density*.
- _____(1998). Em *ISO 13006: Ceramic tiles - definitions, classification, characteristics and marking*.
- IUPAC. (1977). *International Union of Pure and Applied Chemistry. Information Bulletin - Appendices on provisional nomenclature symbols, terminology and conventions* (64 ed.). Oxford.
- JCPDS. (1981). *Joint Committee on Powder Diffraction Standards by Total Access Diffraction Database*.
- Jesus, C. A. (2009 – 2013). *Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)*. Acesso em agosto de 2013, disponível em: Sumário Mineral Brasileiro - Feldspato: <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=64>
- Khullar, C. (1995). "The use of combustion additives to improve heat transfer and reduce combustion emissions in package boilers". Em J. Werther, M. Saenger, E. U. Hartge, T. Ogada, e Z. Siagi, *Combustion of agricultural residues: Progress in energy and combustion science* (p. 167 – 177). London: UK.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., e Uhlmann, D. R. (1976). *Introduction to ceramics* (2 ed.) New York: John Wiley Sons.
- Klein, C., e Hurlbut, C. S. (1985). *Manual of mineralogy* (v. 20). New York: John Wiley Sons.
- _____(1993). *Manual of mineralogy* (v. 21). New York: John Wiley Sons.

- Kniess, C. T. (2005). *Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral*. Tese D.Sc. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis.
- Kranzberg, M., e Smith, C. S. (1988). *Materiais na história e na sociedade – Ciência e engenharia de materiais: sua evolução, pratica e perspectivas*. São Carlos: UFSCar.
- Krüger, P. V. (1995). "Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia". *Metalurgia e Materiais*, 116 – 119.
- Lawrence, W. G. (1965). *Clay-water systems* (3 ed.). New York: Ceramic Association of New York, Alfred University.
- Levin, E. M., Robbins, C. R., e McMurdie, H. F. (1964). *Phase diagrams for ceramists (Fig. 407)*. Ohio: American Ceramic Society.
- Lippel. (2010). *Irmãos Lippel*. Acesso em fevereiro de 2013, disponível em: Equipamentos para valorização de biomassa: <http://lippel.com.br/downloads/aspectos-gerais-da-madeira-como-combustivel.pdf>
- Livia, S. P. (2012). *Centro de Pesquisa do Semi-Árido da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*. Petrolina, PE: CPSA/EMBRAPA.
- Llorente, M. J., e Carrasco, J. E. (2005). "Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion and method AICE". *Fuel*, 84 (14 – 15), 1893 – 1900.
- Llorente, M. J., Laplaza, J. M., Cuadrado, R. E., e Garcia, J. E. (2006). "Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidized bed combustion". *Fuel*, 85, 1157 – 1165.
- Lucena, M. M. (2007). *Efeito da introdução de resíduo de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica estrutural*. Dissertação M.Sc. em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- Luz, A. B., Lins, F. F., Piquet, B., Costa, M. J., e Coelho, J. M. (2003). "Pegmatitos do Nordeste – Diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado". *Série Rochas e Minerais Industriais - CETEM/MCT*(9), 33 – 49.

- Machado, F. B. (2009). *UNESP*. Acesso em outubro de 2013, disponível em: Banco de dados dos silicatos: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/filossilicatos.html>
- Martini Junior, L. C., Gusmão, A. C., e Figueiredo, M. A. (2005). *Redução de resíduos industriais: como produzir mais com menos*. Rio de Janeiro: Fundação BioRio Aquarius.
- Matsumoto, R. L. (1991). *Engineered Materials Handbook – Ceramics and glass* (v. 4). ASM International.
- Melchiades, F. G., Del Roveri, C., Sotéiro, J., Silva, L. L., e Boschi, A. O. (2001). "Controle dimensional e do formato de revestimento cerâmico. Parte I: Dimensões". *Cerâmica Industrial*, 6 (5), 27 – 33.
- Melchiades, F. G., Quinteiro, E., e Boschi, A. O. (1996). "A curva de gresificação: Parte I". *Cerâmica Industrial*, 4, 30 – 31.
- Melo, M. C. (2012). *Estudo de argamassas adicionadas de cinza de algaroba geradas no arranjo produtivo local de confecções do agreste pernambucano*. Dissertação M.Sc. em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru.
- Mendes, B. V. (1987). "Potencialidades da algaroba, *Prosopis juliflora* (SW). DC". *Revista da Associação Brasileira de Algaroba*, 1 (4), 17 – 41.
- Menegazzo, A. P., Lemos, F. N., Paschoal, J. O., Gouvea, D., Carvalho, J. C., e Nobrega, R. S. (2000). "Grês porcelanato. Parte I: Uma abordagem mercadológica". *Cerâmica Industrial*, 5, 7 – 10.
- _____. (2001). "Grês porcelanato: Parte II: Uma abordagem técnica e mercadológica". *Cerâmica Informação*, 18 – 31.
- Menegazzo, A. P., Paschoal, J. O., Andrade, A. M., Carvalho, J. C., e Gouvêa, D. (2002). "Avaliação da resistência mecânica e módulo de Weibull de produtos tipo grês porcelanato e granito". *Cerâmica Industrial*, 7 (2), 24 – 32.

- Menezes, R. R., Almeida, R. R., Santana, L. N., Ferreira, H. S., Neves, G. A., e Ferreira, H. C. (2007). "Utilização do resíduo de beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos". *Revista Matéria*, 12 (1).
- Miles, T. R., Miles Jr, T. R., Baxter, L. L., Bryers, R. W., Jenkins, B. M., e Oden, L. L. (1996). "Boiler deposits from firing biomass fuels.". *Biomass Bioenergy*, 10, 125 – 138.
- Misra, M. K., Ragland, K. W. e Baker, A. J. (1993). *Wood ash composition as a function of furnace temperature*. Biomass and Bioenergy, v. 4, n. 2, p. 103 – 116.
- Moore, D. M., e Reynolds, R. C. (1997). *X-Ray diffraction and identification and analysis of clays minerals*. Oxford University Press.
- Morais, M. L. (2007). *Aproveitamento de resíduo de beneficiamento de caulim na produção de porcelanato cerâmico*. Tese D.Sc. em Ciencia e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- Moreira, M. D. (1994). "Aplicações dos minerais e rochas industriais". *Sociedade Brasileira de Geologia (Núcleo Bahia-Sergipe)* (1 ed.), 17 – 20.
- Motta, D., e Rodrigues, T. (2010). *Agência Sebrae de Notícias*. Acesso em julho de 2012, disponível em: <http://www.agenciasebrae.com.br/noticia.kmf?canal=36&cod=10760979&indicador=60>
- Muñoz, L. S., Cava, S. S., Paskocimas, C. A., Cerisuelo, E., Longo, E., e Carda, J. B. (2002). "Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento". *Cerâmica*, 48 (308), 217 – 222.
- Murray, H. H. (2007). *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskites, sepiolite, and common clays* (1 ed.). Bloomington, USA: Elsevier Science.
- Navarro, J. E., Amorós, J. L., e Albaro, M. (1985). *Tecnologia cerâmica – pastas cerâmicas* (2 ed.). Valência: Instituto de Química Técnica da Universidade de Valencia.

- Negreiros, F. T. (1994). *Fabricação de material cerâmico com argila e cinzas de carvão mineral*. Dissertação M.Sc. em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Norton, F. H. (1973). *Introdução à tecnologia cerâmica*. São Paulo: Edgard Blucher.
- Olgun, A., Erdogan, Y., Ayhan, Y., e Zeybek, B. (2005). "Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste". *Ceramics International*, 31 (1), 153 – 158.
- Oliveira, A. P. (1998). "Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos". *Cerâmica Industrial*, 3 (3), 34 – 41.
- _____(2000). "Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos". *Cerâmica Industrial*, 5 (6), 37 – 47.
- Oliveira, F. X. (2006). *Impactos da invasão da algaroba - Prosopis juliflora (SW.) DC., sobre o componente arbustivo-arbóreo da caatinga nas microrregiões do Curimataú e do Seridó nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte*. Dissertação M.Sc. em Agronomia, Universidade Federal de Campina Grande, Areia.
- Ortega, F. S., Pileggi, R. G., e Pandolfelli, V. C. (1999). "Análise da relação entre distância de separação entre partículas (IPS) e viscosidade de suspensões". *Cerâmica*, 45 (295), 155 – 159.
- Padilha, A. F. (1997). *Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus Editora LTDA.
- Palmonari, C., e Timellini, G. (1989). *Ceramic floor and wall tile: performance and controversies*. Sassuolo: CER.
- Pedrassani, J. (2009). *Biografia das argilas*. S.I.p. Snt.
- Pereira Júnior, R. F. (2012). *Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)*. Acesso em dezembro de 2012, disponível em: Sumário Mineral - Feldspato: www.dnpm.gov.br
- Pinheiro, A. S. (2006). *Produção de grês porcelanato de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima de gás natural*. Dissertação M.Sc. em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

- Pinto, E. M., e Calil, C. (2004). "A taxa de carbonização e a resistência mecânica da madeira exposta ao fogo". *Revista TechBahia*, 22 – 37.
- Pinto, E. M., e Junior, C. C. (2011). "Combustão: comportamento da madeira exposta ao fogo". *Revista da Madeira* (128), 1 – 16.
- Pinto, T. P. (1999). *Metodologia para a gestão diferenciada de resíduos sólidos da construção urbana*. Tese D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Prado, A. C., Zanardo, A., Menegazzo, A. P., e Moreno, M. M. (2008). "Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha". *Cerâmica*, 54, 466 – 471.
- PRMA. (2000). Acesso em Jul de 2013, disponível em: Portal da Reciclagem e do Meio Ambiente: <http://www.compam.com.br/oquereciclagem.htm>
- Pronobis, M. (2006). "The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency". *Fuel*, 85, 474 – 480.
- Rahaman, M. N. (2007). *Ceramic processing and sintering* (2 ed.). CRC Press.
- Raij, B. V., e Kupper, A. (1966). "Capacidade de troca de cátions em solos: estudo comparativo de alguns métodos". *Bragantia*, 25 (2), 327 – 336.
- Reed, J. S. (1995). *Principles of ceramic processing* (2 ed.). New York: John Willey Sons.
- _____(2000). "Desde la carga hasta la baldosa prensada: Mecánica y cambios microestructurales del sistema". Em *anais do Qualicer 2000* (v. 1, p. 23 – 41). Com.
- Renau, R. G. (1994). *Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos*. España: Faenza Editrice Ibérica.
- Ribaski, J., Drumond, M. A., Oliveira, V. R., e Nascimento, C. E. (2009). "Algaroba (*Prosopis juliflora*): árvore de uso múltiplo para a região semiárida Brasileira". *Embrapa Florestas*, 1 – 8.

- Rincón, J. M., e Romero, M. (2001). "A atual expansão de grês porcelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços". *Cerâmica Industrial*, 6 (4), 22 – 24.
- Rocca, A. C. (1993). *Resíduos sólidos industriais* (2 ed.). São Paulo: CETESB.
- Rodrigues, A. F. (2008). *Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)*. Fonte: Informe Mineral - Desenvolvimento e economia mineral: www.dnpm.gov.br
- Rodrigues, F. L., e Cavinatto, V. M. (2003). *Lixo: de onde vem? para onde vai?* (4 ed.). São Paulo: Moderna.
- Rodrigues, O. M. (2009). *Estudos de flotação de caulinita*. Dissertação M.Sc. em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Rosso, J., Cunha, E. S., e Rojas-Ramírez, R. A. (2005). "Características técnicas e polimento de porcelanatos". *Cerâmica Industrial*, 10 (4), 11 – 14.
- Sainz, J. G., e Ripollés, R. R. (1999). "Controles de laboratórios para o grês porcelanato". *Cerâmica Informação*, 5, 64 – 65.
- Sanchez, E. (2003). "Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura, Parte I". *Cerâmica Industrial*, 8 (2), 7 – 16.
- _____(2003). "Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura, Parte II". *Cerâmica Industrial*, 8 (3), 17 – 26.
- Sanchez, E., Orts, M. J., García-Ten, J., e Cantavella, V. (2001). "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*, 6 (5), 15 – 22.
- Sander, M. L., e Andrén, O. (1997). "Ash from cereal and rape straw used for heat production: limiting effect and contents of plant nutrients and heavy metals". *Water, Air, & Soil Pollution*, 93, 93 – 108.

- Santana, L. N., Mendonça, A. M., Menezes, R. R., Malzac, H. G., Neves, A., e Ferreira, H. C. (2008). "Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica alternativa para revestimentos". Em *anais 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. Florianópolis.
- Santos, G. M. (2001). *Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha*. Dissertação M.Sc. em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Santos, I. M., Souza, A. G., Sensato, F. R., Leite, E. R., Longo, E., e Varela, J. A. (2002). "Rheological properties of tin oxide suspensions". *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1297 – 1306.
- Santos, P. S. (1989). *Ciência e tecnologia de argilas* (v. 1, 2 ed.). São Paulo: Edgard Blücher LTDA.
- Santos, P. S., e Santos, H. S. (1984). "Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hormitas (paligorskita, atapulgita, sepiolita)". *Cerâmica*, 30 (179), 319 – 336.
- Savorani, G. (2001). "Por que produzir o grês porcelanato: considerações econômicas e de mercado". *Cerâmica Informação*, 15, 55 – 65.
- Segadães, A. M. (1987). *Diagrama de fases – teoria e aplicação em cerâmica*. São Paulo: Edgard Blücher.
- _____(2013). "'Cerâmicos tradicionais' novos: tradição, diagramas de fases, ou tentativa e erro?". Em *anais 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. Natal.
- Siddique, R. (2008). *Waste materials and by-products in concrete*. Alemanha: Springer.
- Silva, C. G. (2000). *Laboratório de Produtos Fermento Destilados - CT/UFPB*. Acesso em maio de 2012, disponível em: Algaroba: <http://www.ct.ufpb.br/laboratorios/lpfd/algaroba.htm>
- Silva, F. R. (2010). *Gestão de resíduos industriais* (2 ed.). Via Sapia.
- _____(2012). *Guia de tecnologias ambientais: Tratamento de resíduos industriais* (1 ed.). Via Sapia.

- SINDICER/PB. (2012). *Sindicato da Indústria de Cerâmica Vermelha da Paraíba*. Acesso em abril de 2013, disponível em: Conheça as empresas que fazem parte do SINDICER-PB, o que elas produzem e como entrar em contato direto: <http://www.sindicerpb.com.br/associados/>
- Sjöstrom, C. (1996). *Service life of the building: Applications of the performance concept in building*. Tel Aviv: Proceedings.
- Souza Junior, I. G., Costa, A. C., Sambatti, J. A., Peternele, W. S., Tormena, C. A., Montes, C. R., e Clemente, C. A. (2007). "Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31 (6), 1355 – 1365.
- Souza, R. F., e Tenório, Z. (1982). "Potencialidades da algaroba no Nordeste". In *Anais Simpósio Brasileiro sobre Algaroba* (p. 198 – 216). Natal: EMPARN.
- SUPES/IBAMA-PB. (2008). *Superintendência do IBAMA*. Acesso em novembro de 2012, disponível em: Monitoramento dos Estados: <http://www.ibama.gov.br/supes-pb/ibama-nos-estados-pb/monitoramento-ambiental-csr/cgmam>
- Teixeira, S. R., Souza, S. A., Souza, N. R., Aléssio, P., e Santos, G. T. (2006). "Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural". *Cerâmica*, 52 (323), 215 – 220.
- Teixeira-Neto, E., e Teixeira-Neto, A. A. (2009). "Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado". *Química Nova*, 32 (3), 809 – 817.
- Van Vlack, L. H. (1970). *Princípios de ciência dos materiais* (18 ed.). São Paulo: Edgard Blucher.
- _____(1973). *Propriedades dos materiais cerâmicos*. (C. Silveira, e S. Oniki, Trans.) São Paulo: Edgard Blucher.
- Vieira, C. M., Sales, H. F., e Monteiro, S. N. (2004). "Efeito da adição de argila fundente íltica em cerâmica vermelha de argilas cauliníticas". *Cerâmica*, 50, 239 – 246.

- Wender, A. A., e Baldo, J. B. (2000). "O Potencial de utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico. Parte I – caracterização". *Cerâmica Industrial*, 3 (1/2), 34 – 36.
- White, R. H., e Dietenberg, M. A. (1999). *Fire safety - Forest products laboratory: wood handbook*. Chicago: Madson.
- Worrall, W. E. (1975). *Clays and ceramic raw materials*. New york: John Willey Sons.
- Yang, H., Lee, W., Chen, S., e Lai, S. (1998). "PAH emission from various industrial stacks". *Journal of Hazardous Materials*, 159 – 174.
- Zauberas, R. T. (2004). *Desenvolvimento de uma metodologia para a formulação e o processamento de massas para grês porcelanato*. Tese D.Sc. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.