



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**VALDÊNIA DE SOUSA PORTO**

**OTIMIZAÇÃO NO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO VÍTRIO  
EM MASSAS CERÂMICAS PARA GRÉS SANITÁRIO**

**CAMPINA GRANDE - PB  
2012**

**VALDÊNIA DE SOUSA PORTO**

**OTIMIZAÇÃO NO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO VÍTREO  
EM MASSAS CERÂMICAS PARA GRÉS SANITÁRIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito para  
à obtenção do título de mestre em ciência e  
engenharia de materiais

Orientador: Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais

Campina Grande - PB

2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

P853o Porto, Valdênia de Sousa.  
Otimização no processo de incorporação de resíduo vítreo em massas cerâmicas para grés sanitário / Valdênia de Sousa Porto. – Campina Grande, 2012.  
107 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais.

Referências.

1. Resíduo Vítreo.      2. Caracterização.      3. Massas Cerâmicas.  
I. Título.

CDU 628.4.043(043)

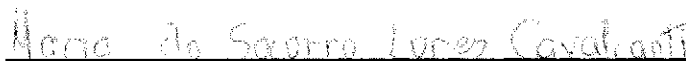
VALDÊNIA DE SOUSA PORTO

OTIMIZAÇÃO NO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO VÍTRIO  
EM MASSAS CERÂMICAS PARA GRÉS SANITÁRIO

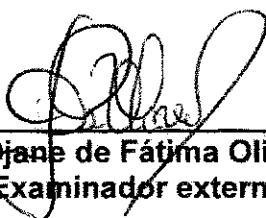
DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: 31/08/12



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Crislene Rodrigues da Silva Moraes (UAEMA/ UFCG)  
Orientador



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria do Socorro Lopes Cavalcanti (UFPB)  
Examinador externo



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Djane de Fátima Oliveira (UEPB)  
Examinador externo



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Helionalda Costa Silva  
Examinador externo

CAMPINA GRANDE -PB  
AGOSTO\ 2012



A Deus onisciente, onipotente e onipresente e aos meus pais  
Sebastião Porto de Carvalho e Maria de Lourdes de Souza Porto.  
Dedico.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais uma etapa vencida em minha vida, por ter me abençoado em todas as minhas escolhas e caminhos por onde andei, agradeço também por ter colocado pessoas que se tomaram indispensáveis em minha vida.

Ao meu pai por todo amor e dedicação que sempre teve comigo, um homem batalhador que sempre se esforçou para dar educação aos filhos, pessoa que me orgulho de ter como pai e tenho como exemplo.

A minha mãe por ser tão dedicada e compreensiva, por ser a pessoa que sempre me mostrou que sem Deus em nossa vida nada adianta;

Aos meus irmãos e cunhados pelo carinho e amor e confiança que sempre tiveram comigo, pelos conselhos, pela atenção e por acreditar que sempre vencerei todas as dificuldades que surgirem, meu imenso agradecimento.

Agradeço a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Socorro Lopes Cavalcanti, uma grande amiga, mais que uma professora, a pessoa com quem conversei a respeito das minhas inquietações e anseios, e sempre, com muita calma, paciência e carinho esteve comigo. Mas mais do que isso, por ser sempre muito e prestativa, tanto em relação ao meu trabalho quanto a minha vida pessoal, e por ter me ensinado muitas coisas, inclusive sobre a vida.

Ao meu namorado Romero que me apoiou em todos os momentos, mesmo naqueles em que eu não podia lhe dar a atenção merecida, obrigada amor.

A minha segunda família, Berta, Beiza, Gibran e Raphinha, por sempre me apoiar, pelo amor e carinho que estão me recebendo na família e por estarem presentes em todos os momentos.

A minha companheira de laboratório Ângela Maria, que me auxiliou e esteve sempre comigo na caminhada experimental.

A meus amigos e amigas, Hugo, Rafael, Thiago, Danúbia, Izarele, Michelly, Mayelli, Pâmela, Rafaela, Ruth Tatiana e Vanize, por passar os longos momentos de estudo na graduação e por acreditarem que um dia estaria aqui.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Crislene Rodrigues da Silva Moraes, por sua orientação e motivação neste trabalho, pela paciência, competência científica,

acompanhamento do trabalho, e disponibilidade , assim como pelas criticas, correções e sugestões relevantes feitas, durante a orientação.

Aos profs. Dr. Gelmires, Dr. Heber Carlos, Dra. Lisiane e Dra. Ana Cristina que me deram muito apoio durante a realização desta pesquisa, sempre dispostos a colaborar, disponibilizando alguns materiais para que os ensaios pudessem ser realizados.

A secretaria do curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Márcia, pelo carinho e atenção que sempre teve para comigo.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. Seu Fernandes e Geraldo, pelo apoio, consideração e amizade que tiveram para comigo durante a etapa experimental.

A Dra. Juliana Melo e a Débora pelos ensaios realizados, pela amizade e simpatia. Obrigada.

Aos amigos e colegas de pós-graduação e graduação Norma, Helionalda, Marina, Joseane, Brunno, Lourenço, Isis, Alderiza, Pablo, Harlisson e Tamer, por compartilharam comigo momentos de dor, alegria, duvidas, conquistas e troca de conhecimento.

A agencia financiadora CAPES, um grande incentivo para os estudantes de pós-graduação.

## RESUMO

A preocupação da sociedade com o meio ambiente vem aumentando progressivamente ao longo dos anos. A população tem se voltado para os conceitos de sustentabilidade e desta forma vários segmentos ligados a ciência e tecnologia vem buscando alternativas para controlar ou minimizar danos causados pelo consumo indiscriminado de matéria prima e energia, além do alto volume de resíduos gerados. Nesta perspectiva, o objetivo deste trabalho de pesquisa é otimizar a utilização do resíduo de vidro plano em substituição parcial ao feldspato em massas cerâmicas para grés sanitários, visando obter produtos que apresentem propriedades físico-mecânicos similares as tradicionais, como também diminuir a quantidade deste tipo de resíduo acumulado no meio ambiente. As matérias primas foram caracterizadas através dos ensaios de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X; análise granulométrica; difração de raios-X; termogravimetria e análise térmica diferencial. Foram formuladas através dos programas Statistic 7.0 e Reformix massas cerâmicas sem e com resíduos de vidro plano nos percentuais de 4%, 5% e 6%, para posteriormente serem avaliadas suas propriedades reológicas. Os corpos cerâmicos foram inicialmente secados em estufa a 110°C, para serem queimados nas temperaturas de 1.220 °C; 1.230 °C; 1.240 °C e 1.250 °C. Realizou-se também os seguintes ensaios físico-mecânicos: absorção de água; porosidade aparente; massa específica aparente, retração linear de secagem e queima; perda ao fogo, ensaio de flexão em três pontos, e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados evidenciaram a importância da utilização de um programa de otimização de produto e que a utilização de resíduo vítreo em massa para grés sanitário pode ser utilizado substituindo parcialmente o feldspato nas proporções próximas a 5%, pois estes apresentam valores de propriedades físico-mecânicas dentro do permitido pelas indústrias de grés porcelanato e normas da ABNT.

Palavras-chave: Otimização, resíduo vítreo, massas cerâmicas.

## ABSTRACT

The society's concern for the environment has been increasing steadily over the years. The population has focused on the concepts of sustainability and thus various segments related to science and technology is looking for alternatives to control or minimize damage caused by indiscriminate consumption of raw materials and energy, and the high volume of waste generated. In this perspective, the goal of this research is to optimize the use of waste flat glass in substitution for feldspar on ceramic sanitary earthenware, to obtain products having physical-mechanical properties similar to traditional, as well as decrease the amount of this type of waste accumulated in the environment. The raw materials were characterized by testing for energy dispersive spectroscopy x-ray; sieve analysis, x-ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetry. They were then put through the programs and 7.0 statistic reformix ceramic masses with and without waste of flat glass in the percentage of 4%, 5% and 6%, then its rheological properties were evaluated. The ceramic samples were initially dried at 110 ° c, to be burned at temperatures of 1.220 °C, 1.230 °C, 1.240 °C and 1.250 °C. Were performed following physico-mechanical water absorption, apparent porosity, apparent specific gravity, linear shrinkage in drying and firing, loss on ignition, bending test at three points, and scanning electron microscopy. The results showed the importance of using an optimization program product and the use of glassy residue mass for sanitary earthenware can be used by replacing partially the feldspar in proportions close to 5%, since these present values of physico-mechanical properties in permitted by industries porcelain stoneware and ABNT.

Keywords: optimization, glassy residue, mass earthenware sanitary properties.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	166
1.1 OBJETIVOS .....	17
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	19
2.1 CERÂMICAS BRANCA .....	19
<b>2.1.1 Louça Sanitária</b> .....	20
2.1.1.1 <i>Matérias-primas utilizadas para fabricação de grés sanitário</i> .....	21
2.1.1.2 <i>Formulação de massa cerâmica</i> .....	23
2.1.1.3 <i>Processo de Conformação</i> .....	25
2.1.1.4 <i>Queima</i> .....	27
2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	29
<b>2.2.1 Resíduos vítreos</b> .....	30
2.3 UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS EM MASSAS CERÂMICAS .....	31
<b>2.3.1 Utilização de resíduos vítreos</b> .....	33
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
3.1 MATERIAIS .....	35
3.2 MÉTODOS .....	35
<b>3.2.1 Beneficiamento das matérias primas</b> .....	36
<b>3.2.2 Caracterização das matérias-primas</b> .....	37
3.2.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) .....	37
3.2.2.2 Análise Granulométrica .....	37
3.2.2.3 <i>Difração de Raio-X</i> .....	38
3.2.2.4 <i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)</i> .....	39
<b>3.2.3 Formulação das massas cerâmicas</b> .....	39
<b>3.2.4 Reologia das barbotinas cerâmicas</b> .....	39
<b>3.2.5 Moldagem dos corpos de prova</b> .....	40
<b>3.2.6 Queima dos corpos cerâmicos</b> .....	41
<b>3.2.7 Propriedades físico-mecânicas</b> .....	42
3.2.7.1 <i>Absorção de água</i> .....	43
3.2.7.2 <i>Porosidade aparente</i> .....	44
3.2.7.3 <i>Massa específica aparente</i> .....	44
3.2.7.4 <i>Retração linear</i> .....	44
3.2.7.5 <i>Módulo de ruptura a flexão</i> .....	44
3.2.7.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	45
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	46

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).....	46
4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	47
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	52
4.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) .....	55
4.5 TERMOGRAVIMETRIA E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (TG/ DTG) .....	60
4.6 FORMULAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS.....	64
4.7 PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	66
<b>4.7.1 Influência do silicato de sódio na barbotina cerâmica .....</b>	<b>68</b>
<b>4.7.2 Viscosidade aparente.....</b>	<b>70</b>
4.8 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS.....	73
<b>4.8.1 Absorção de água .....</b>	<b>73</b>
<b>4.8.2 Porosidade aparente.....</b>	<b>75</b>
<b>4.8.3 Massa específica aparente .....</b>	<b>76</b>
<b>4.8.4 Retração linear .....</b>	<b>77</b>
<i>4.8.4.1 Retração linear de secagem.....</i>	<i>77</i>
<i>4.8.4.2 Retração linear de queima .....</i>	<i>78</i>
<b>4.8.5 Cor de queima .....</b>	<b>80</b>
<b>4.8.6 Tensão máxima .....</b>	<b>81</b>
<b>4.8.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>82</b>
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE FIGURA

Figura 2.1 : O crescimento da Reciclagem no Brasil* .....	30
Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia da pesquisa .....	36
Figura 3.2 - Equipamento SHIMADZU X-Ray Fluorecence Spectrometer (EDX 720) .....	37
Figura 3.3- Equipamento de análise granulométrica CILAS 1064.....	38
Figura 3.4 - Equipamento de difração de raios-X-SHIMADZU XRD – 6000 .....	38
Figura 3.5 – Medição da viscosidade aparente das suspensões (a) e viscosímetro Brookfiel (b) .....	40
Figura 3.6 – Moldagem da barbotina cerâmica (a) e corpos cerâmicos moldados (b).....	41
Figura 3.7 – Forno Mufla Jung .....	42
Figura 3.8 – Ilustrações da pesagem à seco e à úmido das amostras (a), pesagem das amostras imersas em água.(b) e amostras imersas em água por 24h (c) .....	43
Figura 3.9 - Ilustração do ensaio de flexão a três pontos no equipamento da Shimadzu .....	45
Figura 4.1 - Curva granulométrica da ball Clay .....	48
Figura 4.2 - Curva granulométrica do caulim .....	48
Figura 4.3 - Curva granulométrica do feldspato .....	49
Figura 4.4 - Curva granulométrica do quartzo .....	49
Figura 4.5 - Curva granulométrica do resíduo de vidro plano .....	50
Figura 4.6 – Difratoograma de raio-X da argila .....	52
Figura 4.7– Difratoograma de raio-X do quartzo .....	53
Figura 4.8 – Difratoograma de raio-X do caulim .....	53
Figura 4.9 – Difratoograma de raio-X do feldspato .....	54
Figura 4.10 – Difratoograma de raio-X do resíduo de vidro plano .....	55
Figura 4.11 - Curva DTA da argila, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar .....	56
Figura 4.12 - Curva DTA do caulim, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar .....	57
Figura 4.13 - Curva DTA do feldspato, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar.....	58
Figura 4.14 - Curva DTA do quartzo, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar.....	58
Figura 4.15 - Curva DTA do resíduo de vidro plano, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar.....	59
Figura 4.16 - Curvas de TG/DTG da argila, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar .....	60
Figura 4.17 - Curvas de TG/DTG do caulim, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar .....	62
Figura 4.18 - Curvas de TG/DTG do quartzo, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar .....	62
Figura 4.19 - Curvas de TG/DTG do feldspato, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar .....	63
Figura 4.20 - Curvas de TG/DTG do resíduo de vidro plano, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar .....	64
Figura 4.21- Gráfico de planejamento experimental 2(k-p) e réplicas .....	65



Figura 4.22 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da massa padrão .....	66
Figura 4.23 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da massa com 4% de vidro .....	67
Figura 4.24 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da massa 5% de vidro .....	67
Figura 4.25 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da massa 6% de vidro .....	68
Figura 4.26 – Suspensão cerâmica sem a adição do defloculante (a), suspensão cerâmica com a adição do defloculante (b), Peças conformadas sem a adição do defloculante (c) e Peças conformadas com a adição do defloculante (d) .....	69
Figura 4.27 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa padrão .....	64
Figura 4.28 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 4% de vidro .....	71
Figura 4.29 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 5% de vidro .....	71
Figura 4.30 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 6% de vidro .....	72
Figura 4.31 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa padrão.....	102
Figura 4.32 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 4% de vidro .....	102
Figura 4.33 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 5% de vidro .....	103
Figura 4.34 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 6% de vidro .....	103
Figura 4.35 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa padrão.....	104
Figura 4.36 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 4% de vidro .....	104
Figura 4.37 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 5% de vidro .....	105
Figura 4.38 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 6% de vidro .....	105
Figura 4.39 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa padrão.....	106
Figura 4.40 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 4% de vidro .....	106
Figura 4.41 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 5% de vidro .....	107
Figura 4.42 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 6% de vidro .....	107
Figura 4.43 – Gráfico da absorção de água em função da temperatura de queima das amostras estudadas .....	74
Figura 4.44 - Gráfico da porosidade aparente em função da temperatura de queima das amostras estudadas .....	75
Figura 4.45 - Gráfico da massa específica aparente em função da temperatura de queima das amostras estudadas .....	76

Figura 4.46 - Gráfico da retração de secagem em função da porcentagem de resíduo vítreo utilizado na composição .....	77
Figura 4.47 - Gráfico da retração de queima em função da temperatura de queima das amostras estudadas .....	78
Figura 4.48 - Gráfico da perda ao fogo dos corpos de prova em função da temperatura de queima .....	79
Figura 4.49 - Gráfico de tensão máxima dos corpos de prova em função da temperatura de queima .....	81
Figura 4.50 - Micrografia do corpo cerâmico padrão, queimados à 1.250 °C, com aumento de 20X .....	83
Figura 4.51 - Micrografia do corpo cerâmico com 4% de resíduo vítreo, queimados à 1.250 °C, com aumento de 20X .....	83
Figura 4.52 - Micrografia do corpo cerâmico com 5% de resíduo vítreo, queimados à 1.250 °C, com aumento de 20X .....	84
Figura 4.53 - Micrografia do corpo cerâmico com 6% de resíduo vítreo, queimados à 1.250 °C, com aumento de 20X .....	84
Figura 4.54 - Micrografia do corpo cerâmico padrão, queimados à 1.240 °C, com aumento de 20X .....	86
Figura 4.55 - Micrografia do corpo cerâmico com 4% de resíduo vítreo, queimados à 1.240 °C, com aumento de 20X .....	86
Figura 4.56 - Micrografia do corpo cerâmico com 5% de resíduo vítreo, queimados à 1.240 °C, com aumento de 20X .....	87
Figura 4.57 - Micrografia do corpo cerâmico com 6% de resíduo vítreo, queimados à 1.240 °C, com aumento de 20X .....	87
Figura 4.58 - Micrografia do corpo cerâmico padrão, queimados à 1.230 °C, com aumento de 20X .....	88
Figura 4.59 - Micrografia do corpo cerâmico com 4% de resíduo vítreo, queimados à 1.230 °C, com aumento de 20X .....	89
Figura 4.60 - Micrografia do corpo cerâmico com 5% de resíduo vítreo, queimados à 1.230 °C, com aumento de 20X .....	89
Figura 4.61 - Micrografia do corpo cerâmico com 6% de resíduo vítreo, queimados à 1.230 °C, com aumento de 20X .....	90
Figura 4.62 - Micrografia do corpo cerâmico padrão, queimados à 1220 °C, com aumento de 20X .....	91
Figura 4.63 - Micrografia do corpo cerâmico com 4% de resíduo vítreo, queimados à 1.220 °C, com aumento de 20X .....	91
Figura 4.64 - Micrografia do corpo cerâmico com 5% de resíduo vítreo, queimados à 1.220 °C, com aumento de 20X .....	92
Figura 4.65 - Micrografia do corpo cerâmico com 6% de resíduo vítreo, queimados à 1.220 °C, com aumento de 20X .....	92

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 2.1 - segmentos do setor de cerâmicas brancas .....</b>	<b>21</b>
<b>Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas utilizadas.....</b>	<b>46</b>
<b>Tabela 4.2 - Distribuição granulométrica das matérias primas utilizadas ....</b>	<b>50</b>
<b>Tabela 4.3 - Dados da decomposição térmica da argila .....</b>	<b>60</b>
<b>Tabela 4.4 - Dados da decomposição térmica da caulim .....</b>	<b>61</b>
<b>Tabela 4.5 - Dados da decomposição térmica do quartzo .....</b>	<b>62</b>
<b>Tabela 4.6 – Influência do silicato de sódio na composição cerâmica.....</b>	<b>69</b>
<b>Tabela 4.7 - Cor de queima das peças cerâmicas em função da temperatura de queima .....</b>	<b>80</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

- AA - Absorção de água
- ABC - Associação Brasileira de Cerâmica
- ABIVIDRO - Associação Técnica Brasileira das Industrias Automotivas de Vidro
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos
- CCT - Centro de Ciências e Tecnologia
- CEMPRE - Compromisso Empresarial para a Reciclagem
- CD - Coeficiente de distribuição
- COTEBRAS - Companhia Tecnocerâmica do Brasil
- D - Coeficiente de uniformidade
- $D_{10}$  - Diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele
- $D_{50}$  - Diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele
- $D_{90}$  - Diâmetro no qual 90% das partículas estão abaixo dele
- $D_M$  - Diâmetro médio das partículas
- DRX - Difração de Raios – X
- DTA - Análise Térmica Diferencial
- E - Módulo de Youngs
- MEA - Massa Específica Aparente
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MRF - Módulo de Ruptura a Flexão
- REFORMIX - Reformulação de massa
- RLQ - Retração linear após queima
- RLS - Retração linear após secagem
- TG - Termogravimetria
- $T_g$  - Transição vítrea

Processos que investiguem as possibilidades de uso ou incorporação de resíduos vitreos em produtos cerâmicos estão sendo estudados. A reutilização desses resíduos em massas cerâmicas proporciona economia de matérias-primas tradicionais e favorece a redução da temperatura de queima destes produtos, diminuindo os custos de processamento, além de propiciar uma destinação ecologicamente correta para este tipo de resíduo.

Desta forma, este trabalho se propôs realizar uma otimização da incorporação do resíduo de vidro plano em substituição parcial ao feldspato, nas formulações das massas cerâmicas para grés sanitário, visando a obtenção de produtos com propriedades físico-mecânicas similares as industriais.

## 1.1 OBJETIVOS

### **Objetivo geral**

Otimizar a utilização do resíduo de vidro plano em substituição parcial ao feldspato em massas cerâmicas para grés sanitários, visando obter produtos que apresentem propriedades físicos-mecânicos similares as tradicionais.

### **Objetivos específicos**

- Caracterizar as matérias-primas e o resíduo vítreo através dos seguintes ensaios: Análise Granulométrica, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX), Difração de Raio-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG), com a finalidade de identificar os principais constituintes destes materiais e suas características químicas, físicas e térmicas.
- Formular massa cerâmica para grés sanitário sem resíduo (massa referência) e com diferentes percentuais de resíduo de vidro plano substituindo parcialmente o feldspato, utilizando os programas, Statistic 7.0 e Reformix.
- Utilizar diferentes percentuais do defloculante silicato de sódio nas barbotinas cerâmicas, buscando identificar a quantidade ideal deste tipo de defloculante.

- Estudar as propriedades reológicas das barbotinas cerâmicas através dos ensaios de viscosidade (curvas de defloculação e de tixotropia).
  
- Avaliar o efeito de diferentes temperaturas de queima, entre 1220 °C a 1250°C, nas diversas formulações, através de ensaios físicos-mecânicos, como: absorção de água; porosidade aparente; massa específica aparente; retração linear, perda ao fogo, cor de queima, módulo de ruptura a flexão e microscopia eletrônica de varredura.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 CERÂMICAS BRANCA

No Brasil, há mais de 2000 anos, antes mesmo da sua “descoberta” pelos portugueses, já existia a atividade de fabricação de cerâmicas, representada por potes, baixelas e outros artefatos (SEBRAE, 2008).

Segundo estudiosos, a cerâmica é considerada a mais antiga das indústrias. Nasceu no momento em que o homem começou a utilizar-se o barro endurecido pelo fogo. A partir desse processo de endurecimento, obtido casualmente, a cerâmica multiplicou-se e foi evoluindo até os dias de hoje. As primeiras cerâmicas de que se tem notícia são da Pré-História, usadas como vasos de barro sem asa e sem ornamentos, com cor de argila natural. A cerâmica para a construção e a cerâmica artística com características industriais só ocorreram na antiguidade em grandes centros comerciais (FRANCO, 2009).

Para classificar um produto cerâmico deve-se levar em consideração o emprego dos seus produtos, natureza de seus constituintes, características textuais do biscoito (massa base), além de outras características cerâmicas, técnicas e econômicas (MOTTA, 2002).

Uma classificação usual da cerâmica branca baseia-se no teor em peso da água absorvida pelo corpo cerâmico: denomina-se **porcelana** quando a absorção é zero (pode-se admitir até 0,5%); **grês** são designados os materiais com baixíssima absorção (geralmente entre 0,5% e 3%); e **louça** (ou faiança, maiólica, pó-de-pedra) refere-se os corpos mais porosos (geralmente superior a 3%) (MOTTA, 2001).

O setor de cerâmica branca agrupa uma grande variedade de produtos, tais como louças e porcelanas (utilitárias e decorativas), sanitários e porcelana técnica, que se diferenciam, entre outros fatores, pela temperatura de queima e pela composição da massa. A massa é constituída de argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzo e fundentes (feldspato, filito, rochas feldspáticas, carbonatos) (MOTTA, 2001).

### 2.1.1 Louça Sanitária

O nome “grês sanitário” deriva de “grês”: denominação de materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea predominante (BIFFI, 2002).

Para Tanno *et al.* (2003), no Brasil, a indústria cerâmica de sanitários surgiu na década de 20 resultante da fusão de duas indústrias cerâmicas, uma especializada em produtos refratários de cerâmica vermelha e a outra em produtos de cerâmica branca de mesa. Antes disso, as louças sanitárias consumidas no mercado interno brasileiro eram todas importadas do continente europeu. A indústria pioneira no Brasil na fabricação de louças sanitárias brancas foi a Companhia Cerâmica Jundiahyense. Em 1968, esta empresa une-se com a Artefatos de Metais Deca, e em 1972 é incorporada ao grupo Duratex.

Em meados da década de 1940 foi fundada a Cerâmica Colônia, em Jundiaí/ SP, que introduziu no mercado brasileiro a louça sanitária colorida. Esta mesma empresa foi posteriormente adquirida pela multinacional americana Ideal Standard, que pertence ainda ao grupo American Standard, que é o maior fabricante mundial de metais e louças sanitárias.

A composição da pasta de louça sanitária varia segundo as diversas fábricas. Pode variar também até dentro de uma mesma empresa que possui plantas fabris localizadas em regiões diferentes. Isso se deve ao fato das empresas sempre buscarem por matérias-primas de baixo custo e tentarem adaptar a sua massa às qualidades minerais da região em que esta se localiza, evitando assim que haja despesas relacionadas com a compra e o transporte de matérias-primas (NASCIMENTO, 2010).

O branco da pasta que se obtinha no passado agora foi substituído por uma massa mais escura, que pode variar entre o marfim, a cor creme e o cinza-terroso claro, resultado de matérias-primas mais baratas e de vidrados opacos aplicados na superfície. Há um esforço das empresas por baixar as 43 (quarenta e três) temperaturas de maturação das massas a fim de aumentar a produção e diminuir os custos da queima (NASCIMENTO, 2010).

Bastante diversificado, o setor das cerâmicas brancas pode ser subdividido nos segmentos apresentados na Tabela 2.1.



Tabela 2.1- Segmentos do setor de cerâmicas brancas

Segmento	Nº empresas	Capacidade instalada (peças/ano)	Produção (peças/ano)	Faturamento (R\$ milhões)	Empregos (pessoas)
Louça de mesa	200	167.000.000	134.000.000	70	20.000
Louça sanitária	12 (19 fábricas)	24.000.000*	19.000.000*	186	5.500
Isoladores elétricos	6 (9 fábricas)	44.000	28.000	39	1.700

\* peças grandes

Fonte: NASCIMENTO, 2010

### 2.1.1.1 Matérias-primas utilizadas para fabricação de grés sanitário

O desafio na produção do grés porcelanato começa na seleção das matérias-primas. É fundamental manter a homogeneidade do lote e atender às especificações, a fim de evitar variações de tonalidade e variações na fundência da composição (HECK, 1996).

As principais matérias-primas minerais usadas em grés porcelanato incluem argila, caulim quartzo e feldspato.

A argila é a principal matéria-prima dos materiais cerâmicos, sendo uma substância natural, terrosa, de granulação fina, que pode ser aglomerado ou um pó, que geralmente quando umedecido com água, adquire certa plasticidade (SANTOS, 1989).

Normalmente utiliza-se em cerâmica branca argilas de queima clara, compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (ilita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Na composição da massa fornecem plasticidade, trabalhabilidade, resistência mecânica e refratariedade. A cor de queima branca, devido aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes, é uma característica rara, tornando-as escassas (LIMA, 2006).

As argilas de queima clara possuem esta coloração graças ao baixo teor de óxidos corantes. Sua plasticidade não é muito elevada, e a presença elevada de matéria orgânica coloidal (partículas pequenas o suficiente para não se depositarem pela ação da gravidade e manterem-se em suspensão) favorece o emprego da fundição por colagem (massa líquida de argila despejada em moldes

de gesso) como principal processo produtivo (MOTA *et al.*, 2004). Essa característica é essencial para o sucesso de processos de colagem lentos como é o caso da louça sanitária.

O caulim, material composto essencialmente pelo argilomineral caulinita, pode entrar em adição ou substituição às argilas plásticas, apresentando plasticidade e resistência mecânica a seco inferiores a estas argilas, mas comportamento na queima semelhante ou superior, além do menor conteúdo de matéria orgânica, que deve ser controlada na queima rápida (LIMA, 2006). Essa matéria-prima pode ser chamada de argila de alta qualidade ou argila de porcelana, que além de ser largamente utilizado na indústria cerâmica, borracha e refratários, têm seu maior emprego na indústria de papel sendo utilizado para melhorar sua superfície. Nas peças cerâmicas o caulim funciona como uma liga para os constituintes no estado verde (ALBUQUERQUE, 2007).

O feldspato é um mineral fundente possui altos teores de óxido de potássio ( $K_2O$ ) e óxido de sódio ( $Na_2O$ ) (dependendo da predominância mineralógica), introduz esses álcalis na massa propiciando a formação de materiais vítreos pela reação com a sílica. Sua função principal é a de aumentar a resistência mecânica e abaixar a porosidade, mas isto só ocorre em temperaturas próximas de 1200 °C, principalmente se o feldspato for rico em  $K_2O$  (MORELLI, 2003).

O feldspato é a principal matéria-prima empregada como fundente. Neste trabalho foi utilizado o feldspato potássico que apresenta ponto de fusão abaixo de 1260 °C e seu comportamento fundente atua de forma mais progressiva. A relevância da presença de um fundente na massa cerâmica está associada com a capacidade de diminuir a temperatura de formação da fase líquida durante o processo de sinterização. O líquido formado tende a preencher as cavidades dos corpos cerâmicos, reduzindo ou eliminando a porosidade (ARAUJO, 2008).

O quartzo é um material não plástico introduzido na massa como fonte de sílica, que atua como emagrecedor da massa crua, diminuindo deformações de secagem e queima, melhorando a permeabilidade das barbotinas com efeitos benéficos na colagem e taxa de secagem. Nos processos normais de queima, parte do quartzo permanece na sua forma cristalina nos produtos, enquanto a parte mais fina se dissolve na fase líquida desenvolvida aumentando sua viscosidade, originando vidros no resfriamento. Estes dois efeitos contribuem para

o aumento do coeficiente de expansão térmica reversível, o que pode ser adequadamente manipulado para se otimizar o acordo massa esmalte (MORELLI, 2003).

#### 2.1.1.2 *Formulação de massa cerâmica*

A formulação das massas cerâmicas é a etapa onde é estabelecida a proporção de matérias-primas para que determinadas fases cerâmicas possam ser obtidas. A formulação utilizada para obtenção da massa nas indústrias cerâmicas é composta de duas ou mais matérias primas com características específicas, estas obtidas da extração em jazidas próprias ou compradas de terceiros. O balanço entre estes materiais que compõem uma formulação deve ser analisado da melhor forma possível. Excesso de material plástico dificulta a moldagem das peças em virtude do seu elevado grau de aderência, tomando o processo inviável; para reduzir esse efeito é necessário buscar a melhor forma de formulação, verificando cada característica dos materiais misturados para obtenção da massa cerâmica (ANDRADE, 2009).

Além disso, envolve um conhecimento detalhado das matérias-primas e das condições de processamento a serem empregadas. As formulações atuais permitem o uso de várias matérias-primas que quando misturadas têm o compromisso de permitirem a formação de fases cristalinas compostas de alumino-silicatos de cálcio e/ou magnésio durante a queima. Estas fases cerâmicas obtidas a altas temperaturas são as principais responsáveis pelas propriedades tecnológicas do produto final (HOLANDA, 2005).

Existem diferentes metodologias para auxílio na formulação das massas cerâmicas, entre elas, encontram-se:

Os diagramas ternários, que são largamente empregados em formulações de materiais cerâmicos. A partir das composições químicas das matérias-primas pode-se extrair os óxidos que mais influenciam na formulação. Na formulação de revestimentos cerâmicos fazem parte do diagrama, o percentual de  $\text{SiO}_2$ , o percentual de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e na terceira extremidade, o percentual referente a soma dos óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), alcalinos terrosos ( $\text{MgO} + \text{CaO}$ ) e do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são os principais componentes da estrutura

cristalina dos argilominerais e das principais fases formadas durante a sinterização (silicatos e alumino-silicatos de cálcio e magnésio). Os óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) são os principais responsáveis pela formação de fase líquida promovendo a densificação do material. Os óxidos alcalinos terrosos ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) irão conferir a porosidade necessária aos corpos cerâmicos e fazem parte da estrutura cristalina das principais fases formadas durante a sinterização. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é o principal responsável pela coloração final das peças sinterizadas (HOLANDA, 2005).

Outro método utilizado para auxiliar na formulação cerâmica é a técnica de reformulação denominada REFORMIX 2.0. Este programa foi desenvolvido pelo professor Gerard Phelps da Universidade de Rutgers (EUA) e se destina à substituição de uma ou mais matérias-primas de uma massa cerâmica, mantendo-se inalteradas as características essenciais do processamento (método de conformação, teor de umidade, curvas de secagem e queima, entre outras), assim como as propriedades do produto final. Portanto, a reformulação possibilita a troca de matérias primas, que por qualquer motivo se tomem problemáticas (alto custo, inconstância de fornecimento, variações exageradas de composição, final de jazida, etc.) por outras mais adequadas, sem necessidade de alterar o processamento.

O REFORMIX 2.0 uma versão de programa para reformulação de massas cerâmicas permite, por exemplo, minimizar o custo, ou o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou otimizar qualquer outra variável desejável. O REFORMIX 2.0 é indicado para a reformulação de pisos, azulejos, faiança, porcelana de mesa, porcelana elétrica, porcelana sanitária e quaisquer tipos das chamadas massas triaxiais, e até mesmo da matriz argilosa de refratários tradicionais. Os parâmetros necessários para a reformulação da maioria das massas são: composição química, composição mineralógica, distribuição de tamanho de partículas e capacidade de troca de cátions das matérias primas disponíveis e da massa original. Essas características físico-químicas podem ser determinadas nos laboratórios (ZANOTTO, 2012).

Na formulação cerâmica também é de fundamental importância a otimização de produtos e processos no meio industrial, pois pode implicar numa melhoria de produto além da redução de custos. A otimização busca identificar os

ajustes fatoriais controláveis do processo que melhor atendem as variáveis de resposta do interesse desejado. Um experimento pode ser definido como um teste ou uma série de testes, com variáveis a serem analisadas. A listagem inicial de variáveis candidatas a serem incluídas no experimento é construída pela combinação de conhecimentos e informação acerca do processo (MONTGOMERY, 2002). Para o auxílio da utilização de métodos estatísticos utilizados para otimização no planejamento experimental é utilizado o auxílio do software Statistica para realização dos cálculos.

### 2.1.1.3 Processo de Conformação

A preparação da massa é fundamental para a qualidade do produto a ser fabricado. A utilização da matéria-prima vinda diretamente da jazida e colocada no caixão dosador provoca diversos problemas de qualidade no produto e no processo de fabricação. É fundamental para uma boa preparação de massa, que a mistura tenha tempo para homogeneizar e descansar durante certo período de modo a diminuir as tensões sofridas após passar pelos equipamentos e possibilitar ao grão argiloso absorver a água adicionada no processo. Quanto melhor preparada for a massa maior será a produtividade e a qualidade do produto. Este procedimento irá contribuir para a redução do consumo energético e do desgaste dos equipamentos (ANDRADE, 2009).

A colagem é utilizada para a produção de sanitários e parte das porcelanas e louças de mesa. Corresponde a etapa do processo cerâmico que consiste na retirada da água, de forma lenta, de uma suspensão água/sólido densa (barbotina), com a formação de parede ou torta, no contato com a superfície filtrante, ou seja, vertendo-se a barbotina num molde de gesso, este absorve a água da barbotina, por capilaridade, enquanto as partículas sólidas se acumulam contra a superfície do molde. Neste processo, a peça formada apresenta uma configuração externa, que reproduz a forma interna do molde. (PINHEIRO, 2006)

Para estes autores (MOTA *et al.*, 1993), para que uma argila plástica seja usada na colagem de peças cerâmicas, são requeridas propriedades tais como: elevada capacidade de defloculação, cuja propriedade é influenciada pelo arranjo da caulinita na suspensão coloidal (barbotina). Outro fator relevante é ter uma

distribuição granulométrica que dê permeabilidade adequada e propicie a percolação da água entre as partículas de argila no processo de formação da parede da peça. Para tanto, não é desejável que a curva de distribuição granulométrica tenha comportamento normal e amplo, para não favorecer a intensificação do empacotamento das partículas, diminuindo a permeabilidade e dificultando a formação de parede no molde.

Os moldes nas indústrias duram em média de 60 a 100 operações, sendo substituídos depois que alcança esse limite de produção (NORTON, 1983). Somente as peças simples podem ser moldadas em uma única peça. Caso haja necessidade, as diferentes partes são unidas com uma pasta especial chamada "pega". Com as peças ainda frescas são realizados pequenos reparos de defeitos visíveis nas superfícies e então estas seguem para a secagem (NASCIMENTO, 2010).

Depois de secas e com o engobe e vidrado aplicados, as peças seguem para a cocção. Grande parte das peças de louça sanitária são queimadas em grandes fornos de túnel de mufla ou em fornos de níveis, em temperaturas que podem atingir até 1400 °C. O tempo de ciclo de queima pode variar, e há empresas que conseguem completar seu ciclo em apenas 10 horas. As rachaduras no vidrado devido ao resfriamento rápido ou a massas cujo coeficiente de dilatação é muito elevado são um desafio para a indústria (NORTON, 1983).

Outro fator de suma importância é a avaliação das propriedades reológicas de suspensões na elaboração de massas cerâmicas. Em processamento via úmida, o fator reológico pode ser limitante ao emprego tanto de determinada matéria-prima quanto do agente defloculante (GOMES, 2001).

As barbotinas cerâmicas podem apresentar um comportamento independente do tempo, mas dependente da taxa de cisalhamento, chamado pseudoplástico e simultaneamente um comportamento dependente do tempo conhecido como tixotropia. O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento (OLIVEIRA, 2000).

#### 2.1.1.4 Queima

Uma das etapas mais delicadas do processo cerâmico é a queima. Eventuais defeitos originados nas etapas anteriores revelam-se somente quando o material é queimado. Consiste em submeter às peças conformadas e secas a uma dada temperatura para que elas adquiram as propriedades desejadas, dentro de valores específicos. Na cerâmica branca os produtos são queimados em fornos a uma temperatura próxima a 1250 °C

Além da temperatura, o tempo de queima é fundamental para que as reações aconteçam e se tenha um bom produto. Durante a queima é importante controlar a velocidade com que a temperatura aumenta ou diminui ao longo do tempo, deve-se ter esse cuidado devido à expansão e contração que as peças sofrem durante o aquecimento (ANDRADE, 2009).

É na etapa de queima que os revestimentos cerâmicos adquirem suas características finais sendo de fundamental importância na fabricação dos produtos cerâmicos. Durante o tratamento térmico ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. O resultado do processo de queima garantirá as características exigidas por norma, como a resistência mecânica, resistência à abrasão, baixa absorção e regularidade dimensional (FRANCO, 2009).

O processo de queima ocorre em seguida à secagem, que tem o papel de reduzir a umidade, prevenindo o excesso de água na peça e as conseqüentes trincas provocadas pelo surgimento de bolhas de vapor. Desta forma, após a redução da umidade e o recebimento da camada de esmalte, as peças são encaminhadas para fornos contínuos ou intermitentes e submetidas a um tratamento térmico entre 800°C e 1.700°C. A operação atua em três fases, que são: aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada; patamar durante certo tempo na temperatura especificada e resfriamento até temperaturas inferiores a 100°C (DUTRA, 2005).

A queima do material é feita em fornos que podem ser de dois tipos básicos: os intermitentes ou periódicos e os contínuos. Nos fornos intermitentes o processo de queima consiste em carga manual, aquecimento até uma determinada temperatura, patamar na temperatura máxima desejada e

resfriamento. Esses se caracterizam por baixas produções, elevado consumo de combustível e de mão de obra. São fornos onde a distribuição de temperatura não é uniforme em toda sua câmara, de modo que se observam diferentes graus de queima do material, em função da localização da peça durante o processo de queima (ANDRADE, 2009).

Os fornos túneis de chama livre são constituídos por uma longa galeria retilínea, com altura relativamente pequena, comparada com o comprimento, que pode chegar a 140 metros. Nestes fornos, o material se movimenta, enquanto o fogo fica parado. A finalidade desse tipo de forno é aquecer todas as superfícies da peça de forma gradual e uniforme, para que ocorram as transformações físico-químicas supracitadas anteriormente, assim distinguem-se no túnel quatro zonas distintas: pré-aquecimento, queima, resfriamento rápido e lento. Nos fornos contínuos tipo Hofmann, o material é fixo e o fogo é móvel. Este é constituído por duas galerias paralelas, unidas nas extremidades por uma passagem de fogo, tendo nas laterais portas, por onde se faz a enforma e desenforma dos produtos. Este tipo de forno tem vantagens, pois ao mesmo tempo em que ocorre a queima, verifica-se a enforma e desenforma e também porque os gases da combustão realizam o pré-aquecimento do material a queimar (ANDRADE, 2009).

Quando um material argiloso é submetido a um tratamento térmico, em altas temperaturas, verifica-se uma mudança permanente e irreversível. Durante a queima de materiais argilosos podem ser produzidas transformações que não alteram a composição química, tais como variações alotrópicas ou de inversão, sinterização do material e mudanças de estados sólido-líquido e líquido-gasoso, com também transformações que alteram a composição química, como a oxidação da matéria orgânica e decomposição/desidroxização do material argiloso (DUTRA, 2006).

Os principais intervalos de temperatura e as principais causas dessas transformações são: (1) 100 °C - 160 °C: perda de água livre, absorvida pela argila com preenchimento capilar ou adsorvida na superfície externa dos argilominerais; (2) 200 °C - 800 °C: decomposição de hidróxidos e outros minerais que contêm água na sua estrutura; (3) 305 °C - 410 °C: combustão da matéria orgânica; (4) 500 °C - 1200 °C: decomposição de sulfatos, carbonatos, entre outros compostos que contêm oxigênio; (5) 565 °C - 575 °C: transição de fase do



quartzo- $\alpha$  para o quartzo- $\beta$  ; (6) Superior a 800 °C: destruição da estrutura cristalina; (7) De 800 a 950°C: carbonatos se decompõem e liberam CO; (8) Acima de 1000°C: os silico-aluminatos que estão em forma vítrea começam amolecer, assimilando as partículas menores e menos fundentes, dando ao corpo maior dureza, compatibilidade e impermeabilidade (DUTRA, 2005).

## 2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

Nos últimos cinquenta anos o Brasil se transformou de um país agrário para um país urbano, concentrando, em 2010, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), cerca de 85% de sua população em áreas urbanas (IBGE, 2010).

O rápido aumento da contaminação do meio ambiente por resíduos sólidos oriundos da industrialização progressiva é um problema ambiental de suma importância. O aumento populacional em centros urbanos e o consumo crescente de bens e serviços transformou a questão dos resíduos em um grave problema cujo gerenciamento é oneroso e complexo, considerando a quantidade acumulada (NASCIMENTO, 2010).

Os problemas em decorrência do não tratamento ou descarte inapropriado dos resíduos podem acarretar riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Ainda que a diminuição da geração de resíduos seja uma ação indispensável e essencial para a solução desta questão, a reciclagem destes materiais pode ser um caminho viável, e a médio prazo, suprir as demandas ambientais, diminuindo o impacto causado pelo seu descarte na natureza. Esse esforço, porém, é limitado pelos custos do desenvolvimento tecnológico necessário para tratar a matéria-prima impura e adaptar a indústria para a produção em escala comercial (JOHN, 2000).

Atualmente, 13% dos resíduos urbanos são reciclados, mas o potencial para reciclagem é muito maior. Recente estudo do Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada, do governo federal, indica que o país perde anualmente R\$ 8 bilhões por enterrar materiais recicláveis que podem voltar à produção industrial. Além dos aspectos econômicos, a reciclagem economiza recursos naturais, como a água, além proporcionar o uso racional de energia e menor

emissão de gases do efeito estufa. Nesse cenário surgem novos e importantes desafios, como a maior conscientização dos consumidores para o descarte adequado de computadores, celulares, eletrodomésticos e outros aparelhos, com apoio dos lojistas e fabricantes (CEMPRE, 2012). A Figura 2.1 apresenta o crescimento da reciclagem no Brasil nos últimos anos.

**Figura 2.1 - O crescimento da Reciclagem no Brasil\***



\*porcentagem de vidro gerado no país  
Fonte: CEMPRE, 2012

### 2.2.1 Resíduos vítreos

O Brasil produz em média 980 mil toneladas de embalagens de vidro por ano, usando cerca de 45% de matéria-prima reciclada na forma de cacos. Parte deles foi gerado como refugo nas fábricas e parte retornou por meio da coleta seletiva. Em 2009, o setor faturou cerca de 1,5 bilhões de reais (CEMPRE, 2012).

O principal mercado para resíduos de vidros de embalagem é a própria indústria, que compra o material de sucateiros na forma de cacos ou que recebem diretamente de suas campanhas de reciclagem. Além da possibilidade de voltar ao ciclo de produção (reciclagem), os resíduos vítreos podem ser reaproveitados na composição de asfalto e pavimentação de estradas, construção de sistemas de drenagem contra enchentes, produção de espuma e fibra de vidro, bijuterias e tintas reflexivas, entre outras. Com isso, 47% das embalagens de vidro foram recicladas em 2009 no Brasil, somando 470 mil ton/ano. Desse total, 40% foi oriundo da indústria de envase, 40% do mercado difuso, ou seja, que não estão localizados em áreas locais, 10% do "canal frio" (bares, restaurantes, hotéis etc) e 10% do refugo da indústria (CEMPRE, 2012).

Atualmente, poucas são as indústrias vidreiras que compram o caco do vidro sujo para beneficiá-lo e posteriormente utilizá-lo como matéria prima.

A reciclagem do vidro traz benefícios que vão muito além do interior da fábrica. Sem a necessidade de extração e transporte de matéria-prima original, como areia e barrilha, gera-se economia no consumo de energia (elétrica e combustível) e ainda se reduz a emissão de CO<sub>2</sub>, devido ao não-uso das máquinas necessárias para essas tarefas. Além de trazer uma economia das próprias matérias-primas (ABRAVIDRO, 2010).

Os cacos são os mais visados pela indústria vidreira, pois podem ser utilizados para fazer novas chapas, se adicionados à matéria-prima no forno para serem refundidos. Como o caco já passou pelo processo de fusão, ele derrete com facilidade, gerando a segunda vantagem: economia de energia elétrica com o forno. É muito comum, nas indústrias vidreiras, que os cacos gerados durante a própria produção do vidro sejam recolhidos e reintroduzidos no forno. Isso porque esse caco é considerado limpo, ou seja, não está contaminado por outras substâncias, como é comum acontecer após a aplicação. Ao reintroduzi-lo, a empresa economiza matéria-prima (ABRAVIDRO, 2010).

### 2.3 UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS EM MASSAS CERÂMICAS

Atualmente, as empresas do ramo cerâmico estão cada vez mais preocupadas com a melhoria de seus processos, buscando obter matérias-primas que utilizadas na produção, apresentem melhores resultados quando comparadas com as matérias-primas convencionais e preços favoráveis, que reduzam o custo de produção (SILVA, 2007). Por isso, cada vez mais, estão sendo desenvolvidas pesquisas que procuram atender essa demanda de mercado, como também contribuir para a preservação do meio ambiente.

Moreira (2003) estudou a viabilidade da reciclagem da grande quantidade de resíduos de serragem de pedras ornamentais gerada pelas empresas instaladas na região de Cachoeiro do Itapemirim/ES. Os resultados deste trabalho demonstram a possibilidade de reciclagem de resíduo de serragem de granito, gerado por empresas de beneficiamento de Cachoeiro do Itapemirim-ES, como matéria-prima alternativa para fabricação de produtos de cerâmica vermelha (tijolos, blocos cerâmicos e telhas) para construção civil. Assim, o uso desse

resíduo em cerâmica vermelha constitui-se numa das melhores soluções para minimização de resíduos e desenvolvimento autosustentável.

Lorenzi (2005) propôs o reaproveitamento do resíduo sólido proveniente da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica de grés porcelanato, em massas de cerâmica estrutural, mais especificamente na fabricação de tijolos para alvenaria, e com isso contribuir para a redução do consumo de matérias-primas por parte das cerâmicas estruturais e redução do impacto ambiental provocado pelo descarte do mesmo. Portanto, foi verificada uma possível implantação do resíduo sólido proveniente da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica de grés porcelanato com a estimativa, de uma economia de mais de R\$ 45.000,00 no somatório dos custos da empresa geradora e incorporadora do resíduo, além da diminuição de até 7.000 ton secas/ano do resíduo encaminhado para aterro industrial.

Della (2005) verificou a possibilidade da sílica obtida a partir da cinza de casca de arroz, apresentando desta forma, uma alternativa de utilização para este resíduo e pode-se concluir que é possível obter sílica a partir da casca de arroz, bem como da cinza de casca de arroz, com características de pureza, área de superfície específica e cores adequadas para uso na composição de materiais, como concretos de alto desempenho e pigmentos cerâmicos

Silva (2008) desenvolveu um trabalho de pesquisa propondo o aproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de indústria cerâmica na composição de massa cerâmica para produção de louças sanitárias. Os resultados apresentados indicaram que o resíduo pode ser incorporado à massa cerâmica e que podem ser utilizados em louça sanitária.

Oliveira (2008) procurou avaliar a influência da incorporação de resíduo (lodo) de ETA proveniente da região de Campos dos Goytacazes, RJ, nas propriedades tecnológicas e microestrutura de cerâmica vermelha sinterizada. Pode-se concluir que o resíduo de ETA pode ser incorporado como matéria prima alternativa na formulação de massa argilosa para a fabricação de cerâmica vermelha.

Torres (2009) estudou a incorporação de resíduos de rocha natural de corte e polimento na produção de telhas, concluindo que as lamas geradas no corte e polimento do granito podem ser utilizadas como um subproduto adequado

originalmente empregada na fabricação de telhas. O efeito da adição de diferentes quantidades, tipos e granulometria de vidros em diferentes condições de queima foram investigados, constatando que os rejeitos de vidro têm potencial para serem utilizados como matéria-prima alternativa na fabricação de produtos cerâmicos.

Monteiro *et al.* (2006) analisaram a substituição parcial da matéria prima filito pelo vidro de lâmpada fluorescente, para a obtenção do produto grês porcelanato, visando melhoria nas características físicas e verificou que a incorporação do vidro de lâmpada, em substituição da matéria prima filito, apresentou resultados significativos.

Bó *et al.* (2009) pesquisaram um método de viabilidade da reutilização do resíduo de vidro plano e vidro de bulbo de lâmpadas, ambos transparentes, na fabricação de vetrosas, produto de alto valor agregado utilizadas para a fabricação de peças especiais de cerâmica de revestimento, fabricadas pelo processo de terceira queima a uma temperatura aproximada entre 800 a 1040 °C e verificaram que resíduos de vidro podem ser matérias primas que, utilizadas de modo adequado, podem representar a viabilidade econômica para vários produtos utilizados na fabricação de revestimentos cerâmicos, entre eles: fritas, granilhas e vetrosas.

Cavalcanti (2010) estudou a utilização de resíduos de vidro plano na obtenção de massa cerâmica para grês sanitários, visando a substituição parcial do feldspato. As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas, em seguida foram formuladas massas cerâmicas com o vidro plano substituindo parcialmente o feldspato nas proporções de 5, 7 e 10% e sem resíduo vítreo. Também foram realizados os seguintes ensaios físico-mecânicos: porosidade aparente, retração linear, tensão de ruptura à flexão em três pontos; além de observar o padrão morfológico das massas através da microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstraram que o resíduo de vidro plano apresenta potencial para ser utilizada na formulação de massas cerâmicas para grês sanitário, não comprometendo suas propriedades físico-mecânicas.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

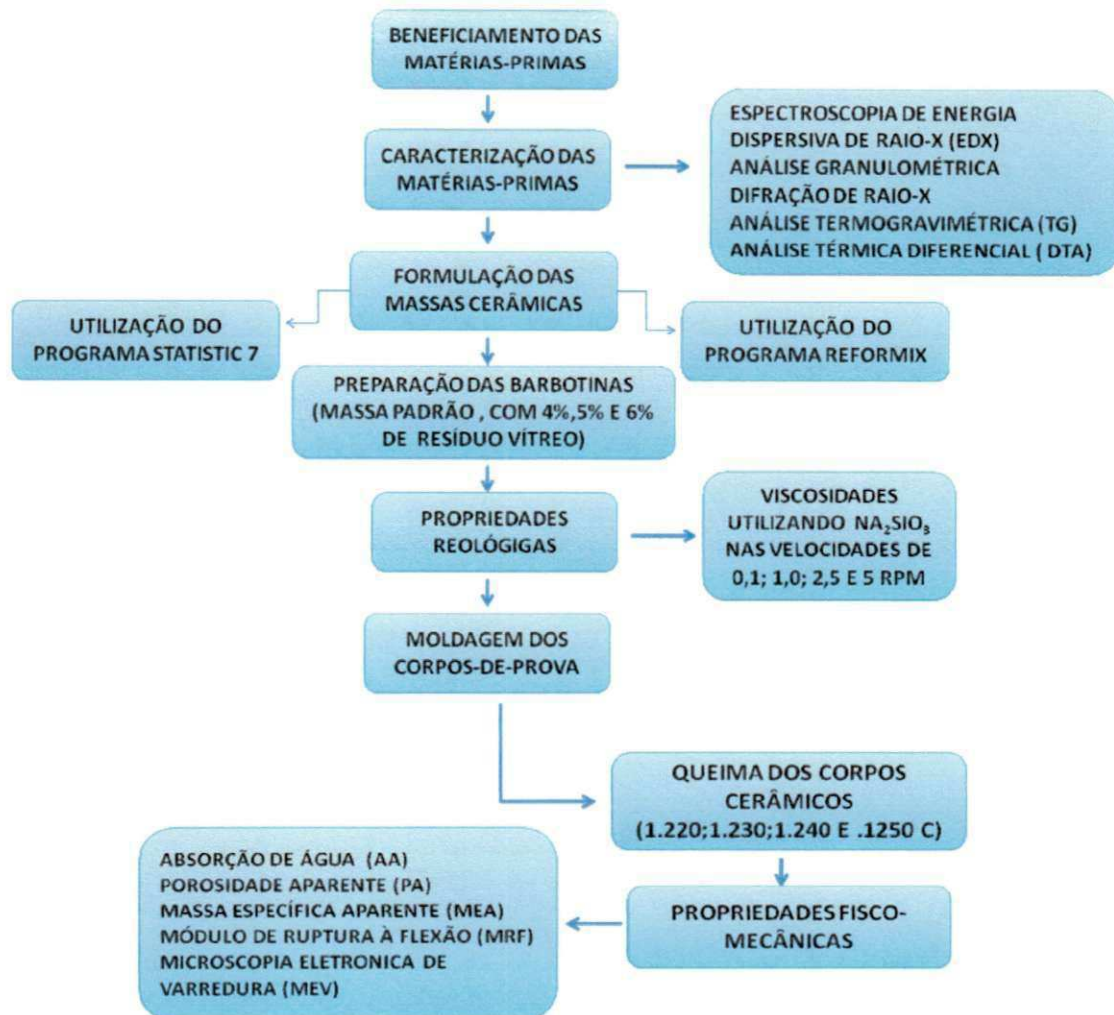
As matérias-primas utilizadas neste trabalho de pesquisa foram: argila oriunda de Alhandra/PB, quartzo, feldspato, caulim, proveniente do Junco de Seridó/PB, doadas pela empresa COTEBRAS (Companhia Tecnocerâmica do Brasil). A argila, o caulim e o feldspato foram fornecidos na forma bruta, já o quartzo na forma de pó. Todos os materiais vieram acondicionados em sacos plásticos, pesando cerca de 6 kg cada saco. O resíduo de vidro plano foi proveniente da cidade de Campina Grande/PB e fornecidos pela Vidraçaria Mauricelha em forma de rebarbas.

O silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) utilizado nas barbotinas como defloculante, foi fabricado pela Sulatlantica Produtos Químicos LTDA e fornecido pela Indústria LUZARTE/PE. Este defloculante apresenta densidade de 1,8 mg\L, sendo necessário uma diluição para que a densidade tome-se 1,4 mg\L, que é a utilizada nas empresas de grés sanitário.

#### 3.2 MÉTODOS

Para realização desta pesquisa a metodologia utilizada foi seqüenciada pelas seguintes etapas: beneficiamento das matérias-primas; caracterização das matérias-primas; formulação das massas cerâmicas; estudo reológico das barbotinas; moldagem dos corpos de prova; queima e estudo das propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos, conforme descrito no fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia da pesquisa



### 3.2.1 Beneficiamento das matérias primas

As matérias primas inicialmente foram trituradas utilizando pistilo e almofariz, para em seguida serem passadas em peneiras de 200 mesh a fim de obter-se uma granulometria adequada para fabricação de massa cerâmica.

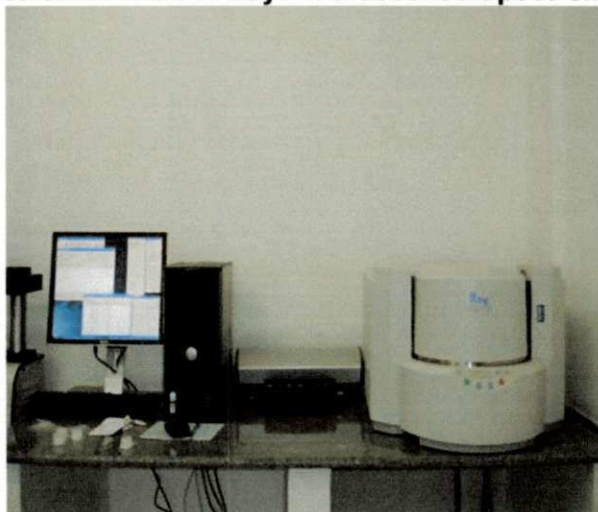
O resíduo de vidro plano foi lavado com água corrente para retirar as impurezas, depois fragmentado em pedaços menores utilizando pistilo e almofariz. Esses fragmentos foram moídos em moinho periquito, por aproximadamente 30 minutos para que fossem transformados em pó e posteriormente beneficiados em malha de 200 mesh.

### 3.2.2 Caracterização das matérias-primas

#### 3.2.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

Para identificação da composição química (óxidos presentes) das matérias primas e do resíduo vítreo, foram preparadas pastilhas prensadas a 5 toneladas por 30 segundos, para serem colocadas no equipamento SHIMADZU X-Ray Fluorecence Spectrometer (EDX 720) (Figura 3.2). Este tipo de análise utiliza a aplicação de raios-X na superfície da amostra que provocam a emissão de raios fluorescentes. Um posterior diagnóstico dos raios emitidos por cada um dos elementos químicos presentes, possibilita a identificação dos óxidos característicos de cada amostra. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

**Figura 3.2 - Equipamento SHIMADZU X-Ray Fluorecence Spectrometer (EDX 720)**



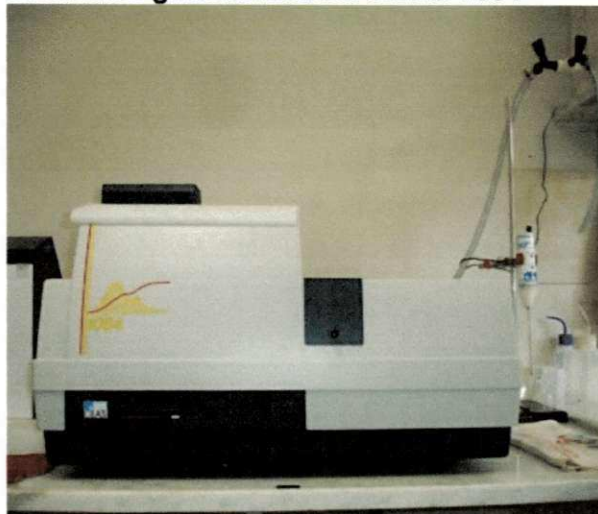
Fonte: Pesquisa Direta, 2011

#### 3.2.2.2 Análise Granulométrica

Para realização da análise granulométrica foi utilizado o equipamento CILAS 1064 (Figura 3.3), Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG. Neste ensaio foi empregado o método de granulometria por difração a laser e foi realizado em meio aquoso, numa proporção de 250ml de água destilada para cada 5g de material.



**Figura 3.3- Equipamento de análise granulométrica CILAS 1064**

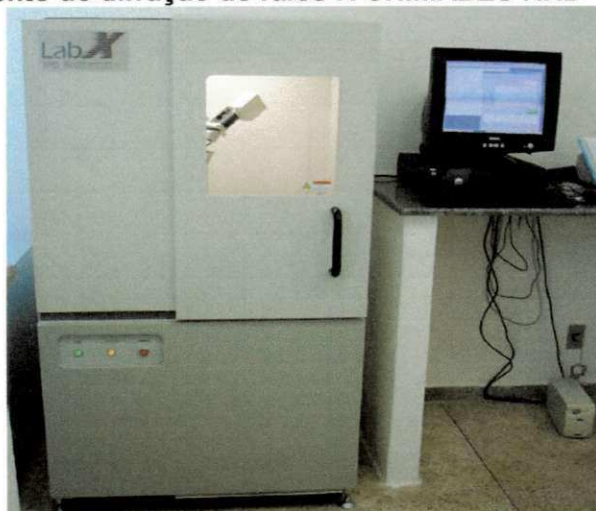


**Fonte: Pesquisa Direta, 2011**

### 3.2.2.3 Difração de Raio-X

Para caracterização das matérias-primas através da difração de raio-X utilizou-se o equipamento SHIMADZU XRD – 6000 (Figura 3.4) com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40kV, corrente de 30 mA, com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 0,6 s com varredura de 0 a  $60^\circ$ , empregando o sistema  $\theta - 2\theta$  e modo de leitura “continuous scan”. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG..

**Figura 3.4 - Equipamento de difração de raios-X-SHIMADZU XRD – 6000**



**Fonte: Pesquisa Direta,2011**

#### **3.2.2.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)**

Para obtenção das curvas TG e DTA foi utilizado um sistema de análise térmica marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, em atmosfera de ar dinâmica com cadinho de alumina, fluxo de  $110\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura entre a ambiente até  $1.000^{\circ}\text{C}$ . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

#### **3.2.3 Formulação das massas cerâmicas**

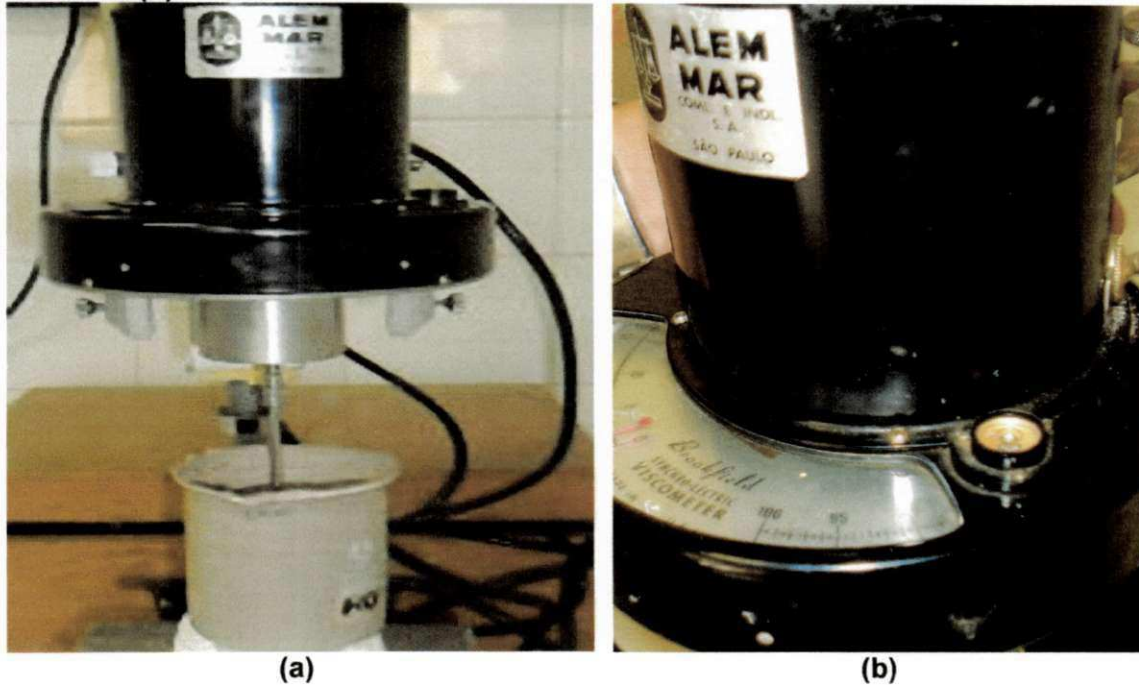
Inicialmente foi utilizado o programas Statistic 7 para otimização da quantidade de residuo vidro plano que foram empregados na elaboração das massas cerâmicas, tomando como parâmetros os dados obtidos por Cavalcanti (2010). Em seguida, utilizou-se programa Reformix 2.0 para formulação das massas cerâmicas com a composição padrão sugerida por Santos (1992), para obtenção das massas para grés sanitário sem residuo de vidro plano (denominada massa padrão) e massas com residuo de vidro plano nos percentuais de 4%, 5% e 6% do residuo vítreo, substituindo parcialmente o feldspato.

#### **3.2.4 Reologia das barbotinas cerâmicas**

Para obtenção da quantidade ideal de defloculante a ser utilizada na massa cerâmica foi realizado um estudo do comportamento reológico da mesma. Para tanto foram preparadas barbotinas que apresentaram uma concentração de 72% de sólido e 28 % de água destilada. Estas barbotinas foram homogeneizadas em um misturador mecânico Fisotom - modelo 713D - série 988868, com velocidade de 600 rpm, por cerca de 30 minutos. A determinação da viscosidade aparente das barbotinas, foi feita utilizando um viscosímetro de marca Brookfiel Modelo RBT, Spindel 4, nas rotações 10, 20, 50 e 100rpm (Figuras 3.5 a e b). A aferição dos valores de viscosidade para determinação da curva de defloculação foi

realizada adicionando-se 0,1 ml de silicato de sódio mantido por um tempo de 5 minutos.

**Figura 3.5 – Medição da viscosidade aparente das suspensões (a) e viscosímetro Brookfiel (b)**



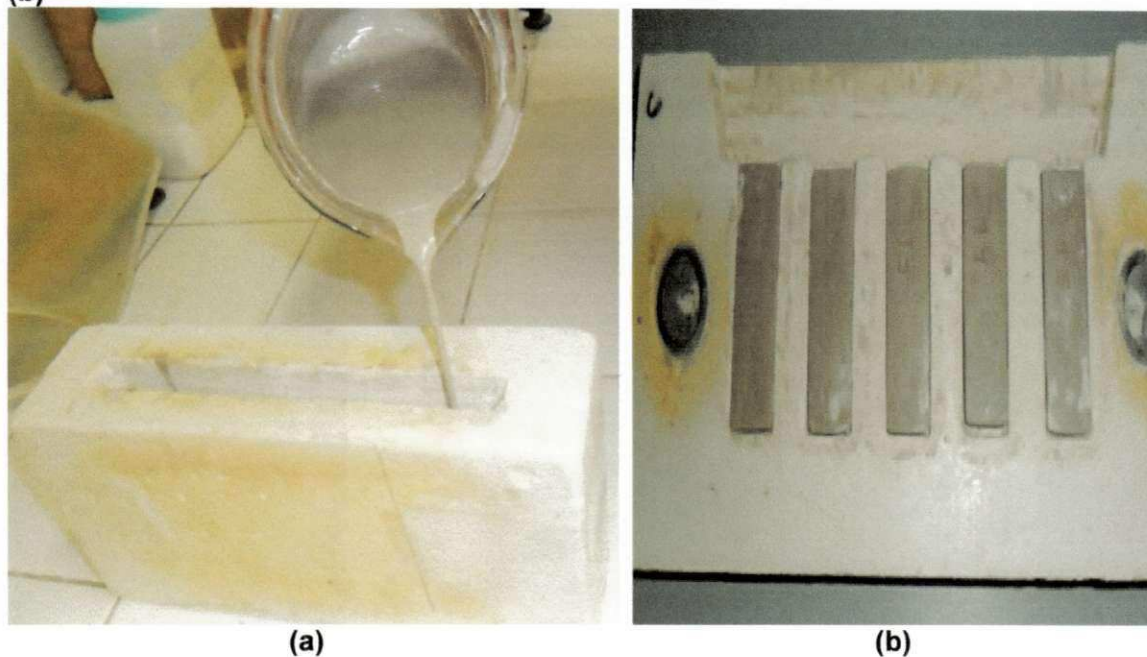
Fonte: Pesquisa Direta, 2012

### 3.2.5 Moldagem dos corpos de prova

Na colagem das barbotinas utilizou-se moldes de gessos fabricados e fornecidos pela Indústria LUZARTE/PE, com dimensões de  $6,0 \times 2,0 \times 0,5 \text{ cm}^3$ , conforme recomendação de Santos (1992). Para facilitar a retirada dos corpos de prova, os moldes foram untados com uma fina camada de Talco [ $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ], proveniente da Indústria Celite Nordeste/PE.

Inicialmente as barbotinas foram vertidas nos moldes (Figura 3.6 a) e em seguida deixadas em repouso por aproximadamente 24 horas (dependo das condições do tempo). Posteriormente, os corpos de prova foram desmoldados (Figura 3.6 b) e colocados em estufa para secagem por 24 horas (Modelo 315 SE – FANEM).

**Figura 3.6 – Moldagem da barbotina cerâmica (a) e corpos cerâmicos moldados (b)**



Fonte: Pesquisa Direta, 2012

### **3.2.6 Queima dos corpos cerâmicos**

Após serem retirados da estufa, os copos de prova foram resfriados ao ar e posteriormente queimados em Forno Mufla Jung ,Modelo TB6513 (Figura 3.7), nas temperaturas de 1220°C, 1230°C, 1240°C e 1250°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min e com tempo de 120min no patamar de queima. Pois para a fabricação de louca sanitária do Brasil, é definido que a temperatura de cozimento das peças deve estar compreendida entre o intervalo de 900°C e 1250°C (NASCIMENTO, 2010). Estes ensaios foram realizados no Laboratório Professora Maria Cláudia Silva da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.



**Figura 3.7 – Forno Mufla Jung**



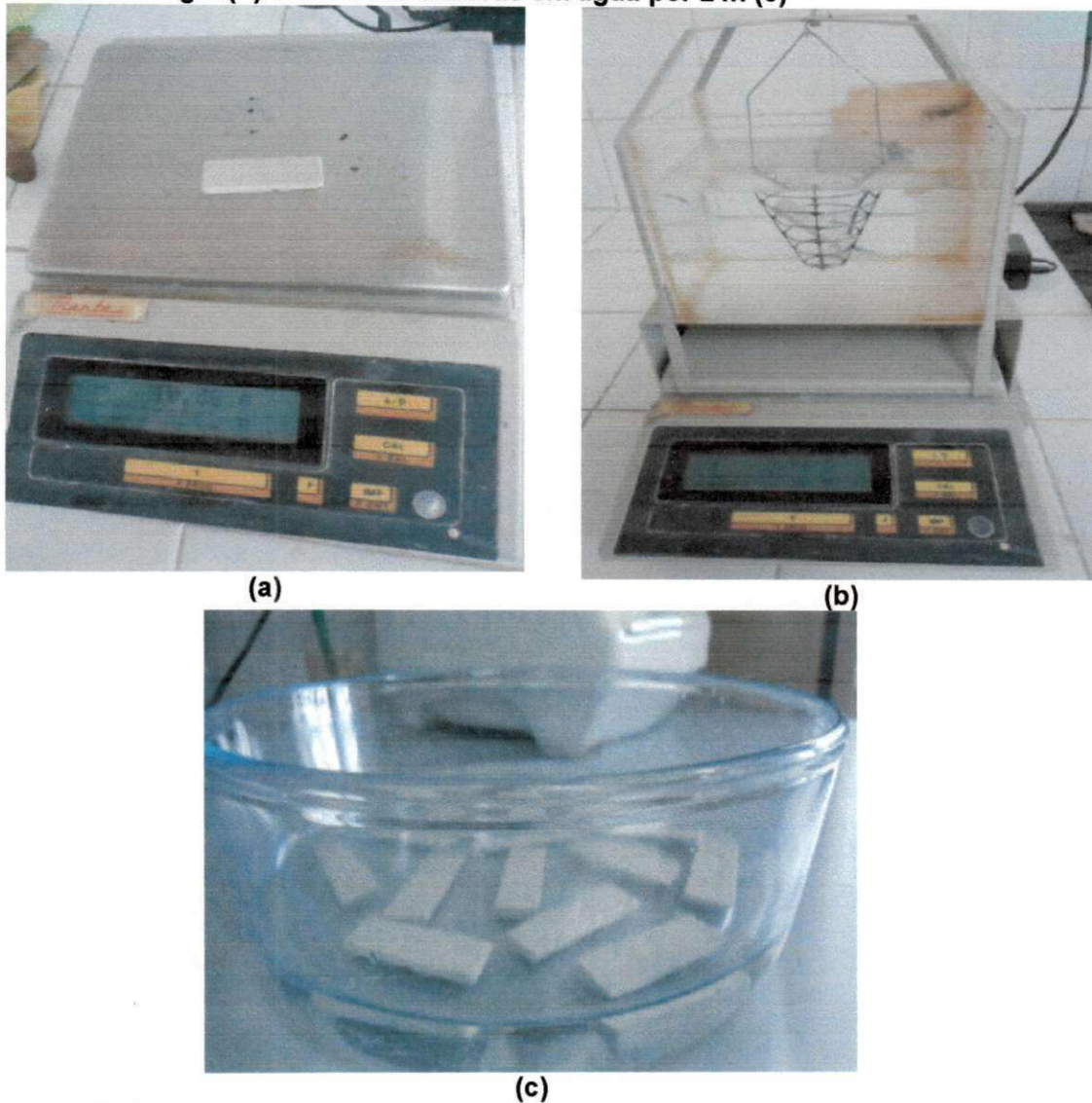
Fonte: Pesquisa Direta, 2012

### **3.2.7 Propriedades físico-mecânicas**

Os ensaios de absorção de água, porosidade aparente, e massa específica aparente foram determinados após a queima dos corpos de prova, nas temperaturas de 1.220 °C; 1.230 °C; 1.240 °C e 1.250 °C nas massas padrão, com 4%, 5% e 6% de vidro substituindo parcialmente o feldspato, através das medições do peso seco, peso úmido e peso imerso, representados nas Figuras 3.8 (a) (b) e (c).

Também foram realizados ensaios retração linear, módulo de ruptura à flexão e microscopia eletrônica de varredura, objetivando obter e analisar comparativamente os resultados em busca de melhores propriedades.

**Figura 3.8 –Pesagem à seco e à úmido das amostras (a), pesagem das amostras imersas em água(b) e amostras imersas em água por 24h (c)**



Fonte: Pesquisa Direta, 2012

#### 3.2.7.1 Absorção de água

Para a determinação da absorção de água dos corpos cerâmicos, foi necessário inicialmente pesá-los para determinação do peso seco e depois colocá-los imersos em um refratário com água, por 24 horas para determinação do peso úmido. Os valores obtidos foram empregados em uma fórmula específica, recomendada pela Norma da ABNT NBR 15097 (2004), para determinar a absorção de água em porcentagem.

### *3.2.7.2 Porosidade aparente*

O ensaio de porosidade aparente foi realizado de forma análoga ao ensaio de absorção de água, acrescentando a determinação do peso imerso que foi feita utilizando uma balança hidrostática. Os valores obtidos foram empregados em uma fórmula específica para determinar porosidade aparente, recomendada na Norma da ABNT NBR 15097 (2004).

### *3.2.7.3 Massa específica aparente*

Para obtenção dos valores de massa específica aparente em porcentagem, também foi utilizada fórmula específica recomendada pela Norma da ABNT NBR 15097 (2004), utilizando os valores de peso seco, peso úmido e peso imerso dos corpos cerâmicos.

### *3.2.7.4 Retração linear*

Para obtenção da retração linear após queima, os corpos de prova foram medidos com um paquímetro digital com resolução de 0,05mm, antes e após a queima, com intuito de verificar a redução de volume do corpo de prova após queima. Os valores obtidos foram empregados equação, sugerida pela Norma da ABNT NBR 15097 (2004):

### *3.2.7.5 Módulo de ruptura a flexão*

Após a queima, os corpos de prova foram colocados no equipamento de flexão a três pontos de Marca Shimadzu, modelo AG-X (Figura 3.9), com a aplicação de uma força de 50 N, a uma distância entre os pontos de apoio de 40 mm. Os valores de módulo de ruptura á flexão foram determinados pelo próprio equipamento utilizado no ensaio.

**Figura 3.9 - Ilustração do ensaio de flexão a três pontos no equipamento da Shimadzu**



Fonte: Pesquisa Direta, 2012

#### *3.2.7.6 Microscopia eletrônica de varredura*

Para a realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura, o corpo cerâmico foi metalizada com ouro ("sputtering" – Metalizador Shimadzu – IC-50, utilizando uma corrente de 4mA, por um período de 2 minutos) para em seguida ser realizado o ensaio em um microscópio eletrônico de varredura de marca SHIMADZU, modelo SSX-500.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A Tabela 4.1 apresenta a composição química obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), expressa em óxidos, das matérias-primas utilizadas.

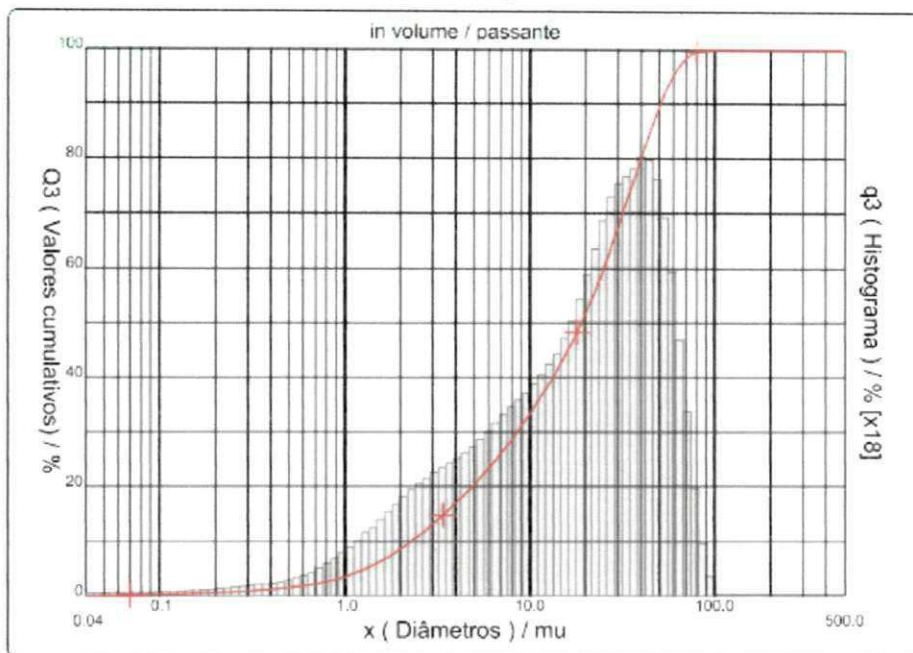
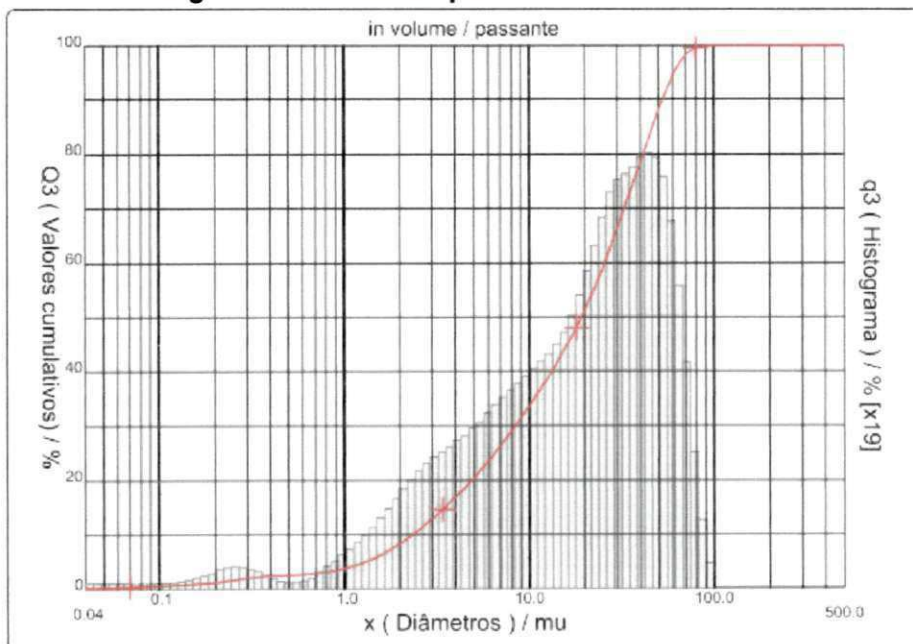
**Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas utilizadas**

AMOSTRAS	P.F.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Ti	OUTROS
Argila	0,88	54,30	37,01	3,38	0,52	-	1,66	2,25
Caulim	0,90	51,34	45,56	0,48	0,47	-	-	1,25
Quartzo	0,02	96,00	2,30	-	0,07	-	-	1,61
Feldspato	-	69,32	19,49	0,09	8,93	0,35	-	1,82
Vidro plano	-	75,48	2,95	0,20	0,15	14,74	-	6,48

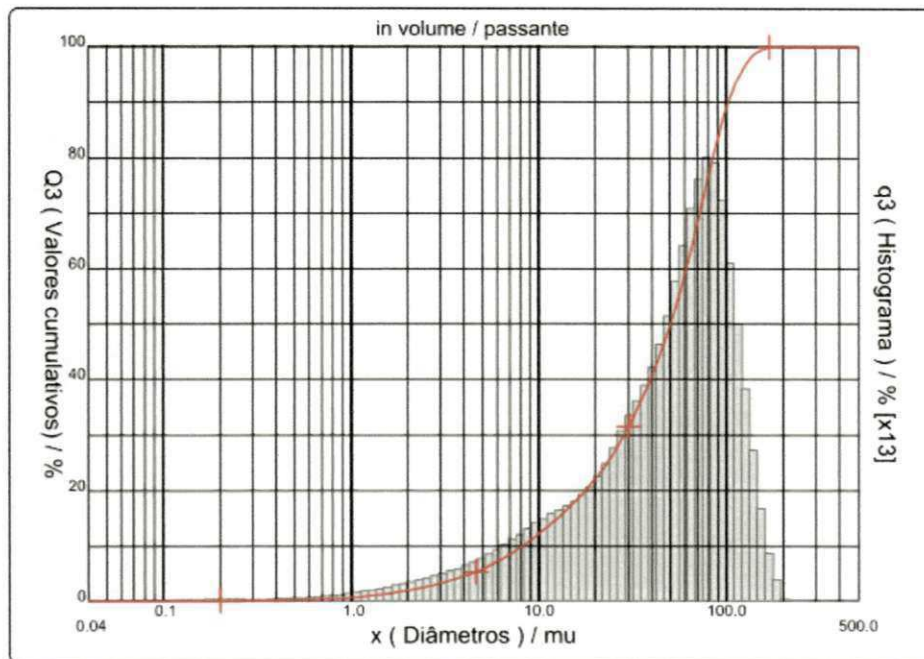
Pelos resultados apresentados na Tabela 4.1, verifica-se que a argila e o caulim apresentaram composição típica para estes materiais, rica em sílica e alumina, com teores muito inferiores de óxidos de titânio, cálcio e potássio (TiO<sub>2</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O). A perda ao fogo (P.F.) de 0,88% e 0,9% é característica da presença de água livre, adsorvida e de constituição da matéria-prima, como também da degradação da matéria orgânica, estes valores corroboram com os obtidos por Silva (2005). O quartzo também apresentou composição característica deste tipo de material, com 96% de SiO<sub>2</sub> e apenas 2,30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença de 8,93% de K<sub>2</sub>O no feldspato pode ser um indício de que trata-se de um feldspato potássico.

Observa-se também na Tabela 4.1 que as matérias-primas analisadas apresentaram baixos teores de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), encontrando-se dentro da faixa aceitável para massa de grés sanitário, que resulta numa cor de queima branca.

O resíduo de vidro plano apresentou 75,48% de SiO<sub>2</sub>; 2,95% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e percentual de óxido de cálcio (CaO) de 14,74%, sendo estes teores característicos de vidro soda-cal, que estão em consonância com os obtidos por Kruger (2009).

**Figura 4.3 - Curva granulométrica do feldspato****Figura 4.4 - Curva granulométrica do quartzo**

**Figura 4.5 - Curva granulométrica do resíduo de vidro plano**



**Tabela 4.2 - Distribuição granulométrica das matérias primas utilizadas**

Amostras	Finos ( $x < 2\mu\text{m}$ )	Médios ( $2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$ )	Grossos ( $x > 20\mu\text{m}$ )	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_m$ ( $\mu\text{m}$ )
Argila	27,53	58,50	13,97	0,62	4,75	25,75	9,24
Caulim	27,06	62,40	10,54	0,76	4,41	20,67	7,98
Quartzo	8,25	43,05	48,70	2,36	19,19	52,62	23,62
Feldspato	8,49	43,08	48,43	2,31	19,07	50,67	23,08
Vidro plano	1,97	19,25	78,78	8,13	48,28	96,90	51,32

As análises granulométricas das matérias-primas argila e caulim representada pelas Figuras 4.1 e 4.2 e Tabela 4.2, revela comportamentos de fração granulométrica bem semelhante, em que ambas apresentaram curvas do tipo bi-modal com diâmetro médio de 9,24 e 7,98  $\mu\text{m}$ ,  $D_{10} = 0,62$  e 0,76  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 4,75$  e 4,41  $\mu\text{m}$  e  $D_{90} = 25,75$  e 20,67  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Também foi possível verificar que há uma maior predominância nas frações de tamanhos médios com

58,5% e 62,4% seguidos pela fração grossa de 27,53% e 27,06% respectivamente.

As análises do quartzo e Feldspato indicaram certa semelhança em suas frações granulométricas (Figuras 4.3 e 4.4) e Tabela 4.2 com diâmetro médio de 23,62 e 23,09  $\mu\text{m}$ ,  $D_{10} = 2,36$  e  $2,31 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 19,19$  e  $19,07 \mu\text{m}$  e  $D_{90} = 52,62$  e  $50,67 \mu\text{m}$ , respectivamente. Observa-se que estas duas matérias-primas apresentaram frações mais grosseiras quando comparadas com a argila e o caulim, indicando uma maior percentual de fração média (43,05 % para quartzo e 43,08 % feldspato) e grossa (48,70% para quartzo e 48,43 % para feldspato).

A análise granulométrica do resíduo de vidro plano (Figura 4.5), apresentou característica mono-modal com distribuição estreita, sendo  $D_{10} = 8,13 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 48,28 \mu\text{m}$  e  $D_{90} = 96,90 \mu\text{m}$ . A amostra analisada apresentou maior quantidade de partículas grosseiras (80,75%), pouca quantidade de fração média (19,25%) e somente 1,97 % de fração fina.

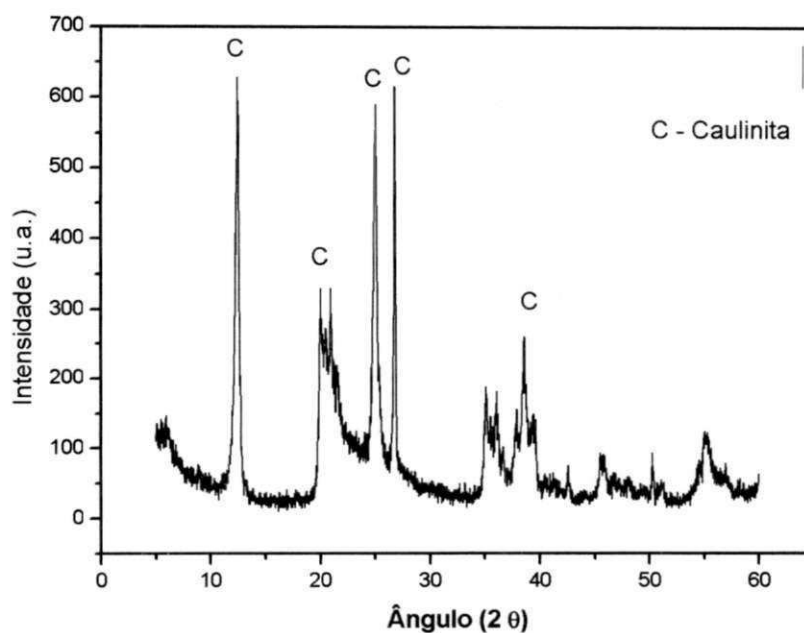
Com o estudo granulométrico é possível verificar uma boa distribuição de partículas, isso irá contribuir para um bom empacotamento de partículas, proporcionando ótimas propriedades mecânicas ao produto final.



### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

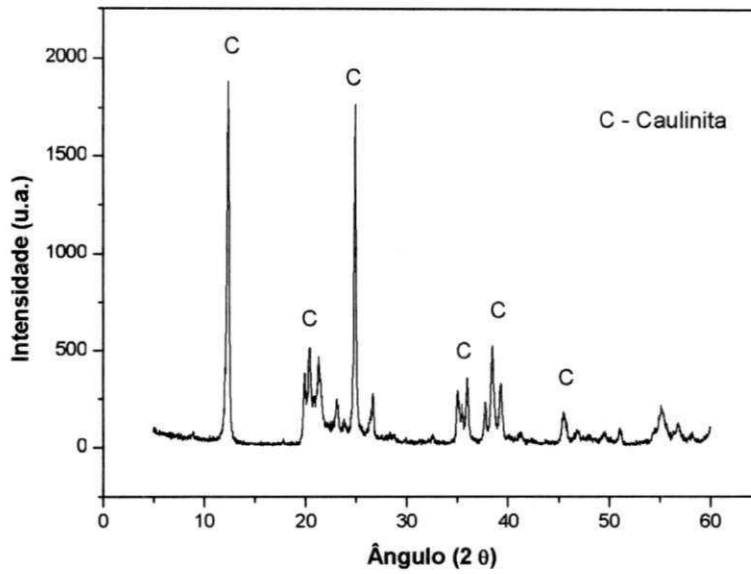
As Figuras 4.6 até 4.10 apresentam os difratogramas das matérias-primas utilizadas na pesquisas.

**Figura 4.6 – Difratograma de raio-X da argila**



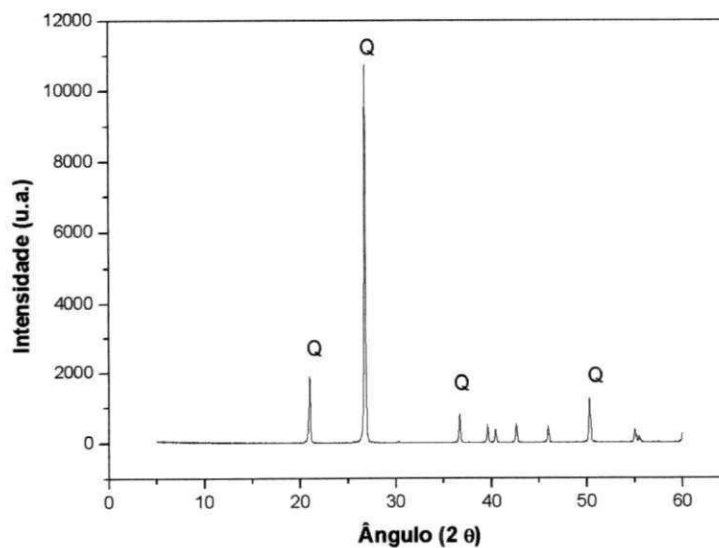
No difratograma da argila, ilustrado na Figura 4.6, foram verificados picos característicos da caulinita com distâncias interplanares de 7,10, 4,43, 3,54, 3,32 e 2,32 Å. Estas distâncias indicam que o material estudado é predominantemente caulinitico. Estes resultados apresentados estão de acordo com Garrido (1953) com distancias interplanares de 7,15, 4,45, 3,53, 3,36, 2,33 Å.

**Figura 4.7 – Difratoograma de raio-X do caulim**



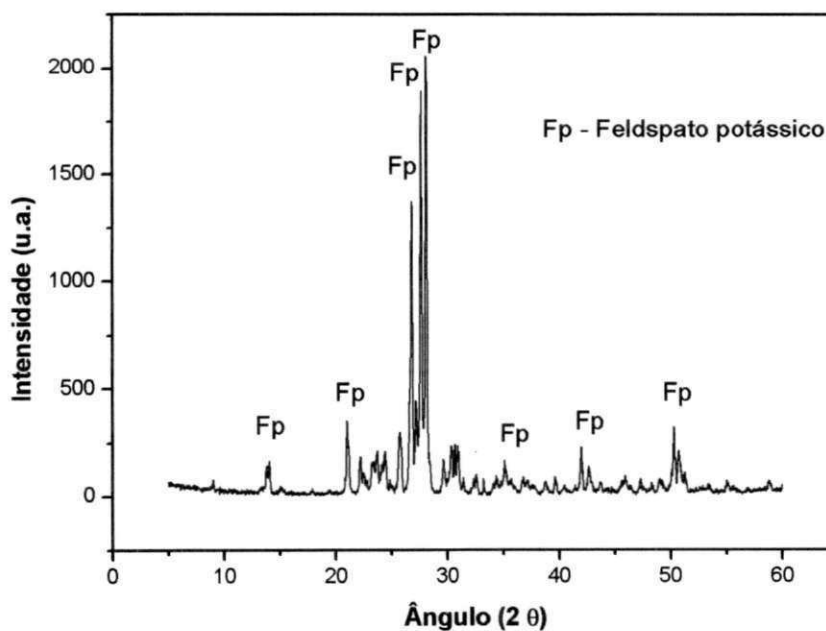
O difratograma do caulim, esboçado na Figura 4.7, foram verificados picos característicos da caulinita com distâncias interplanares de 7,13, 4,34, 3,57, 2,49, 2,34, 1,99 Å e identificados pelas distâncias apresentadas por Santos (1998) de 7,15, 4,35, 3,56, 2,49, 2,33, 1,99 Å.

**Figura 4.8– Difratoograma de raio-X do quartzo**



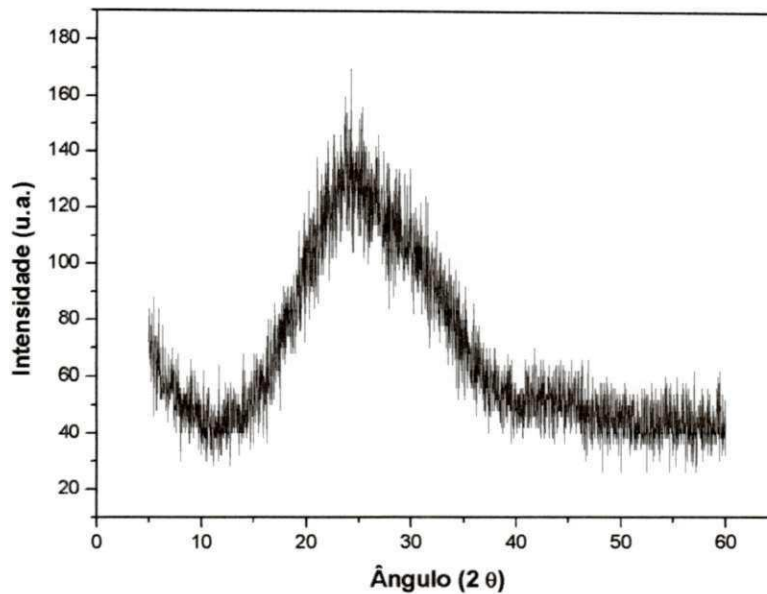
No difratograma do quartzo esboçado na Figura 4.8, foram identificados apenas picos característicos de quartzo bastante intenso, com distâncias interplanares de 4,23, 3,32, 2,45 e 1,81 Å. O quartzo utilizado possui um elevado grau de pureza, pois não foram identificados picos característicos de outros minerais. Estes valores corroboram com o de Santos (1998) com distâncias interplanares de 4,26, 3,34, 2,45, 2,82 Å.

**Figura 4.9 – Difratograma de raio-X do feldspato**



O Feldspato, com o difratograma representado na Figura 4.9, apresentou picos característicos do feldspato potássico, confirmada pelas distâncias interplanares basais 6,30, 4,22, 3,32, 3,23, 3,17, 2,55, 2,15, 1,81 Å e pelos teores de  $K_2O$  encontrados na análise química. As distâncias interplanares corroboram com os valores encontrados em Garrido (1953), cujas distâncias interplanares deste tipo de material são 6,44, 4,25, 3,33, 3,14, 2,53, 2,13, 1,82 Å.

Figura 4.10 – Difrátograma de raio-X do resíduo de vidro plano



Através da curva difratométrica do resíduo de vidro esboçada na Figura 4.10, não foi possível observar a presença de fases cristalinas, tendo em vista que tratar-se de material amorfo, apresentando apenas uma banda em torno de 25° que é proveniente da presença de sílica na amostra, confirmando os estudos realizados por Kruger (2009).

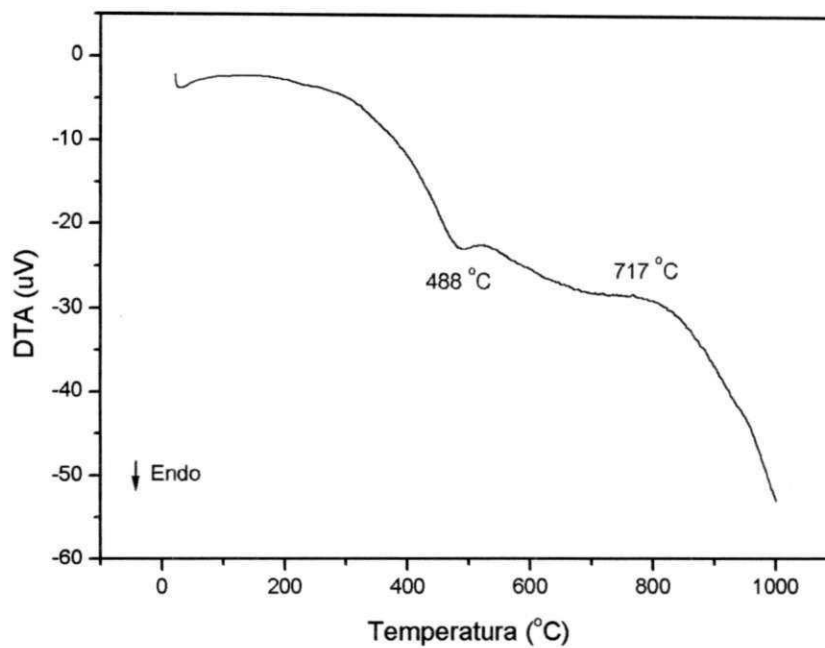
#### 4.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Durante a queima do corpo cerâmico ocorre uma série de transformações em função das matérias primas utilizadas em sua composição, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea entre outros. Portanto, é de fundamental importância o estudo das análises térmicas dos materiais utilizados para composição cerâmica, pois em função deste estudo térmico é possível conhecer as diferentes características das matérias-primas em função da temperatura de queima.

As Figuras de 4.11 a 4.14 apresentam as curvas de análise térmica diferenciais das matérias primas utilizadas na composição da massa cerâmica para grês sanitário.

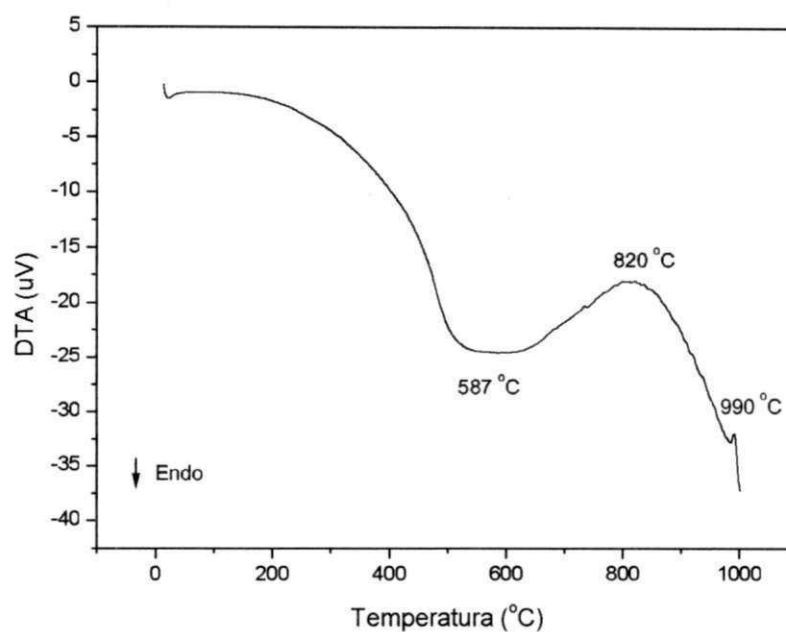


**Figura 4.11 - Curva DTA da argila, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar**



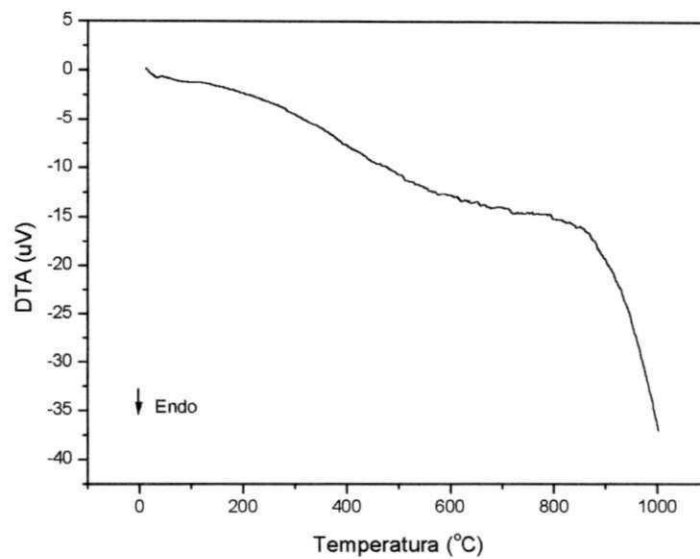
Na curva DTA da argila representada na Figura 4.11, observa-se dois picos, o primeiro endotérmico entre 460 °C e 520 °C com máximo na temperatura de 488 °C, provavelmente associados a desidroxilação do material analisado e o segundo exotérmico entre 600 °C e 850 °C com máximo em 717 °C, relacionado provavelmente à destruição do reticulado cristalino da caulinita, estes valores foram também identificados por Silva (2007).

Figura 4.12 - Curva DTA do caulim, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar



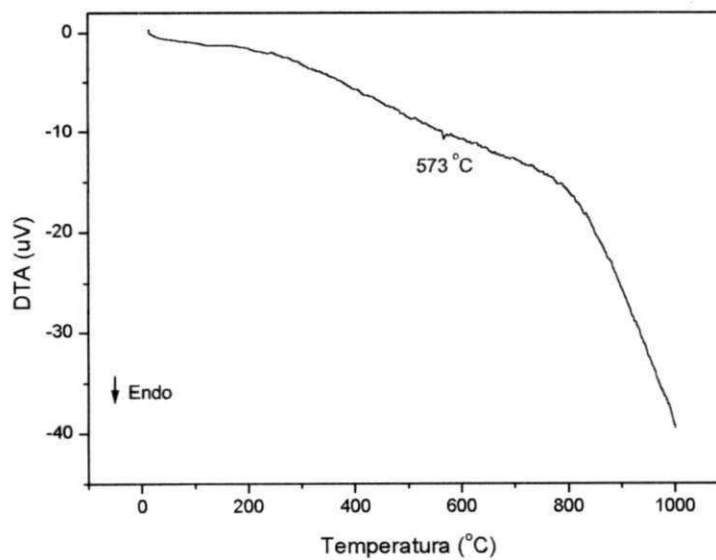
A partir curva DTA do caulim na Figura 4.12, foi possível verificar a presença de três eventos. O primeiro evento apresenta um pico endotérmico, que ocorreu entre as temperaturas de 420 °C e 650 °C com máximo em 587 °C referente provavelmente a perda de hidroxila, o segundo evento é caracterizado por um pico exotérmico, entre 730 °C e 900°C e máximo em 820°C, relacionado provavelmente a destruição do reticulado e o terceiro evento, com máximo na temperatura de 990°C, que refere-se a nucleação de mulita, estes valores corroboram com Sousa (2007).

**Figura 4.13 - Curva DTA do feldspato, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar**



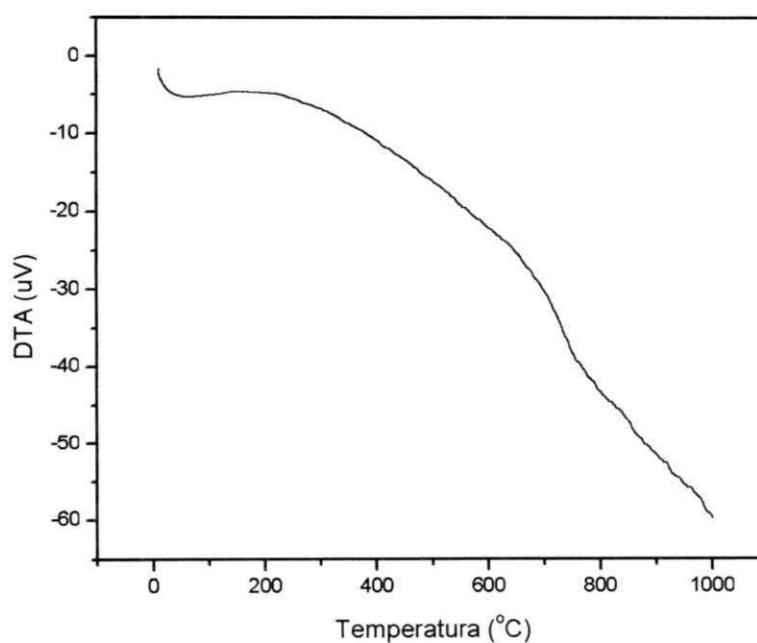
Na curva DTA do feldspato, Figura 4.13, não são evidenciadas transições térmicas até a temperatura em que foi realizado o ensaio, no entanto, cabe ressaltar que em torno de 1050 °C, teoricamente começa o processo de fusão, e próximo desta temperatura observa-se uma inflexão na curva DTA, estes valores também foram identificados na literatura por Albuquerque (2007).

**Figura 4.14 - Curva DTA do quartzo, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar.**



A Figura 4.14 apresenta DTA do quartzo. Nesta curva, pode-se verificar um pico endotérmico com máximo na temperatura de 573 °C, característico da transformação do quartzo-alfa em quartzo-beta, valores que corroboram com Silva (2011).

**Figura 4.15 - Curva DTA do resíduo de vidro plano, obtida à razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de ar**

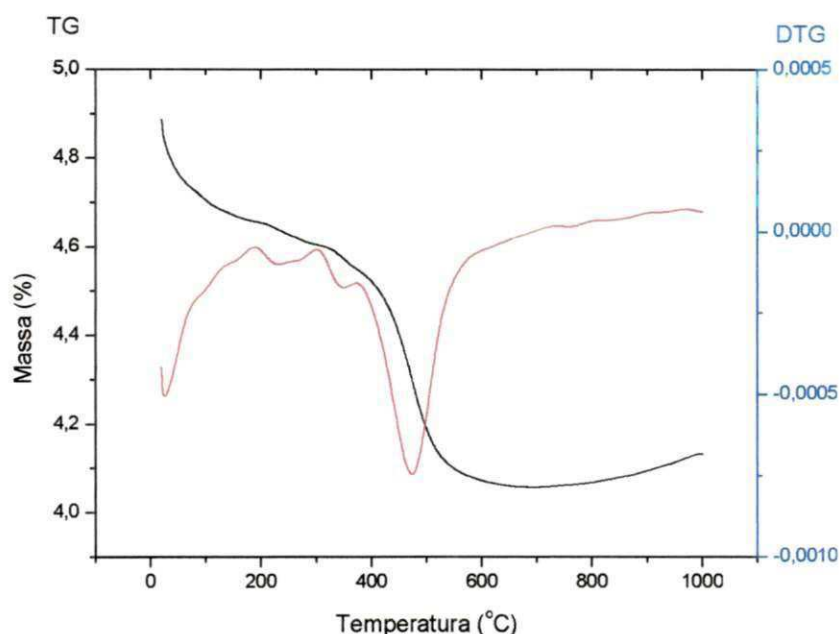


A curva do DTA do resíduo de vidro plano encontra-se na Figura 4.15. Neste gráfico pode-se observar os picos característicos das transições térmicas do vidro, o primeiro evento ocorreu na temperatura de aproximadamente 600 °C, referente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o segundo em torno de 800 °C representando a temperatura de cristalização ( $T_m$ ) do vidro. Estes valores corroboram com os identificados por Ribeiro (2007).

#### 4.5 TERMOGRAVIMETRIA E DERIVADA DA TERMOGRAVIMETRIA (TG/ DTG)

As Figuras 4.16 até 4.20 apresentam as curvas termogravimétricas e suas derivadas, da argila, do caulim do feldspato, do quartzo e do residuo vítreo respectivamente.

**Figura 4.16 - Curvas de TG/DTG da argila, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar**



**Tabela 4.3 - Dados da decomposição térmica da argila**

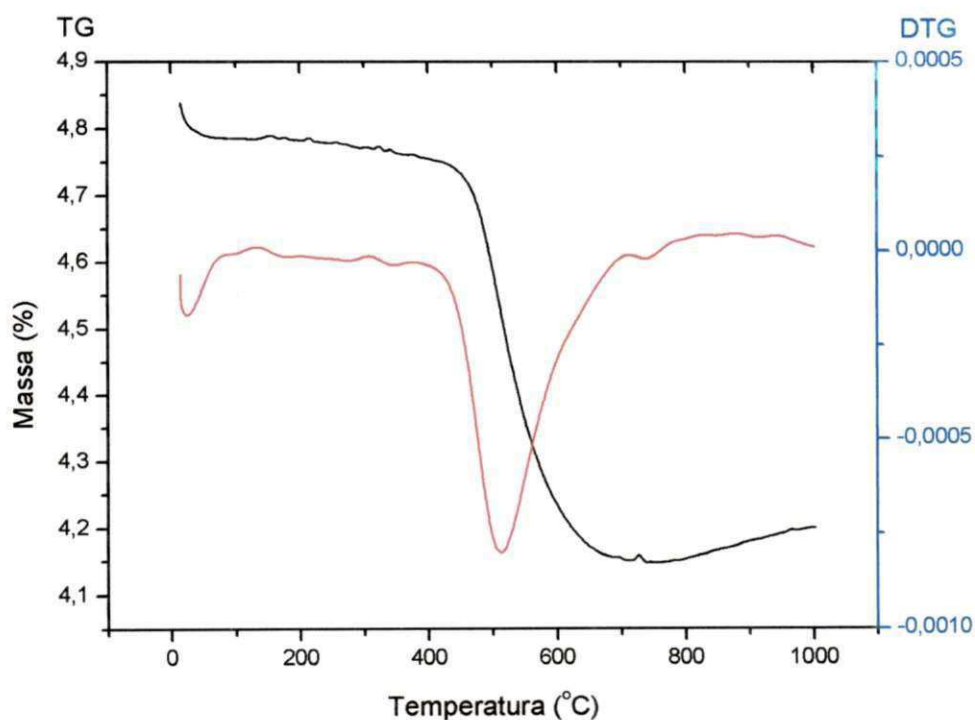
Amostra	Etapas de Decomposição	Faixas de Temperatura (°C)	Temperatura de Pico (°C)	Perda de Massa	
				%	mg
<b>Argila</b>	1	28 - 190	189	1,33	0,25
	2	200 - 300	223	4,80	0,29
	3	310 - 550	477	6,13	0,51

Pela Figura 4.16 e Tabela 4.3 podem ser observados três eventos principais de perda de massa. O primeiro evento apresentou uma perda de massa, de 0,25 mg e ocorreu na faixa de temperatura de 28 °C a 190 °C, isso é explicado pela perda de água livre da amostra. O segundo evento apresentou uma perda de massa de 0,29 mg e ocorreu entre 200 °C e 300 °C, que de acordo com Souza(1998), trata-se de água adsorvida presente na amostra. O terceiro

evento, que ocorreu entre 310 °C e 550 °C, com perda de massa de 0,51 mg, que trata-se da perda das hidroxilas da estrutura dos argilominerais. Estes valores estão em consonância com os obtidos por Salvador (2008).

A argila analisada apresentou ganhos de massa entre 700 °C e 1000 °C. Este ganho de massa é característico de uma argila caulinitica, que em virtude da formação da metacaulinita e também da mulita (fase cristalina) ocorre um aumento de massa entre 900 °C e 1000 °C, SOUZA (1975).

**Figura 4.17 - Curvas de TG/DTG do caulim, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar**



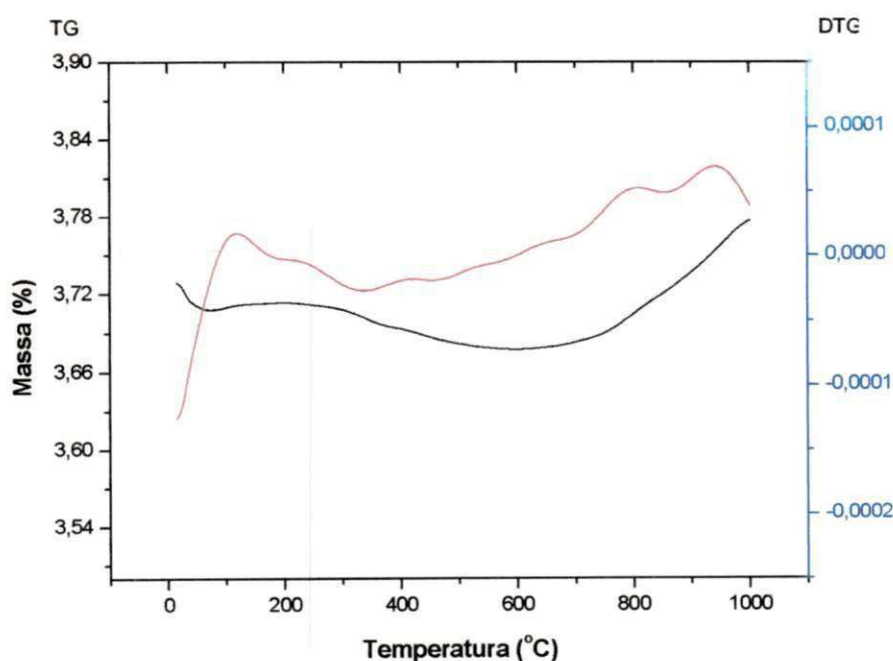
**Tabela 4.4 - Dados da decomposição térmica da caulim**

Amostra	Etapas de Decomposição	Faixas de Temperatura (°C)	Temperatura de Pico (°C)	Perda de Massa	
				%	mg
Caulim	1	28 - 150	141	0,98	0,05
	2	180 - 310	276	1,03	0,01
	3	325 - 740	509	1,33	0,06



Pela curva termogravimétrica do caulim (Figura 4.17) e Tabela 4.4, identificou-se três eventos principais de decomposição. O primeiro, ocorreu na faixa de temperatura de 28 °C a 150 °C com perda de massa de 0,05 mg , correspondente a perda de água livre. O segundo evento ocorreu entre 180 e 310 °C, com perda de massa de 0,01 mg , referente a perda de água adsorvida e o terceiro evento ocorreu entre 325 e 740 °C atribuído a perda de hidroxila da amostra analisada. Como a amostra analisada é predominantemente caulinitica, o ganho de massa entre 780 e 1000 °C ocorreu em virtude da formação da metacaulinita e também da mulita (fase cristalina) entre 900 e 1000 °C, (SALVADOR , 2008).

**Figura 4.18 - Curvas de TG/DTG do quartzo, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar**

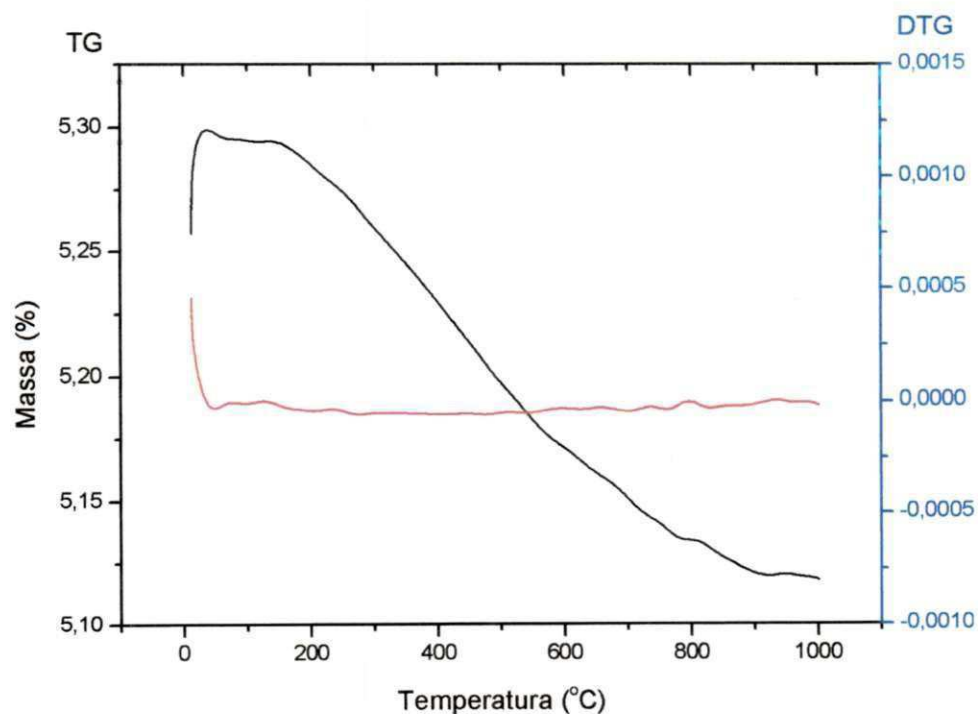


**Tabela 4.5 - Dados da decomposição térmica do quartzo**

Amostra	Etapas de Decomposição	Faixas de Temperatura (°C)	Temperatura de Pico (°C)	Perda de Massa	
				%	mg
Quartzo	1	120-200	190	0,80	0,03
	2	220-400	320	0,99	0,01
	3	650-1000	800	0,98	-0,04

Pela curva termogravimétrica do quartzo (Figura 4.18) e Tabela 4.5, observou-se dois principais eventos de decomposição. O primeiro, ocorreu na faixa de temperatura de 120 °C a 200 °C com perda de massa de 0,03 mg, correspondente a perda de água livre. O segundo evento ocorreu entre 220 °C e 400 °C, com perda de massa de 0,01 mg, referente a perda de água adsorvida. Observa-se também um ganho de massa de 0,04 mg entre 650 e 1000, esse aumento na massa, ocorreu provavelmente devido a presença de impurezas, estes valores corroboram com Neto (2007).

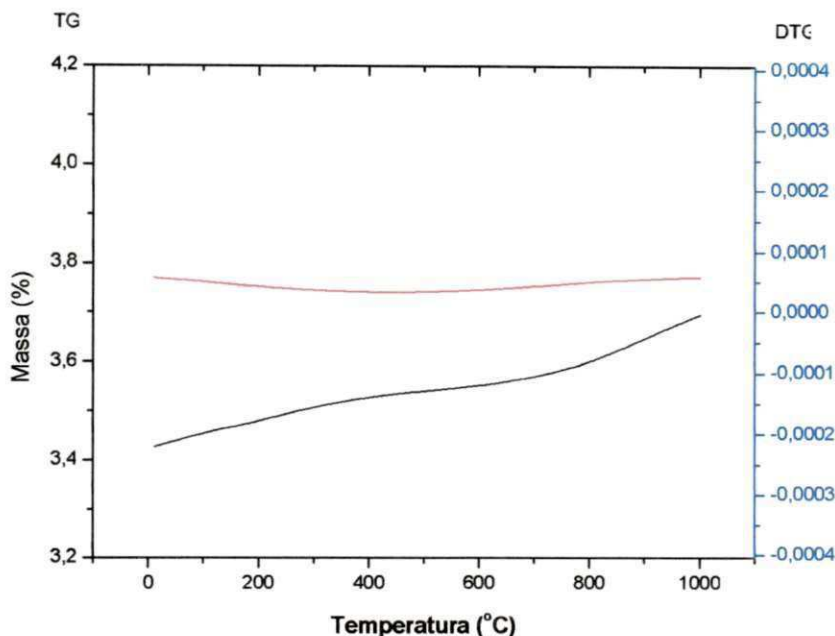
**Figura 4.19 - Curvas de TG/DTG do feldspato, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar**



Na curva termogravimétrica do feldspato, Figura 4.19, podemos observar que não houve nenhum evento, observando-se apenas uma perda de massa total de 0,18 mg.



**Figura 4.20** - Curvas de TG/DTG do resíduo de vidro plano, obtidas à razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar



A Figura 4.20 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TG) do resíduo de vidro plano. A curva TG mostra que não existiu perda de massa significativa no intervalo de temperatura decorrido, confirmando que trata-se de um material inerte. Este resultado está de acordo com as análises químicas e indica a ausência de carbonatos, sulfatos, matéria orgânica e argilominerais, também verificado por Albuquerque (2006).

#### 4.6 FORMULAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

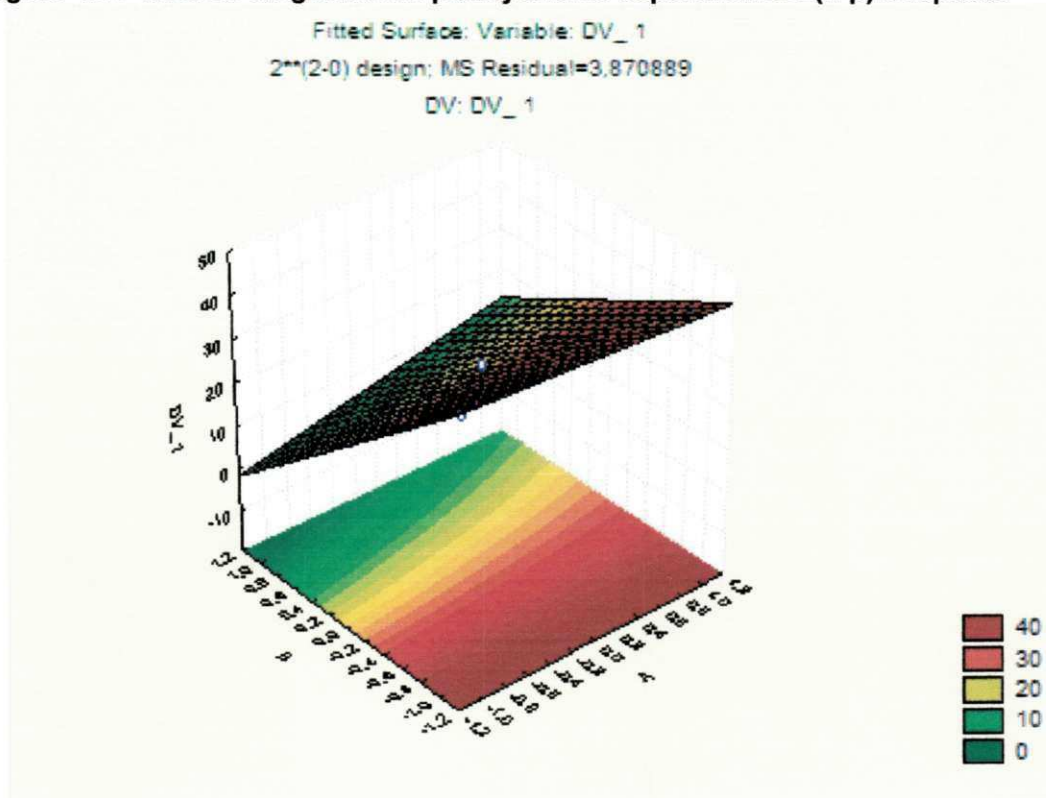
A partir da revisão da literatura existentes sobre otimização de processo e produtos, utilizando programas estatísticos simples e flexíveis, sentiu-se a necessidade de consolidar um método de otimização neste trabalho de pesquisa. A otimização de produtos e processos busca identificar quais os ajustes dos fatores controláveis do processo que melhor atende as variáveis de resposta buscando redução e/ou melhoria no processo ou produto produzido.

Portanto, para a formulação das massas cerâmicas obtidas, inicialmente foi utilizado o programa Statistica 7, aplicando os dados obtidos em pesquisa

realizada anteriormente por Cavalcanti (2010), com objetivo de encontrar as melhores porcentagens de resíduo de vidro e as temperatura de queima mais adequadas para produtos de grés sanitários utilizando resíduos de vidro plano em sua composição, substituindo parcialmente o feldspato.

O programa Statistica 7 possibilitou obter o gráfico de planejamento experimental 2(k-p) e réplicas (Figura 4.21) apresenta a importância das duas variáveis estudadas que são porcentagem de vidro e temperatura de queima.

**Figura 4.21- Gráfico de gráfico de planejamento experimental 2(k-p) e réplicas**



Com base no resultado estatístico foi possível construir a superfície de resposta observada na Figura 4.21, através da qual foi identificado o melhor porcentual de resíduo de vidro a ser utilizado, que é próximo a 5% e a temperatura de queima mais adequada que deverá ser maior que 1200 °C.

Com estes resultados foi possível formular massas cerâmicas para grés sanitário, com o programa REFORMIX, nas composições sem vidro (massa padrão) e com resíduo de vidro nos percentuais de 4%, 5% e 6%, buscando

melhores resultados físico-mecânicos para a utilização deste tipo de resíduo em massa para cerâmica branca.

#### 4.7 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Para a preparação de massa cerâmica via úmida, é de fundamental importância obter uma barbotina com propriedades de fluidez e viscosidade controladas, tanto para o processo de transporte, como na moldagem das peças, desta forma torna-se indispensável o estudo reológico deste fluido.

De acordo com Rocha (2007) as barbotinas cerâmicas podem apresentar um comportamento independente do tempo, chamado pseudoplástico e simultaneamente um comportamento dependente do tempo conhecido como tixotrópico.

As Figuras 4.22 a 4.25 apresentam as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as composições padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo de vidro substituindo parcialmente o feldspato. Através destas Figuras, foi possível identificar um comportamento pseudoplástico, já que a viscosidade aparente do fluido diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento.

**Figura 4.22 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da massa padrão**

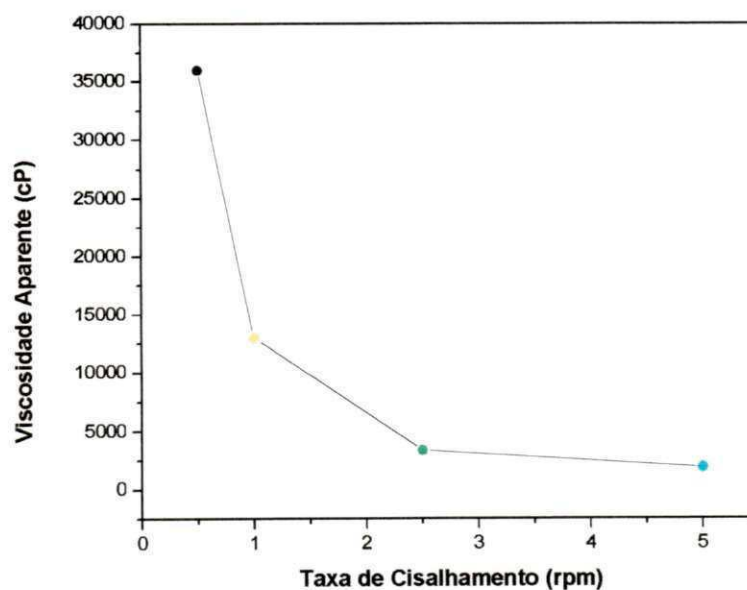


Figura 4.23 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da massa com 4% de vidro

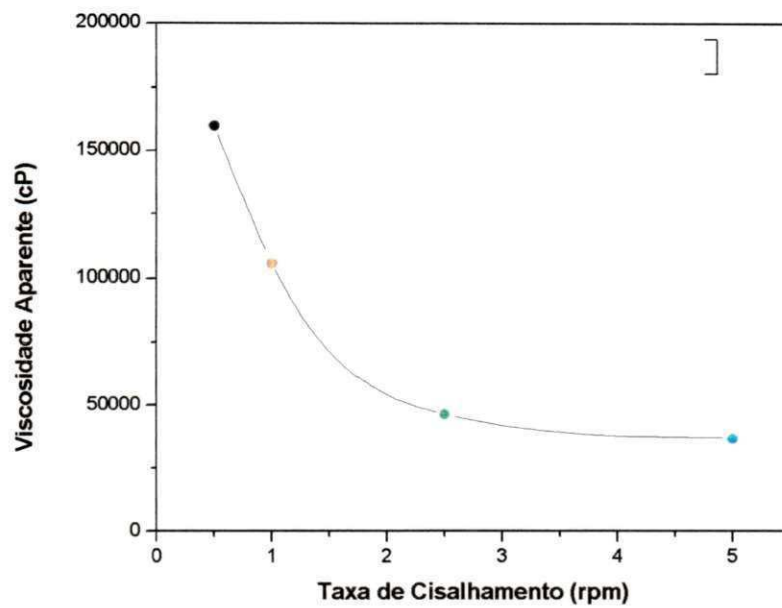
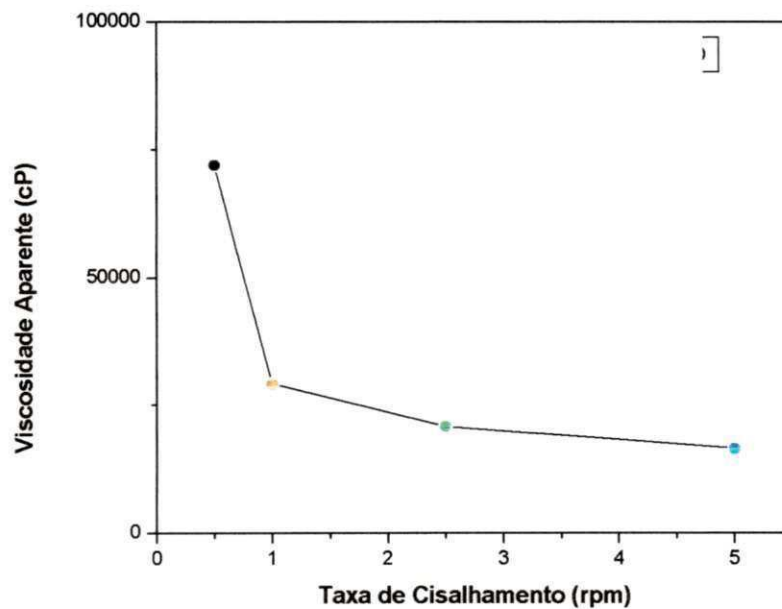
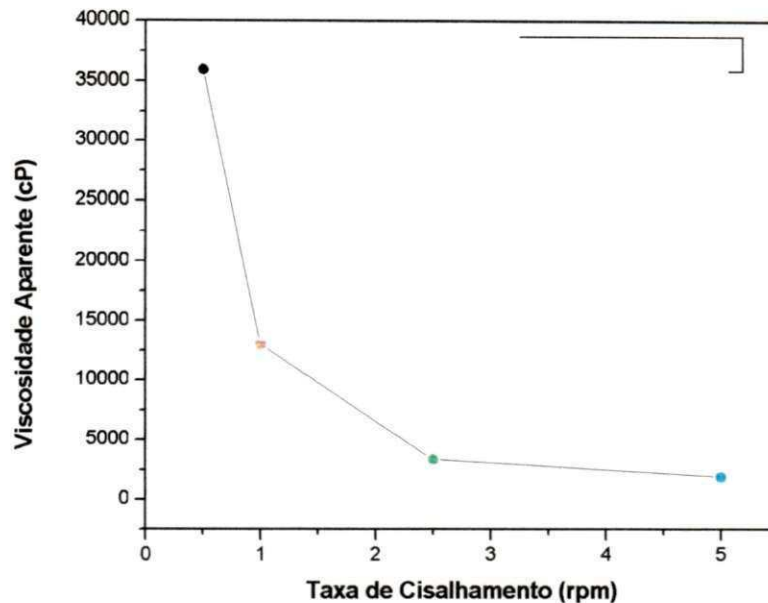


Figura 4.24 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da massa 5% de vidro





**Figura 4.25 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da massa 6% de vidro**



Observa-se também nestas curvas que com a adição do vidro não houve mudança no comportamento reológico da barbotina, ou seja, a viscosidade continuou diminuindo com o aumento da taxa de cisalhamento, variando apenas a viscosidade aparente. Isso mostra que a quantidade ideal utilizada para obtenção do ponto ótimo é a mesma para todas as composições estudadas, sugerindo que não será necessário o aumento da quantidade de defloculante com a adição do vidro.

#### **4.7.1 Influência do silicato de sódio na barbotina cerâmica**

Na formulação de massas para cerâmicas brancas o defloculante (que no caso desta pesquisa foi o silicato de sódio) é adicionado à suspensão a fim de proporcionar a dispersão das partículas, por meio de troca catiônica que aumenta a repulsão entre as partículas, ocasionando a deposição de forma mais lenta para proporcionar um melhor empacotamento. Com base nestas informações, faz-se necessário a realização de um estudo da influência do defloculante no comportamento das barbotinas cerâmicas.

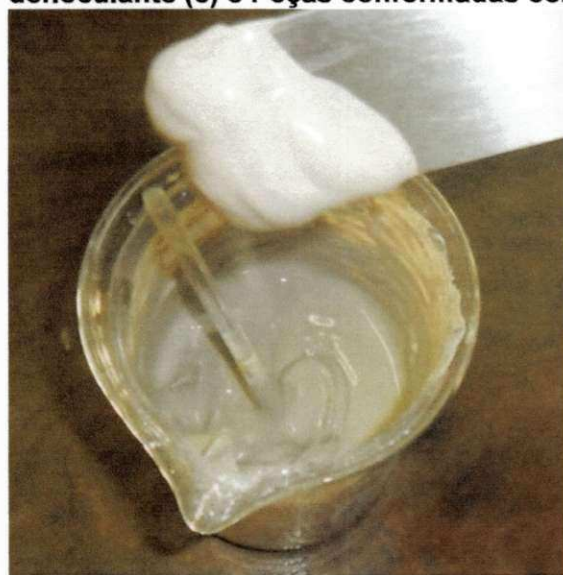
A Tabela 4.6 apresenta os valores de viscosidade aparente das barbotinas cerâmicas estudadas (massa padrão e com 4%, 5% e 6% de vidro) sem a adição do defloculante (silicato de sódio) e com a quantidade ideal deste defloculante. Pode-se observar claramente a diferença de viscosidade com a adição do silicato de sódio na suspensão.

**Tabela 4.6 – Influência do silicato de sódio na composição cerâmica**

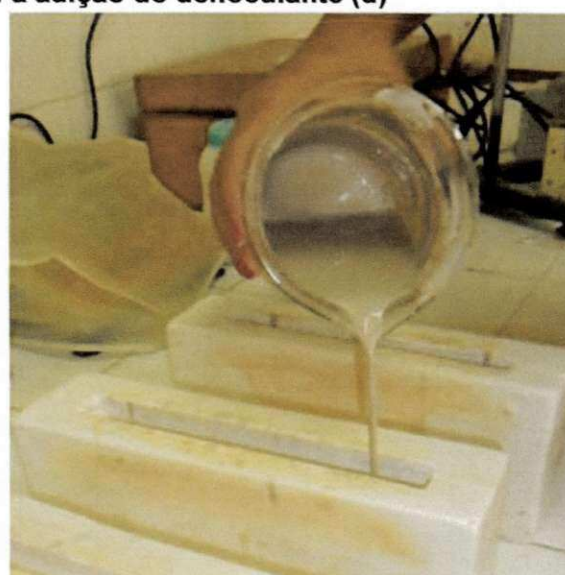
Velocidade de 1 rpm	Massa padrão	Massa com 4% de vidro	Massa com 5% de vidro	Massa com 6% de vidro
Viscosidade sem o defloculante (cP)	98.000	150.000	120.000	128.000
Viscosidade com a quantidade ideal de defloculante (cP)	0	0	1.000	500

As Figuras 4.26 (a) e (b) apresentam as barborinas sem a adição do silicato de sódio em sua composição e com a quantidade ideal do defloculante na suspensão respectivamente. As Figuras 4.26 (c) e (d) apresentam as peças conformadas com a adição do defloculante e sem a adição respectivamente.

**Figura 4.26 – Suspensão cerâmica sem a adição do defloculante (a), suspensão cerâmica com a adição do defloculante (b), Peças conformadas sem a adição do defloculante (c) e Peças conformadas com a adição do defloculante (d)**

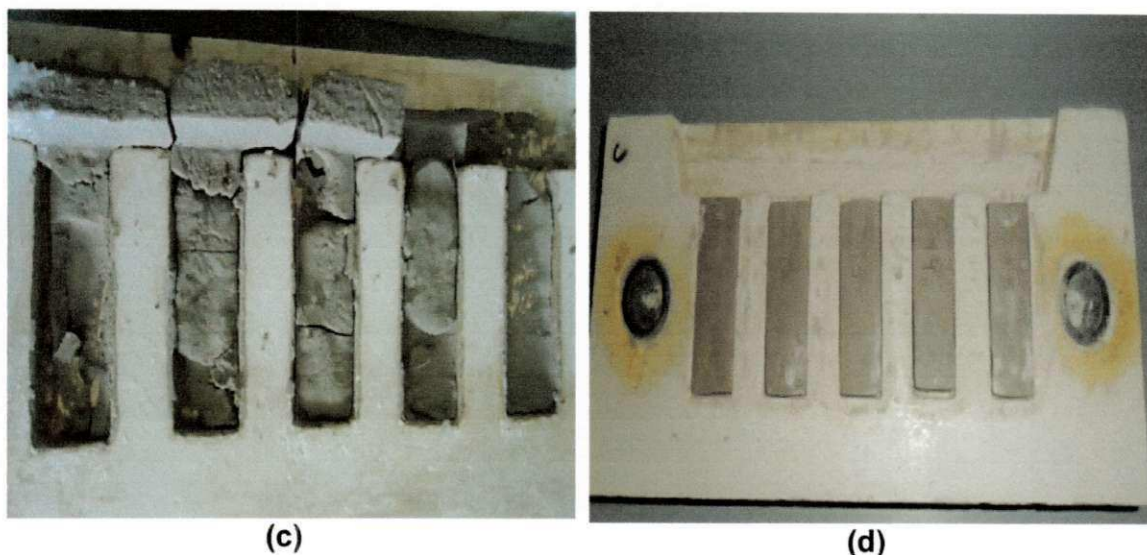


(a)



(b)





Através das Figuras 4.26 (a), (b), (c) e (d), pode-se confirmar a importância do silicato de sódio na suspensão. A barbotina sem a presença do defloculante não apresenta uma boa fluidez (Figura 4.26a.) atribuindo a deformação das peças quando moldadas (Figura 4.26c), diferentemente da suspensão com a quantidade ideal de defloculante (Figura 4.26b), que apresentou um ótimo empacotamento das peças moldadas (Figura 4.26d).

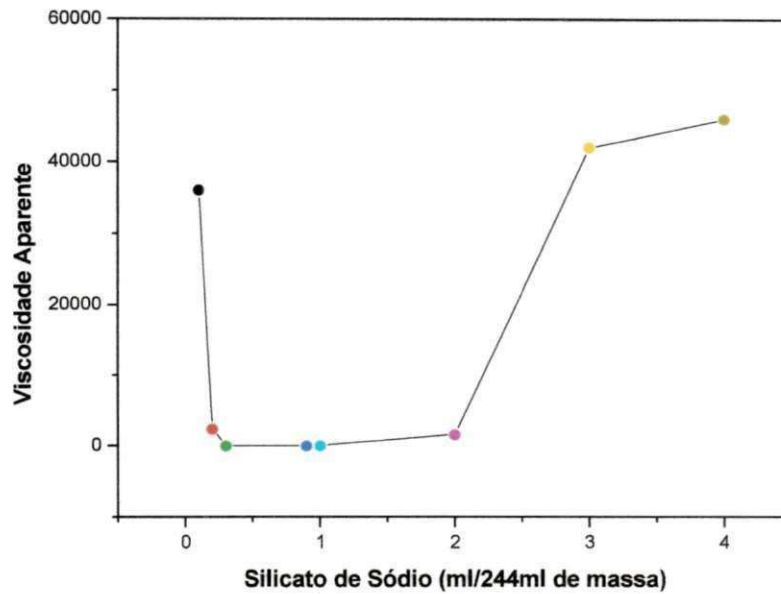
#### 4.7.2 Viscosidade aparente

As Figuras 4.27 a 4.30 e Figuras 4.31 a 4.42 (Apêndice A) apresentam as curvas de viscosidade aparente das massas padrão e com 4%, 5% e 6% de vidro em função da quantidade de defloculante adicionada para as velocidades de 0,5 rpm; 1.0 rpm; 2,5 rpm e 5 rpm.

Analisando as curvas de viscosidade expressas pelas Figuras 4.30 a 4.33 e Figuras 4.31 a 4.42 (Apêndice A) torna-se possível realizar uma análise comparativa entre as composições cerâmicas das massas padrão, com 4%, 5% e 6% de vidro, e a influencia da viscosidade aparente com a presença do vidro em massa para grés sanitário. Com a análise destas curvas é possível determinar os pontos referências, que são: ponto inicial, aquele em que a adição do defloculante inicia a variação da viscosidade; ponto mínimo, aquele que após as adições crescentes do defloculante, a viscosidade atinge o valor mínimo; ponto além do mínimo, aquele em que após as adições crescente de defloculante a viscosidade

começa a aumentar; e ponto ótimo, aquele que fica na metade do comprimento da curva entre os pontos inicial e mínimo (SANTOS,1992).

**Figura 4.27 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa padrão**



**Figura 4.28 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 4% de vidro**

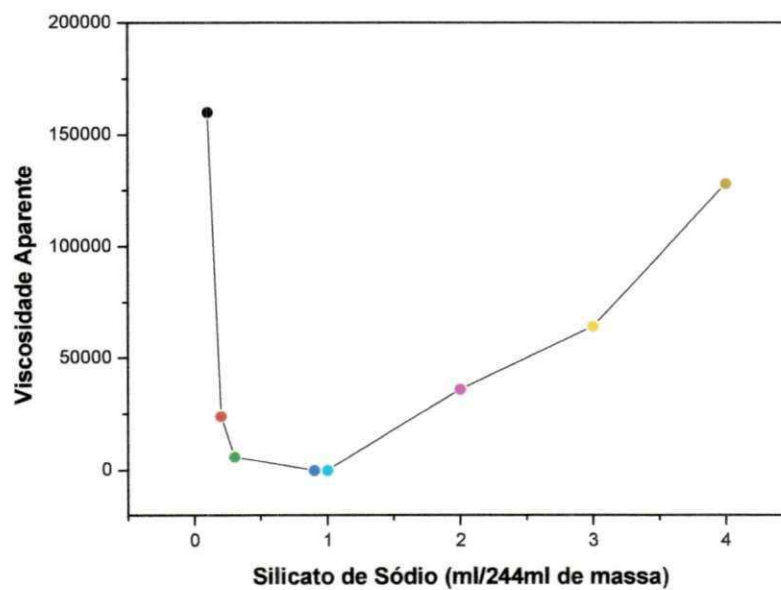




Figura 4.29 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 5% de vidro

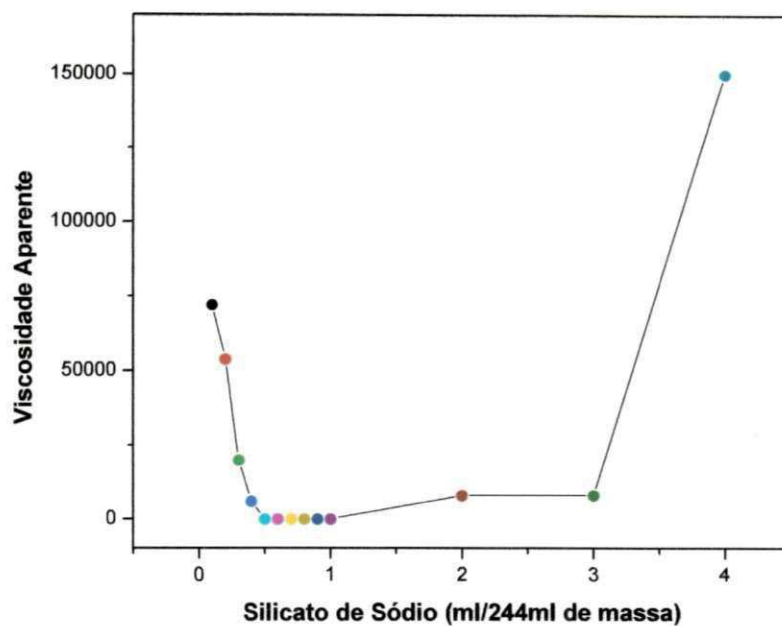
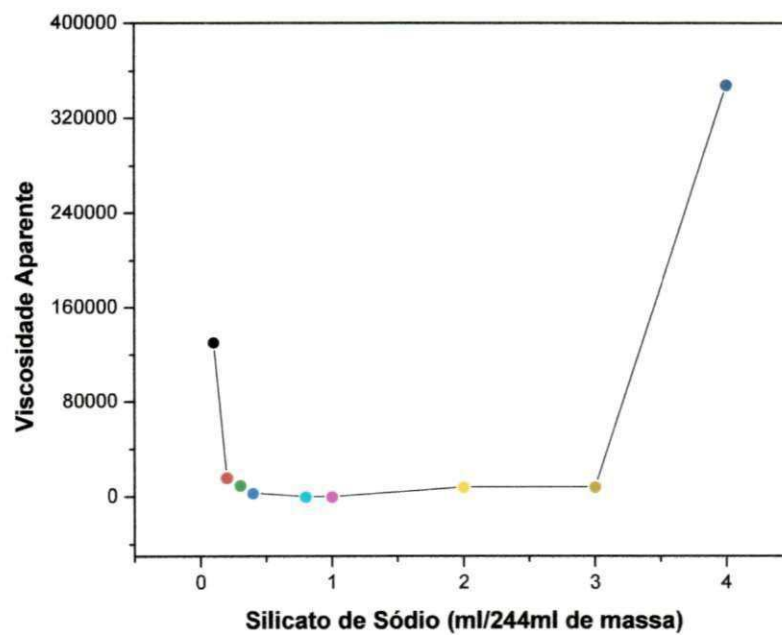


Figura 4.30 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa com 6% de vidro



Verifica-se nas Figuras 4.27 a 4.30 que a viscosidade inicial de todas as composições são diferentes (36.000; 160.000; 72.000, e 130.000 respectivamente), mas que a medida que adiciona-se o silicato de sódio o ponto mínimo de defloculação se torna o mesmo, igual a zero, fazendo com que a quantidade ideal de defloculante utilizado para obtenção do ponto ótimo seja o mesmo.

Para as outras velocidades de utilizadas, 1,0 rpm; 2,5 rpm e 5,0 rpm (Apêndice A) ocorre a mesma tendência da velocidade de 0,5 rpm mencionada anteriormente, ou seja, as viscosidades iniciais de todas as composições são diferentes, mas a medida que adiciona-se o silicato de sódio o ponto mínimo de defloculação se torna o mesmo, igual a zero, fazendo com que a quantidade ideal de defloculante utilizado para obtenção do ponto ótimo seja a mesma.

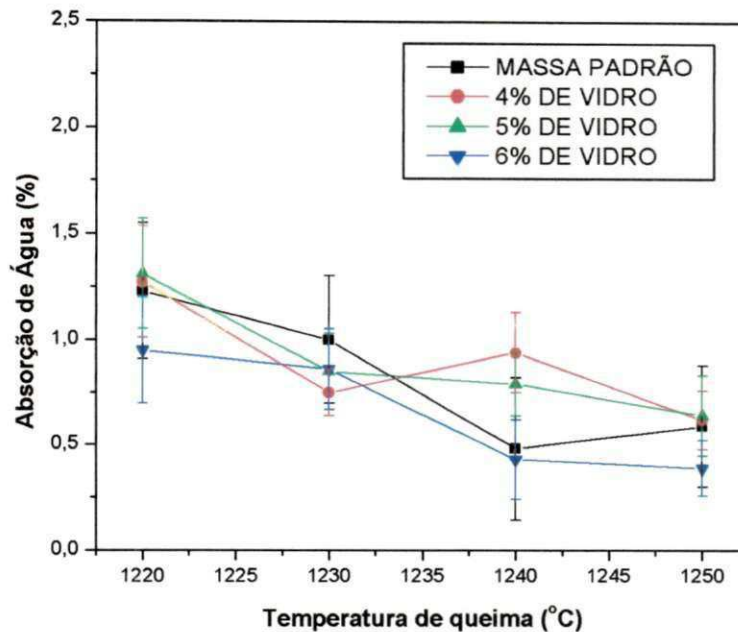
#### 4.8 PROPRIEDADES FISICO-MECÂNICAS

Nos ensaios físico-mecânicos foram preparados 10 corpos de prova para cada composição (massa padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo de vidro plano) e temperaturas de queima (1.220 °C, 1230 °C; 1.240 °C e 1.250 °C) a fim de obter o valor médio e desvio padrão de cada ensaio realizado, que conferem valores mais seguros aos resultados obtidos.

##### 4.8.1 Absorção de água

A Figura 4.44 apresenta os resultados obtidos a partir do ensaio de absorção de água das massas padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo de vidro, nas temperaturas de 1.220 °C, 1.230 °C, 1.240 °C e 1.250 °C.

**Figura 4.43 – Gráfico da absorção de água em função da temperatura de queima das amostras estudadas**



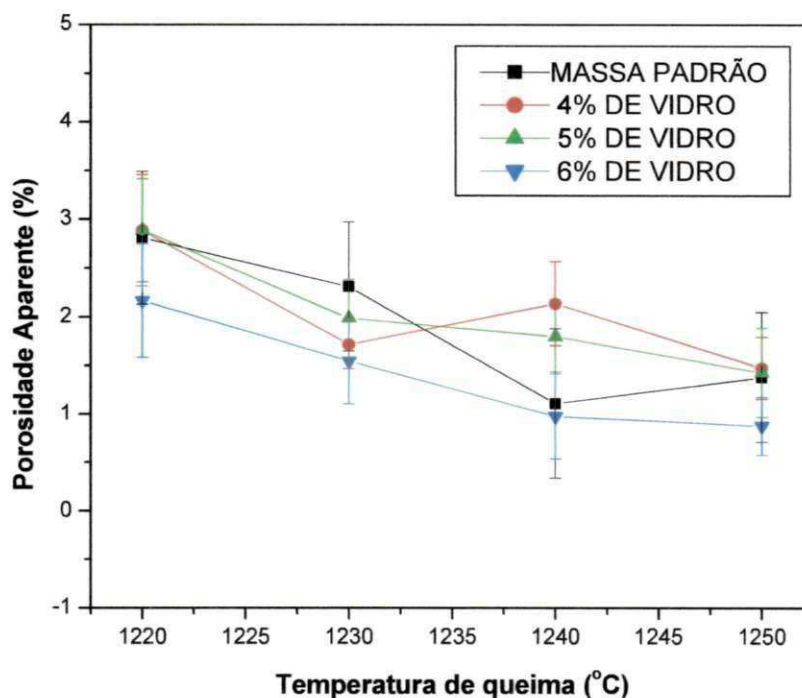
De uma maneira geral, observou-se através da Figura 4.44 que a absorção de água dos corpos cerâmicos diminuiu com o aumento da temperatura de queima, isso pode ser explicado pelo preenchimento dos poros durante a fusão dos óxidos fundentes presentes nas massas, que quando atingem seu ponto de fusão torna-se um fluido viscoso que pode agir preenchendo os espaços vazios existentes e ocasionando assim uma redução da porosidade (OLIVEIRA et al., 2000 e VIEIRA et al., 2001).

Verifica-se também que a massa padrão e a massa com 6% de vidro, mostraram melhores comportamentos na temperatura de 1.240 °C, já que apresentaram valores dentro dos limites especificados pela norma ABNT/NBR 15097 (2004), que preconiza o máximo de 0,75% de AA, o que não ocorreu nas composições com 4% e 5% de resíduo de vidro, que alcançou essas percentagem apenas na temperatura de 1.250 °C, estes valores corroboram com Oliveira (2008) e Nascimento (2010).

### 4.8.2 Porosidade aparente

Os valores de porosidade aparente em função da temperatura de queima podem ser observados na Figura 4.44.

**Figura 4.44 - Gráfico da porosidade aparente em função da temperatura de queima das amostras estudadas**



A porosidade, que está diretamente ligada à absorção de água é uma característica importante para produtos cerâmicos que estarão em contato direto com água ou inseridos em um meio úmido.

Os resultados de porosidade aparente indicam que a composição com 6% de resíduo de vidro sinteriza melhor que as outras composições, tanto na temperatura de 1.240 °C como na de 1.250 °C, deste modo, apresentam os valores de porosidade menores devido à elevada quantidade de fase vítrea promovida pelo resíduo juntamente com o feldspato, presentes na massa, que funcionam como fundentes durante o ciclo de queima.

A porosidade tem influência direta na resistência mecânica do sinterizado, sendo assim, quanto menor o percentual de poros mais resistente será o corpo, o

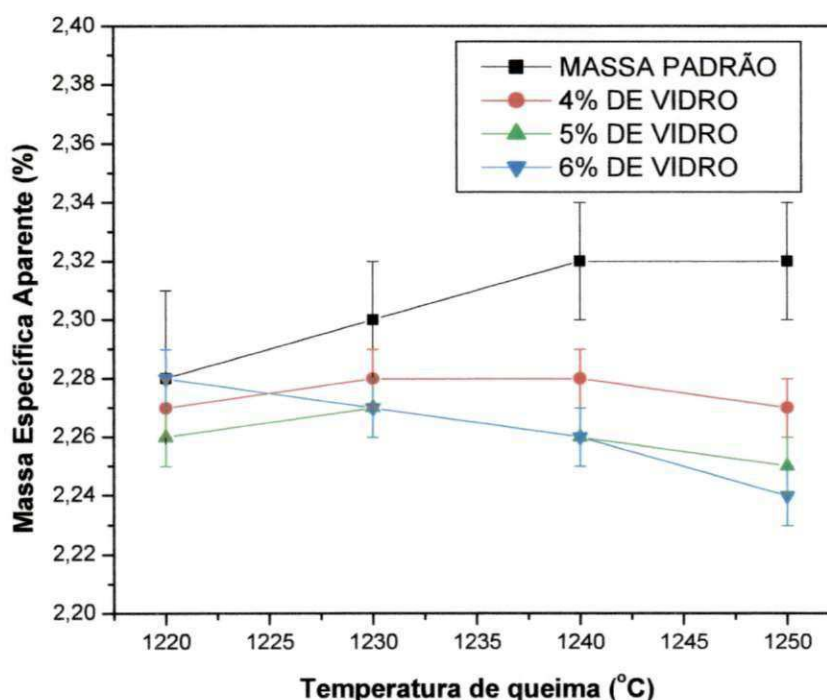
que pode ser um indicador da possibilidade de melhoria da massa padrão com o acréscimo do resíduo de vidro.

Com este resultado pode-se verificar a importância da otimização no processo de fabricação de peças utilizando o programa Statistica 7, pois em Cavalcanti (2010) a massa cerâmica com 10% de resíduo de vidro apresentou alta porosidade, e com a utilização deste programa, foi possível escolher porcentagens de vidro que iriam apresentar melhor comportamento.

#### 4.8.3 Massa específica aparente

Na Figura 4.45 encontram-se os dados obtidos referentes a massa específica aparente em função da temperatura das massas padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo de vidro.

**Figura 4.45 - Gráfico da massa específica aparente em função da temperatura de queima das amostras estudadas**



Verifica-se na Figura 4.45 que a massa específica aparente para os corpos-de-prova com a presença do resíduo de vidro em sua composição, apresentou valores menores quando comparados com a massa padrão, isto



ocorre provavelmente devido a presença do óxido de cálcio no vidro que durante o processo de queima é liberado gerando gases no processo de sinterização e diminuindo a massa específica aparente da peça, valores que corroboram com Oliveira (2008) e Jimenez (2009)

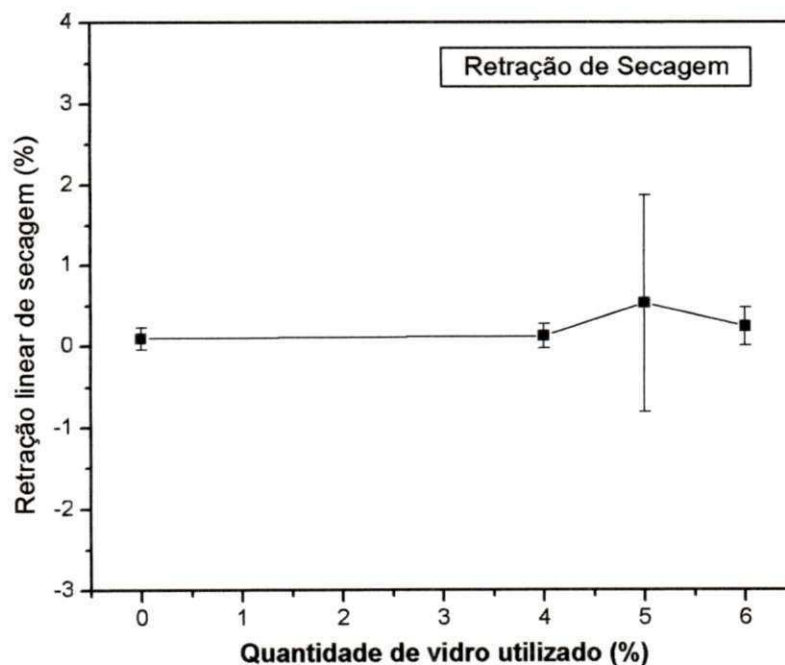
Portanto, deve-se tomar cuidado com a utilização do resíduo de vidro em composição para grês sanitário devido a presença do óxido de cálcio (CaO) no resíduo, pois de acordo com a Norma européia EM 87, para um grês porcelanato é exigido que sua massa específica aparente esteja acima de  $2,30 \text{ g/cm}^3$  e para as composições com a presença do resíduo vítreo os valores ficaram entre  $2,25$  e  $2,28 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.8.4 Retração linear

##### 4.8.4.1 Retração linear de secagem

A Figura 4.46 representa a variação de retração linear de secagem dos corpos cerâmicos estudados.

**Figura 4.46 - Gráfico da retração de secagem em função da porcentagem de resíduo vítreo utilizado na composição**



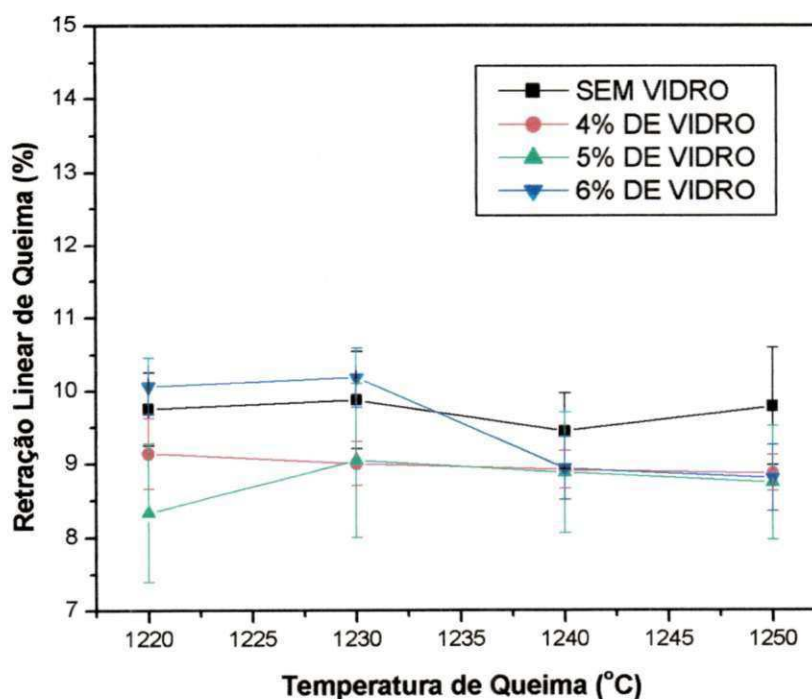
A retração de secagem é fonte geradora de defeitos na peça, pois o mecanismo de retração faz com que sejam gerados gradientes de tensão internos no corpo de prova. Desta forma torna-se indispensável o estudo da retração linear de secagem.

Pela Figura 4.46 é possível perceber que a retração linear de secagem foi praticamente zero em quase todas as composições cerâmicas, tendo um acréscimo apenas na composição com 5% de vidro, mas isso ocorreu provavelmente devido as condições climáticas, pois o período que essas peças foram preparadas, foi no tempo úmido, isso fez com que as peças quando foram retiradas dos moldes permanecessem ainda úmidas, influenciando nas propriedades finais do corpo cerâmico estudados.

#### 4.8.4.2 Retração linear de queima

Os resultados de retração linear em função da temperatura de queima estão ilustrados na Figura 4.47

**Figura 4.47 - Gráfico da retração de queima em função da temperatura de queima das amostras estudadas**





Durante a sinterização das peças cerâmicas, ocorre decomposição e transformações de fases presentes nas matérias primas utilizadas na composição da massa. Além disso, ocorre o fechamento de poros, fazendo com que haja uma contração da estrutura, quanto maior o nível de sinterização maior a retração da peça.

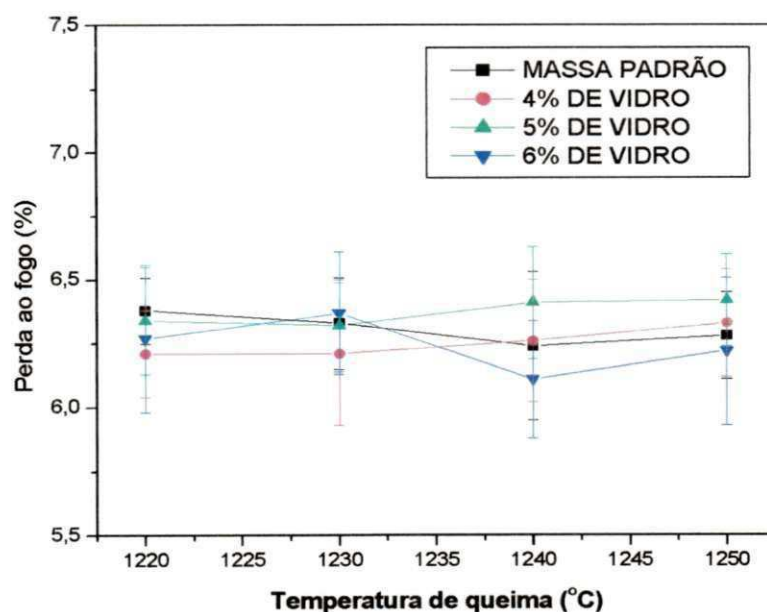
Pela Figura 4.47, observa-se uma menor retração nas temperaturas de 1.220 °C e 1.230 °C, em que o grau de sinterização é menor, e uma maior retração nas temperaturas de queima de 1240 °C e 1250 °C, em que há um maior grau de sinterização.

Verifica-se também que todas as amostras estudadas apresentaram retração linear de queima dentro dos padrões recomendados para cerâmica branca que é de 13,00%, como também das especificações recomendadas pela indústria para grés sanitários que é de 12,00% (MELO,,2006 ).

#### 4.8.5 Perda de massa pós queima

A Figura 4.48 mostra os resultados referentes a perda ao fogo dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima.

**Figura 4.48 - Gráfico da perda ao fogo dos corpos de prova em função da temperatura de queima**







Considerando que a perda de massa de materiais cerâmicos deve-se as transformações químicas e físicas que ocorre no material quando submetidas a elevadas temperaturas, verifica-se na Figura 4.48, que a perda ao fogo foram próximas nas temperaturas de 1.220 °C e 1230 °C, em todas as composições, mostrando um aumento da perda ao fogo com o aumento da temperatura, (1.240 °C e 1.250 °C).

Esse comportamento pode ser atribuído à perda de massa destas composições, devido à decomposição da caulinita, gerando partículas muito reativas e de elevada sinterabilidade, além da grande formação de fase líquida, devido à presença do feldspato e do resíduo de vidro, que possuem um teor elevado de potássio ( $K_2O$ ) e cálcio ( $CaO$ ). Isto contribui de forma efetiva para a formação de fase líquida que irá preencher progressivamente os poros abertos, e conseqüentemente provocar uma aproximação entre as partículas com o aumento da temperatura. A perda ao fogo encontra-se em torno de 6%, valores estes que corroboram com Silva (2008)

#### 4.8.6 Cor de queima

A Tabela 4.7 apresenta a cor de queima dos corpos de prova cerâmicos queimados nas temperaturas de 1.220 °C; 1.230 °C; 1.240 °C e 1.250 °C.

Tabela 4.7 - Cor de queima das peças cerâmicas em função da temperatura de queima

TEMPERATURA DE QUEIMA	1.220 °C	1.230 °C	1.240 °C	1.250 °C
AMOSTRAS				

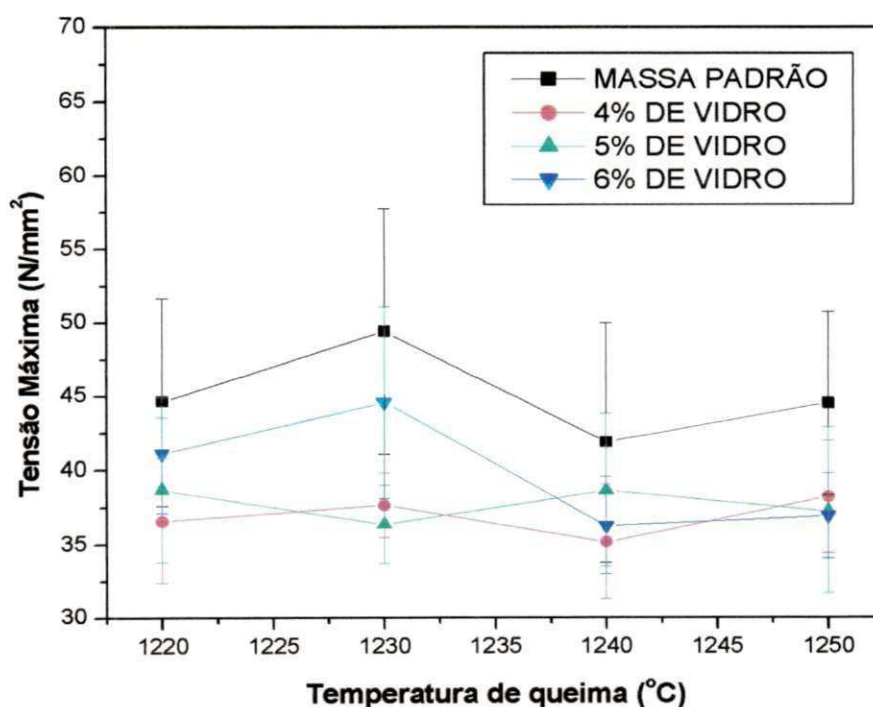
A cor da queima das peças cerâmicas estudadas nas diferentes composições e temperaturas de queima, não apresentou variação (Tabela 4.7), A cor cinza foi identificada em todos os corpos de prova.

Esta cor é atualmente utilizadas nas empresas para grés sanitários, pelo fato das indústrias sempre procurarem matérias-primas de baixo custo para evitar que haja despesas relacionadas com a compra e o transporte de matérias-primas. O branco da pasta que se obtinha no passado agora foi substituído por uma massa mais escura, que pode variar entre o marfim, a cor creme e o cinza-terroso claro, resultado de matérias-primas mais baratas e de vidrados opacos aplicados na superfície (NORTON, 1983).

#### 4.8.7 Tensão máxima

Na Figura 4.49 é apresentado os valores de tensão máxima da massa padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo de vidro em função das temperaturas de queima de 1.220 °C; 1.230 °C; 1.240 °C e 1.250 °C.

Figura 4.49 - Gráfico de tensão máxima dos corpos de prova em função da temperatura de queima



Para um produto ser considerado um grés porcelanato, segundo a norma Europeia EM 100, é necessário apresentar um valor médio de tensão de ruptura à flexão maior ou igual a  $27\text{N/mm}^2$ . Desta forma, embora o resultado referente a massa padrão tenha apresentado um maior valor de resistência a flexão do que as com resíduo de vidro em sua composição, todas as composições estão dentro do valor permitido pela Norma (maior ou igual a  $27\text{N/mm}^2$ ) em todas as temperaturas de queima.

Apesar dos maiores valores de tensão de ruptura das massas padrão, com 4% e com 6% de vidro em substituição ao feldspato, encontrarem-se na temperatura de  $1.230\text{ }^\circ\text{C}$ , para se obter uma avaliação final da peça deve-se levar em consideração as outras propriedades físico-mecânicas, como: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, e os resultados que apresentaram-se segundo as Normas para estes ensaios, foram atingidos somente nas temperaturas de queima de  $1.240$  e  $1.250\text{ }^\circ\text{C}$ , portanto pode-se perceber a importância do resultado do conjunto das propriedades mecânicas e não o valor de um ensaio separadamente.

#### **4.8.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As Figuras 4.50 a 4.53 apresentam as micrografias dos corpos de prova padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo vítreo respectivamente, queimados na temperatura de  $1.250\text{ }^\circ\text{C}$ , com aumento de 20X.



Figura 4.50 – Micrografia do corpo cerâmico padrão, queimados à 1.250 °C, com aumento de 20X

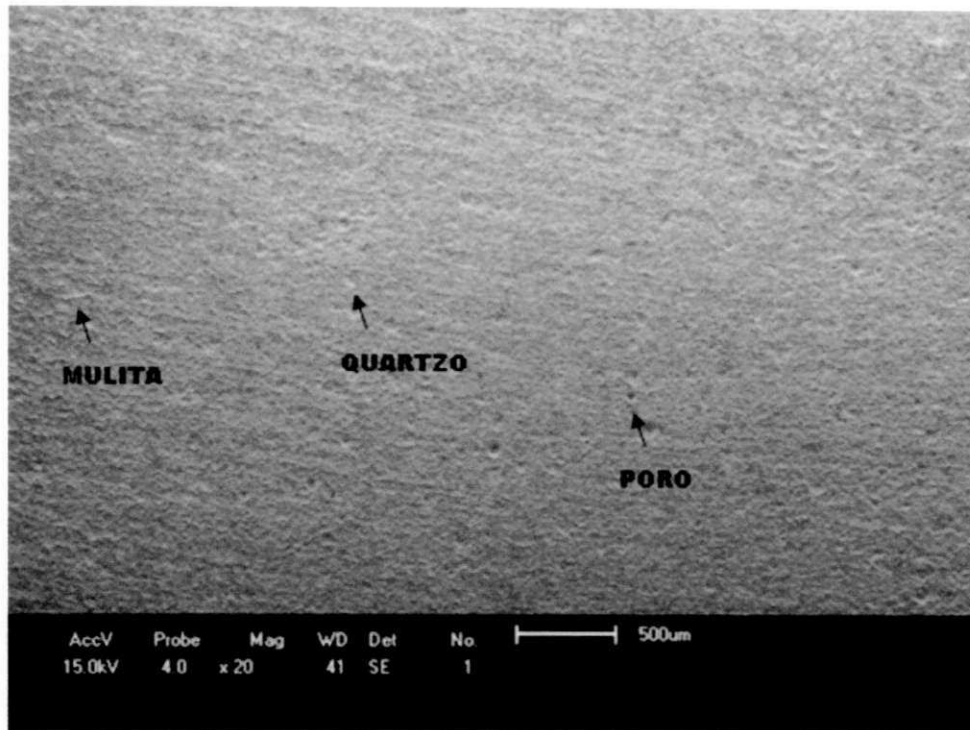


Figura 4.51 – Micrografia do corpo cerâmico com 4% de resíduo vítreo, queimados à 1.250 °C, com aumento de 20X

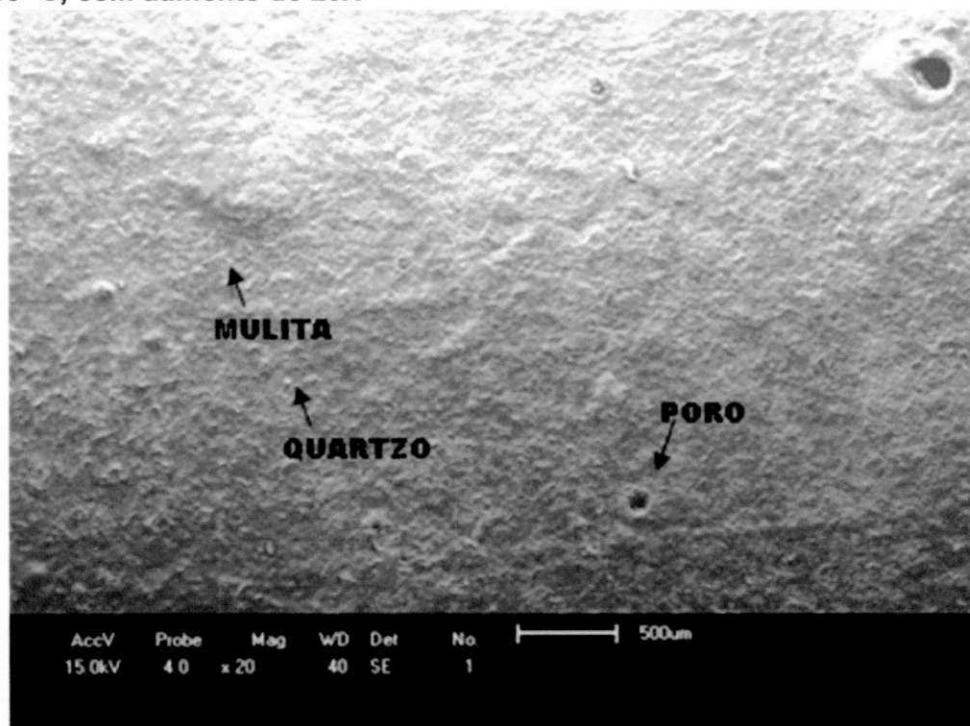


Figura 4.52 – Micrografia do corpo cerâmico com 5% de resíduo vítreo, queimados à 1.250 °C, com aumento de 20X

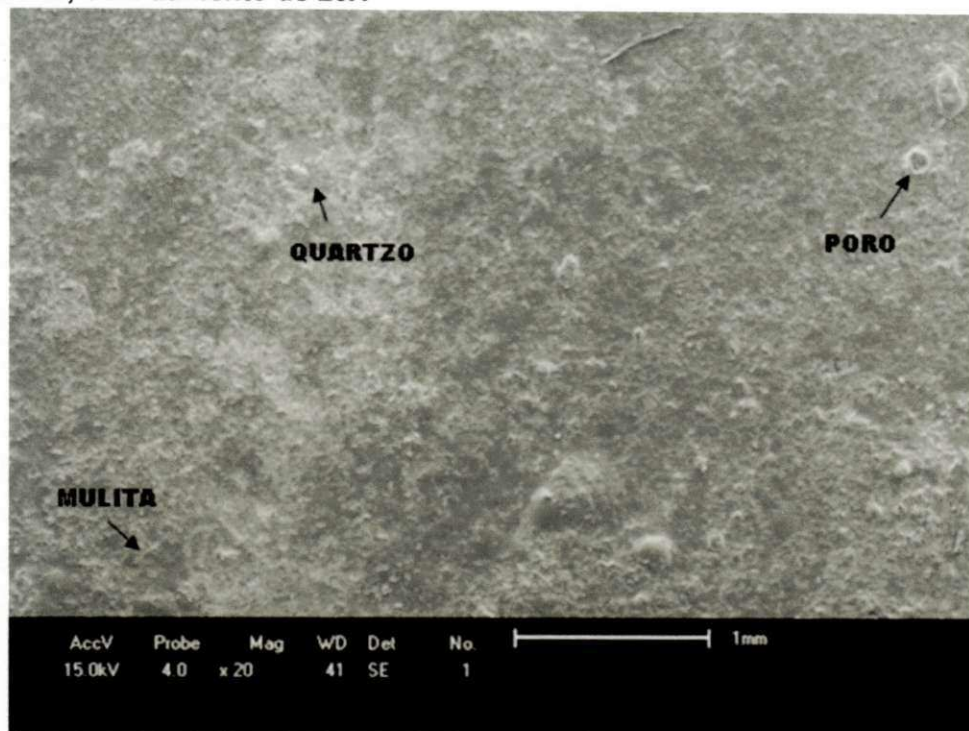
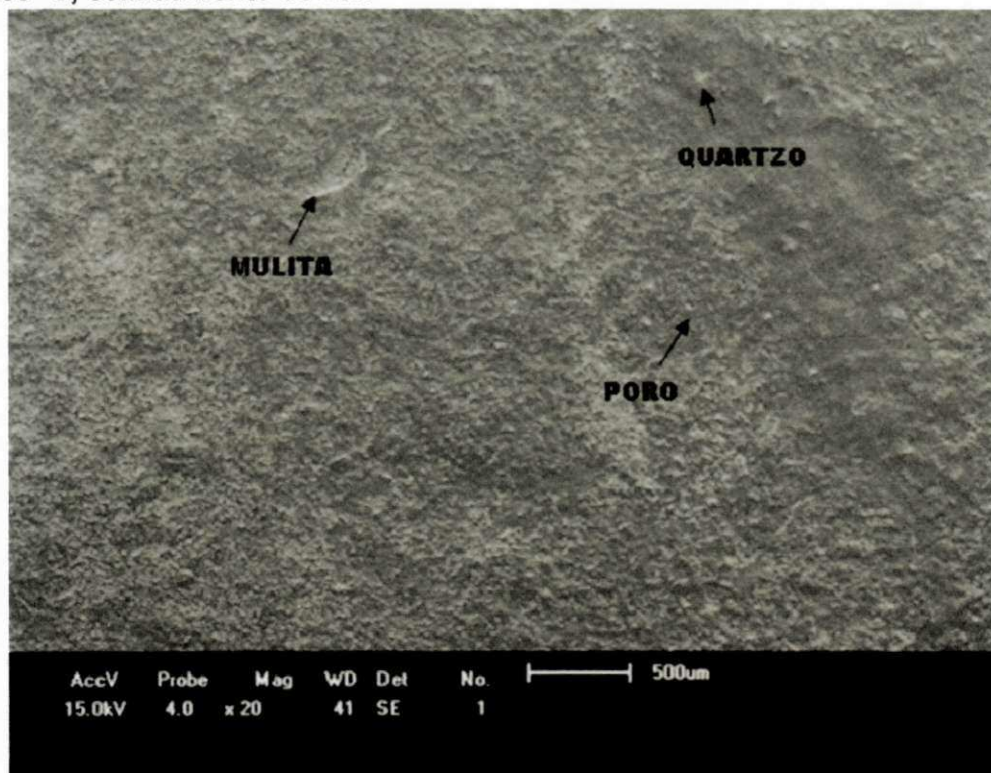


Figura 4.53 – Micrografia do corpo cerâmico com 6% de resíduo vítreo, queimados à 1.250 °C, com aumento de 20X



De um modo geral, observa-se nas Figuras 4.50 a 4.53, que a análise da microestrutura revelou a presença de partículas de quartzo e mulita, fase vítrea, poros, trincas e bolhas de gás aprisionadas na fase vítrea. Variando de tamanho e quantidade, conforme a adição do resíduo vítreo em sua composição.

Como pode ser visualizado na Figura 4.50, a amostra que correspondente a massa padrão, apresenta uma superfície mais rugosa e uniforme quando comparada com as amostras com o resíduo vítreo (Figuras 4.51, 4.52 e 4.53). Isso ocorre provavelmente, devido as amostras com resíduo vítreo apresentarem uma maior fase líquida durante a sinterização, estes valores corroboram com Bernadin (2006) e Bergmann (2004).

Esta temperatura de queima, 1250°C (Figuras 4.50 a 4.53), mostrou a presença de uma quantidade de porosidade menor do que as amostras queimadas em temperaturas inferiores, provavelmente pela maior reação entre o líquido formado e a fase cristalina. A superfície da amostra apresenta-se livre de porosidade aberta, explicando os baixos valores de absorção de água e porosidade aparente.

As Figuras 4.54 a 4.57 apresentam as micrografias dos corpos de prova padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo vítreo respectivamente, queimados na temperatura de 1.240 °C, com aumento de 20X.



Figura 4.54 – Micrografia do corpo cerâmico padrão, queimados à 1.240 °C, com aumento de 20X

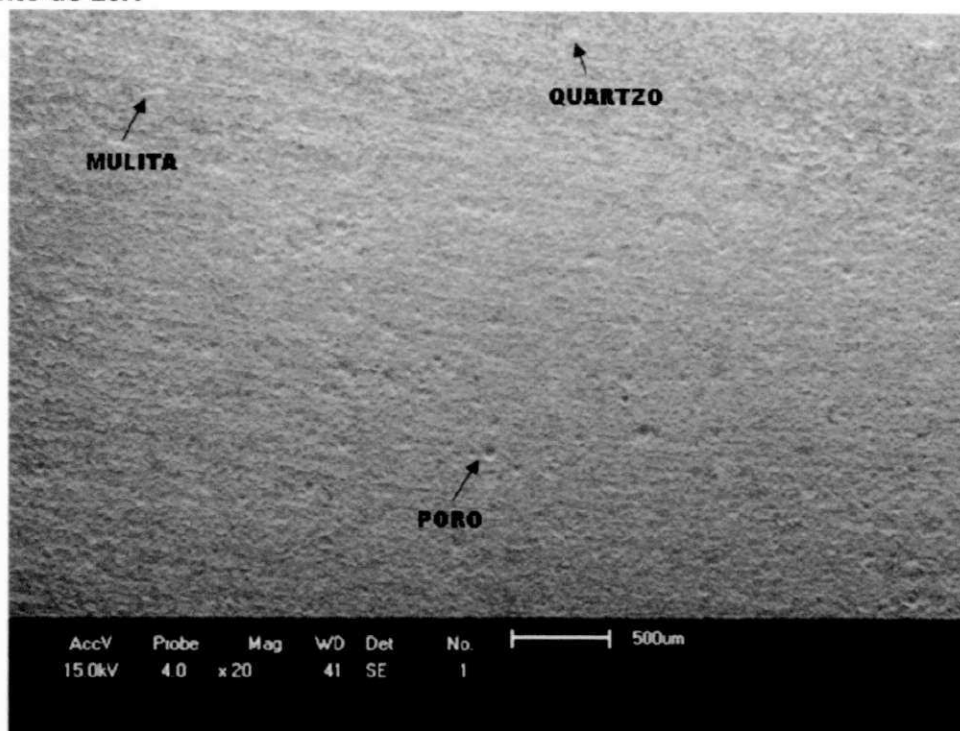


Figura 4.55 – Micrografia do corpo cerâmico com 4% de resíduo vítreo, queimados à 1.240 °C, com aumento de 20X

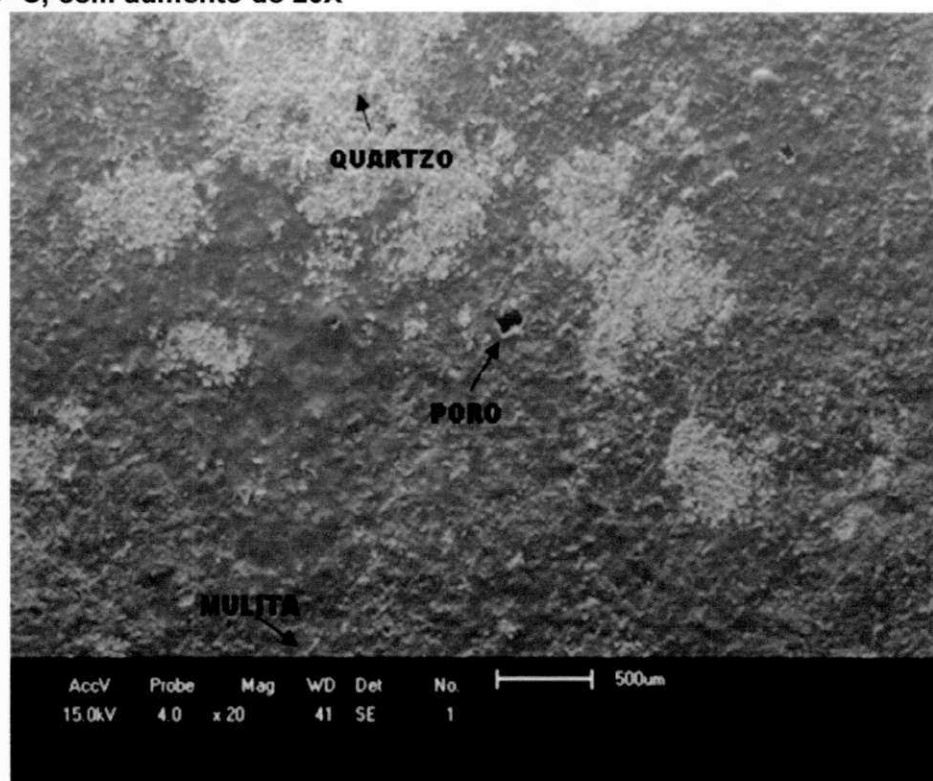


Figura 4.56 – Micrografia do corpo cerâmico com 5% de resíduo vítreo, queimados à 1.240 °C, com aumento de 20X

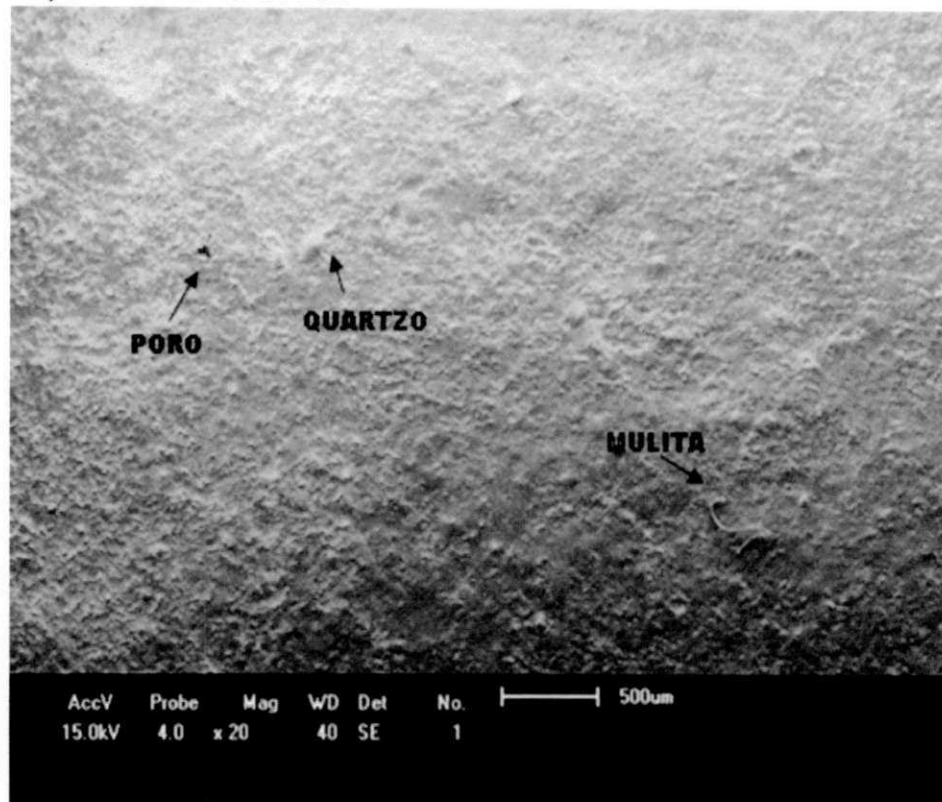
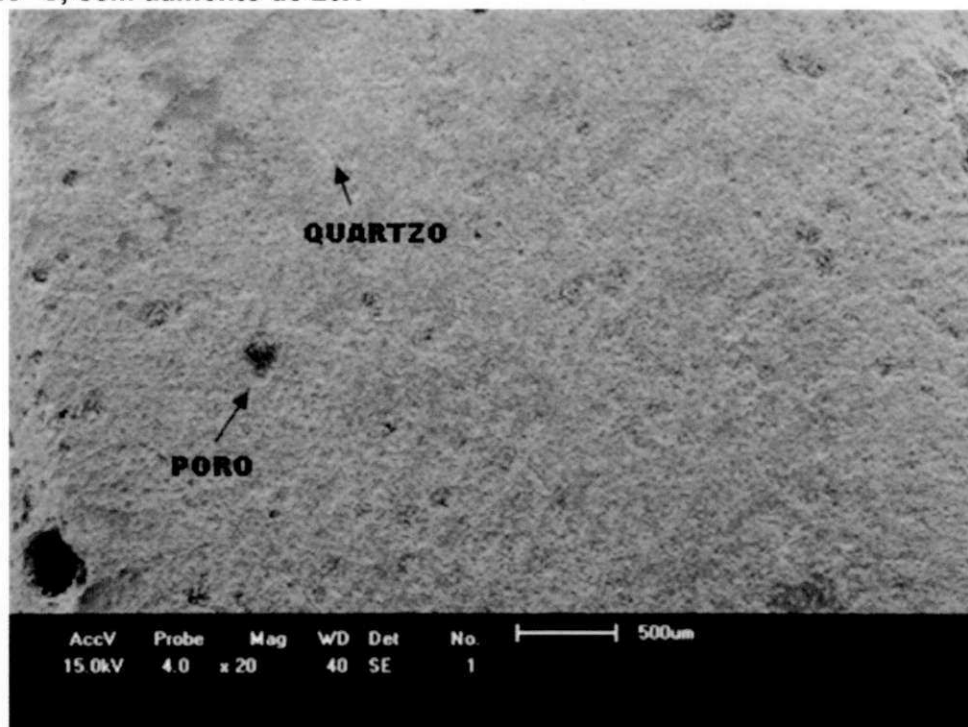


Figura 4.57 – Micrografia do corpo cerâmico com 6% de resíduo vítreo, queimados à 1.240 °C, com aumento de 20X



Identifica-se nas Figuras 4.54 a 4.57 que o quartzo se dissolveu parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina se forma, a mulita. O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente, estão dispersas, resultado também observado por SANCHEZ (2001).

Quando comparados com as micrografias da temperatura de queima de 1250 °C (Figuras 4.50 a 4.53) verifica-se uma menor fase vítrea presente nas composições.

As Figuras 4.58 a 4.61 apresentam as micrografias dos corpos de prova padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo vítreo, respectivamente, queimados na temperatura de 1.230 °C, com aumento de 20X.

**Figura 4.58 – Micrografia do corpo cerâmico padrão, queimados à 1.230 °C, com aumento de 20X**

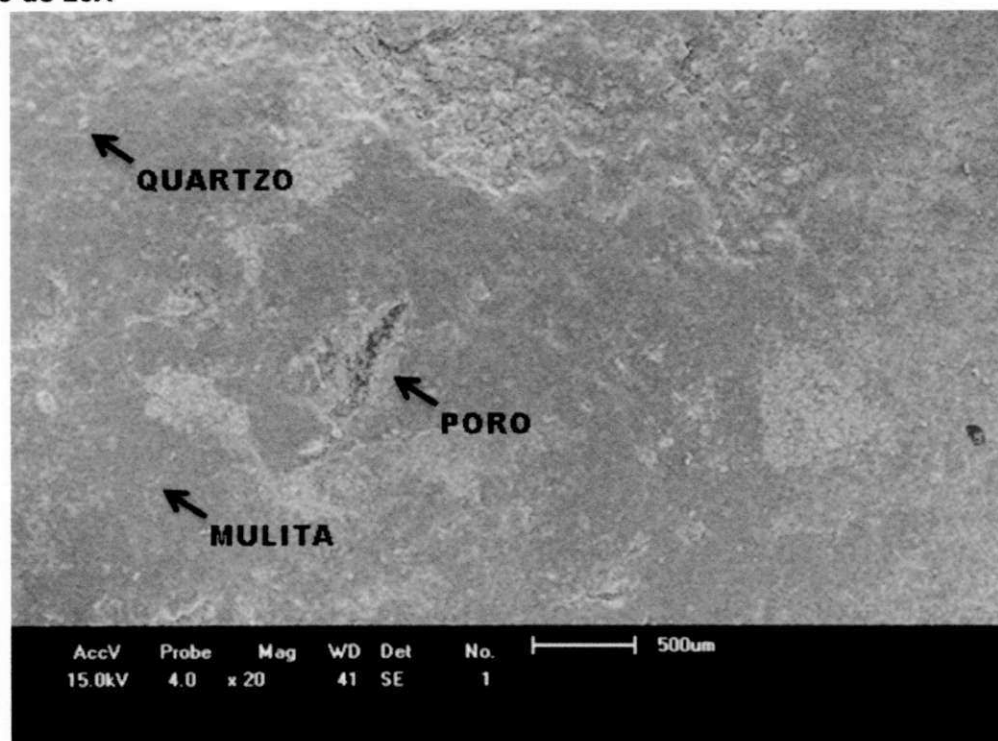


Figura 4.59 – Micrografia do corpo cerâmico com 4% de resíduo vítreo, queimados à 1.230 °C, com aumento de 20X

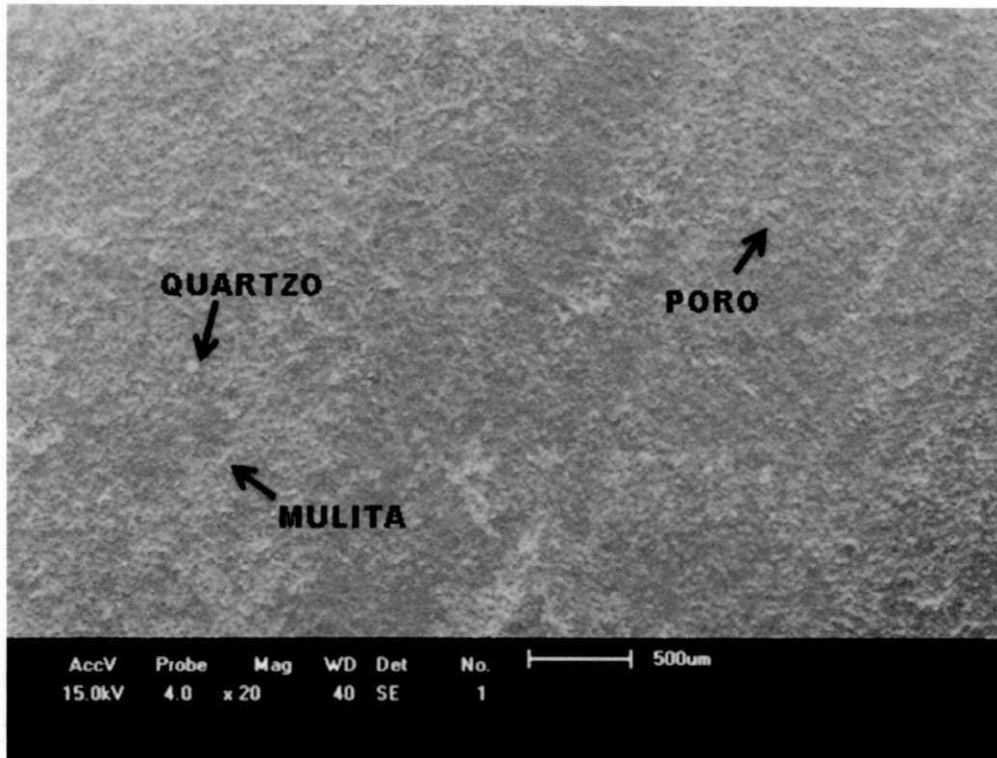
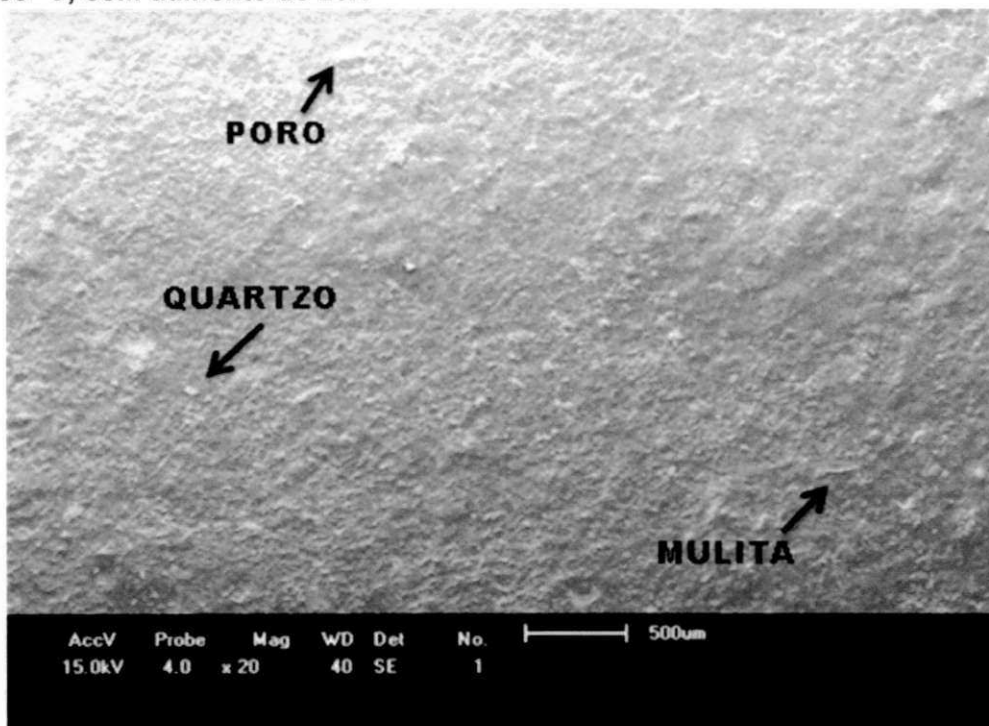
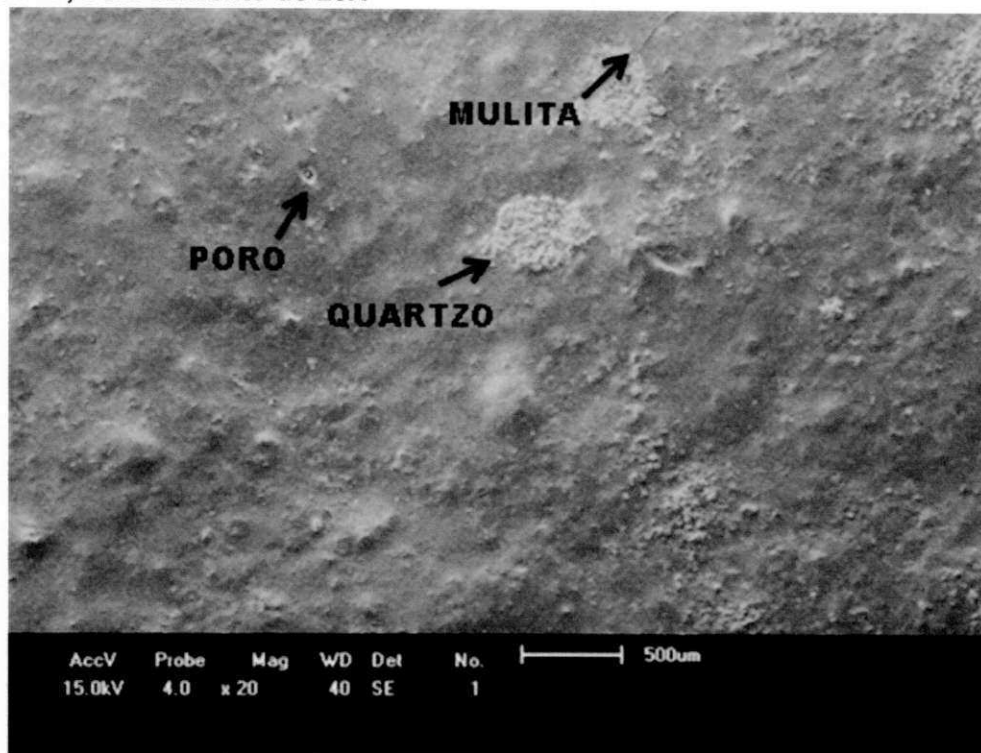


Figura 4.60 – Micrografia do corpo cerâmico com 5% de resíduo vítreo, queimados à 1.230 °C, com aumento de 20X



**Figura 4.61 – Micrografia do corpo cerâmico com 6% de resíduo vítreo, queimados à 1.230 °C, com aumento de 20X**



A medida que a temperatura de queima é mais baixa, neste caso 1230 °C (Figuras 4.58 a 4.61), observa-se uma menor quantidade de poros na superfície da peça, pois não tem temperatura suficiente para que os gases aprisionados sejam liberados, também há uma maior presença de aglomerados de quartzo além de uma menor quantidade de fase vítrea, quando comparados com as micrografias das amostras queimadas a 1240 °C e 1250 °C (Figuras 4.50 a 4.57).

Ainda pode ser observada a presença da mulita que ocorre devido à reação entre o quartzo e a alumina contida na argila, durante o processo de sinterização em temperaturas acima de 1075 °C . Estes valores corroboram com Luz (2008).

As Figuras 4.62 a 4.65 apresentam as micrografias dos corpos de prova padrão, com 4%, 5% e 6% de resíduo vítreo respectivamente, queimados na temperatura de 1.220 °C, com aumento de 20X.



Figura 4.62 – Micrografia do corpo cerâmico padrão, queimados à 1220 °C, com aumento de 20X

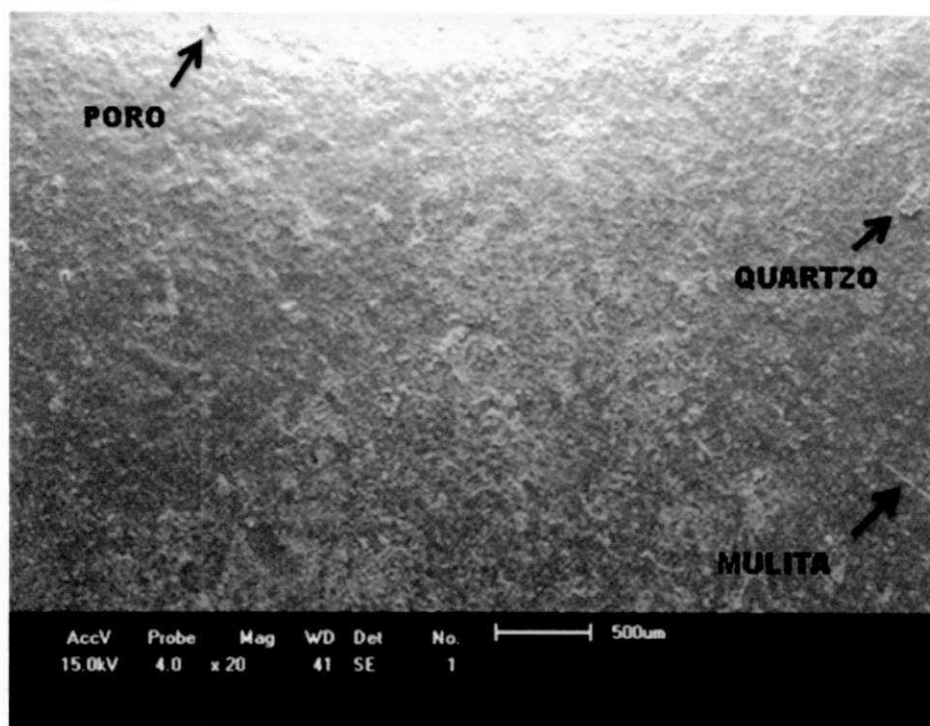


Figura 4.63 – Micrografia do corpo cerâmico com 4% de resíduo vítreo, queimados à 1.220 °C, com aumento de 20X

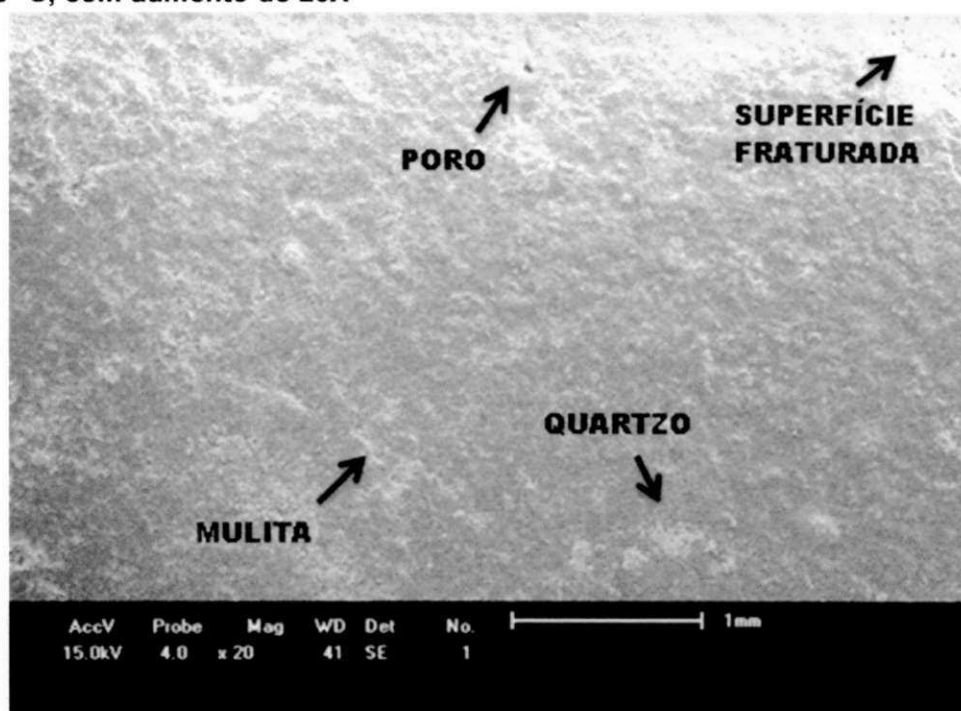


Figura 4.64 – Micrografia do corpo cerâmico com 5% de resíduo vítreo, queimados à 1.220 °C, com aumento de 20X

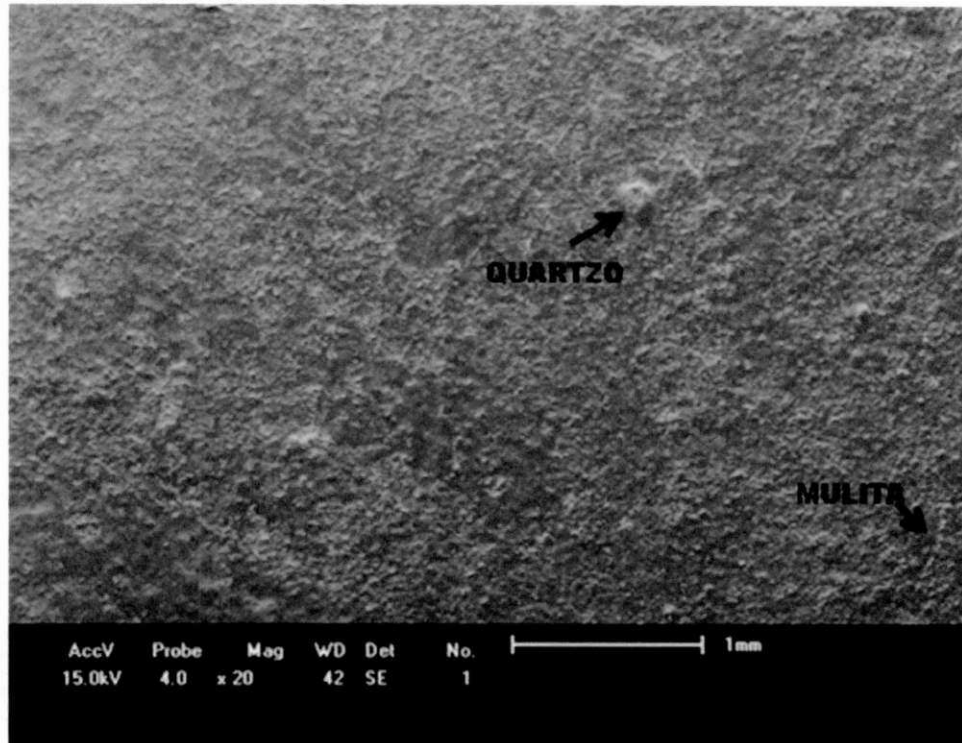
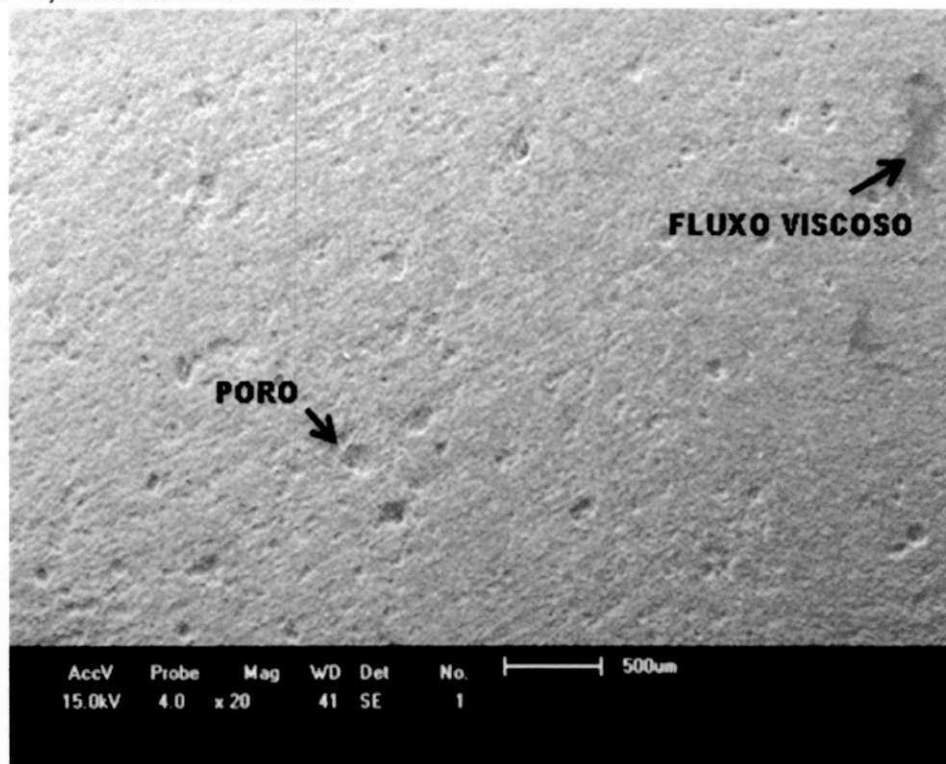


Figura 4.65 – Micrografia do corpo cerâmico com 6% de resíduo vítreo, queimados à 1.220 °C, com aumento de 20X





Para os corpos cerâmicos queimados à 1.220 °C (Figuras 4.62 a 4.65), observa-se superfícies mais rugosa, com uma menor quantidade na presença do fluxo viscoso e poros superficiais. Analisando a Figura 4.63 observa-se uma fratura, onde é possível ver a presença de uma grande quantidade de poros internos, provavelmente porque a temperatura de queima foi suficiente para que o fluxo viscoso possa preencher grande parte dos poros.

A superfície das amostras são rugosas devido, a presença do quartzo, porque os grãos de quartzo permanecem inertes durante a sinterização, ou seja não obteve-se temperatura suficiente para que houvesse uma maior reação.

## 5 CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho de pesquisa que buscou otimizar o processo de incorporação de resíduo vítreo em massas cerâmicas para grés sanitários em substituição parcial ao feldspato, foi possível constatar que:

- No que se refere à composição química, observou-se que os percentuais de óxidos presentes nas matérias primas tradicionais e no resíduo vítreo utilizados para realização da pesquisa, apresentaram teores característicos destes materiais. Para o resíduo de vidro plano, os teores de óxidos encontrados, revelaram tratar-se de vidro classificado como soda-cal. E que, este tipo de resíduo, apresentou teores de óxidos fundentes que podem atuar formando fase líquida na queima e reduzindo a porosidade do material;
- Na análise granulométrica as matérias-primas argila e caulim apresentaram uma maior predominância nas frações de tamanhos médios. O quartzo e o Feldspato mostraram distribuição estreita. A análise granulométrica do resíduo de vidro plano apresentou distribuição estreita na fração grossa. Este ensaio identificou uma boa distribuição de partículas, que contribui para um bom empacotamento das mesmas e, proporciona ótimas propriedades mecânicas ao produto final;
- Nos difratogramas e das curvas DTA das amostras, verificou-se que seus resultados apresentaram picos e bandas característicos de cada material, tratando-se da argila ball-clay, do caulim, do quartzo, do feldspato potássio e do resíduo vítreo;
- A determinação das curvas de fluxo e das viscosidades das composições cerâmicas estudadas, indica ser um método rápido e eficiente para se entender o comportamento reológico das barbotinas cerâmicas. Também identificou a quantidade ideal de defloculante (silicato de sódio) a ser utilizado na barbotina, a fim de obter uma ótima dispersão, capaz de conferir propriedades físico-mecânicas satisfatórias às peças cerâmicas ;.

- A absorção de água dos corpos cerâmicos estudados, diminuiu com a temperatura de queima dos mesmos, isso pode ser explicado pelo preenchimento dos poros durante a fusão dos óxidos fundentes presentes nas massas. Verificou-se também, que a massa padrão e a massa com 6% de vidro, mostraram melhores comportamentos na temperatura de 1240 °C, o que não ocorreu nas composições com 4% e 5% de resíduo de vidro, que alcançaram os valores exigidos pela norma da ABNT , apenas na temperatura de 1250 °C;
- Os resultados de porosidade aparente indicam que a composição com 6% de resíduo de vidro sinteriza melhor que as outras composições, tanto na temperatura de 1.240 °C como na de 1.250 °C, deste modo, apresentam os valores de porosidade menores devido à elevada quantidade de fase vítrea promovida pelo resíduo juntamente com o feldspato, presentes na massa, que funcionam como fundentes durante o ciclo de queima.
- A massa específica aparente para os corpos de prova com a presença do resíduo de vidro em sua composição, apresentou menores valores quando comparados com a massa padrão, isto ocorreu provavelmente devido a presença do óxido de cálcio no vidro que durante o processo de queima é liberado gerando gases no processo de sinterização e diminuindo a massa específica aparente da peça;
- A retração de secagem e de queima de todas as amostras estudadas apresentaram percentuais dentro dos padrões recomendados para cerâmica branca, em que a retração de secagem foi menor que 1% e a de queima menor que 12%, especificações recomendadas pela indústria para grés sanitários;
- A perda ao fogo apresentou valores muito próximos nas temperaturas de 1220 °C e 1230 °C, para todas as composições estudadas. Também foi identificado um aumento da perda ao fogo com o aumento da temperatura, (1240 °C e 1250 °C), devido as transformações químicas e físicas que ocorreram no material quando submetidas a elevadas temperaturas;

- A cor da queima das peças cerâmicas estudadas nas diferentes composições e temperaturas de queima, não apresentou variação, a cor cinza foi identificada em todos os corpos de prova, devido a composição da massa e a temperatura de queima não serem tão diferentes;
- Para o ensaio de flexão à tres pontos, observou-se que a massa padrão apresentou um maior valor de resistência do que as com resíduo de vidro em sua composição, mas todas as composições mostraram valores dentro dos permitidos pela Norma Europeia EM 100 (maior ou igual a 27N/mm<sup>2</sup>), em todas as temperaturas de queima;
- Através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura, foi possível identificar a presença do quartzo, da mulita, do fluxo viscoso e dos poros existentes na superfície dos corpos cerâmicos. Também foi possível verificar que quanto maior a temperatura de queima maior a quantidade de fluxo viscoso e maior a quantidade de poros superficiais devido o desaprisionamento dos gases internos.

Conclui-se,Portanto, pode-se concluir que é possível utilizar o resíduo de vidro como fundente, substituindo parcialmente o feldspato, mas é de suma importância o uso de programas de otimização de produtos na formulação das massa cerâmicas, a fim de identificar as quantidades ideais de cada componentes e temperatura de queima adequada para obter corpos cerâmicos com propriedades dentro dos padrões para grés porcelanato.

## REFERÊNCIAS

- ABRAVIDRO. **O vidro plano – Reciclagem**. Revista. Edição 447, Março de 2010.
- ALBUQUERQUE, F. R.; SANTOS, I. M. G.; LIMA, S. J. G.; SANTOS, M. R.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; MARTINELLI, A.E. **Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais**. 53 Cerâmica, Natal-RN, 2007.
- ANDRADE, F. L. F. **Estudo da formulação de massas cerâmicas provenientes da região do Seridó-RN para fabricação de telhas**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Departamento de Engenharia Mecânica, Natal- RN, março de 2009.
- ARAÚJO, F.A. **A influência da adição de caulim, quartzo e feldspato potássico na formulação de massas cerâmicas para telhas: Modelo Estatístico**. 2008, 87p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- BARBATO, V. N.; OGASAWARA, T.; SAMPAIO, J. A. **Aproveitamento de feldspato pegmatítico da região Borborema-Seridó para produção de vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita**. Série Rochas e Minerais Industriais. CETEM, 2008.
- BIFFI, G. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3. ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.
- BÓ, M.; SILVA, L.; OLIVEIRA, V. VILMAR, A. **Fabricação de Vetrosas com a Utilização de Resíduos de Vidro Plano e Vidro de Bulbo de Lâmpadas**. Cerâmica Industrial, 14 (4) Julho/Agosto, 2009
- BRAZ, E. **Análise-Síntese da Mineração Brasileira**. Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia. Relatório Técnico 78 - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-Sgm, outubro 2009.
- BRUXEL, F. R.; OLIVEIRA, E. C.; STULP, S.; MULLER, C. S.; ETCHEPARE, C. S. **Study of the gem residue (sludge) addition in bulk red ceramics**. Cerâmica vol.58 nº 346 São Paulo Apri./June 2012
- CAVALCANTI, M.S.L. **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**. 2010, 158p. Tese (Doutorado). Programa de Pós- Graduação Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

CEMPRE. **A problemática do lixo no Brasil** Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 02 de agosto de 2012

COELHO, J.M. ;JUNIOR, M.C.; et al.. **Argila para Cerâmica Branca**. CETEM, Rio de Janeiro. Cap. 34 – pág. 771 – 791, 2008.

DELLA, V.P.; KÜHN, I.; HOTZA,D. **Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica**. Cerâmica industrial. São Paulo, v. 10, março, 2005.

DUTRA, R.P.S.; MORAES, M.L.V.N.; et al. **Comportamento Térmico de Argilas Plásticas do Rio Grande do Norte: Otimização das Curvas de Queima**. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios E Metalurgia Extrativa. Anais...Natal: UFRN, 2005. P. 384-390.

DUTRA, R.P.S.; ARAÚJO, P.A.S.; VARELA, M.L.; NASCIMENTO, R.M.; GOMES, U.U.; PASKOCIMAS, C.A.. **Propriedades tecnológicas de materiais cerâmicos de base argilosa conformados por extrusão e submetidos a diferentes ciclos de queima**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006.

FRANCO, A. L. C. **Revestimentos Cerâmicos de Fachada: Composição, Patologias e Técnicas de Aplicação**. Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Construção Civil da Escola de Engenharia UFMG. Belo Horizonte, 2009.

GODINHO, K. O; J.N. F.HOLANDA; SILVA, A.G.P.da Silva. **Obtenção e avaliação de propriedade tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados**. Cerâmica, v.51, p 419-427, jun, 2005.

GOMES C. M.; REIS J. P. dos; LUIZ J. F., OLIVEIRA A. P. N.; HOTZA, D. **Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas**. Cerâmica, v.51, p.336-342, 2005.

HECK, C. **Gres Porcelanato**. Ceramica Industrial, vol 1-45. Agosto/Dezembro, 1996

HOLANDA, J. N. F. ;SOUSA, S. J. G.; **Formulação e Propriedades de Queima de Massa para Revestimento Poroso**. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro-SP, 2005.

IBGE. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável: Brasil, 2010**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/ids2010.pdf>

JOHN, V.M. **Reciclagem de resíduos na construção civil – contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. São Paulo, 2000. 102p. Tese (livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.



LIMA, M.M.T.M; CAMARINI, G. **Método de Determinação da Silica Cristalina na Poeira dos Processos de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. *Cerâmica Industrial*, vol 11, Julho\Agosto 2006.

LORENZI, V. **Reaproveitamento do resíduo sólido proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria cerâmica de grés porcelanato**. Dissertação. Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais. Criciúma, março de 2005.

LUZ, A. B. ; LINS, F. A. F. ; COELHO, J. M. **Feldspato**. In: **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2008, p.467-486.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S. **Use of glass waste as a fluxing agent for manufacturing of porcelain stoneware tiles**. *Matéria (Rio J.)* vol.13 no.1 Rio de Janeiro Jan./Mar. 2008.

MONTEIRO, B.; SANTOS, D.; CRISTINA, G.; JESUS, J.; SAITO, V. N. **Reaproveitamento de lâmpada fluorescente em massa de grés porcelanato**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

MOREIRA, J. M. S.; M. FREIRE, N.; HOLANDA, J. N. F. **Utilization of granite sawing waste from Espírito Santo state in red ceramic**. *Cerâmica* vol.49 no.312 São Paulo Oct./Dec. 2003.

MORELLI, A.C; BALDO, J.B. **Barbotinas cerâmicas contendo rejeito de vidros soda cal para maturação em baixa temperatura**. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.8, n.3, p.42-46, 2003.

MOTTA, J. F. M., ZANARDO, A. e Junior, M. C. *et al.*. *Cerâmica Industrial*. **As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional**. São Paulo, v. 7, n. 1, p. 33-40, jan/fev, 2002.

MOTTA, J. F. M., ZANARDO, A. e Junior, M. C. *et al.*. *Cerâmica Industrial*. **As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos**. São Paulo, v. 6, março, 2001.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JUNIOR, M.C. *As Matérias Primas Cerâmicas*. *Revista Cerâmica Industrial*, vol 6 (2), Março/Abril, 2001

NASCIMENTO, L. S. **Louça Sanitária Verde: Relação entre porosidade final e a presença de resíduos da indústria de papel na composição de massas cerâmicas para a produção de louça sanitária**. Dissertação de Mestrado, Curitiba 2010.

NETO, G. S. **Estudo de matérias-primas do Rio Grande do Norte para uso em revestimento poroso: influencia do teor de dolomita e temperatura de calcinação nas propriedades físico-mecânicas.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de doutorado, 2007.

NORTON, F.H. **Introdução á tecnologia cerâmica.** São Paulo: Edgard Bucher Ltda, 1983.

OLIVEIRA, E. M. S. , HOLANDA J. N. F. **Influence of the addition of water treatment sludge on the properties and microstructure of red ceramic.** Cerâmica vol. 54, pag. 167-173, São Paulo, 2008.

OLIVEIRA, I. R. A. R.; STUDART, R. G. PILEGGI; V. C. PANDOLFELLI. **Dispersão e empacotamento de partículas - princípios e aplicações em processamento cerâmico.** São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

OLIVEIRA, J.C.S. **Adição de calcário em duas massas cerâmicas vermelhas empregadas na fabricação de tijolos.** Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral. Dissertação, Recife 2008.

PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e empacotamento de partículas.** São Paulo, Fazendo Arte, 224p. 2000.

PINHEIRO, A.S. **Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do rio grande do norte e queima a gás natural.** 2006, 118p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

RIBEIRO A. S. M.; DAVIM, E. J. R; MONTEIRO, R. C.; FERNANDES, M. H. V. **Valorização das escórias da celulose do Caima por técnicas de vitrificação.** Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro e CICECO, Universidade de Aveiro. Prémio spm – dia mundial dos materiais, 2007.

RIBEIRO,S.; LUZ,A.P., **Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato.** Revista Matéria, v. 13, n. 1, pp. 96 – 103, 2008.

RODRIGUES, A. C. M; PEITL, O. **Reciclagem de Vidro no Brasil: Um Panorama Geral.** El reciclado del vidrio en Iberoamérica. España : Red Iberoamericana sobre Ciencia y Tecnologia de Materiales Vitreos, 1999.

SANCHEZ, E., ORTZ, M.J., GARCIA-TEM, J.; CANTAVELLA, V. **Efeito da composição das matérias primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final.** Cerâmica Industrial 5 (15 a22) Setembro/Outubro, 2001

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas.** 2ª edição revisada e ampliada. v.1,2 e 3. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1989.

SEBRAE. Relatório Completo. **Produtos em cerâmica para decoração e utilitários.** Estudo de Mercado. SEBRAE, 2008.

SILVA, F.A.N.G. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó (RN)**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/ COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.70p.

SILVA, J.B. **Avaliação da potencialidade dos resíduos de gesso de revestimento incorporados em formulações de massas Cerâmicas**. 2008. 192p. Tese (Doutorado). Programa de Pós- Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

SOUSA, L. D. A.; HARIMA, E.; LEITE, J. Y. P. **Rejeito de Caulim de Apl de Pegmatito do Rn/Pb – Uma Fonte Promissora para Cerâmica Branca**. Holos, Ano 23, Vol. 3.

SPACEK, P. F. C. **Controle de Qualidade de Fritas Cerâmicas**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC. Criciúma, julho de 2009.

TANNO, E. L.; CUCHIERATO, G.; MOTTA, J.M.; JUNIOR, M.C.; SINTONI, A.; MACHADO, S.; YOKOTA R. **Perspectivas para a indústria de cerâmica de sanitários no Brasil**. *Cerâmica Industrial*, 8 (4) Julho/Agosto, 2003.

TORRES, P.; FERNANDES H.R.; OIHERO, S.; FERREIRA, J.M.F. **Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles**. *Journal of the European Ceramic Society-Elsevier*, London, v.29, p.23-30, Jan.2009.

ZANOTTO, E. D. **Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro** Galeria de Inventores Brasileiros. Publicado: Setembro 2002 Disponível em: <http://www.redetec.org.br/inventabrasil/reformix.htm>. Acesso em: 16 de Fevereiro de 2012.

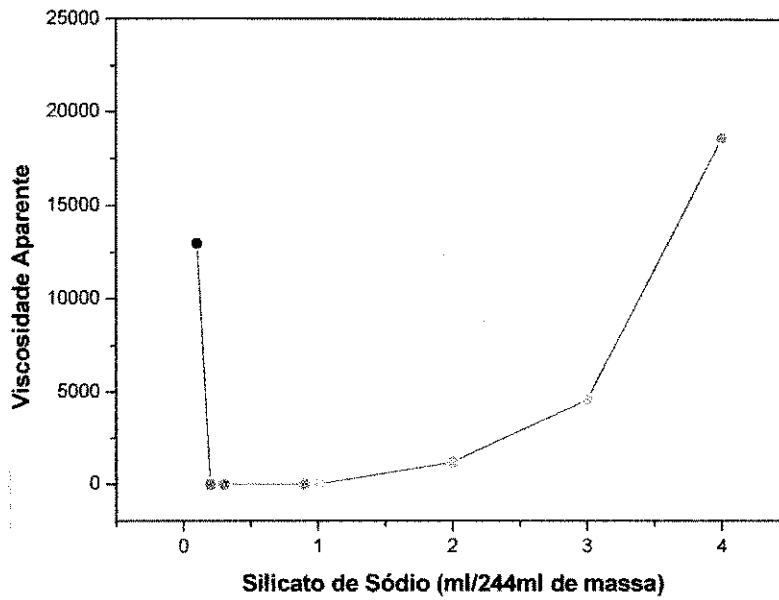
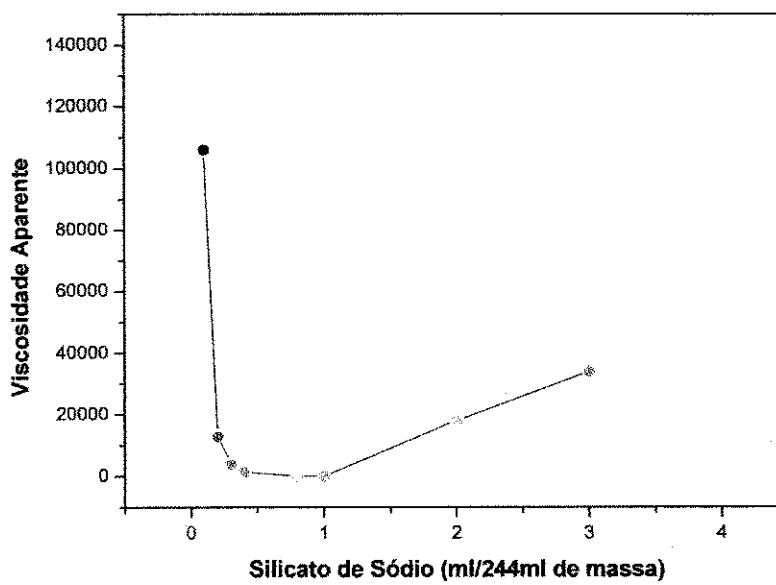
**APENDICE A****Figura 4.31 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa padrão****Figura 4.32 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 4% de vidro**

Figura 4.33– Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 5% de vidro

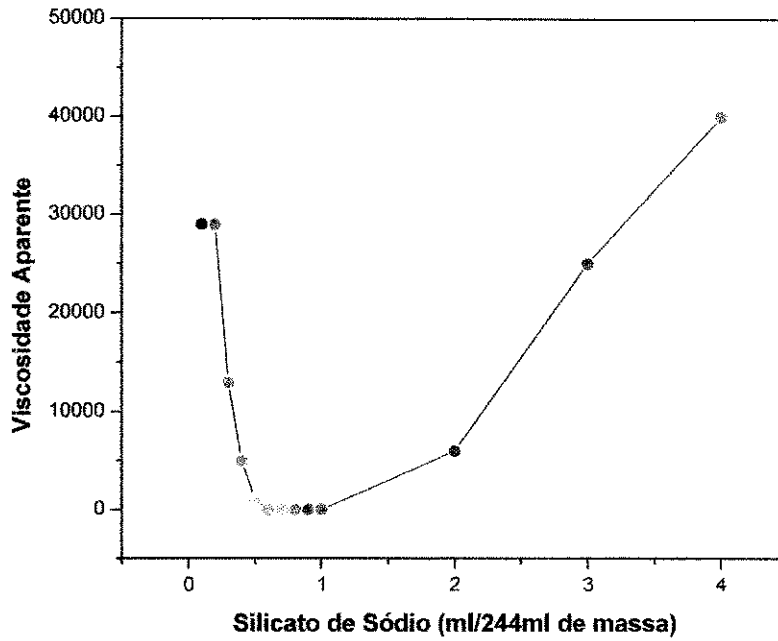


Figura 4.34 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 6% de vidro

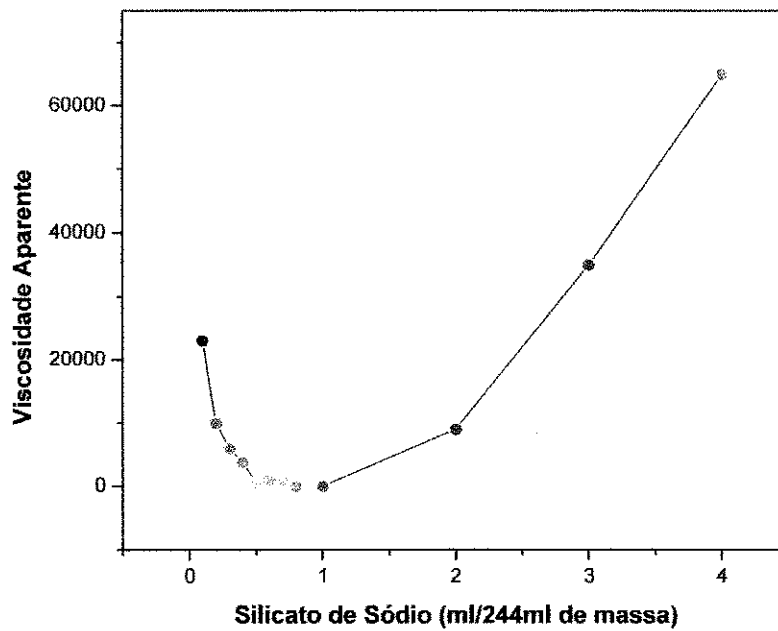


Figura 4.35 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa padrão

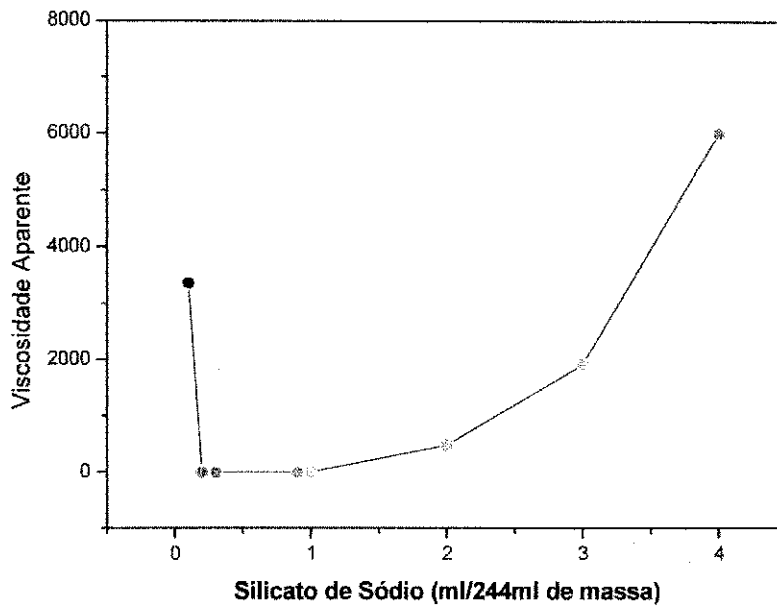


Figura 4.36 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 4% de vidro

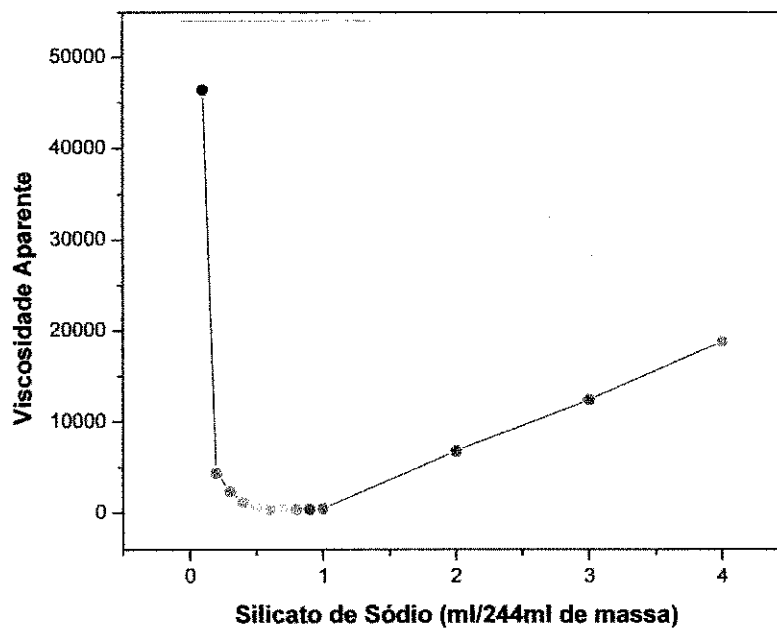




Figura 4.37 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 5% de vidro

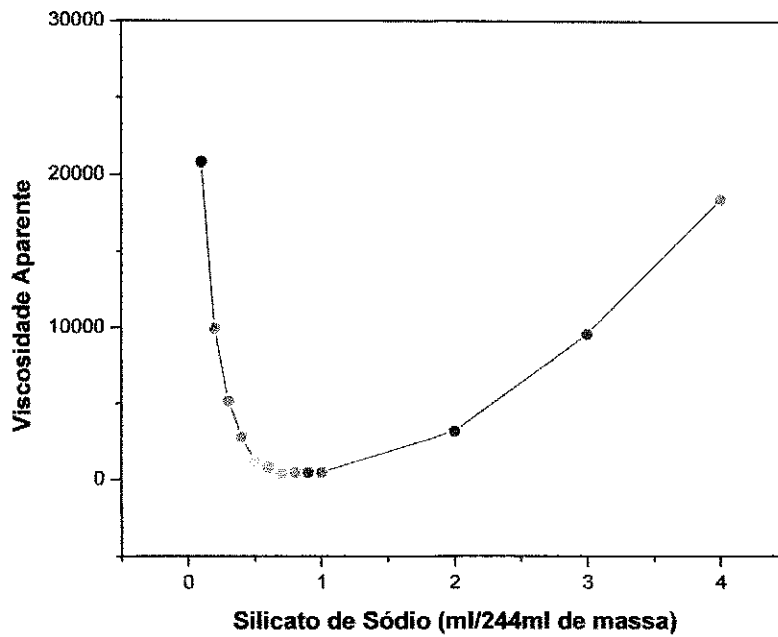


Figura 4.38 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 6% de vidro

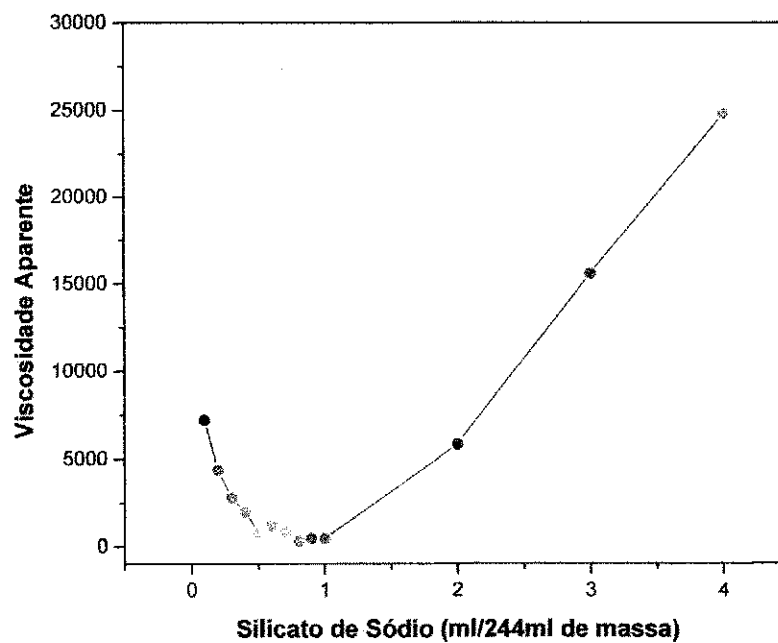


Figura 4.39 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa padrão

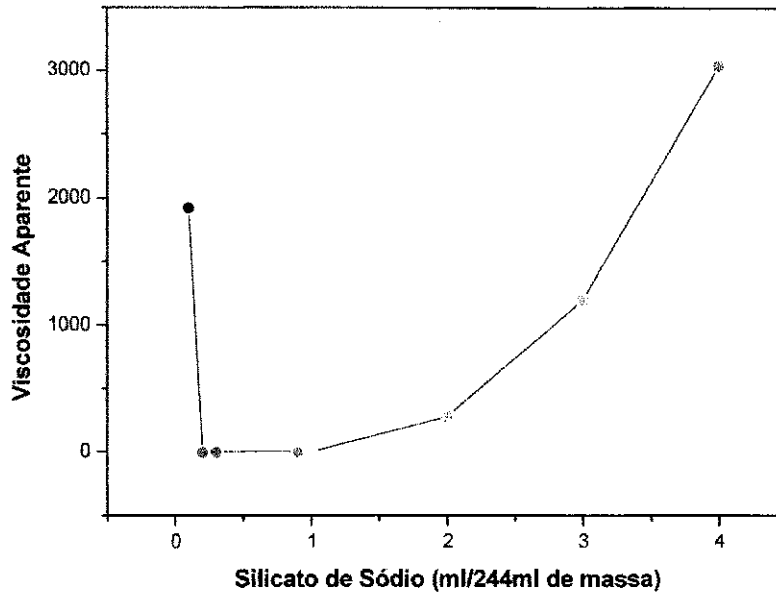


Figura 4.40 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 4% de vidro

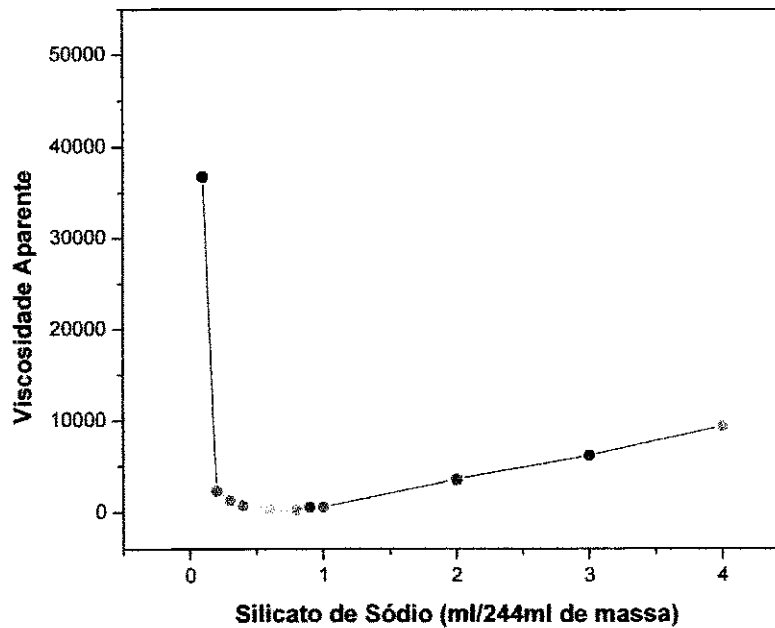


Figura 4.41 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 5% de vidro

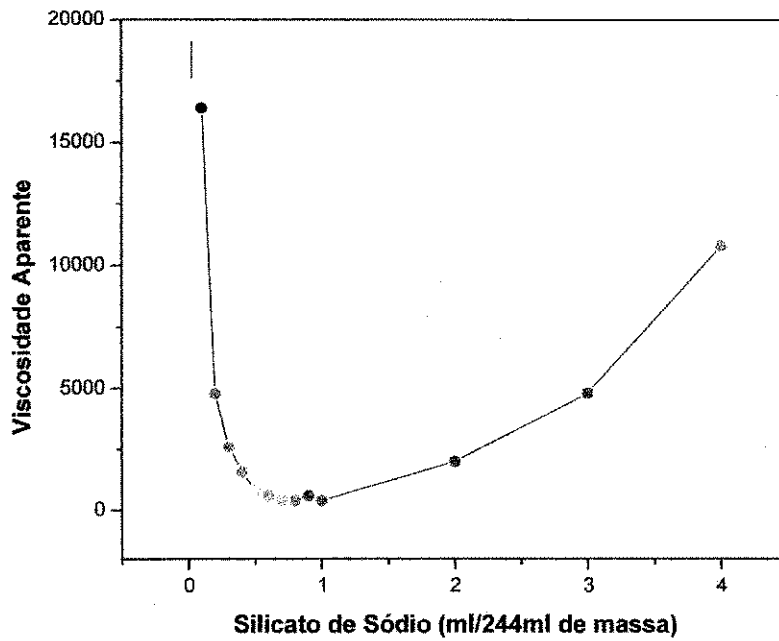


Figura 4.42 – Viscosidade aparente em função da quantidade de silicato de sódio adicionado a massa 6% de vidro

