

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

Karina Ruiz Silva

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE QUARTZITO EM MASSA CERÂMICA PARA
PRODUÇÃO DE PORCELANATO**

Campina Grande – PB

2018

Karina Ruiz Silva

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE QUARTZITO EM MASSA CERÂMICA PARA
PRODUÇÃO DE PORCELANATO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana

Prof^a. Dr^a. Lizabetha Fernanda Araújo Campos

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

S586i

Silva, Karina Ruiz.

Incorporação de resíduos de quartzito em massa cerâmica para produção de porcelanato / Karina Ruiz Silva. - Campina Grande, 2018.

103 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Profa. Dra. Lizabetha Fernanda Araújo Campos".

Referências.

1. Porcelanato. 2. Resíduo de Quartzito. 3. Planejamento Composto Central. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Campos, Lizabetha Fernanda Araújo. III. Título.

CDU 666.3(043)

CURRICULUM VITAE

Graduação em Engenharia Industrial Química pela Universidade de São Paulo (2016).

KARINA RUIZ SILVA

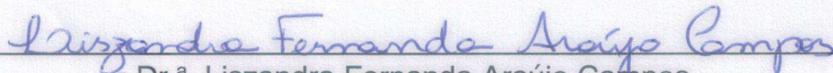
INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE QUARTZITO EM MASSA CERÂMICA
PARA PRODUÇÃO DE PORCELANATO

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

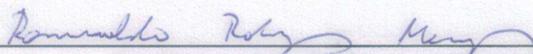
Aprovado em: 08/08/2018



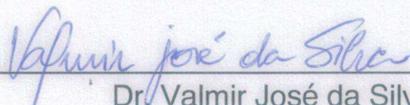
Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Lizzandra Fernanda Araújo Campos
Orientadora Externa
DEMAT/UFPB



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Valmir José da Silva
Examinador Externo
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

Dedico este trabalho
Aos meus amados pais, Ivone e Silvanio.
À minha querida madrinha, Lucia.
À minha saudosa avó, Maria.
Ao meu companheiro e melhor amigo, Leandro.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, fonte inesgotável de paz e luz, por mais esta conquista em minha vida. “Deem graças ao Senhor porque ele é bom; o seu amor dura para sempre.” (Salmos 118:1)

Aos meus pais, que mesmo distantes fisicamente, me apoiaram durante toda a jornada acadêmica, sempre me incentivando a trabalhar com fé, foco e determinação.

Ao meu companheiro e melhor amigo, Leandro, por acreditar no meu potencial e por me apoiar em cada decisão. Imensa gratidão por toda a confiança e todo o suporte.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), pela grande oportunidade.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana, sempre atenciosa e prestativa, por me conduzir de forma tão sábia durante todo o período do mestrado. À minha orientadora externa, Prof^a. Dr^a. Lizzandra Fernanda Araújo Campos, sempre solícita, por me acompanhar e contribuir efetivamente para a concretização deste trabalho. À ambas, gratidão pela confiança, disponibilidade e liberdade de trabalho proporcionada. Muito obrigada por compartilharem os seus conhecimentos e por ensinarem grandes lições.

Ao Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes e ao Dr. Valmir José da Silva, por aceitarem compor a banca examinadora, contribuindo tecnicamente para a conclusão deste trabalho.

Aos Laboratórios de Tecnologia de Materiais (LTM) e de Caracterização de Materiais, ambos pertencentes à Unidade Acadêmica de Eng. de Materiais da UFCG, pela realização de diversos tipos de análises. Agradecimento especial aos queridos Dr. Valmir José da Silva, Dr^a. Ester Pires de Almeida e Dr^a. Juliana de Melo Cartaxo.

Ao Laboratório de Cerâmica, pertencente ao Departamento de Eng. de Materiais da UFPB, onde foi realizada a preparação dos corpos de prova e os ensaios tecnológicos.

À indústria de revestimentos cerâmicos e à usina de beneficiamento de quartzito, pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A indústria de rochas ornamentais apresenta-se como uma grande produtora de resíduos sólidos, os quais normalmente são descartados diretamente no meio ambiente, comprometendo a flora e a fauna. Aplicações para os resíduos oriundos da extração e beneficiamento de rochas é um dos desafios atuais para a comunidade científica. O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a potencialidade da utilização de resíduos de quartzito, como matéria-prima não plástica, na composição de uma massa cerâmica industrial para produção de porcelanato. Inicialmente, realizou-se as caracterizações química, física e mineralógica das matérias-primas. Utilizou-se o planejamento composto central para definir os teores de resíduo a serem incorporados à massa cerâmica (1,76, 3, 6, 9 e 10,24% em peso) e as temperaturas de queima (1143, 1160, 1200, 1240, 1257°C). As composições foram caracterizadas pelas mesmas técnicas citadas previamente. Para a conformação dos corpos de prova foi utilizado o processo de prensagem uniaxial. As peças foram secas a 110°C, sinterizadas nas temperaturas supracitadas, e submetidas aos testes de retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência à flexão. Após a análise estatística dos resultados, outras composições com até 20% em peso de resíduo quartzito, submetidas à sinterização na temperatura de 1240°C, foram avaliadas. Os resultados revelaram que a temperatura de queima teve efeito estatisticamente significativo ($\alpha = 0,05$) sobre todas as variáveis de resposta investigadas, de forma que a elevação de seus níveis contribuiu para a diminuição da absorção de água e aumento da resistência mecânica dos corpos cerâmicos. Por outro lado, o teor de resíduo de quartzito não apresentou efeito significativo sobre as variáveis analisadas. As peças contendo até 10,24% em peso de resíduo, sinterizadas a 1240 e a 1257°C, atendem aos critérios estabelecidos pela norma internacional ISO 13006, para porcelanato (absorção de água $\leq 0,5\%$ e resistência mecânica ≥ 35 MPa). As peças com até 15% em peso de resíduo, sinterizadas a 1240°C, enquadram-se na categoria de porcelanato e aquelas com 20% em peso classificam-se como grés.

Palavras-chave: Porcelanato. Resíduo de quartzito. Planejamento composto central.

ABSTRACT

The ornamental rock industry presents itself as a major producer of solid waste, which is usually disposed directly into the environment, compromising the flora and fauna. Finding applications for the waste from the extraction and processing of rocks is one of the current challenges for the scientific community. The objective of this work is to evaluate the potential of using quartzite residues, as a non-plastic raw material, in the composition of an industrial ceramic mass for porcelain tile production. Initially, the chemical, physical and mineralogical characterization of the raw materials was carried out. Central composite design was used to define the residue contents to be incorporated into the ceramic mass (1.76, 3, 6, 9 and 10.24 wt.%) and the firing temperatures (1143, 1160, 1200, 1240 and 1257°C). The compositions were characterized by the same techniques previously mentioned. For the conformation of the specimens, the uniaxial pressing process was used. The samples were dried at 110°C, sintered and subjected for tests of linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent specific mass and three-point flexural strength. After the statistical analysis of the results, other compositions with up to 20 wt.% of quartzite residue, sintered at 1240°C, were evaluated. The results showed that the firing temperature had a significant effect ($\alpha = 0,05$) on all the investigated response variables, so that the elevation of its levels contributed to the decrease of the water absorption and increased the mechanical strength of the ceramic bodies. On the other hand, the residue content had no significant effect on the analyzed variables. The pieces containing up to 10.24 wt.% of residue, sintered at 1240 and 1257°C, met the criteria established by the international standard ISO 13006, for porcelain tiles (water absorption $\leq 0,5\%$ and mechanical strength ≥ 35 MPa). Pieces with up to 15 wt.% of residue, sintered at 1240°C, was classified as porcelain tile while those with 20 wt.% was classified as stoneware.

Key-words: Porcelain tile. Quartzite residue. Central composite design.

PUBLICAÇÕES

SILVA, K. R.; CAMPOS, L. F. A.; SANTANA, L. N. L. Resíduo de quartzito – Matéria-prima alternativa para ser incorporada em massas utilizadas na produção de grés porcelanato. **Remap - Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2018 (aceito para publicação).

SILVA, K. R.; CAMPOS, L. F. A.; SANTANA, L. N. L. Incorporation of quartzite residue in ceramic mass for porcelain tile production. In: 7th International Congress on Ceramics & 62º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2018. Foz do Iguaçu (Brasil), 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema representando uma função que liga os fatores às respostas.	38
Figura 2 – Planejamento composto central para duas variáveis codificadas	40
Figura 3 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.	46
Figura 4 – Espectro de DRX das matérias-primas.	57
Figura 5 – Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas.	58
Figura 6 – Curvas TG e ATD obtidas para a massa cerâmica para porcelanato.	60
Figura 7 – Espectros de DRX das misturas contendo 10,24% em peso de resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.	62
Figura 8 – Sobreposição das curvas de distribuição granulométrica obtidas para as misturas contendo resíduo fino (a) e resíduo grosso (b) de quartzito.	63
Figura 9 – Sobreposição das curvas TG e DTG obtidas para as misturas contendo resíduo fino (a) e resíduo grosso (b) de quartzito.	65
Figura 10 – Curvas ATD das misturas contendo resíduo fino de quartzito.	66
Figura 11 - Curvas ATD das misturas contendo resíduo grosso de quartzito.	67
Figura 12 – Retração linear de queima (%) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.	75
Figura 13 – Absorção de água (%) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.	77
Figura 14 – Porosidade aparente (%) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.	78
Figura 15 – Massa específica aparente (g/cm ³) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.	79
Figura 16 – Módulo de resistência à flexão (MPa) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.	81
Figura 17 - Espectros de DRX das peças cerâmicas contendo resíduo fino de quartzito: PRF5, PRF2, PRF9, PRF4 e PRF6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C.	83

Figura 18 - Espectros de DRX das peças cerâmicas contendo resíduo grosso de quartzito: PRG5, PRG2, PRG9, PRG4 e PRG6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C.....	84
Figura 19 – Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas contendo resíduo fino de quartzito: PRF5, PRF2, PRF9, PRF4 e PRF6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C.....	85
Figura 20 – Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas contendo resíduo grosso de quartzito: PRG5, PRG2, PRG9, PRG4 e PRG6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C.....	87
Figura 21 – Curvas de distribuição granulométrica obtidas para as misturas (a) F10, F15 e F20, e (b) G10, G15 e G20.....	90
Figura 22 – Curvas ATD das misturas F10, F15, F20, G10, G15 e G20.....	91
Figura 23 – Retração linear de queima (%) em função do teor de resíduo, para as misturas contendo até 20% em peso de resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.	92
Figura 24 – Absorção de água (%) em função do teor de resíduo (% em peso), para as misturas contendo até 20% em peso de resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.	93
Figura 25 – Módulo de resistência à flexão (MPa) em função do teor de resíduo (% em peso), para as misturas contendo até 20% em peso de resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.....	94
Figura 26 – Espectro de DRX de peça produzida a partir da massa cerâmica para porcelanato, sinterizada a 1240°C.....	95
Figura 27 – Espectros de DRX de peças produzidas a partir das composições F10, F15, F20, G10, G15 e G20, sinterizadas a 1240°C.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação.....	22
Tabela 2 – Classificação dos revestimentos cerâmicos em função dos grupos de absorção de água, métodos de fabricação e módulo de resistência à flexão.	23
Tabela 3 – Produção e vendas de revestimentos cerâmicos no Brasil de 2012 a 2017.	24
Tabela 4 – Principais produtores, consumidores e exportadores mundiais de revestimentos cerâmicos, de 2013 a 2016.....	24
Tabela 5 – Propriedades físicas do porcelanato técnico e esmaltado.....	25
Tabela 6 – Tabela de Análise de Variância (ANOVA).....	42
Tabela 7 – Fatores analisados, seus níveis e valores codificados.....	48
Tabela 8 – Matriz completa do planejamento composto central.....	48
Tabela 9 – Composições adicionais avaliadas.....	54
Tabela 10 – Composições químicas das matérias-primas (%)......	55
Tabela 11 – Diâmetro médio e fração de massa acumulada para diâmetros abaixo de 2,0 μm , entre 2,0 e 20,0 μm , e acima de 20,0 μm	59
Tabela 12 – Composição química das misturas (%).	61
Tabela 13 – Diâmetro médio e diâmetros para 10, 50 e 90% de massa acumulada, para as misturas contendo resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.	64
Tabela 14 – Matriz de planejamento experimental para as misturas com resíduo fino de quartzito (PRF) com as respostas obtidas para cada experimento.....	68
Tabela 15 – Matriz de planejamento experimental para as misturas contendo resíduo grosso de quartzito (PRG) com as respostas obtidas para cada experimento.....	68
Tabela 16 – Análise dos efeitos para as respostas RLQ, AA, PA, MEA, MRF.....	70
Tabela 17 – Modelos matemáticos, codificados e decodificados, que correlacionam os valores de RLQ, AA, PA, MEA e MRF com os fatores TQ e TR, para as composições PRF e PRG.	71
Tabela 18 – Estatísticas relevantes para a análise de variância dos modelos que descrevem as variáveis RLQ, AA, PA, MEA e MRF, para as composições PRF e PRG.	72

Tabela 19 – Testes para a falta de ajuste dos modelos que descrevem as variáveis RLQ, AA, PA, MEA e MRF, para as composições PRF e PRG.	73
Tabela 20 – Composição química (%) das misturas contendo resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.	88
Tabela 21 – Diâmetro médio e diâmetros para 10, 50 e 90% de massa acumulada, para as misturas contendo resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.	89

LISTA DE SIGLAS

AA – Absorção de água

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos

ANOVA – Análise de variância

b – Largura do corpo de prova

CP – Corpos de prova

d – Distância entre os pontos de apoio

D – Diâmetro das partículas

D_M – Diâmetro médio das partículas

D_{10} – Diâmetro de partículas abaixo de 10%

D_{50} – Diâmetro de partículas abaixo de 50%

D_{90} – Diâmetro de partículas abaixo de 90%

DRX – Difração de raios X

DTG – Termogravimetria derivada

ATD – Análise térmica diferencial

FRX – Fluorescência de raios X

E_f – Estimativa do efeito

E_{f_A} – Efeito principal de um fator 'A'

$E_{f_{AB}}$ – Efeito de interação de um fator 'A' com um fator 'B'

$E_{f_{A(B, sup)}}$ – Efeito do fator 'A' quando 'B' encontra-se no seu nível superior

$E_{f_{A(B, inf)}}$ – Efeito do fator 'A' quando 'B' encontra-se no seu nível inferior

F_{Calc} – Valor de F calculado

F_{Tab} – Valor de F tabelado

$F_{(p-1, n-p)}$ – Ponto de probabilidade da distribuição F, de acordo com os graus de liberdade da regressão e dos resíduos

GL – Graus de liberdade

GL_{Reg} – Graus de liberdade da regressão

GL_{Res} – Graus de liberdade dos resíduos

GL_{Faj} – Graus de liberdade da falta de ajuste

GL_{Ep} – Graus de liberdade do erro puro
GL_{Total} – Graus de liberdade totais
ISO – International Organization for Standardization
h – Altura do corpo de prova
L_s – Comprimento do corpo de prova após a secagem e antes da queima
L_q – Comprimento do corpo de prova após a queima
m – Número de níveis ou experimentos da variável X
m_i – Massa imersa dos corpos de prova
m_s – Massa seca dos corpos de prova, antes da imersão em água
m_u – Massa saturada (úmida) dos corpos de prova
MEA – Massa específica aparente
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MRF – Módulo de resistência à flexão
MQ – Média quadrática
MQ_{Reg} – Média quadrática da regressão
MQ_{Res} – Média quadrática dos resíduos
MQ_{Faj} – Média quadrática da falta de ajuste
MQ_{Ep} – Média quadrática do erro puro
n – Número de repetições
NBR – Norma brasileira
P – Carga atingida no momento da ruptura
p – Número de parâmetros do modelo
PA – Porosidade aparente
PO – Massa cerâmica para porcelanato
PRF – Mistura da massa cerâmica para porcelanato com o resíduo fino de quartzito
PRG – Mistura da massa cerâmica para porcelanato com o resíduo grosso de quartzito
R² – Coeficiente de determinação
RF – Resíduo fino de quartzito
RG – Resíduo grosso de quartzito, submetido à moagem por 60 minutos
RLQ – Retração linear de queima
SQ – Soma quadrática

SQ_{Reg} – Soma quadrática devida à regressão

SQ_{Res} – Soma quadrática residual

SQ_{Faj} – Soma quadrática devida à falta de ajuste

SQ_{Ep} – Soma quadrática devida ao erro puro

SQ_{Total} – Soma quadrática em torno da média

TG – Termogravimetria

TR – Teor de resíduo

TQ – Temperatura de queima

x_1 e x_2 – Fatores em estudo

\bar{y} – Média global

\bar{y}_i – Média das respostas observadas no experimento i

\hat{y}_i – Previsão feita pelo modelo para o valor médio observado no experimento i

y_{ij} – j -ésima resposta obtida para o i -ésimo experimento

$\overline{y_{\text{sup}}}$ – Resposta média no nível superior

$\overline{y_{\text{inf}}}$ – Resposta média no nível inferior

$y(x_1, x_2)$ – Resposta observada, associada aos fatores x_1 e x_2 .

β_0 – Valor populacional da média de todas as respostas do planejamento

$\beta_1, \beta_2, \beta_{11}$ e β_{22} – Valores populacionais dos efeitos principais

β_{12} – Valor populacional do efeito de interação

$\varepsilon(x_1, x_2)$ – Erro aleatório associado à resposta $y(x_1, x_2)$

$\eta(x_1, x_2)$ – Média populacional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Revestimentos Cerâmicos	22
2.2 Porcelanato	25
2.2.1 Matérias-Primas Básicas para a Produção de Porcelanato	25
2.2.1.1 Argila	26
2.2.1.2 Caulim	26
2.2.1.3 Feldspato	27
2.2.1.4 Quartzo	28
2.2.2 Processo de Fabricação do Porcelanato	29
2.2.2.1 Moagem	29
2.2.2.2 Atomização	29
2.2.2.3 Prensagem	30
2.2.2.4 Sinterização	30
2.3 Quartzito	31
2.4 Resíduos Minerai s – Matéria-prima Alternativa na Produção de Cerâmicas Tradicionais	32
2.5 Planejamento e Otimização de Experimentos	37
2.5.1 Planejamento Fatorial 2 ^k	38
2.5.2 Planejamento Composto Central	39
2.5.3 Efeitos	40
2.5.4 Modelo Estatístico	41
2.5.5 Análise de Variância	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Materiais	45
3.2 Metodologia	45
3.2.1 Preparação das Matérias-Primas	47
3.2.2 Caracterização das Matérias-Primas	47
3.2.3 Planejamento Composto Central	48

3.2.4	Caracterização das Misturas.....	49
3.2.5	Preparação dos Corpos de Prova.....	49
3.2.6	Caracterização Tecnológica dos Corpos de Prova	50
3.2.6.1	Retração Linear de Queima (RLQ).....	50
3.2.6.2	Absorção de Água (AA).....	50
3.2.6.3	Porosidade Aparente (PA).....	51
3.2.6.4	Massa Específica Aparente (MEA).....	52
3.2.6.5	Módulo de Resistência à Flexão (MRF).....	52
3.2.7	Caracterização dos Corpos de Prova Após Sinterização	53
3.2.8	Composições Adicionais	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	Caracterização das Matérias-Primas	55
4.1.1	Análise Química.....	55
4.1.2	Análise Mineralógica.....	56
4.1.3	Análise Granulométrica.....	57
4.1.4	Análise Térmica	59
4.2	Caracterização das Misturas.....	61
4.2.1	Análise Química.....	61
4.2.2	Análise Mineralógica.....	62
4.2.3	Análise Granulométrica.....	63
4.2.4	Análise Térmica	64
4.3	Planejamento Experimental – Estudo Estatístico.....	67
4.3.1	Análise dos Efeitos	69
4.3.2	Modelos Matemáticos	70
4.3.3	Superfícies de Resposta.....	74
4.4	Caracterização dos Corpos de Prova Após Sinterização.....	82
4.4.1	Análise Mineralógica.....	82
4.4.2	Análise Morfológica.....	85
4.5	Composições Adicionais	88
4.5.1	Caracterização das Misturas.....	88
4.5.1.1	Análise Química	88

4.5.1.2 Análise Granulométrica	89
4.5.1.3 Análise Térmica	90
4.5.2 Caracterização Tecnológica dos Corpos de Prova	92
4.5.3 Caracterização dos Corpos de Prova Após Sinterização	95
5 CONCLUSÕES	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 INTRODUÇÃO

A contínua demanda por maiores índices de produtividade no mercado mundial tem levado ao decréscimo dos recursos naturais disponíveis e à geração de um grande volume de resíduos. A extração mineral apresenta-se como um exemplo expressivo de produção de resíduos sólidos, os quais, normalmente, são dispostos em aterros ou descartados diretamente no meio ambiente, sem tratamento prévio (Raupp-Pereira *et al.*, 2006).

A indústria de rochas ornamentais baseia-se, principalmente, na extração, corte e polimento de rochas como granito, mármore, ardósia, gnaisse e quartzito. Este tipo de indústria produz quantidades cada vez mais elevadas de resíduos minerais ao redor do mundo (Souza *et al.*, 2010).

O descarte inadequado deste tipo de resíduo resulta na criação de condições necróticas para a flora e a fauna, além de representar riscos à saúde humana, uma vez que as finas partículas minerais podem se depositar nos pulmões, através da respiração. Por outro lado, considerando que muitas das matérias-primas utilizadas na indústria da cerâmica tradicional derivam de minerais constituintes de rochas ornamentais, existem semelhanças entre as suas composições e de muitos resíduos minerais. Isto significa que, resíduos provenientes da atividade extratora de rochas ornamentais apresentam-se como substitutos em potencial para matérias-primas utilizadas na fabricação de cerâmicas tradicionais (Torres *et al.*, 2004; Torres *et al.*, 2007; Junkes *et al.*, 2012).

O reaproveitamento de resíduos, após a detecção de suas potencialidades, contribui para a diversificação dos produtos e diminuição dos custos de produção, além de representar a conservação de recursos não renováveis, economia de energia, e melhoria na saúde da população (Pinheiro e Holanda, 2013; Rocha *et al.*, 2017).

O quartzito é uma rocha metamórfica constituída, geralmente, por mais de 80% de quartzo, podendo conter proporções variadas de outros minerais, principalmente, feldspato, muscovita e biotita (Chiodi Filho e Rodrigues, 2009; Vidal *et al.*, 2015). Placas brutas de quartzito são extraídas das pedreiras por meio de técnicas artesanais, utilizando ferramentas como marretas, ponteiras e talhadeiras, após o prévio desmonte

com explosivos. Posteriormente, as placas são conduzidas até às indústrias de beneficiamento, onde passam pelo processo de esquadreamento mecânico para que adquiram formatos de acordo com os tipos de revestimento desejado. As técnicas de extração e beneficiamento do quartzito resultam em elevada geração de resíduos (Vidal *et al.*, 2015).

O resíduo de quartzito é classificado como não perigoso, sendo pertencente à Classe II A-não inerte, e apresenta em sua composição química conteúdos apreciáveis de óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxidos alcalinos (K_2O e NaO) (Torres *et al.*, 2007; Carreiro *et al.*, 2016).

A utilização de resíduo de quartzito como matéria-prima alternativa na fabricação de produtos da cerâmica tradicional tem sido bastante investigada (Torres *et al.* 2007; Medeiros *et al.* 2016; Carreiro *et al.* 2016). No entanto, pesquisas abordando a introdução deste resíduo em composições adequadas para a produção de revestimentos cerâmicos, de modo específico em porcelanato, precisam ser mais exploradas.

Devido à grande similaridade de composição e características físicas do resíduo de quartzito com as matérias-primas não plásticas (quartzo e feldspato) utilizadas nas indústrias da cerâmica tradicional, surge o interesse em investigar a possibilidade da incorporação do mesmo em uma massa utilizada na indústria de revestimentos cerâmicos.

Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a potencialidade técnica de utilização de resíduos de quartzito, como matéria-prima não plástica, na composição de uma massa cerâmica industrial para produção de porcelanato. Para tanto foi utilizado planejamento composto central e avaliado a influência das variáveis independentes, temperatura de queima (TQ) e teor de resíduo na massa cerâmica (TR), nas propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova: retração linear de queima (RLQ), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e módulo de resistência à flexão (MRF).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Revestimentos Cerâmicos

A cerâmica de revestimento é um material de construção civil utilizado para revestir e dar acabamento às superfícies lisas, em ambientes residenciais, comerciais e industriais, e em locais públicos. Enquadram-se nesta categoria os pisos, azulejos, ladrilhos e pastilhas. As placas cerâmicas apresentam muitas vantagens, tais como: alta durabilidade, resistência mecânica e facilidade de limpeza, além de constituir um produto não inflamável, higienicamente inerte, inorgânico, e apresentar amplas possibilidades de padrões estéticos em suas superfícies (Junior *et al.*, 2010).

Segundo a norma brasileira NBR 13817 (ABNT, 1997a), as placas cerâmicas para revestimento podem ser classificadas de acordo com os seguintes critérios:

- a) esmaltadas ou não esmaltadas;
- b) métodos de fabricação (prensagem, extrusão ou outros);
- c) grupos de absorção de água;
- d) classes de resistência à abrasão superficial;
- e) classes de resistência ao manchamento;
- f) classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- g) aspecto superficial ou análise visual.

Na Tabela 1 tem-se a codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação das placas cerâmicas.

Tabela 1 – Codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação.

Absorção de água (%)	Métodos de fabricação		
	Extrusão (A)	Prensagem (B)	Outros (C)
0 < Abs ≤ 0,5 (Grupo Ia)	AI	Bla	CI
0,5 < Abs ≤ 3,0 (Grupo Ib)	AI	Blb	CI
3,0 < Abs ≤ 6,0 (Grupo IIa)	Alla	BIIa	CIIa
6,0 < Abs ≤ 10,0 (Grupo IIb)	Allb	BIIb	CIIb
Abs > 10,0 (Grupo III)	AIII	BIII	CIII

Adaptado de: ABNT, 1997a; ISO, 1998.

Com base nos critérios estabelecidos pela norma internacional ISO 13006 (ISO, 1998) e pela norma brasileira NBR 13818 (ABNT, 1997b), utiliza-se esta codificação para classificar os revestimentos cerâmicos em porcelanato, grés, semi-grés, semiporoso e poroso, conforme Tabela 2. O módulo de resistência à flexão (MRF) também é considerado.

Tabela 2 – Classificação dos revestimentos cerâmicos em função dos grupos de absorção de água, métodos de fabricação e módulo de resistência à flexão.

Produto	Extrusão (A)	Prensagem (B)	Outros (C)	MRF
Porcelanato	AI	Bla	CI	35
Grés	AI	Blb	CI	30
Semi-grés	Alla	Blla	Clla	22
Semiporoso	Allb	Bllb	Cllb	18
Poroso	Alll	Blll	Clll	15

Adaptado de: ABNT, 1997b; ISO, 1998.

O Brasil ocupa uma posição de destaque no cenário mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a terceira posição em produção e consumo, além de ser o quinto no ranking das exportações. Em 2017, foram produzidos 790 milhões de metros quadrados para uma capacidade instalada de 1055 milhões de metros quadrados. As vendas totais atingiram 775 milhões de metros quadrados, dos quais 90 milhões foram destinados ao mercado externo. As exportações brasileiras têm como principais destinos: América do Sul, América Central, América do Norte e Caribe (ANFACER, 2018). A Tabela 3 apresenta os dados de produção e vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno brasileiro.

O setor brasileiro de revestimentos cerâmicos é composto por empresas que se concentram, principalmente, nas regiões Sul e Sudeste, mas que estão em processo de expansão na região Nordeste. Uma característica típica da produção brasileira é a utilização de dois processos distintos em seu parque industrial: via seca e via úmida. Os produtos mais fabricados são, respectivamente, pisos, revestimentos para paredes, porcelanatos e revestimentos para fachadas (ANFACER, 2018).

Tabela 3 – Produção e vendas de revestimentos cerâmicos no Brasil de 2012 a 2017.

Ano	Produção (Milhões de m²)	Vendas no mercado interno (Milhões de m²)
2012	865,9	803,3
2013	871,1	837,5
2014	903,3	853,2
2015	899,4	816,3
2016	792	706
2017	790	685

Adaptado de: ANFACER, 2018.

A Tabela 4 apresenta os principais países produtores e consumidores de revestimentos cerâmicos, e os maiores exportadores mundiais (ANFACER, 2018).

Tabela 4 – Principais produtores, consumidores e exportadores mundiais de revestimentos cerâmicos, de 2013 a 2016.

		2013	2014	2015	2016	
Principais Produtores	China	5700	6000	5970	6495	Produção* (Milhões de m ²)
	Índia	750	825	850	955	
	Brasil	871,1	903,3	899,4	792	
	Espanha	420	425	440	492	
	Vietnã	300	360	440	485	
Principais Consumidores	China	4556	4894	4885	5475	Consumo* (Milhões de m ²)
	Índia	718	756	763	785	
	Brasil	838	853	816,3	706	
	Vietnã	251	310	400	412	
	Indonésia	360	407	357	369	
Principais Exportadores	China	1148	1110	1089	1025	Exportação* (Milhões de m ²)
	Espanha	318	339	378	395	
	Itália	303	314	316	332	
	Índia	55	102	134	186	
	Brasil	63,3	69,2	76,8	94,3	

Adaptado de: ANFACER, 2018.

2.2 Porcelanato

O porcelanato surgiu na Itália, no final da década de 1970, destacando-se por sua beleza, alto desempenho e grandes similiaridades com as rochas naturais. Trata-se de um material vitrificado e com baixíssima porosidade, fatores intimamente relacionados ao desenvolvimento das suas excelentes propriedades mecânicas e químicas (Sánchez *et al.*, 2010).

A norma brasileira NBR 15463 (ABNT, 2013) define o porcelanato como placa cerâmica para revestimento, com baixa porosidade e elevado desempenho técnico, podendo ser esmaltada ou não, retificada ou não, polida ou natural. A classificação dos porcelanatos tem como base as propriedades físicas e químicas apresentadas por eles. Na Tabela 5 estão listadas algumas das propriedades físicas que devem ser apresentadas por porcelanatos esmaltados e técnicos (não esmaltados).

Tabela 5 – Propriedades físicas do porcelanato técnico e esmaltado.

Propriedades físicas		Porcelanato com área do produto $\leq 50 \text{ cm}^2$		Porcelanato com área do produto $> 50 \text{ cm}^2$	
		Técnico	Esmaltado	Técnico	Esmaltado
Absorção de água (%)	Média	$\leq 0,1$	$\leq 0,5$	$\leq 0,1$	$\leq 0,5$
	Individual (máxima)	0,2	0,6	0,2	0,6
Módulo de resistência à flexão (MPa)	Média	≥ 45	≥ 45	≥ 45	≥ 37
	Individual (mínima)	42	42	42	35
Carga de ruptura (N)	$6 < \text{espessura} < 7,5 \text{ mm}$	≥ 900	≥ 900	≥ 900	≥ 900
	$\text{espessura} \geq 7,5 \text{ mm}$	≥ 900	≥ 900	≥ 1800	≥ 1500

Adaptado de: ABNT, 2013.

Basicamente, o porcelanato acabado consiste de uma abundante matriz vítrea (50 - 65%), fases cristalinas residuais de quartzo (10 - 25%) e feldspato (0 - 10%), e mulita (< 10%), formada a partir das reações entre as matérias-primas (Sánchez *et al.*, 2001; Gultekin *et al.*, 2017).

2.2.1 Matérias-Primas Básicas para a Produção de Porcelanato

Uma massa cerâmica para produção de porcelanato é composta basicamente por argila, caulim, feldspato e quartzo. A fração de argila é a responsável por proporcionar plasticidade, ou seja, a capacidade de conformação das peças. Os caulins, ricos em alumina, podem participar de reações de vitrificação formando vidros sílico-aluminosos e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que atuam contribuindo para o aumento da resistência mecânica. O feldspato atua como fundente, favorecendo a formação das primeiras fases líquidas durante a queima e contribuindo, desta forma, para o preenchimento dos poros e a densificação do material. O quartzo, devido ao seu alto ponto de fusão, garante estabilidade térmica e atua diminuindo a retração dimensional (Sánchez *et al.*, 2010; Carreiro *et al.*, 2016; Tarhan *et al.*, 2017).

2.2.1.1 Argila

O termo “argila” refere-se a um material natural, constituído por partículas cristalinas de argilominerais, as quais apresentam granulação fina e adquirem plasticidade quando expostas a quantidades apropriadas de água. Os argilominerais, por sua vez, são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo conter elementos alcalinos e alcalino-terrosos (Santos, 1989; Guggenheim e Martin, 1995; Bergaya e Lagaly, 2006). Entre os minerais que fornecem plasticidade à argila estão a caulinita, montmorilonita, illita e vermiculita. Outros minerais também normalmente presentes nas argilas, são o quartzo, mica, feldspato e óxidos de ferro como magnetita e hematita (Mukherjee, 2013).

As argilas desempenham um papel de grande importância na agricultura e na indústria, desde a produção de papel, borracha, tintas, cosméticos, materiais de construção até o armazenamento de resíduos perigosos (Santos, 1989; Murray, 1999; Chang, 2002; Meunier, 2005; Schroeder e Erickson, 2014).

2.2.1.2 Caulim

O caulim é um tipo de argila que apresenta granulometria fina e coloração branca, constituído, principalmente, por minerais do grupo da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Santos, 1989; Luz *et al.*, 2005; Pruett, 2016).

De acordo com a origem e a ocorrência geológica dos depósitos de caulim, os mesmos podem ser subdivididos nas categorias de primário ou sedimentar. Caulins primários são originados a partir da alteração de rochas *in situ*, devido ao efeito da circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, de emanações vulcânicas ácidas, ou ainda, da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido da remoção de álcalis (Santos, 1989; Luz *et al.*, 2005; Pruett, 2016).

Os caulins sedimentares são formados a partir da deposição de sedimentos em ambientes lacustres ou lagunares (Santos, 1989; Luz *et al.*, 2005). Sua constituição varia de partículas de caulinita detrítica até sedimentos caulinizados que foram inicialmente compostos por partículas de feldspato, mica e fragmentos de rocha lábil que se transformaram por ação de intemperismo, alteração pós-deposicional ou ambos (Pruett, 2016).

A principal aplicação do caulim é na produção de cerâmicas e cimento, mas, atualmente, esta versátil argila também tem sido utilizada na fabricação de muitos outros produtos, tais como: tintas, produtos farmacêuticos, cosméticos, borracha, plásticos, tratamento de água e substrato para catálise (Murray, 2006; Nandi *et al.*, 2009; Siddique e Klaus, 2009; Peter *et al.*, 2015; Roy *et al.*, 2015).

2.2.1.3 Feldspato

Os feldspatos são os principais responsáveis pela densificação do material cerâmico, pois, durante a queima, promovem a formação de uma fase líquida que age preenchendo os poros. O tamanho das partículas e a composição química dos feldspatos são parâmetros que podem influenciar na cinética reacional em altas temperaturas e na viscosidade da fase líquida formada, afetando as características microestruturais do porcelanato (Das e Dana, 2003; Alves *et al.*, 2012; Bernasconi *et al.*, 2014).

As indústrias de vidro e de materiais cerâmicos são as principais consumidoras de feldspato. Elas demandam especificações físicas e químicas e um certo grau de uniformidade no suprimento do produto (Luz e Coelho, 2005). Na indústria cerâmica, o feldspato é representado por dois minerais: albita (feldspato sódico – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), e

ortoclásio ou microclínio (feldspato potássico - KAlSi_3O_8). A anortita (feldspato cálcico – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) é raramente utilizada, pois, trata-se de um mineral muito refratário (Motter, 2000).

2.2.1.4 Quartzo

Em condições de baixa temperatura e pressão, o quartzo α é a forma mais comum e estável da sílica (SiO_2), sendo este, o mineral mais abundante em rochas sedimentares, como arenitos. Além do quartzo α , outras formas cristalinas da sílica incluem o quartzo β , tridimita, cristobalita, coesita e stishovita (Wray e Sauro, 2017).

O quartzo α é um mineral comumente encontrado nas matérias-primas utilizadas pela indústria da cerâmica tradicional e desempenha um importante papel no desenvolvimento das propriedades das peças. Em porcelanatos, é ainda mais crítica a função do quartzo, visto que este é a fase cristalina mais abundante no produto final. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do quartzo e da matriz vítrea, resultam em um efeito fortalecedor, uma vez que sujeita a matriz a uma tensão compressiva residual microscópica que se origina durante a fase de resfriamento do ciclo de queima industrial. A magnitude desta tensão pode produzir fissuras ao redor das partículas de quartzo, causando o relaxamento do estresse e aumentando o dano microestrutural, afetando adversamente o comportamento mecânico do produto (Bragança *et al.*, 2006; Junior *et al.*, 2008).

De acordo com Bragança *et al.* (2006), o fator de maior influência sobre a resistência mecânica de porcelanatos é o tamanho das partículas de quartzo. Stathis *et al.* (2004) demonstraram que a distribuição granulométrica do quartzo pode afetar a resistência de porcelanatos de duas maneiras: diretamente, por meio da indução de tensões de compressão sobre a fase vítrea e, indiretamente, através do desenvolvimento de uma microestrutura favorável. A utilização de partículas mais grossas promove o desenvolvimento de uma microestrutura prejudicial para as propriedades mecânicas, a qual é caracterizada por poros grandes e irregulares, conectados uns aos outros. Por outro lado, a utilização de partículas mais finas pode resultar em baixa resistência mecânica devido ao efeito pré-estressante limitado.

2.2.2 Processo de Fabricação do Porcelanato

O processamento industrial do porcelanato inclui três etapas principais: (1) moagem via úmida, seguida pela atomização da suspensão resultante, chamada de barbotina; (2) prensagem uniaxial do pó seco, após ajuste de umidade; (3) ciclo de queima rápida (Sánchez *et al.*, 2010).

2.2.2.1 Moagem

A moagem tem como principal finalidade homogeneizar e atingir o máximo grau de finura das matérias-primas, de modo a aumentar a superfície específica livre das partículas e, conseqüentemente, facilitar as reações durante a etapa de sinterização. Uma moagem não eficiente pode comprometer a reatividade da massa cerâmica durante a queima, ocasionar arrancamento de partículas durante o polimento, e provocar a formação de poros fechados a superfície (Rosso *et al.*, 2005).

Durante o processo de moagem, é necessário manter o controle sobre a densidade, a viscosidade e o resíduo da barbotina. Quanto menor a viscosidade, com uma máxima densidade, maior será a facilidade de descarga e peneiramento da barbotina e menores serão os custos com atomização (Rosso *et al.*, 2005).

Após a realização da moagem via úmida, é feita a descarga da barbotina em tanques aéreos, térreos ou subterrâneos, onde ocorre o seu peneiramento (Rosso *et al.*, 2005).

2.2.2.2 Atomização

Basicamente, a atomização consiste na retirada da água presente na barbotina. Para isto, a mesma é injetada sob alta pressão dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com ar a uma temperatura que varia de 500 a 600°C. Desta forma, a água evapora quase que instantaneamente, o que é devido ao elevado gradiente de temperatura entre o ar e a barbotina, ao alto coeficiente de troca térmica

causado pelo movimento acelerado das partículas e a elevada superfície específica das gotas (Biffi, 2002).

O formato, umidade e tamanho dos grânulos obtidos no processo de atomização podem afetar a fluidez do pó e, conseqüentemente, o preenchimento do molde na prensa, resultando por isto, em alterações na resistência mecânica a verde, variações dimensionais e trincas durante a queima (Rosso *et al.*, 2005).

O pó atomizado é armazenado em silos por um tempo suficiente para homogeneização da umidade (Rosso *et al.*, 2005).

2.2.2.3 Prensagem

Trata-se de uma operação de conformação, baseada na compactação de um pó granuloso contido no interior de uma matriz rígida ou molde flexível, por meio da aplicação de pressão. Esta operação compreende três etapas: preenchimento do molde, compactação da massa, e retirada da peça (Albero, 2000).

Para que o processo de prensagem se desenvolva adequadamente, a massa cerâmica deve apresentar elevada fluidez, para que possa escoar de forma eficiente e preencher o molde de forma homogênea e reprodutível, e elevada densidade de preenchimento, para que a quantidade de ar a ser expulsa durante a aplicação de pressão seja mínima (Albero, 2000).

As peças cerâmicas obtidas devem ser submetidas ao processo de secagem, que deve ser eficiente o suficiente para deixar um índice mínimo de umidade nas mesmas (Rosso *et al.*, 2005).

2.2.2.4 Sinterização

O porcelanato é industrialmente processado utilizando-se elevadas temperaturas de sinterização e ciclos de queima rápida, que resultam em produtos caracterizados por uma camada superficial quase impermeável, que envolve uma massa altamente compacta (Rambaldi *et al.*, 2017).

Durante o processo de sinterização, dois fenômenos contrapostos ocorrem de forma simultânea durante parte do ciclo térmico. O primeiro mecanismo é o responsável pela densificação do corpo cerâmico, que inicia-se por meio da formação da fase líquida. A fase líquida formada apresenta alta viscosidade e, por força de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, eliminando os pontos de interconexão existentes e, deste forma, promovendo a densificação da peça (Gultekin *et al.*, 2017).

O segundo mecanismo está relacionado com a eliminação dos gases aprisionados no interior do corpo cerâmico. Estes gases dispersos ao longo de todo o seu volume, bem como àqueles formados a partir das reações que ocorrem entre os componentes da massa (oxidação de material orgânico, decomposição de minerais), devem ser transferidos ao meio externo à medida que avança o processo de queima (Arantes *et al.*, 2001).

2.3 Quartzito

Quartzito é uma rocha metamórfica constituída, geralmente, por mais de 80% de quartzo, podendo conter proporções variadas de outros minerais, principalmente, feldspato, muscovita e biotita. Trata-se de uma rocha dura e compacta, de fratura subconchoidal ou conchoidal, de brilho semelhante ao quartzo e de coloração branca, cinza claro, amarelo ou castanho. As feições estéticas dos quartzitos são determinadas pelos minerais acessórios que, normalmente, são as micas (filossilicatos), magnetita/ilmenita e hidróxidos de ferro e manganês (Chiodi Filho e Rodrigues, 2009; Vidal *et al.*, 2015).

Na Paraíba, a grande concentração de rochas de quartzito ocorre nos municípios de Várzea e Junco do Seridó. Em Várzea, região que abrange a Serra do Poção, tem cerca de 25 km de extensão, onde ocorre uma das maiores reservas de quartzito do Brasil. Os quartzitos provenientes do Estado da Paraíba são constituídos por mais de 75% de quartzo e outros silicatos, os quais apresentam coloração variada, textura granuloblástica, com tamanho de grão de fino a médio e foliação bem desenvolvida (Vidal *et al.*, 2015).

Em Várzea, as placas brutas de quartzito são extraídas das pedreiras por meio de técnicas artesanais, utilizando ferramentas manuais como marretas, ponteiras e talhadeiras, após o prévio desmonte com explosivos. As técnicas artesanais adotadas na extração do quartzito resultam em aproveitamento não satisfatório das reservas minerais e em elevada geração de resíduos (Vidal *et al.*, 2015).

As placas brutas de quartzito são conduzidas até às indústrias de beneficiamento, onde passam pelo processo de esquadrejamento mecânico. Este procedimento é realizado para que as placas adquiram formatos de acordo com os tipos de revestimento desejado, e consiste em uma serragem com lâminas diamantadas. Tal como acontece na etapa de extração, verifica-se que no setor de beneficiamento também há geração de grande quantidade de resíduos grossos e finos. Os resíduos grossos são constituídos de pequenas placas e aparas, resultantes do processo de esquadrejamento das placas brutas de quartzito. Os resíduos finos, na forma de pó, são gerados pelo corte da rocha e descartados pelas serrarias na forma de efluentes. Estes efluentes são conduzidos a tanques de decantação, onde os finos de rocha são separados da água (Vidal *et al.*, 2015).

2.4 Resíduos Minerais - Matéria-prima Alternativa na Produção de Cerâmicas Tradicionais

A grande similiaridade entre a composição química e mineralógica de resíduos minerais e de matérias-primas utilizadas nas indústrias da cerâmica tradicional, faz com que estes resíduos apresentem um grande potencial para serem utilizados como matéria-prima alternativa na fabricação de diversos produtos, tais como: pisos, revestimentos para paredes e fachadas, porcelanato e louças sanitárias.

A utilização de resíduos minerais como matéria-prima alternativa na indústria da cerâmica tradicional contribui para a diversificação dos produtos e diminuição dos custos de produção, além de representar conservação de recursos não renováveis, economia de energia, e melhoria na saúde da população (Pinheiro e Holanda, 2013; Rocha *et al.*, 2017). Ao longo da última década, a incorporação de resíduos minerais

em massas cerâmicas tem sido bastante investigada, apresentando resultados satisfatórios.

Torres *et al.* (2007) investigaram a utilização de resíduo de quartzito como principal constituinte em massa para cerâmica vermelha, adicionando o resíduo em teores de 60 a 70% em peso. As peças foram produzidas por extrusão e sinterizadas a 1100, 1125, 1150 e 1200°C. De acordo com os resultados, a incorporação de altos teores de resíduo de quartzito permitiu a obtenção de corpos cerâmicos semi-porosos com valores de absorção de água entre 3,5 e 4,7%.

Menezes *et al.* (2007) avaliaram a viabilidade da co-utilização de resíduos do beneficiamento do caulim e da serragem do granito para produção de blocos e telhas cerâmicas. Foram formuladas oito composições contendo os resíduos e, na sequência, confeccionados corpos de prova por extrusão. Os corpos de prova foram sinterizados a 800, 900 e 1000°C e submetidos aos testes para caracterização tecnológica. Os resultados mostraram que é possível a incorporação de até 50% em peso de resíduo em formulações para produção de blocos e telhas cerâmicas e que a co-utilização do resíduo de granito e de caulim possibilita obter propriedades físicas superiores às observadas nos corpos de prova com incorporação de apenas resíduo de caulim.

Moreira *et al.* (2008) estudaram a utilização de resíduo de rochas ornamentais do tipo gnaisse na produção de peças de cerâmica vermelha para a construção civil. Para isto, foram formuladas composições contendo 0, 5, 10, 15 e 20% em peso de resíduo. As peças foram conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas em temperaturas de 850 a 1150°C. De acordo com os resultados experimentais observados, a introdução gradual do resíduo nas peças cerâmicas contribuiu para a diminuição nos valores de retração linear de queima e absorção de água, ao mesmo tempo em que elevou a densidade aparente e provocou uma leve diminuição da resistência mecânica.

Torres *et al.* (2009) estudaram a incorporação de resíduo de corte e polimento de granito na produção de telhas. Foram formuladas seis composições, contendo até 30% em peso de resíduo. As peças foram conformadas por prensagem uniaxial, sinterizadas a 1000°C e submetidas ao teste de absorção de água. As composições que apresentaram os menores valores de absorção de água foram selecionadas para serem sinterizadas nas temperaturas de 950, 1000 e 1050°C, em forno de laboratório e em

forno de túnel industrial. Os resultados revelaram que as peças contendo até 10% em peso de resíduo exibiram excelentes propriedades: absorção de água inferior a 6%, menor índice de deformação pirolástica, valores de resistência à flexão de aproximadamente 14 MPa para os produtos verdes e cerca de 38 MPa para os produtos sinterizados.

Xavier *et al.* (2009) testaram a durabilidade de artefatos cerâmicos vermelhos incorporados com resíduo de granito. As misturas foram feitas adicionando-se 0, 5 e 10% em peso de rejeito até homogeneização da massa argilosa para posterior obtenção de corpos de prova prismáticos. Os corpos de prova foram sinterizados a 500, 700 e 900°C. De um lote de amostras foram obtidas as propriedades tecnológicas. Em outro lote, as amostras foram levadas ao equipamento de degradação e a ciclos de umidade para promover a alteração do cerâmico. Foram consideradas até 1500 horas de lixiviação contínua no equipamento e, 50 e 150 ciclos de umidade. A partir dos dados de microscopia eletrônica de varredura foram observadas as modificações na microestrutura do material antes e depois da degradação. Os resultados mostraram que a incorporação de resíduo tem influência considerável na evolução da degradação. Além disso, foram obtidos maiores valores de resistência à degradação no material incorporado.

Souza *et al.* (2010) investigaram a utilização de resíduo de corte de rochas ornamentais na produção de pisos para a construção civil. Para isto, substituíram o feldspato sódico pelo resíduo, em teores de 10, 20, 30, 40 e 47,5% em peso. Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial e submetidos à etapa de sinterização em temperaturas de 1190 a 1250°C, utilizando ciclo de queima rápida. Os resultados revelaram que a substituição do feldspato sódico pelo resíduo de corte de rochas ornamentais acelerou a formação da fase líquida, o que contribuiu para a produção de microestruturas mais densas em temperaturas mais baixas.

Silva *et al.* (2011) estudaram a utilização de resíduo de corte de rochas ornamentais como matéria-prima na produção de porcelana elétrica aluminosa. Para isto, substituíram o feldspato sódico pelo resíduo, em teores de 10, 20, 30 e 35% em peso. As massas produzidas foram prensadas e sinterizadas na temperatura de 1350°C. Os resultados mostraram que o resíduo de rochas ornamentais pode ser

utilizado na produção de porcelanas aluminosas, em teores de até 10% em peso, em substituição ao feldspato. Além disso, a presença deste resíduo não provocou alterações significativas no perfil mineralógico pós queima das porcelanas aluminosas.

Hojamberdiev *et al.* (2011) investigaram a utilização de resíduo de granito moscovítico na fabricação de revestimentos cerâmicos. Para isto, massas foram preparadas com a adição de 20, 25 e 30% em peso deste resíduo. As peças foram conformadas por prensagem uniaxial e submetidas à etapa de sinterização em temperaturas que variaram de 800 a 1150°C. Os resultados mostraram que o resíduo de granito moscovítico apresenta características químicas e mineralógicas que se assemelham às matérias-primas não plásticas convencionais utilizadas na fabricação de revestimentos. As peças contendo 30% em peso de resíduo apresentaram os valores mais elevados de massa específica e resistência mecânica, como também a menor absorção de água.

Junkes *et al.* (2012) estudaram a utilização de resíduos provenientes da extração e beneficiamento de minérios para produção de peças cerâmicas de alto valor agregado, como porcelanatos. Com base no caráter fundente e na plasticidade, quatro resíduos industriais foram selecionados e caracterizados: barro de mineração, resíduo de tratamento de água potável e duas lamas, resultantes do processo de corte de gnaisse e de varvito. Por meio do diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, quatro misturas foram formuladas, submetidas à prensagem uniaxial e queimadas a 900-1150°C. Valores de absorção de água inferiores a 10 e a 3% foram alcançados para as peças queimadas a 1100 e a 1150°C, respectivamente. No entanto, a resistência mecânica apresentada por elas, embora adequada para aplicações comuns, foi inferior ao usual. De um modo geral, os resultados demonstraram que peças cerâmicas como porcelanatos podem ser fabricadas utilizando apenas resíduos, desde que os mesmos sejam selecionados adequadamente.

Taguchi *et al.* (2014) avaliaram as propriedades tecnológicas da cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rochas ornamentais proveniente do tear de fio diamantado. Foram preparadas cinco composições argilosas contendo 0, 20, 40, 60 e 80% de resíduo. Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial e submetidos às seguintes condições de sinterização: 900°C/1h e 2h, 1000°C/1h e 2h,

1100°C/1h e 2h. Os resultados mostraram que a condição de sinterização mais favorável foi de 1100°C/1h e a fração de 60% em peso de resíduo de rocha ornamental na argila pura é a maior sem prejudicar a qualidade técnica do produto final.

Carreiro *et al.* (2016) analisaram a viabilidade da incorporação de resíduo de quartzito em uma massa utilizada na fabricação de produtos de cerâmica estrutural. Foram estudadas formulações contendo 5, 10 e 15% em peso de resíduo de quartzito. As peças foram conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 800, 900 e 1000°C. Os resultados obtidos mostraram que o resíduo pode ser adicionado em teores de até 15% em peso na massa cerâmica estudada, sendo que, nas peças sinterizadas a 1000°C, houve melhoria nas propriedades físicas e mecânicas.

Medeiros *et al.* (2016) avaliaram a potencialidade técnica da utilização de resíduo de quartzito em massa para produção de louça sanitária. Para isto, os materiais não plásticos (quartzo e feldspato) utilizados na fabricação da massa cerâmica foram substituídos parcialmente pelo resíduo de quartzito em teores de até 6% em peso. Os resultados mostraram que o resíduo pode ser considerado como uma matéria-prima alternativa para indústrias sanitárias, uma vez que a massa cerâmica apresentou propriedades reológicas apropriadas e, após o processo de sinterização, foram obtidas propriedades físicas e mecânicas de acordo com as especificações.

Barros *et al.* (2016) estudaram a incorporação de resíduo de quartzito em argamassa, focando na análise da reação álcali-agregado e no comportamento mecânico do material. Utilizou-se planejamento em rede simplex {3,2} com ponto central (simplex-centróide) a fim de se definir as misturas de resíduo de quartzito, nas formas de areia e pó, com cimento e cal. As misturas foram formuladas com o mínimo de 50% de resíduo de quartzito na forma de areia, e com o máximo de 50% de cimento, 50% de cal e 15% de resíduo de quartzito na forma de pó. Foram produzidos corpos de prova cilíndricos, os quais passaram por processo de cura durante 28 dias e, posteriormente, foram submetidos a ensaios de compressão e análises de reação álcali-agregado. Os resultados revelaram que o resíduo de quartzito é não reativo quando incorporado à argamassa, e que o material produzido apresenta resistência mecânica adequada.

Pazniak *et al.* (2018) avaliaram a potencialidade de utilização de basalto e resíduo de granito como agentes fundentes, e o efeito dos mesmos sobre as propriedades e a microestrutura de porcelanatos. Para isto, teores de até 10% em peso de basalto e resíduo de granito foram incorporados às formulações, em substituição ao feldspato. As peças foram conformadas por prensagem e sinterizadas nas temperaturas de 1180, 1190, 1200 e 1210°C, utilizando ciclo de queima rápida. De acordo com os resultados, a incorporação do basalto na proporção de 7,5% em peso conduz ao melhor comportamento de densificação e valores de absorção de água próximos de zero. No entanto, também é demonstrada a viabilidade de utilização do resíduo de granito como agente fundente na produção de porcelanato.

Vijayaragavan *et al.* (2018) estudaram a utilização de resíduo de rochas como matéria-prima na fabricação de produtos cerâmicos. Foram preparadas formulações contendo 0, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso de resíduo. As peças foram conformadas na forma de barras por prensagem uniaxial e sinterizadas nas temperaturas de 800, 850 e 900°C. De acordo com os resultados, a elevação do teor do resíduo de rocha resultou em uma diminuição na plasticidade das peças, ao mesmo tempo em que melhorou as propriedades físicas e mecânicas das mesmas.

2.5 Planejamento e Otimização de Experimentos

O planejamento de experimentos é uma ferramenta estatística utilizada para estudar a influência de um ou mais fatores sobre uma variável de interesse. A Figura 1 ilustra um caso no qual certo número de fatores F_1, F_2, \dots, F_k atuam sobre um sistema em estudo, produzindo as respostas R_1, R_2, \dots, R_j . O sistema atua como uma função que opera sobre as variáveis de entrada (fatores) e produz, como saída, as respostas observadas. Desta forma, pode-se dizer que o objetivo do experimentador é descobrir esta função, ou obter uma aproximação satisfatória para ela (Barros Neto *et al.*, 2001).

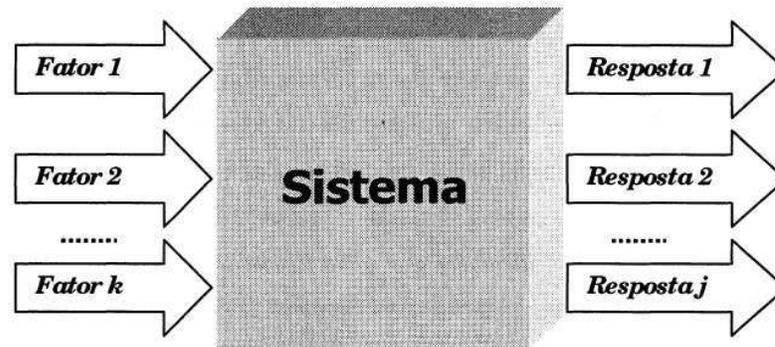


Figura 1 – Sistema representando uma função que liga os fatores às respostas (Barros Neto *et al.*, 2001).

No planejamento de qualquer experimento, deve-se, primeiramente, definir os fatores e as respostas de interesse. Os fatores são, em geral, variáveis qualitativas ou quantitativas que o experimentador tem condições de controlar. As respostas são as variáveis de saída do sistema, que podem ou não ser afetadas por modificações provocadas nos fatores e, também, podem ser qualitativas ou quantitativas. Após a escolha das variáveis de entrada e saída, o próximo passo consiste em definir, com o máximo de clareza, o objetivo que se pretende alcançar com a realização dos experimentos, para que seja possível escolher o tipo de planejamento experimental mais apropriado (Barros Neto *et al.*, 2001).

2.5.1 Planejamento Fatorial 2^k

Quando se deseja identificar as interações entre as variáveis ou fatores envolvidos em um processo, de forma a possibilitar o desenvolvimento de teorias e modelos matemáticos que o descrevam, é recomendável o uso de uma técnica de planejamento de experimentos chamada planejamento fatorial (Schwaab e Pinto, 2011).

A fim de se executar um planejamento fatorial, o primeiro passo consiste na especificação dos níveis em que cada fator será estudado. Para avaliar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, deve-se fazê-lo variar de nível, e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Portanto, cada fator precisa apresentar, no mínimo, dois níveis: nível inferior (-1) e nível superior (+1).

Adicionalmente, em um planejamento fatorial completo, todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores devem ser testadas (Barros Neto *et al.*, 2001; Montgomery e Runger, 2009).

Seja k o número de fatores em estudo, cada qual com N níveis, denota-se um esquema fatorial completo por N^k (Rodrigues e lemma, 2014). Um planejamento fatorial completo de dois níveis exige a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ experimentos, sendo denominado de planejamento fatorial 2^k (Barros Neto *et al.*, 2001).

A realização de um determinado número de réplicas para cada experimento resulta na produção de um maior volume de respostas, o que é essencial para garantir a confiabilidade dos resultados e assegurar a reprodutibilidade dos mesmos (Guzmán *et al.*, 2016).

2.5.2 Planejamento Composto Central

Em geral, um planejamento composto central para k fatores, devidamente codificados como x_1, x_2, \dots, x_k , é formado por três partes (Barros Neto *et al.*, 2001; Rodrigues e lemma, 2014):

A primeira parte é chamada de fatorial, sendo $x_i = -1$ ou $x_i = +1$, para $i = 1, 2, \dots, k$;

A segunda parte é denominada axial, sendo $x_i = -\alpha$ ou $x_i = +\alpha$, para $i = 1, 2, \dots, k$;

A terceira parte é composta pelo ponto central, sendo $x_i = 0$, para $i = 1, 2, \dots, k$.

A fim de se realizar um planejamento composto central, é necessário definir cada uma destas três partes: quantos e quais serão os pontos cúbicos, qual o valor de α , e quantas repetições serão feitas no ponto central. A Figura 2 ilustra um exemplo de planejamento composto central para dois fatores, no qual o quadrilátero pontilhado indica a parte fatorial, o quadrilátero sólido indica a parte axial e o ponto central localiza-se exatamente no meio de ambos (Barros Neto *et al.*, 2001).

O valor de α costuma estar entre 1 e \sqrt{k} . Quando $\alpha = \sqrt{k}$, os pontos fatoriais e os pontos axiais se apresentam sobre a mesma circunferência, como na Figura 2. Por outro lado, quando tem-se $\alpha = 1$, os pontos axiais se localizam nos centros dos lados do quadrilátero definido pela parte fatorial do planejamento (Barros Neto *et al.*, 2001).

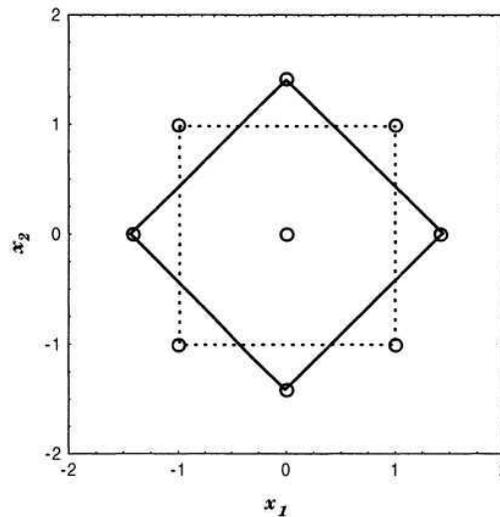


Figura 2 – Planejamento composto central para duas variáveis codificadas e $\alpha=\sqrt{k}$ (Barros Neto *et al.*, 2001).

2.5.3 Efeitos

O efeito principal de um fator 'A' pode ser entendido como a variação causada na resposta, quando se percorre todos os níveis do mesmo, independentemente dos demais fatores. Matematicamente, trata-se da diferença entre a resposta média no nível superior (+1) e a resposta média no nível inferior (-1) do referido fator, como é descrito pela Equação 1 (Rodrigues e lemma, 2014).

$$Ef_A = \overline{y_{sup}} - \overline{y_{inf}} \quad (1)$$

Em que:

Ef_A – Efeito principal de um fator 'A';

$\overline{y_{sup}}$ – Resposta média no nível superior;

$\overline{y_{inf}}$ – Resposta média no nível inferior.

Quando o efeito de uma variável 'A' depende do nível de uma variável 'B', diz-se que as duas interagem. O efeito de interação de primeira ordem pode ser entendido como a variação causada na resposta, quando se faz variar os níveis de um dos fatores dentro de cada nível do outro. Este tipo de efeito pode ser calculado utilizando a Equação 2 (Rodrigues e lemma, 2014).

$$Ef_{AB} = \left(\frac{Ef_{A(B, sup)} - Ef_{A(B, inf)}}{2} \right) \quad (2)$$

Em que:

Ef_{AB} – Efeito de interação de um fator ‘A’ com um fator ‘B’;

$Ef_{A(B, sup)}$ – Efeito do fator ‘A’ quando ‘B’ encontra-se no seu nível superior;

$Ef_{A(B, inf)}$ – Efeito do fator ‘A’ quando ‘B’ encontra-se no seu nível inferior.

A partir da realização de repetições numa dada combinação de níveis, é possível obter uma estimativa do erro experimental, e a partir daí avaliar a significância estatística dos efeitos (Barros Neto *et al.*, 2001).

2.5.4 Modelo Estatístico

O modelo estatístico utilizado para descrever as respostas de um planejamento fatorial é formulado em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores. Para um planejamento fatorial 2^2 , cujos fatores em estudo são x_1 e x_2 , a resposta observada no nível (x_1, x_2) é considerada como uma variável aleatória $y(x_1, x_2)$. Esta variável se distribui em torno de uma média populacional $\eta(x_1, x_2)$ e apresenta um erro aleatório $\varepsilon(x_1, x_2)$, com o qual as respostas flutuam em torno da média (Barros Neto *et al.*, 2001).

Num planejamento composto central, a média populacional $\eta(x_1, x_2)$ pode ser substituída adequadamente pela expressão $(\beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{12}x_1x_2)$, na qual a presença de fatores quadráticos deve-se aos pontos axiais apresentados por este tipo de planejamento, e os fatores lineares relacionam-se com os pontos fatoriais. O modelo apresentado pela Equação 3 representa uma observação individual feita num experimento (Barros Neto *et al.*, 2001; Rodrigues e lemma, 2014).

$$y(x_1, x_2) = \eta(x_1, x_2) + \varepsilon(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon(x_1, x_2) \quad (3)$$

Em que:

β_0 – Valor populacional da média de todas as respostas do planejamento;

$\beta_1, \beta_2, \beta_{11}$ e β_{22} – Valores populacionais dos efeitos principais;

β_{12} – Valor populacional do efeito de interação;

x_1 e x_2 – Valores atribuídos aos fatores;

$\varepsilon(x_1, x_2)$ – Erro aleatório associado à resposta $y(x_1, x_2)$.

2.5.5 Análise de Variância

O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância. A Tabela 6, conhecida como Tabela de Análise de Variância ou simplesmente ANOVA (*Analysis of Variance*), reúne os parâmetros que necessitam ser estudados para se verificar a significância do modelo (Barros Neto *et al.*, 2001; Rodrigues e lemma, 2014).

Tabela 6 – Tabela de Análise de Variância (ANOVA).

Fonte de variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)
Regressão	$SQ_{\text{Reg}} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$GL_{\text{Reg}} = (p - 1)$	$MQ_{\text{Reg}} = SQ_{\text{Reg}}$
Resíduos	$SQ_{\text{Res}} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$GL_{\text{Res}} = (n - p)$	$MQ_{\text{Res}} = SQ_{\text{Res}}/GL_{\text{Res}}$
Falta de ajuste	$SQ_{\text{Faj}} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$GL_{\text{Faj}} = (m - p)$	$MQ_{\text{Faj}} = SQ_{\text{Faj}}/GL_{\text{Faj}}$
Erro puro	$SQ_{\text{Ep}} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$GL_{\text{Ep}} = (n - m)$	$MQ_{\text{Ep}} = SQ_{\text{Ep}}/GL_{\text{Ep}}$
Total	$SQ_{\text{Total}} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$GL_{\text{Total}} = (n - 1)$	-

y_{ij} - j -ésima resposta obtida para o i -ésimo experimento; \hat{y}_i – Previsão feita pelo modelo para o valor médio observado no experimento i ; \bar{y}_i – Média das respostas observadas no experimento i ; \bar{y} – Média global; n – Número de observações; p – Número de parâmetros do modelo; m – Número de níveis ou experimentos da variável X .

Uma medida da qualidade do ajustamento do modelo às observações é dada pelo coeficiente de determinação ou R^2 , o qual é calculado por meio da Equação 4 (Rodrigues e lemma, 2014). O valor máximo de R^2 é 1, e só ocorrerá se não houver resíduo nenhum e, portanto, toda a variação em torno da média for explicada pela

regressão. Quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas (Barros Neto *et al.*, 2001).

$$R^2 = SQ_{\text{Reg}}/SQ_{\text{Total}} \quad (4)$$

Em que:

R^2 – Coeficiente de determinação;

SQ_{Reg} – Soma quadrática devida à regressão;

SQ_{Total} – Soma quadrática em torno da média.

As médias quadráticas (MQ) são obtidas dividindo-se as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade, e podem ser utilizadas para verificar a significância estatística da regressão, por meio do Teste F. Quando não há relação entre o fator X sob estudo e a resposta y , pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas MQ_{Reg} e MQ_{Res} segue uma distribuição F (Equação 5). Pode-se, então, testar esta hipótese nula comparando o valor calculado para $MQ_{\text{Reg}}/MQ_{\text{Res}}$ com o valor tabelado de $F_{(p-1, n-p)}$, no nível de confiança desejado. Se $MQ_{\text{Reg}}/MQ_{\text{Res}} > F_{(p-1, n-p)}$, deve-se descartar a hipótese nula e acreditar na existência de uma relação significativa entre as variáveis X e y (Barros Neto *et al.*, 2001; Rodrigues e lemma, 2014).

$$F_{(p-1, n-p)} = MQ_{\text{Reg}}/MQ_{\text{Res}} \quad (5)$$

Em que:

$F_{(p-1, n-p)}$ – Ponto de probabilidade da distribuição F, de acordo com os graus de liberdade da regressão e dos resíduos;

MQ_{Reg} – Média quadrática da regressão;

MQ_{Res} – Média quadrática dos resíduos.

É importante destacar que nem sempre uma regressão dada como significativa pelo Teste F é útil para realizar previsões. Costuma-se considerar uma regressão como preditiva se o valor da razão $MQ_{\text{Reg}}/MQ_{\text{Res}}$ for cerca de dez vezes o valor do ponto da distribuição F com o número apropriado de graus de liberdade, no nível de confiança escolhido (Barros Neto *et al.*, 2001).

O Teste F também pode ser utilizado para avaliar se o modelo está ou não está bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{Faj}/MQ_{Ep} significam muita falta de ajuste, e vice-versa (Barros Neto *et al.*, 2001; Rodrigues e lemma, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Massa cerâmica industrial usada na produção de porcelanato (PO), cedida por uma empresa de revestimentos cerâmicos.
- Resíduos de quartzito com diferentes granulometrias, denominados neste trabalho de “resíduo fino (RF)” e “resíduo grosso (RG)”, ambos provenientes da etapa de serragem dos blocos. Os resíduos foram fornecidos por uma unidade industrial de beneficiamento de quartzito, localizada no município de Várzea-PB.

3.2 Metodologia

A Figura 3 apresenta um fluxograma contendo os procedimentos experimentais que foram realizados visando a concretização deste trabalho.

Toda a parte de caracterização química, física e mineralógica das matérias-primas, das misturas e dos corpos de prova sinterizados, foi feita nos Laboratórios de Tecnologia e Caracterização de Materiais, que fazem parte da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande, em Campina Grande-PB. A preparação dos corpos de prova e os ensaios físico-mecânicos foram realizados no Laboratório de Cerâmica, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal da Paraíba, em João Pessoa-PB.

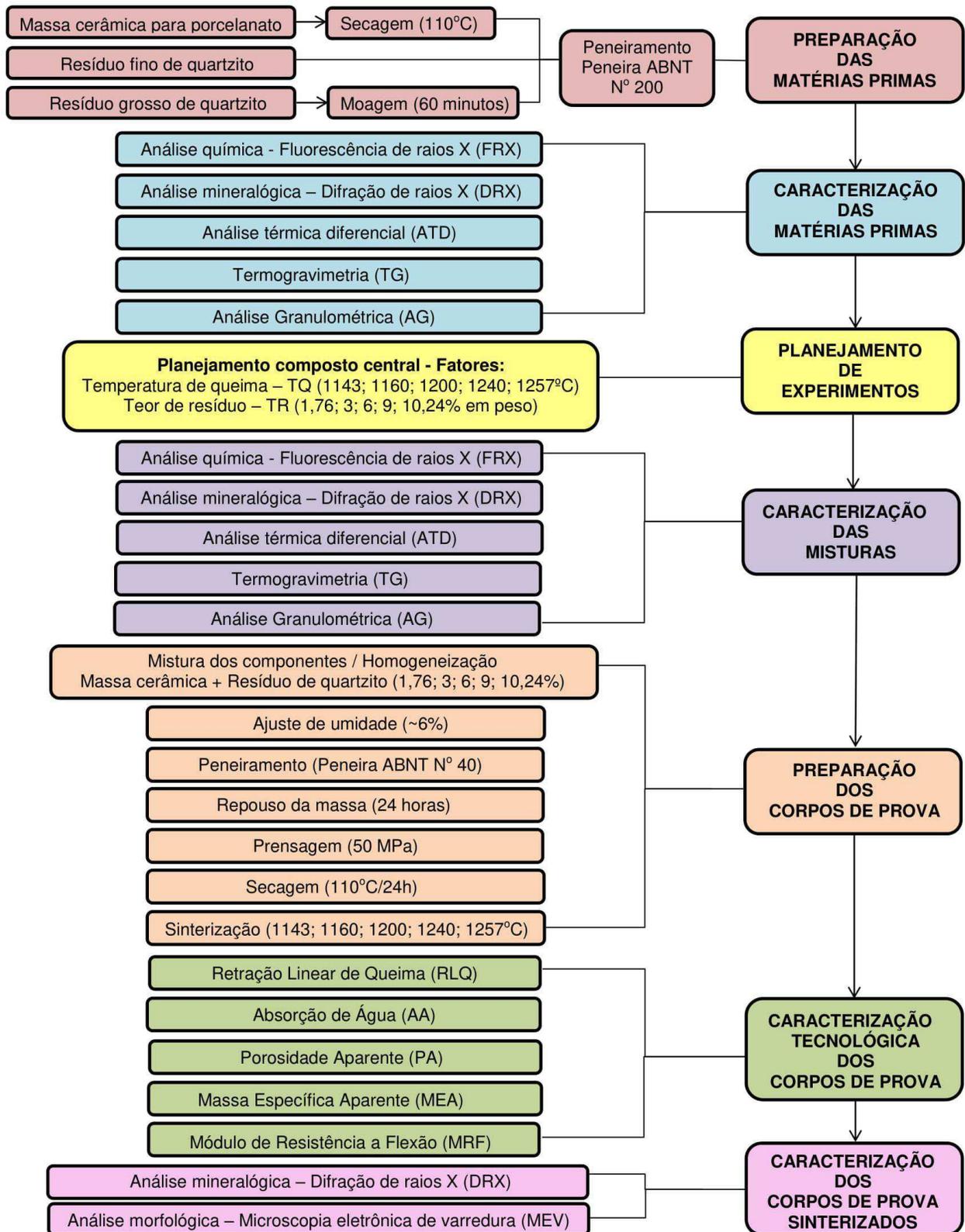


Figura 3 – Fluxograma dos procedimentos experimentais.

3.2.1 Preparação das Matérias-Primas

Os resíduos de quartzito com diferentes granulometrias foram coletados diretamente na usina de beneficiamento. Inicialmente, o resíduo denominado “grosso” foi submetido a um processo de moagem por 60 minutos em moinho Servitech, modelo CT-242, com a finalidade de reduzir o tamanho de suas partículas. Em seguida, a massa cerâmica para porcelanato, o resíduo fino de quartzito e o resíduo grosso previamente moído foram passados em peneira ABNT n° 200 (0,074 mm) para posterior caracterização.

3.2.2 Caracterização das Matérias-Primas

Com a finalidade de determinar os óxidos existentes nas matérias-primas, de forma semiquantitativa, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X (FRX). As análises químicas foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720, sob atmosfera ambiente.

Com o intuito de verificar a estrutura cristalina das matérias-primas, as mesmas foram submetidas à técnica de difração de raios X (DRX). As análises mineralógicas foram conduzidas em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 5° e 40° e velocidade de varredura de 2°/min. As fases cristalinas foram identificadas por meio das fichas JCPDS contidas no banco de dados PCPDFWIN do *software* Shimadzu XRD-6000.

Análises granulométricas (AG) foram realizadas visando a determinação da distribuição de dimensões das partículas constituintes das matérias-primas. Para isto, cada uma das amostras foi dispersa em 250 mL de água destilada por meio de um agitador Hamilton Beach N5000, com velocidade de 17.000 rpm durante 5 minutos. Em seguida, a dispersão foi colocada em um granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1064-LD, em modo úmido, até atingir a concentração ideal de 170 unidades de difração/área de incidência.

Para o melhor entendimento das alterações que o aumento de temperatura provoca na massa e na constituição das matérias-primas, foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD). Ambas foram conduzidas em equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, utilizando-se atmosfera de ar, e razão de aquecimento de 12,5 °C/min até a temperatura de 1270°C.

3.2.3 Planejamento Composto Central

Neste trabalho utilizou-se um planejamento experimental para avaliar o efeito da temperatura de queima (TQ) e do teor de resíduo na massa cerâmica (TR) sobre as propriedades físico-mecânicas do material após queima: retração linear de queima (RLQ), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e módulo de resistência à flexão (MRF).

Empregou-se o planejamento fatorial 2^2 com 4 pontos axiais e 2 experimentos no ponto central (planejamento composto central), totalizando 10 experimentos. A Tabela 7 apresenta os fatores (variáveis independentes), seus níveis e valores codificados. A Tabela 8 contém a matriz completa de planejamento experimental.

Tabela 7 – Fatores analisados, seus níveis e valores codificados.

FATORES	NÍVEIS				
	$-\sqrt{2}$	- 1	0	+1	$+\sqrt{2}$
TQ (°C)	1143	1160	1200	1240	1257
TR (%)	1,76	3,00	6,00	9,00	10,24

Tabela 8 – Matriz completa do planejamento composto central.

Exp	TQ (°C)	TR (%)	Interação	Exp	TQ (°C)	TR (%)	Interação
1	1160 (-1)	3,00 (-1)	(+1)	6	1257 ($+\sqrt{2}$)	6,00 (0)	(0)
2	1160 (-1)	9,00 (+1)	(-1)	7	1200 (0)	1,76 ($-\sqrt{2}$)	(0)
3	1240 (+1)	3,00 (-1)	(-1)	8	1200 (0)	10,24 ($+\sqrt{2}$)	(0)
4	1240 (+1)	9,00 (+1)	(+1)	9	1200 (0)	6,00 (0)	(0)
5	1143 ($-\sqrt{2}$)	6,00 (0)	(0)	10	1200 (0)	6,00 (0)	(0)

Exp – Número do experimento.

Este planejamento experimental foi executado duas vezes. Na primeira vez, estudou-se a incorporação do resíduo fino de quartzito na massa cerâmica, e na segunda, a incorporação do resíduo grosso previamente submetido à moagem. Ao final, fez-se a comparação dos resultados obtidos para ambos os casos.

3.2.4 Caracterização das Misturas

Com o objetivo de verificar as alterações na composição química e nos perfis mineralógico, térmico e granulométrico da massa cerâmica, provocadas pela incorporação dos resíduos, realizou-se a caracterização das misturas utilizando as técnicas de FRX, DRX, ATD, TG e AG. Para a execução de cada uma destas técnicas, foram utilizados os parâmetros descritos no item 3.2.2.

3.2.5 Preparação dos Corpos de Prova

A preparação dos corpos de prova envolveu três etapas: realização das misturas, prensagem e sinterização.

As misturas da massa cerâmica com os resíduos fino e grosso de quartzito, nas devidas proporções (Tabela 8), foram realizadas em moinho Servitech, modelo CT-241. Após a completa homogeneização a seco, as formulações tiveram o teor de umidade ajustado (6%), de modo a adquirir consistência para o processo de prensagem. Em seguida, todo o pó umedecido foi passado em peneira ABNT nº 40 (0,425 mm) e mantido em repouso por um período de 24 horas em local apropriado, preservando a umidade do material.

As massas obtidas foram conformadas na forma de barras (dimensões aproximadas de 20 mm x 7 mm x 60 mm) utilizando uma prensa hidráulica uniaxial manual de laboratório da marca Marcon, modelo MPH-30, com capacidade para 30 toneladas. O material permaneceu sob pressão de 50 MPa (500 bar / 509,86 kgf/cm²) por um período de 1 minuto para acomodação das partículas. Posteriormente, os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24 horas, visando a remoção da

umidade e a consolidação da resistência mecânica à verde. Mediu-se as dimensões de cada corpo de prova após a secagem.

Os corpos de prova secos foram submetidos ao processo de sinterização nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240, e 1257°C (Tabela 8), utilizando um forno elétrico da marca INTI. Realizou-se o aquecimento a uma taxa de 49°C/minuto, até atingir a temperatura máxima de queima, a qual foi mantida por 2 minutos. O resfriamento ocorreu de forma rápida, a uma taxa de 50°C/minuto, até atingir 520°C, sendo, em seguida, resfriado de forma natural. Os parâmetros escolhidos para o ciclo de queima em escala laboratorial foram adaptados dos parâmetros da queima industrial, de acordo com dados fornecidos pela empresa que cedeu o material.

3.2.6 Caracterização Tecnológica dos Corpos de Prova

3.2.6.1 Retração Linear de Queima (RLQ)

A retração linear de queima é a medida percentual da variação dimensional do corpo de prova após ser submetido ao processo de sinterização. Visando a determinação da retração linear de queima dos corpos de prova, utilizou-se a Equação 6 (Santos, 1989).

$$RLQ(\%) = \frac{L_s - L_q}{L_q} \times 100 \quad (6)$$

Em que:

L_s (mm) é o comprimento do corpo de prova após a secagem, antes da queima;

L_q (mm) é o comprimento do corpo de prova após a queima.

3.2.6.2 Absorção de Água (AA)

Esta propriedade refere-se ao percentual em peso de água absorvida pelo corpo de prova sinterizado, imerso em água por um determinado período de tempo.

A absorção de água dos corpos de prova foi determinada de acordo com os critérios estabelecidos pela norma brasileira NBR 13817 – anexo B (ABNT, 1997a). Inicialmente, as placas cerâmicas foram pesadas em balança analítica para determinação de sua massa seca (m_s) e, em seguida, imersas em água destilada à temperatura ambiente. Após 24 horas de imersão, retirou-se as placas do recipiente, e fez-se a remoção do excesso superficial de água com o auxílio de um pano de algodão ligeiramente úmido. Imediatamente após este processo, cada corpo de prova foi submetido a uma nova pesagem, a fim de verificar a massa saturada ou úmida (m_u). O cálculo dos valores de absorção de água foi efetuado por meio da Equação 7.

$$AA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (7)$$

Em que:

m_s (g) é a massa seca dos corpos de prova, antes da imersão em água;

m_u (g) é a massa saturada (úmida) dos corpos de prova.

3.2.6.3 Porosidade Aparente (PA)

A porosidade aparente refere-se ao percentual do volume de poros abertos no material em relação ao seu volume total.

Para a execução deste ensaio, os corpos de prova foram imersos em água destilada. Realizou-se a pesagem dos mesmos antes, durante e após a sua imersão em água, a fim de se obter os valores de massa seca (m_s), massa imersa (m_i) e massa úmida (m_u), respectivamente. Os dados obtidos foram inseridos na Equação 8 para o cálculo dos valores de porosidade aparente (Santos, 1989).

$$PA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (8)$$

Em que:

m_s (g) é a massa seca dos corpos de prova, antes da imersão em água;

m_i (g) é a massa imersa dos corpos de prova;

m_u (g) é a massa saturada (úmida) dos corpos de prova.

3.2.6.4 Massa Específica Aparente (MEA)

A massa específica aparente é a razão entre a massa do corpo de prova e o seu volume. Esta propriedade pode ser determinada dividindo-se a massa seca pela diferença entre a massa saturada e a massa imersa, como é mostrado na Equação 9 (Santos, 1989). Para a realização dos cálculos, utilizou-se os dados obtidos nos ensaios de absorção de água e porosidade aparente.

$$MEA (g/cm^3) = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (9)$$

Em que:

m_s (g) é a massa seca dos corpos de prova, antes da imersão em água;

m_i (g) é a massa imersa dos corpos de prova;

m_u (g) é a massa saturada (úmida) dos corpos de prova.

3.2.6.5 Módulo de Resistência à Flexão (MRF)

O módulo de resistência à flexão dos corpos de prova foi determinado segundo os critérios estabelecidos pela norma NBR 13818 (ABNT, 1997b). Inicialmente, fez-se a medição das dimensões de cada corpo de prova e, em seguida, a execução do ensaio de resistência à flexão em três pontos em uma máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo AG-X, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min. Os dados obtidos foram inseridos na Equação 10 para o cálculo do módulo de resistência à flexão.

$$MRF = \frac{3.P.d}{2.b.h^2} \quad (10)$$

Em que:

P (N) é a carga atingida no momento da ruptura;

d (mm) é a distância entre os pontos de apoio;

b (mm) é a largura do corpo de prova;

h (mm) é a altura do corpo de prova.

3.2.7 Caracterização dos Corpos de Prova Após Sinterização

As composições contendo 6% em peso de resíduo, sinterizadas a 1143, 1200 e 1257°C e, também, aquelas contendo 9% em peso de resíduo, queimadas a 1160 e a 1240°C, foram escolhidas para a realização de análise mineralógica por meio da técnica de DRX. O objetivo foi acompanhar e estudar a transformação da estrutura cristalina do material de acordo com o aumento progressivo da temperatura de sinterização.

Os corpos de prova selecionados para análise foram cominuídos e passados por peneira ABNT n° 200 (0,074 mm). As análises foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 5° e 40° e velocidade de varredura de 2°/min. As fases cristalinas foram identificadas por meio das fichas JCPDS contidas no banco de dados PCPDFWIN do *software* Shimadzu XRD-6000.

Corpos de prova produzidos sob as mesmas condições daqueles selecionados para análise mineralógica, tiveram suas superfícies de fratura submetidas à análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A preparação de cada corpo de prova envolveu a redução das suas dimensões, a fixação em um suporte por meio de fibras de carbono, e a deposição de uma fina película de ouro sobre a superfície de fratura. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu, modelo SSX, no modo de elétrons secundários.

3.2.8 Composições Adicionais

Em virtude dos bons resultados observados para as composições com até 10,24% em peso de resíduos de quartzito, fino e grosso, decidiu-se avaliar outras seis composições, contendo até 20% em peso destes mesmos resíduos. Elas estão apresentadas na Tabela 9.

Estas composições foram caracterizadas por meio das técnicas de FRX, ATD e AG. Para a realização das análises químicas via FRX e análises granulométricas, foram utilizados os mesmos parâmetros daqueles descritos no item 3.2.2. As análises térmicas, ATD, foram conduzidas em equipamento da marca TA Instruments, modelo

SDT, utilizando-se atmosfera de ar, e razão de aquecimento de 12,5°C/min até a temperatura de 1000°C. Acima desta temperatura, o equipamento apresentou limitações.

Tabela 9 – Composições adicionais avaliadas.

Composição	PO (%)	RF (%)	RG (%)
F10	90	10	0
F15	85	15	0
F20	80	20	0
G10	90	0	10
G15	85	0	15
G20	80	0	20

Os corpos de prova foram produzidos com a mesma metodologia daquela descrita no item 3.2.5. No entanto, eles foram sinterizados apenas na temperatura de 1240°C. Esta temperatura foi escolhida visto que a mesma é utilizada no ciclo de queima industrial, e também em virtude dos bons resultados que apresentou no planejamento experimental.

Após a etapa de sinterização, foram analisadas as seguintes propriedades físico-mecânicas: retração linear de queima, absorção de água e módulo de resistência à flexão, utilizando-se uma máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo AG-X, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

4.1.1 Análise Química

A Tabela 10 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas neste trabalho: massa cerâmica para porcelanato (PO), resíduo fino de quartzito (RF) e resíduo grosso de quartzito (RG).

Tabela 10 – Composições químicas das matérias-primas (%).

Matéria prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Outros	PF
PO	62,74	22,06	3,04	1,37	1,00	0,57	1,25	0,57	7,40
RF	77,61	11,43	4,40	0,34	0,93	1,05	-	0,92	3,32
RG	65,88	18,00	7,59	1,20	1,73	1,91	-	0,99	2,71

PF – Perda ao fogo.

Os dados apresentados na Tabela 10 revelam que a massa para porcelanato é composta majoritariamente por sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), mas também apresenta uma quantidade considerável de óxidos fundentes (K₂O, Na₂O, CaO e MgO). O elevado teor de SiO₂ na massa cerâmica, de 62,74%, deve-se a forte presença de silicatos e sílica livre. Segundo Carreiro *et al.* (2016), a sílica é comumente encontrada em diversas fases mineralógicas argilosas e não argilosas, dentre as quais se destacam: caulinita, mica, feldspato e quartzo. A alumina, presente com um teor de 22,06%, normalmente, está associada ao argilomineral caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), feldspatos e micas. Os óxidos de potássio (K₂O) e de sódio (Na₂O), geralmente, são provenientes dos feldspatos e micas. Quanto aos óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO), eles podem estar associados a argilominerais esmectitas ou a minerais como a dolomita (CaMg(CO₃)₂). É também importante ressaltar que o baixo percentual encontrado para o óxido de ferro (Fe₂O₃) é um fator essencial para a produção de cerâmica branca, visto que ele pode desenvolver uma coloração avermelhada na peça durante a queima (Torres *et al.*, 2009).

A composição química dos resíduos fino e grosso de quartzito indica a predominância da sílica em ambos (77,61% para RF e 65,88% para RG), seguida pela alumina (11,43% para RF e 18,00% para RG). Os elevados teores de SiO_2 e Al_2O_3 são típicos de rochas ornamentais metamórficas (Moreira *et al.*, 2008). Em menores proporções, tem-se os óxidos fundentes, normalmente presentes nos resíduos de quartzito como impurezas na forma de feldspato e mineral micáceo (Moreira *et al.*, 2008). Outros pesquisadores que estudaram a incorporação de resíduos de quartzito em massas cerâmicas encontraram teores de sílica e alumina similares aos deste trabalho (Torres *et al.*, 2007; Barros *et al.*, 2016; Carreiro *et al.*, 2016; Medeiros *et al.*, 2016).

Os resíduos de quartzito, fino e grosso, são provenientes da mesma unidade de beneficiamento. No entanto, a diferença entre as suas composições químicas provavelmente está relacionada com a etapa de peneiramento (Figura 3). O resíduo grosso, previamente moído, não passou por completo na peneira ABNT nº 200, de forma que parte do material ficou retido.

4.1.2 Análise Mineralógica

A Figura 4 apresenta os espectros de DRX das matérias-primas utilizadas neste trabalho. Analisando o espectro de DRX da massa cerâmica para porcelanato, observa-se a presença de picos característicos das fases caulinita (JCPDS: 89-6538), dolomita (JCPDS: 89-5862), feldspato sódico (JCPDS: 89-8574), mica (JCPDS: 83-1808) e quartzo (JCPDS: 46-1045).

Em relação aos resíduos, fino e grosso, verifica-se que ambos apresentam picos característicos das fases quartzo (JCPDS: 46-1045), mica (JCPDS: 83-1808) e microclina (JCPDS: 19-0932), que se trata de um feldspato potássico. É possível perceber que as fases mineralógicas mica e microclina aparecem de forma mais intensa para o resíduo grosso, enquanto que o quartzo se apresenta de forma mais pronunciada para o resíduo fino. O teor de K_2O observado para RG é superior em relação ao RF, o que pode estar relacionado à forte presença das fases mica e microclina no resíduo grosso. Por outro lado, o teor de SiO_2 verificado para RF é

superior ao RG, resultando na maior intensidade da fase quartzo para o resíduo fino. Todos os minerais que foram detectados nos resíduos de quartzito estão presentes nas matérias-primas normalmente utilizadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

Os resultados observados estão de acordo com Carreiro *et al.* (2016), que estudaram a incorporação de resíduo de quartzito em massas para cerâmica estrutural.

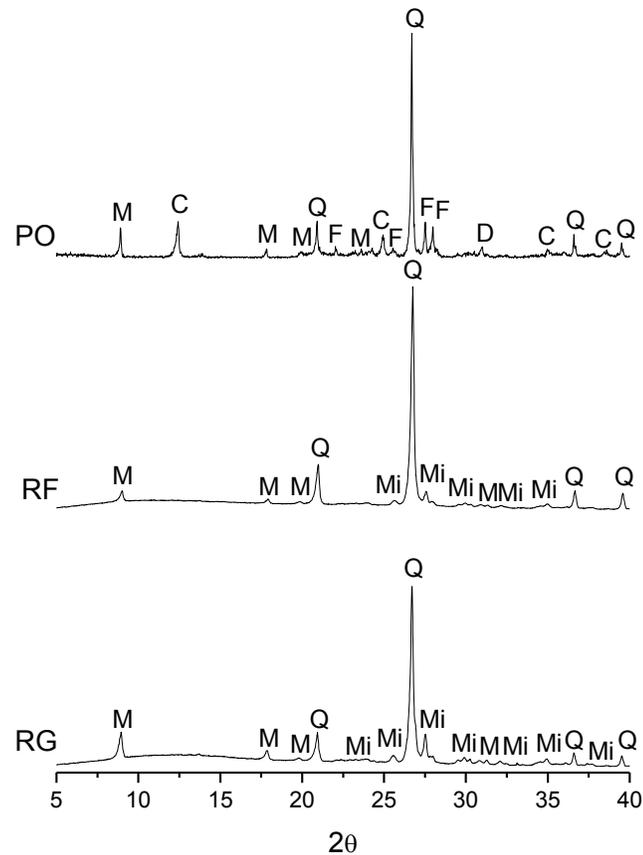


Figura 4 – Espectro de DRX das matérias-primas. C – Caulinita; D – Dolomita; F – Feldspato sódico; M – Mica; Mi – Microclina; Q - Quartzo.

4.1.3 Análise Granulométrica

Na Figura 5 encontram-se as curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas. Verifica-se para a massa cerâmica, uma curva de distribuição larga, com aspecto multimodal. Os dados da análise granulométrica revelam que 10% da massa acumulada corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a 1,00 μm (D_{10}), 50% da massa acumulada corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a

7,31 μm (D_{50}), e 90% corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a 35,33 μm (D_{90}).

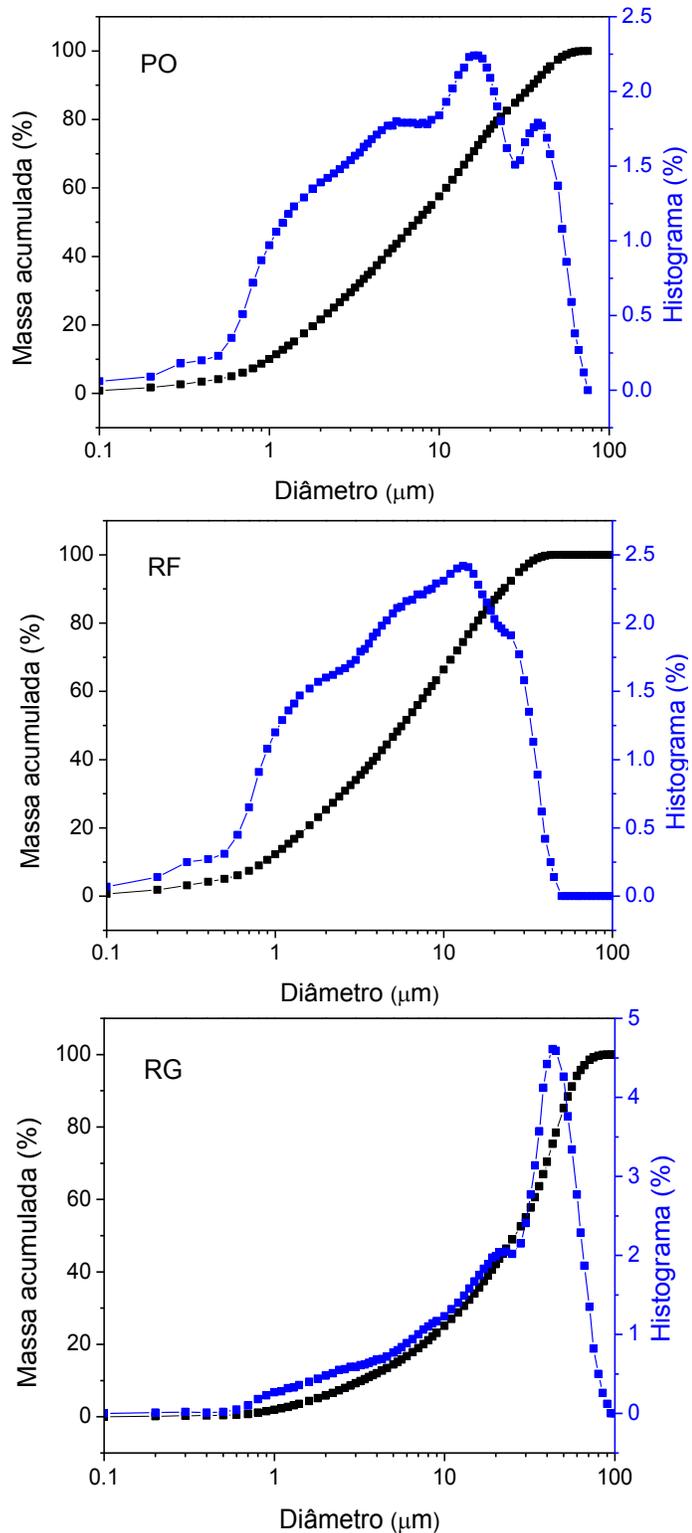


Figura 5 – Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas.

Para o resíduo fino de quartzito, também se observa uma curva de distribuição granulométrica larga e com aspecto multimodal, porém, mais estreita em relação à da massa. Neste caso, os dados da análise indicam que 10% da massa acumulada corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a $0,86 \mu\text{m}$ (D_{10}), 50% da massa acumulada corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a $5,65 \mu\text{m}$ (D_{50}), e 90% corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a $22,72 \mu\text{m}$ (D_{90}).

Em relação ao resíduo grosso de quartzito, verifica-se uma curva de distribuição granulométrica mais estreita em comparação com as curvas apresentadas para PO e RF, sendo que a mesma concentra-se em uma faixa de partículas mais grossas. Os dados da análise revelam que 10% da massa acumulada corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a $3,26 \mu\text{m}$ (D_{10}), 50% da massa acumulada corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a $25,85 \mu\text{m}$ (D_{50}), e 90% da massa acumulada corresponde a partículas com diâmetro igual ou inferior a $54,67 \mu\text{m}$ (D_{90}).

Na Tabela 11 tem-se o diâmetro médio (D_M) e a fração de massa acumulada para diâmetros abaixo de $2 \mu\text{m}$, entre 2 e $20 \mu\text{m}$, e acima de $20 \mu\text{m}$, para cada matéria-prima. Observa-se que a massa cerâmica para porcelanato e o resíduo fino de quartzito são compostos majoritariamente por partículas com diâmetro entre 2 e $20 \mu\text{m}$. Por outro lado, o resíduo grosso de quartzito é composto, principalmente, por partículas com diâmetro superior a $20 \mu\text{m}$.

Tabela 11 – Diâmetro médio e fração de massa acumulada para diâmetros abaixo de $2,0 \mu\text{m}$, entre $2,0$ e $20,0 \mu\text{m}$, e acima de $20,0 \mu\text{m}$.

Matéria-prima	$D < 2 \mu\text{m}$ (%)	$2 \mu\text{m} < D < 20 \mu\text{m}$ (%)	$D > 20 \mu\text{m}$ (%)	D_M
PO	21,56	55,66	22,78	12,51
RF	25,33	61,46	13,21	8,92
RG	5,87	36,27	57,86	27,78

4.1.4 Análise Térmica

A Figura 6 apresenta a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (ATD) da massa cerâmica para porcelanato.

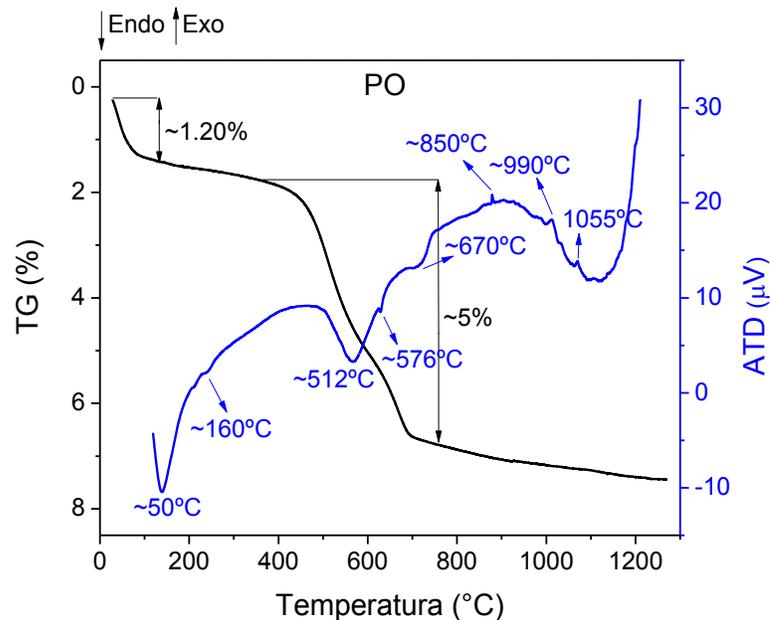


Figura 6 – Curvas TG e ATD obtidas para a massa cerâmica para porcelanato.

Por meio da curva TG, verifica-se a ocorrência de duas etapas de decomposição térmica, as quais resultaram em uma perda total de massa de aproximadamente 7,20%. O primeiro evento registrado ocorreu na faixa de temperatura entre ~ 28 e $\sim 120^{\circ}\text{C}$, com uma perda de massa aproximada de 1,20% em peso, correspondente à perda de água livre e adsorvida. Com a elevação da temperatura de ~ 370 até $\sim 710^{\circ}\text{C}$, observa-se uma segunda perda de massa, de aproximadamente 5% em peso, referente à desidroxilação dos argilominerais presentes na massa cerâmica.

A curva ATD corrobora com os resultados apresentados pela curva TG, exibindo cinco picos endotérmicos e três discretos picos exotérmicos. Os dois primeiros picos endotérmicos ocorrem em $\sim 50^{\circ}\text{C}$ e $\sim 160^{\circ}\text{C}$, e correspondem à liberação da água livre e adsorvida. O terceiro, em $\sim 512^{\circ}\text{C}$, é atribuído à desidroxilação dos argilominerais presentes na massa, como a caulinita. A remoção das hidroxilas estruturais da caulinita ocorre através da reorganização das suas camadas octaédricas em uma nova configuração tetraédrica, dando origem à metacaulinita e resultando em perda de massa (Silva *et al.*, 2016). Outros pesquisadores observaram este mesmo evento em $\sim 449^{\circ}\text{C}$ (Ke *et al.*, 2016), $\sim 520^{\circ}\text{C}$ (Torres *et al.*, 2007), $\sim 529^{\circ}\text{C}$ (Lerdprom *et al.*, 2016), e em $\sim 553^{\circ}\text{C}$ (Silva *et al.*, 2016). O quarto pico, que ocorre em $\sim 576^{\circ}\text{C}$, é decorrente da transformação do quartzo α em quartzo β (Vieira *et al.*, 2003; Santos *et al.*, 2005;

Martín-Marquez *et al.*, 2008). O quinto e último pico endotérmico ocorre em $\sim 670^{\circ}\text{C}$ e refere-se, possivelmente, ao início da desidroxilação da mica presente na amostra (Menezes *et al.*, 2007; Xavier *et al.*, 2009).

O primeiro pico exotérmico, em $\sim 850^{\circ}\text{C}$, é característico da destruição do reticulado cristalino (Silva *et al.*, 2007). Em relação aos demais picos exotérmicos, em ~ 990 e $\sim 1055^{\circ}\text{C}$, eles estão associados à formação do espinélio e à nucleação da mulita. Outros pesquisadores sugerem a formação do espinélio e/ou a nucleação da mulita em $\sim 980^{\circ}\text{C}$ (Torres *et al.*, 2007), $\sim 989,9^{\circ}\text{C}$ (Ke *et al.*, 2016), e $\sim 999,6^{\circ}\text{C}$ (Silva *et al.*, 2016).

4.2 Caracterização das Misturas

4.2.1 Análise Química

Na Tabela 12 estão relacionadas as composições químicas das misturas contendo resíduo fino de quartzito (PO + RF) e resíduo grosso de quartzito (PO + RG).

Tabela 12 – Composição química das misturas (%).

	TR (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Outros	PF
	1,76	61,87	21,61	3,00	1,34	1,08	0,60	1,51	0,85	8,14
PO	3,00	62,26	21,52	3,07	1,34	0,99	0,60	1,34	0,93	7,94
+	6,00	62,81	20,88	3,15	1,31	1,03	0,56	1,21	0,88	8,16
RF	9,00	63,82	20,96	3,25	1,28	0,97	0,62	1,11	0,81	7,19
	10,24	63,25	20,39	3,39	1,40	0,94	0,64	1,13	0,83	8,03
	1,76	62,60	21,82	3,13	1,36	1,07	0,57	1,38	0,69	7,39
PO	3,00	61,45	21,49	3,05	1,30	1,03	0,57	1,27	0,86	8,99
+	6,00	62,67	22,11	3,18	1,34	1,01	0,60	1,41	0,74	6,94
RG	9,00	62,25	21,82	3,43	1,38	1,06	0,68	1,37	0,96	7,05
	10,24	61,79	21,48	3,50	1,44	1,06	0,69	1,26	0,93	7,85

De acordo com os dados apresentados pela Tabela 12, a incorporação de ambos os resíduos, em até 10,24% em peso, não provocou alterações significativas na composição química da massa cerâmica para porcelanato (Tabela 10).

4.2.2 Análise Mineralógica

A Figura 7 apresenta os espectros de DRX das misturas contendo 10,24% em peso de resíduo fino de quartzito e 10,24% em peso de resíduo grosso de quartzito. Estas misturas foram selecionadas para análise mineralógica uma vez que apresentam o teor mais elevado de resíduo que é estudado pelo planejamento experimental. Verifica-se, para ambas as misturas, as mesmas fases cristalinas que foram observadas para a massa cerâmica (Figura 4): caulinita (JCPDS: 89-6538), dolomita (JCPDS: 89-5862), feldspato sódico (JCPDS: 89-8574), mica (JCPDS: 83-1808) e quartzo (JCPDS: 46-1045). Adicionalmente, verifica-se a discreta presença da fase microclina (JCPDS: 19-0932), que trata-se de um feldspato potássico. Não são observadas alterações na intensidade dos picos. Desta forma, é possível afirmar que a incorporação dos resíduos fino e grosso de quartzito, em até 10,24% em peso, não provocou alterações consideráveis no perfil mineralógico da massa cerâmica para porcelanato.

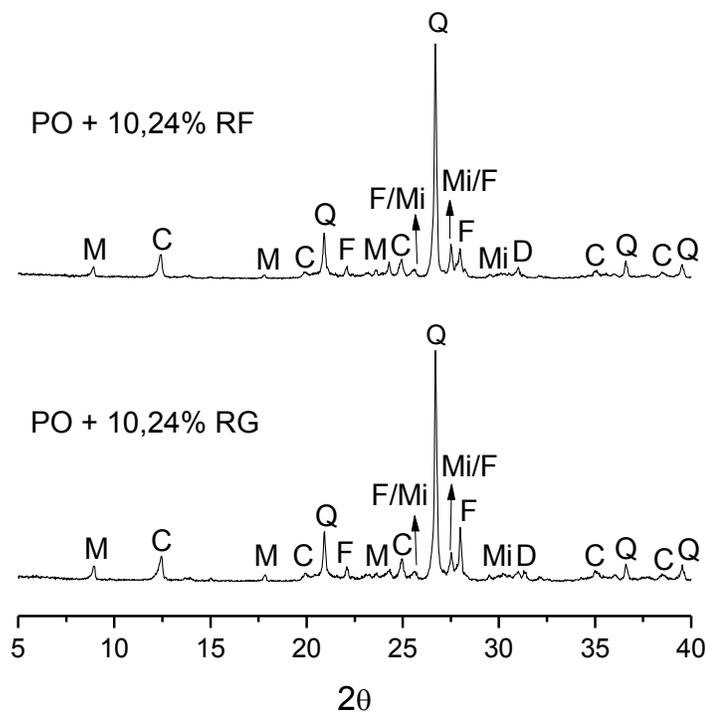


Figura 7 – Espectros de DRX das misturas contendo 10,24% em peso de resíduo fino e resíduo grosso de quartzito. C – Caulinita; D – Dolomita; F – Feldspato sódico; M – Mica; Mi – Microclina; Q – Quartzo.

4.2.3. Análise Granulométrica

A Figura 8 apresenta a sobreposição das curvas de distribuição granulométrica obtidas para as misturas contendo resíduos de quartzito, fino e grosso. Observa-se, de um modo geral, curvas de distribuição granulométrica largas e com aspecto multimodal. Assim como foi observado para a massa cerâmica para porcelanato, as massas com até 10,24% em peso de resíduo grosso e aquelas com até 9% em peso de resíduo fino são compostas por partículas com diâmetros que variam entre 0,1 e ~74,60 μm . Em relação à massa com 10,24% em peso de resíduo fino de quartzito, verifica-se que a mesma é composta por partículas com diâmetros que variam entre 0,1 e ~59,81 μm .

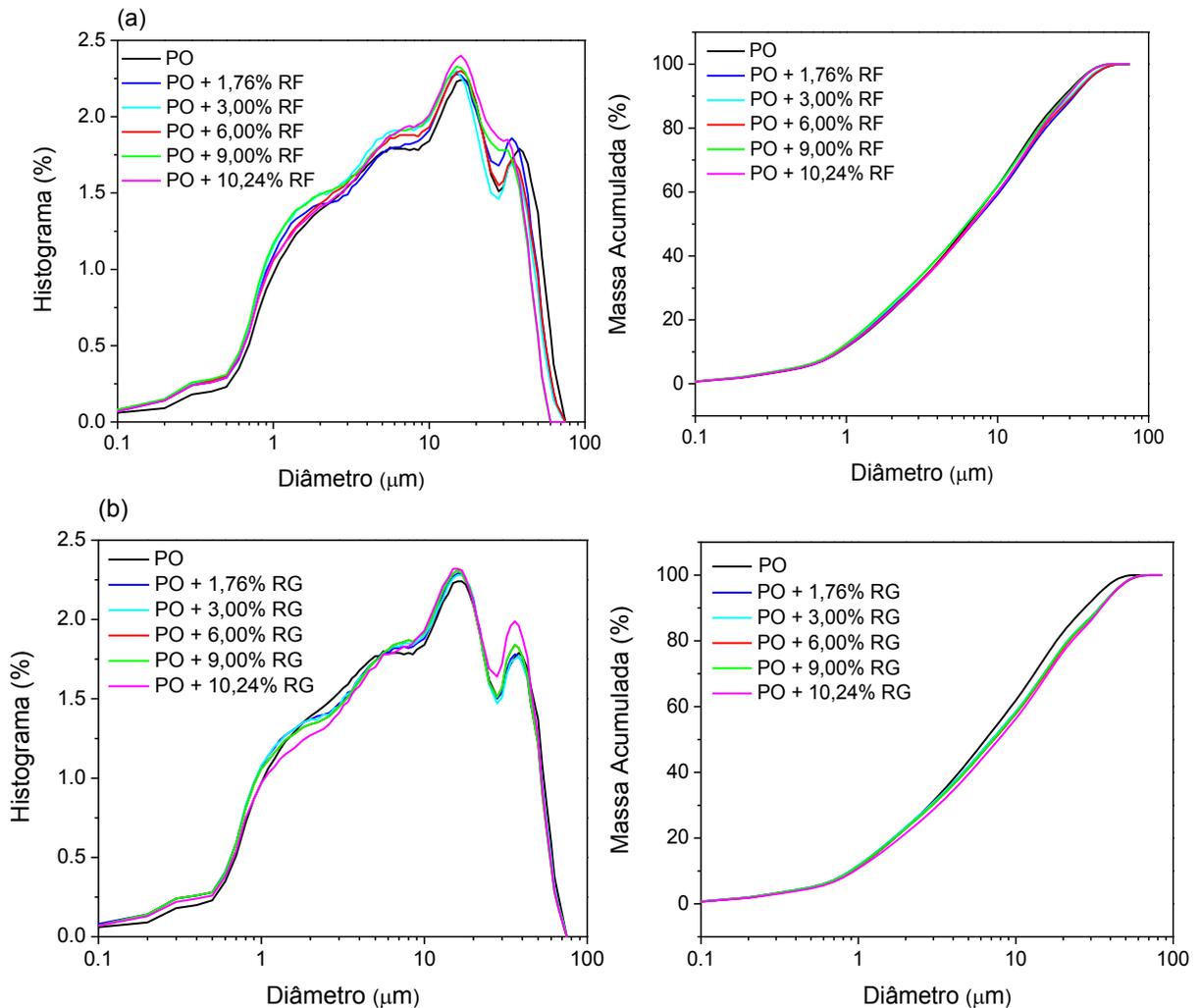


Figura 8 – Sobreposição das curvas de distribuição granulométrica obtidas para as misturas contendo resíduo fino (a) e resíduo grosso (b) de quartzito.

Na Tabela 13, são apresentados: o diâmetro médio (D_M) e os diâmetros para 10 (D_{10}), 50 (D_{50}) e 90% (D_{90}) de massa acumulada, para as misturas contendo resíduos de quartzito, fino e grosso. Verifica-se para as misturas contendo resíduo grosso, valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} bastante próximos daqueles que foram observados para a massa cerâmica ($D_{10} = 1,00 \mu\text{m}$; $D_{50} = 7,31 \mu\text{m}$; $D_{90} = 35,33 \mu\text{m}$). No entanto, tem-se que a introdução do resíduo fino na massa provocou uma ligeira diminuição nos valores de D_{50} e D_{90} . A correlação entre os valores de D_M obtidos para a massa cerâmica ($12,51 \mu\text{m}$) e para as composições estudadas, revela que a incorporação do resíduo fino contribuiu para diminuir o diâmetro médio em aproximadamente 9,27%, enquanto que a incorporação do resíduo grosso provocou um aumento de aproximadamente 0,64%.

Tabela 13 – Diâmetro médio e diâmetros para 10, 50 e 90% de massa acumulada, para as misturas contendo resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.

	TR (%)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_M (μm)
PO + RF	1,76	0,88	6,84	32,18	11,91
	3,00	0,86	6,25	30,51	11,14
	6,00	0,88	6,67	31,49	11,66
	9,00	0,84	6,28	28,38	10,69
	10,24	0,89	6,77	28,92	11,09
PO + RG	1,76	0,89	7,06	33,97	12,42
	3,00	0,88	7,05	34,12	12,43
	6,00	0,90	7,26	34,51	12,63
	9,00	0,89	7,20	34,00	12,46
	10,24	0,88	6,77	30,85	13,00

4.2.4 Análise Térmica

A Figura 9 apresenta a sobreposição das curvas TG e DTG obtidas para as misturas contendo resíduo fino e resíduo grosso de quartzito. De um modo geral, as curvas TG seguem o mesmo comportamento daquele apresentado pela curva da massa cerâmica para porcelanato (Figura 6), exibindo duas etapas de decomposição térmica: a primeira etapa localiza-se na faixa de temperatura entre 28 e 120°C,

enquanto a segunda encontra-se entre aproximadamente 370 e 710°C. A curva TG obtida para a mistura contendo 3% em peso de resíduo grosso de quartzito apresenta-se deslocada para baixo em relação as outras, pois apresentou uma perda de massa em torno de 2% na primeira etapa de decomposição térmica, correspondente à perda de água livre e adsorvida, enquanto as outras misturas apresentaram perdas próximas a 1%. Na segunda etapa, todas as misturas tiveram perdas de massa de aproximadamente 5%, referente à desidroxilação dos argilominerais presentes na massa cerâmica.

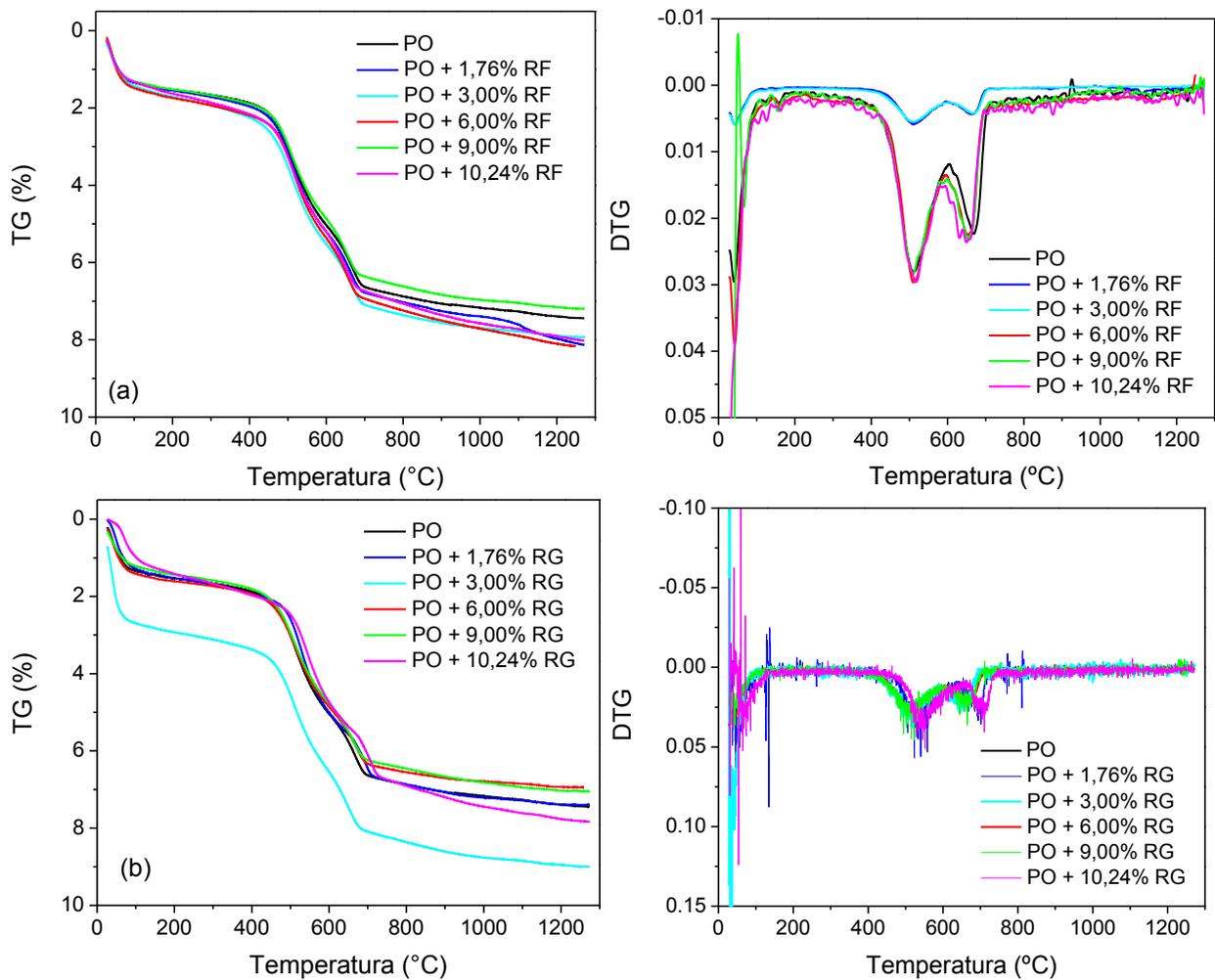


Figura 9 – Sobreposição das curvas TG e DTG obtidas para as misturas contendo resíduo fino (a) e resíduo grosso (b) de quartzito.

As Figuras 10 e 11 apresentam as curvas ATD obtidas, respectivamente, para as misturas contendo resíduos de quartzito fino e grosso. De um modo geral, todas as curvas ATD também seguem o mesmo comportamento daquele apresentado pela curva da massa cerâmica para porcelanato (Figura 6). Os eventos térmicos observados para todas as misturas foram os mesmos que ocorreram para a massa, e em temperaturas bastante próximas. O primeiro pico endotérmico (47 à 53°C para PO + RF; 47 à 53°C para PO + RG) é resultante da liberação da água livre e adsorvida. O segundo (505 à 511°C para PO + RF; 504 à 526°C para PO + RG), é decorrente da desidroxilação dos argilominerais presentes na massa, como a caulinita (Torres *et al.*, 2007). O terceiro (575 à 580°C para PO + RF; 578 à 582°C para PO + RG), é atribuído à transformação do quartzo α em quartzo β (Martín-Marquez *et al.*, 2008). O quarto e último pico endotérmico (670 à 672°C para PO + RF; 665 à 699°C para PO + RG) refere-se, possivelmente, ao início da desidroxilação da mica presente na amostra (Menezes *et al.*, 2007; Xavier *et al.*, 2009). Finalmente, o discreto pico exotérmico (991 à 995°C para PO + RF; 988 à 997°C para PO + RG) está associado à formação do espinélio e à nucleação da mulita (Silva *et al.*, 2016; Ke *et al.*, 2016).

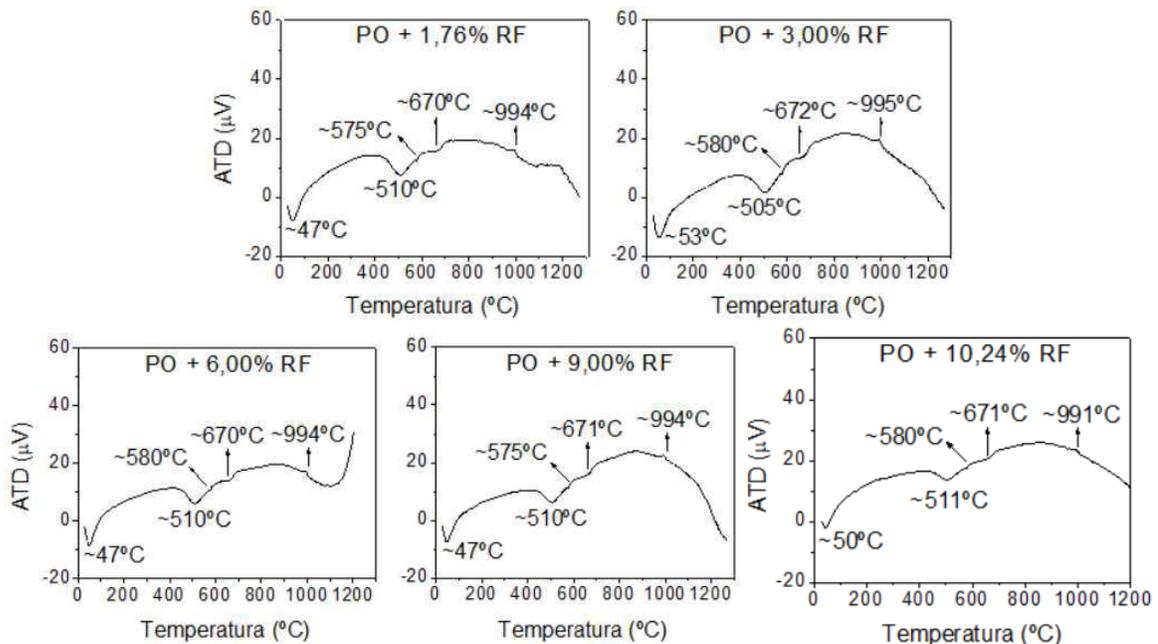


Figura 10 – Curvas ATD das misturas contendo resíduo fino de quartzito.

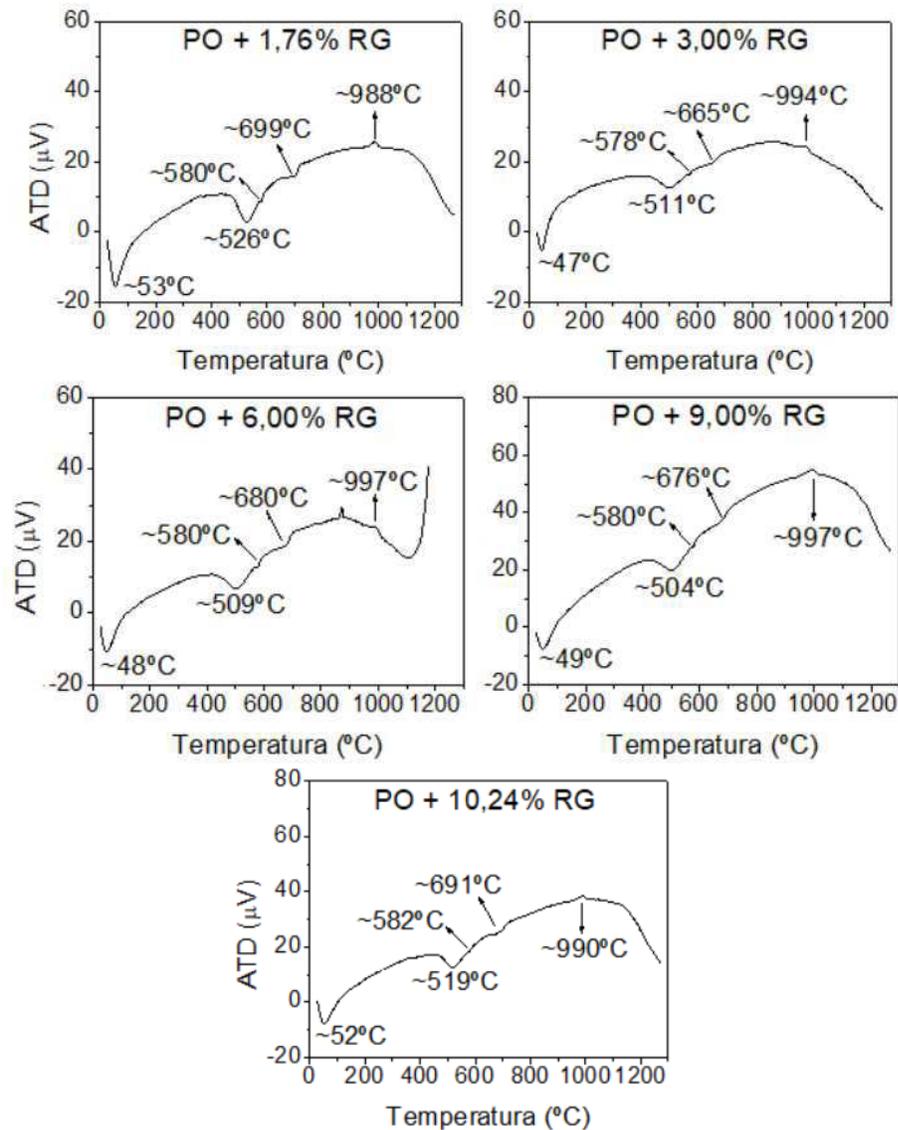


Figura 11 - Curvas ATD das misturas contendo resíduo grosso de quartzito.

Os resultados para TG e ATD indicam que a incorporação de ambos os resíduos, em diferentes teores, não afetou significativamente o comportamento térmico do material.

4.3 Planejamento Experimental – Estudo Estatístico

As matrizes completas de planejamento experimental para as misturas contendo resíduo fino de quartzito (PRF) e resíduo grosso de quartzito (PRG) com as respostas obtidas para cada experimento estão apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 – Matriz de planejamento experimental para as misturas com resíduo fino de quartzito (PRF) com as respostas obtidas para cada experimento.

Exp.	CP	Fatores		Respostas				
		TQ (°C)	TR (%)	RLQ (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	MRF (MPa)
1	PRF1	1160	3,00	3,67; 3,43; 3,83	8,37; 9,11; 8,52	17,19; 18,54; 17,48	2,06; 2,03; 2,05	32,29; 32,00
2	PRF2	1160	9,00	3,53; 3,34; 4,29	10,15; 10,50; 8,43	20,27; 20,86; 17,31	2,00; 1,99; 2,05	29,03; 29,40
3	PRF3	1240	3,00	8,56; 8,92; 8,56	0,08; 0,08; 0,00	0,18; 0,19; 0,00	2,40; 2,41; 2,42	71,52; 67,04
4	PRF4	1240	9,00	9,05; 9,42; 9,17	0,08; 0,08; 0,00	0,18; 0,18; 0,00	2,41; 2,41; 2,41	70,83; 70,39
5	PRF5	1143	6,00	2,26; 2,20; 2,26	12,22; 12,68; 12,56	23,67; 24,45; 24,27	1,94; 1,93; 1,93	25,48; 25,66
6	PRF6	1257	6,00	8,50; 8,68; 9,03	0,08; 0,00; 0,00	0,18; 0,00; 0,00	2,38; 2,39; 2,40	65,31; 66,38
7	PRF7	1200	1,76	7,81; 7,61; 7,73	1,30; 1,54; 1,16	3,05; 3,58; 2,73	2,34; 2,33; 2,35	49,01; 51,86
8	PRF8	1200	10,24	7,57; 6,86; 7,75	1,53; 2,01; 1,22	3,55; 4,59; 2,86	2,32; 2,29; 2,34	44,07; 49,37
9	PRF9	1200	6,00	8,33; 7,40; 8,42	1,07; 1,98; 0,84	2,53; 4,54; 2,00	2,36; 2,29; 2,37	62,34; 57,03
10	PRF10	1200	6,00	7,64; 7,68; 6,83	1,77; 1,96; 2,88	4,08; 4,51; 6,46	2,31; 2,30; 2,24	54,46; 57,22

Tabela 15 – Matriz de planejamento experimental para as misturas contendo resíduo grosso de quartzito (PRG) com as respostas obtidas para cada experimento.

Exp.	CP	Fatores		Respostas				
		TQ (°C)	TR (%)	RLQ (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	MRF (MPa)
1	PRG1	1160	3,00	2,39; 2,78; 3,15	8,19; 9,69; 9,36	17,41; 19,60; 18,99	2,12; 2,02; 2,03	31,05; 32,39
2	PRG2	1160	9,00	2,54; 2,83; 2,87	10,03; 9,29; 9,78	20,18; 18,89; 19,75	2,01; 2,03; 2,02	28,60; 28,66
3	PRG3	1240	3,00	8,26; 8,33; 8,58	0,23; 0,08; 0,00	0,55; 0,20; 0,00	2,41; 2,56; 2,41	70,99; 70,03
4	PRG4	1240	9,00	8,15; 8,17; 8,20	0,16; 0,00; 0,01	0,39; 0,39; 0,19	2,41; 2,41; 2,41	68,62; 65,16
5	PRG5	1143	6,00	2,71; 1,69; 1,92	10,15; 12,49; 12,00	20,41; 24,28; 23,46	2,01; 1,94; 1,95	24,35; 21,18
6	PRG6	1257	6,00	7,60; 7,71; 7,41	0,00; 0,00; 0,00	0,00; 0,00; 0,00	2,37; 2,36; 2,33	61,35; 60,54
7	PRG7	1200	1,76	6,84; 6,90; 4,33	2,51; 2,14; 3,10	5,70; 4,87; 6,99	2,27; 2,28; 2,26	48,68; 43,78
8	PRG8	1200	10,24	6,57; 6,85; 5,23	2,24; 1,79; 3,55	5,12; 4,13; 7,87	2,28; 2,31; 2,28	40,22; 40,29
9	PRG9	1200	6,00	6,37; 7,02; 5,82	2,30; 1,79; 2,88	5,23; 4,14; 6,43	2,28; 2,31; 2,24	39,58; 36,97
10	PRG10	1200	6,00	6,57; 7,01; 5,50	2,18; 1,74; 3,59	4,96; 4,02; 7,96	2,28; 2,31; 2,22	46,39; 49,92

4.3.1 Análise dos Efeitos

A Tabela 16 apresenta a análise dos efeitos lineares, quadráticos e de interação, das variáveis independentes TQ e TR, sobre as variáveis resposta RLQ, AA, PA, MEA e MRF. Todas as análises foram realizadas utilizando o *software Statistica 7.0*.

Um efeito é considerado estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança, quando seu valor-p for inferior à 0,05 (Rodrigues e Lemma, 2014).

Analisando os dados contidos na Tabela 16, verifica-se que a temperatura de queima (TQ-Linear e TQ-Quadrático) apresentou valores de efeito estatisticamente significativos, ao nível de 95% de confiança, sobre as variáveis resposta: RLQ, AA, PA e MEA, para as composições PRF e PRG. Em relação à variável resposta MRF, observa-se que o fator TQ-Linear apresentou valores de efeito estatisticamente significativos para ambas as composições, enquanto que o fator TQ-Quadrático exibiu efeito significativo apenas para a composição PRF. A significância de TQ é confirmada pelos valores-p obtidos, inferiores a 0,05.

Por outro lado, o teor de resíduo de quartzito adicionado à massa cerâmica (TR-Linear e TR-Quadrático) produziu valores de efeito não significativos (valores-p > 0,05), exceto para a variável MRF obtida para as composições com resíduo fino.

As interações TQ-TR não apresentaram significância estatística (valores-p > 0,5).

Tabela 16 – Análise dos efeitos para as respostas RLQ, AA, PA, MEA, MRF.

Variável	Fator	Composições PRF			Composições PRG		
		Efeito	Erro	Valor-p	Efeito	Erro	Valor-p
Resposta			Padrão		Padrão		
RLQ	Média	7,72	0,18	0,00	6,38	0,30	0,00
	TQ-Linear	4,93	0,18	0,00	4,69	0,30	0,00
	TQ-Quadrático	-2,33	0,23	0,00	-1,52	0,40	0,00
	TR-Linear	0,04	0,18	0,83	0,01	0,30	0,98
	TR-Quadrático	-0,27	0,23	0,27	-0,24	0,40	0,55
	TQ-TR	0,23	0,25	0,37	-0,10	0,42	0,82
AA	Média	1,75	0,26	0,00	2,41	0,30	0,00
	TQ-Linear	-8,97	0,26	0,00	-8,74	0,30	0,00
	TQ-Quadrático	4,89	0,34	0,00	3,65	0,40	0,00
	TR-Linear	0,35	0,26	0,19	0,12	0,30	0,69
	TR-Quadrático	0,09	0,34	0,80	0,43	0,40	0,30
	TQ-TR	-0,51	0,37	0,17	-0,33	0,43	0,45
PA	Média	4,02	0,54	0,00	5,46	0,61	0,00
	TQ-Linear	-17,75	0,54	0,00	-17,46	0,61	0,00
	TQ-Quadrático	8,89	0,72	0,00	6,47	0,80	0,00
	TR-Linear	0,63	0,54	0,26	0,20	0,61	0,74
	TR-Quadrático	0,18	0,72	0,80	0,89	0,80	0,28
	TQ-TR	-0,87	0,77	0,27	-0,43	0,86	0,62
MEA	Média	2,31	0,01	0,00	2,27	0,02	0,00
	TQ-Linear	0,35	0,01	0,00	0,34	0,02	0,00
	TQ-Quadrático	-0,16	0,02	0,00	-0,11	0,03	0,00
	TR-Linear	-0,02	0,01	0,22	-0,01	0,02	0,49
	TR-Quadrático	0,00	0,02	0,81	0,02	0,03	0,59
	TQ-TR	0,02	0,02	0,38	-0,01	0,03	0,82
MRF	Média	57,76	1,99	0,00	43,22	2,85	0,00
	TQ-Linear	33,87	1,99	0,00	32,76	2,85	0,00
	TQ-Quadrático	-10,47	2,63	0,00	2,08	3,77	0,59
	TR-Linear	-1,71	1,99	0,40	-3,79	2,85	0,21
	TR-Quadrático	-7,60	2,63	0,01	3,47	3,77	0,37
	TQ-TR	2,13	2,81	0,46	-0,27	4,03	0,95

4.3.2 Modelos Matemáticos

Visando a construção de modelos matemáticos, considerou-se apenas os fatores que apresentaram significância estatística ao nível de 95% de confiança e, em seguida, calculou-se os coeficientes das equações de regressão por meio do *software Statistica*

7.0. Os modelos matemáticos, codificados e decodificados, são apresentados pela Tabela 17.

Tabela 17 – Modelos matemáticos, codificados e decodificados, que correlacionam os valores de RLQ, AA, PA, MEA e MRF com os fatores TQ e TR, para as composições PRF e PRG.

Modelos codificados

$$RLQ_{PRF} (\%) = 7,57_{(\pm 0,11)} + 2,47(TQ)_{(\pm 0,09)} - 1,11(TQ)^2_{(\pm 0,10)}$$

$$RLQ_{PRG} (\%) = 6,24_{(\pm 0,19)} + 2,35(TQ)_{(\pm 0,14)} - 0,71(TQ)^2_{(\pm 0,17)}$$

$$AA_{PRF} (\%) = 1,80_{(\pm 0,17)} - 4,48(TQ)_{(\pm 0,13)} + 2,42(TQ)^2_{(\pm 0,16)}$$

$$AA_{PRG} (\%) = 2,66_{(\pm 0,20)} - 4,37(TQ)_{(\pm 0,15)} + 1,73(TQ)^2_{(\pm 0,18)}$$

$$PA_{PRF} (\%) = 4,13_{(\pm 0,35)} - 8,88(TQ)_{(\pm 0,27)} + 4,40(TQ)^2_{(\pm 0,32)}$$

$$PA_{PRG} (\%) = 5,97_{(\pm 0,39)} - 8,73(TQ)_{(\pm 0,30)} + 3,04(TQ)^2_{(\pm 0,35)}$$

$$MEA_{PRF} (g/cm^3) = 2,31_{(\pm 0,01)} + 0,18(TQ)_{(\pm 0,01)} - 0,08(TQ)^2_{(\pm 0,01)}$$

$$MEA_{PRG} (g/cm^3) = 2,28_{(\pm 0,01)} + 0,17(TQ)_{(\pm 0,01)} - 0,06(TQ)^2_{(\pm 0,01)}$$

$$MRF_{PRF} (MPa) = 57,76_{(1,95)} + 16,94(TQ)_{(\pm 0,97)} - 5,24(TQ)^2_{(\pm 1,29)} - 3,80(TR)^2_{(\pm 1,29)}$$

$$MRF_{PRG} (MPa) = 45,44_{(1,23)} + 16,38(TQ)_{(\pm 1,37)}$$

Modelos decodificados

$$RLQ_{PRF} (\%) = -1064,6263_{(\pm 93,3737)} + 1,7253(TQ)_{(\pm 0,1557)} - 0,0007(TQ)^2_{(\pm 0,0001)}$$

$$RLQ_{PRG} (\%) = -702,1958_{(\pm 153,5375)} + 1,1221(TQ)_{(\pm 0,2560)} - 0,0004(TQ)^2_{(\pm 0,0001)}$$

$$AA_{PRF} (\%) = 2317,7587_{(\pm 141,6561)} - 3,7478(TQ)_{(\pm 0,2362)} + 0,0015(TQ)^2_{(\pm 0,0001)}$$

$$AA_{PRG} (\%) = 1691,7703_{(\pm 160,2797)} - 2,7060(TQ)_{(\pm 0,2673)} + 0,0011(TQ)^2_{(\pm 0,0001)}$$

$$PA_{PRF} (\%) = 4233,4255_{(\pm 290,8280)} - 6,8269(TQ)_{(\pm 0,4850)} + 0,0028(TQ)^2_{(\pm 0,0002)}$$

$$PA_{PRG} (\%) = 3008,1019_{(\pm 317,7879)} - 4,7853(TQ)_{(\pm 0,5300)} + 0,0019(TQ)^2_{(\pm 0,0002)}$$

$$MEA_{PRF} (g/cm^3) = -76,8864_{(\pm 6,9570)} + 0,1276(TQ)_{(\pm 0,0116)} - 0,0001(TQ)^2_{(\pm 0,0000)}$$

$$MEA_{PRG} (g/cm^3) = -52,8866_{(\pm 10,6955)} + 0,0878(TQ)_{(\pm 0,0178)} - 0,00003(TQ)^2_{(\pm 0,0000)}$$

$$MRF_{PRF} (MPa) = -3700,4440_{(\pm 1261,3290)} + 5,8330(TQ)_{(\pm 2,1035)} - 0,0023(TQ)^2_{(\pm 0,0009)}$$

$$MRF_{PRG} (MPa) = -445,9800_{(\pm 41,1569)} + 0,4095(TQ)_{(\pm 0,0343)}$$

Por meio da análise dos coeficientes dos modelos, de uma forma geral, observa-se que o aumento da temperatura de queima contribui para a melhoria de todas as

propriedades estudadas, isto é, provoca a diminuição nos valores das variáveis resposta AA e PA, e o aumento nos valores das variáveis RLQ, MEA e MRF, para ambas as composições PRF e PRG.

Em relação ao teor de resíduo incorporado à massa, observa-se que o mesmo exerce apenas uma pequena influência no comportamento de MRF_{PRF} para o modelo codificado. No entanto, o fator TR-Quadrático é ausente no modelo decodificado devido ao valor-p obtido para o seu coeficiente da regressão, não significativo estatisticamente (valor-p > 0,5). Isto significa que, o fator TR-Quadrático passa a não ter significância quando se utiliza os valores reais das variáveis independentes TQ e TR para o cálculo de MRF_{PRF} e não os valores codificados.

Os parâmetros estatísticos relevantes para a análise de variância dos modelos ajustados, encontram-se na Tabela 18. Os modelos foram analisados a partir dos dados experimentais obtidos, em replicatas, para RLQ, AA, PA, MEA e MRF.

Tabela 18 – Estatísticas relevantes para a análise de variância dos modelos que descrevem as variáveis RLQ, AA, PA, MEA e MRF, para as composições PRF e PRG.

Variável	Modelo	$(F_{calc})_{Reg}$	Valor-p	$(F_{tab})_{Reg}$	$(F_{calc})_{Reg}/(F_{tab})_{Reg}$	R^2
RLQ_{PRF}	Quadrático	462,39	0,00	3,35	138,03	0,97
RLQ_{PRG}	Quadrático	143,49	0,00	3,35	42,83	0,91
AA_{PRF}	Quadrático	692,05	0,00	3,35	206,58	0,98
AA_{PRG}	Quadrático	479,64	0,00	3,35	143,18	0,97
PA_{PRF}	Quadrático	629,78	0,00	3,35	187,99	0,98
PA_{PRG}	Quadrático	472,41	0,00	3,35	141,02	0,97
MEA_{PRF}	Quadrático	430,00	0,00	3,35	128,36	0,97
MEA_{PRG}	Quadrático	185,00	0,00	3,35	55,22	0,92
MRF_{PRF}	Quadrático	107,08	0,00	2,98	35,93	0,95
MRF_{PRG}	Linear	142,69	0,00	4,20	33,97	0,89

R^2 – Coeficiente de determinação; $(F_{calc})_{Reg}$ – Valor de F calculado para a regressão; $(F_{tab})_{Reg}$ – Valor de F tabelado para a regressão, ao nível de 95% de confiança.

A partir da análise dos parâmetros estatísticos principais, verifica-se que todos os modelos matemáticos propostos possuem significância estatística ao nível de 95% de confiança, uma vez que o valor-p obtido para cada um deles é inferior a 0,05.

A significância estatística da regressão também pode ser verificada por meio da aplicação do Teste F, que consiste na comparação entre os valores de $(F_{\text{Calc}})_{\text{Reg}}$ e $(F_{\text{Tab}})_{\text{Reg}}$, que corresponde ao ponto da distribuição F com o número apropriado de graus de liberdade, no nível de confiança escolhido. Se $(F_{\text{Calc}})_{\text{Reg}} > (F_{\text{Tab}})_{\text{Reg}}$, deve-se acreditar na existência de uma relação significativa entre os fatores sob estudo e as variáveis resposta (Barros Neto *et al.*, 2001). Esta condição é amplamente satisfeita para todos os modelos propostos.

Para que uma regressão não seja apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins de previsão, o valor de $(F_{\text{Calc}})_{\text{Reg}}$ deve ser cerca de quatro vezes o valor de $(F_{\text{Tab}})_{\text{Reg}}$ (Box e Wetz, 1973). Portanto, é possível dizer que todos os modelos propostos são preditivos, uma vez que $(F_{\text{Calc}})_{\text{Reg}}/(F_{\text{Tab}})_{\text{Reg}} > 4$ para todos eles.

Os elevados valores de R^2 indicam que os modelos ajustados para RLQ, AA, PA, MEA e MRF não apresentam variabilidades consideráveis. Quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas (Barros Neto *et al.*, 2001).

Como os experimentos foram feitos em replicatas, avaliou-se a adequação dos modelos fazendo testes para falta de ajuste, os quais são apresentados pela Tabela 19.

Tabela 19 – Testes para a falta de ajuste dos modelos que descrevem as variáveis RLQ, AA, PA, MEA e MRF, para as composições PRF e PRG.

Variável	Modelo	$(F_{\text{calc}})_{\text{FAj}}$	Valor-p	$(F_{\text{tab}})_{\text{FAj}}$	$(F_{\text{calc}})_{\text{FAj}}/(F_{\text{tab}})_{\text{FAj}}$
RLQ _{PRF}	Quadrático	1,93	0,11	2,57	0,75
RLQ _{PRG}	Quadrático	1,78	0,15	2,57	0,68
AA _{PRF}	Quadrático	3,18	0,02	2,57	1,24
AA _{PRG}	Quadrático	1,95	0,12	2,57	0,76
PA _{PRF}	Quadrático	3,62	0,01	2,57	1,41
PA _{PRG}	Quadrático	2,50	0,06	2,57	0,97
MEA _{PRF}	Quadrático	2,00	0,06	2,50	0,80
MEA _{PRG}	Quadrático	3,40	0,02	2,50	2,00
MRF _{PRF}	Quadrático	6,45	0,00	2,68	2,41
MRF _{PRG}	Linear	4,88	0,01	2,49	1,96

$(F_{\text{calc}})_{\text{FAj}}$ – Valor de F calculado para a falta de ajuste; $(F_{\text{tab}})_{\text{FAj}}$ – Valor de F tabelado para a falta de ajuste, no nível de 95% de confiança.

Analisando os parâmetros contidos na Tabela 19, observa-se que os modelos matemáticos propostos para AA_{PRF} , PA_{PRF} , MRF_{PRF} , MEA_{PRG} e MRF_{PRG} apresentam significativa falta de ajuste, visto que seus valores-p são inferiores a 0,05. A falta de ajuste indica a existência de um desvio considerável entre a estimativa para cada nível e a resposta média correspondente, obtida através de várias repetições.

A falta de ajuste também pode ser avaliada por meio do Teste F, fazendo a comparação entre os valores de $(F_{Calc})_{FAj}$ e $(F_{Tab})_{FAj}$. Se $(F_{Calc})_{FAj} > (F_{Tab})_{FAj}$, deve-se considerar a existência de falta de ajuste (Barros Neto *et al.*, 2001). Esta condição é observada para os modelos já citados anteriormente.

Apesar da falta de ajuste observada para alguns modelos, é necessário destacar que todos eles apresentaram coeficientes de determinação próximos de 1 e, portanto, são capazes de explicar de forma eficiente os valores observados.

4.3.3 Superfícies de Resposta

As Figuras 12 a 16 ilustram, respectivamente, as superfícies de resposta das variáveis RLQ, AA, PA, MEA e MRF, para as composições PRF e PRG. Basicamente, elas são a representação gráfica dos modelos propostos para cada uma das variáveis sob estudo.

A retração linear é uma propriedade que indica o grau de densificação da peça durante a queima e é importante para o controle dimensional do produto final (Moreira *et al.*, 2008). Analisando a Figura 12, verifica-se que a elevação da temperatura de queima, de 1143 até 1257°C, provocou um aumento de aproximadamente 6% na retração linear das peças, para ambas as composições em estudo. O comportamento apresentado pelas peças está relacionado à sinterabilidade das mesmas (Moreira *et al.*, 2008; Carreiro *et al.*, 2016), ou seja, a capacidade do material na forma de pó absorver energia térmica e se difundir, favorecendo a formação de fase líquida e a consequente compactação do material.

Observa-se que as composições PRF apresentaram valores de retração linear superiores em relação as PRG, nas temperaturas de 1143, 1160 e 1200°C. A composição química do resíduo grosso de quartzito (Tabela 10) revela conteúdos

apreciáveis de óxidos alcalinos que atuam como fundentes, acelerando a formação de uma fase líquida viscosa que preenche os poros e promove a densificação do material (Moreira *et al.*, 2008). No entanto, a sua granulometria desfavorece este processo. Partículas mais grosseiras participam das reações químicas com maior dificuldade, devido a menor superfície específica livre apresentada por elas, o que retarda a formação da fase líquida (Bragança *et al.*, 2006). Portanto, a introdução do resíduo grosso na massa cerâmica para porcelanato causa redução nos valores de retração linear devido a menor reatividade obtida durante a queima. Estes resultados corroboram com os obtidos por Martín-Márquez *et al.* (2008) e Gultekin *et al.* (2017), os quais estudaram, respectivamente, o efeito da temperatura de queima sobre a sinterabilidade e a evolução dos poros em porcelanatos.

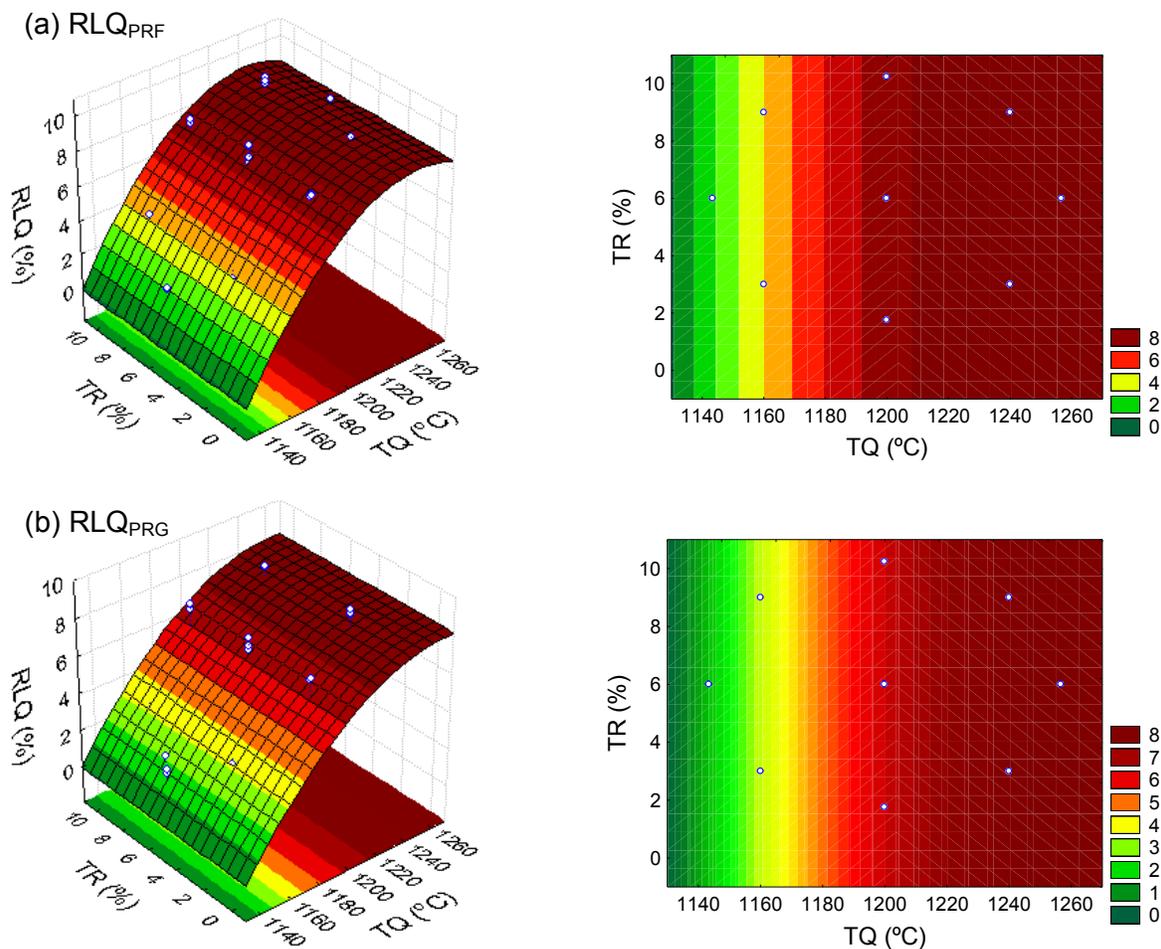


Figura 12 – Retração linear de queima (%) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.

A absorção de água é uma importante propriedade física dos materiais cerâmicos relacionada ao nível de porosidade aberta (Ke *et al.*, 2016). Por meio da Figura 13, verifica-se que o aumento da temperatura de queima, de 1143 para 1257°C, provocou uma grande queda nos valores de absorção de água obtidos para as composições PRF e PRG. Nos dois casos, esta queda corresponde a aproximadamente 12%.

Independentemente da composição, os corpos de prova sinterizados à 1143 e à 1160°C apresentaram valores de absorção de água aproximados de 12 e 9%, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído à grande porosidade ainda presente na microestrutura das peças. No entanto, quando as mesmas foram sinterizadas à 1200°C, a absorção de água diminuiu para aproximadamente 2%. Nesta temperatura, os óxidos fundentes presentes na massa cerâmica já se encontram como uma fase líquida abundante, que por ação da capilaridade e da tensão superficial, se infiltra nos poros abertos causando a densificação das peças (Moreira *et al.*, 2008; Pinheiro e Holanda, 2013; Carreiro *et al.*, 2016). Finalmente, para os corpos de prova submetidos à sinterização nas temperaturas de 1240 e 1257°C, obteve-se valores de absorção de água muito próximos de zero. Acredita-se que nesta faixa de temperatura os poros já foram preenchidos quase que na sua totalidade pela fase líquida formada durante o processo. Os resultados observados corroboram com os obtidos por Martín-Márquez *et al.* (2008) e Gultekin *et al.* (2017), os quais avaliaram o efeito da temperatura de queima sobre as propriedades técnicas de porcelanatos, e também com os obtidos por Souza *et al.* (2010), que estudaram a incorporação de resíduos de rocha ornamental na produção de revestimentos cerâmicos.

Analisando a Figura 14, verifica-se que a elevação da temperatura de queima, de 1143 para 1257°C, provocou uma queda de quase 25% na porosidade aparente das peças. Observa-se para as composições PRF e PRG, que os corpos de prova sinterizados à 1143 e à 1160°C apresentaram valores de porosidade aparente levemente inferiores a 25 e 20%, respectivamente. No entanto, quando as peças foram sinterizadas à 1200°C, a porosidade aparente caiu consideravelmente e passou a apresentar-se nas proximidades de 5%. Este comportamento deve-se ao mecanismo de densificação do material, já explicado previamente. Para os corpos de prova

sinterizados à 1240 e à 1257°C, obteve-se valores de porosidade aparente muito próximos de zero. Isto significa que nesta faixa de temperatura os poros existentes na microestrutura já foram totalmente preenchidos pela fase líquida formada durante o processo de queima.

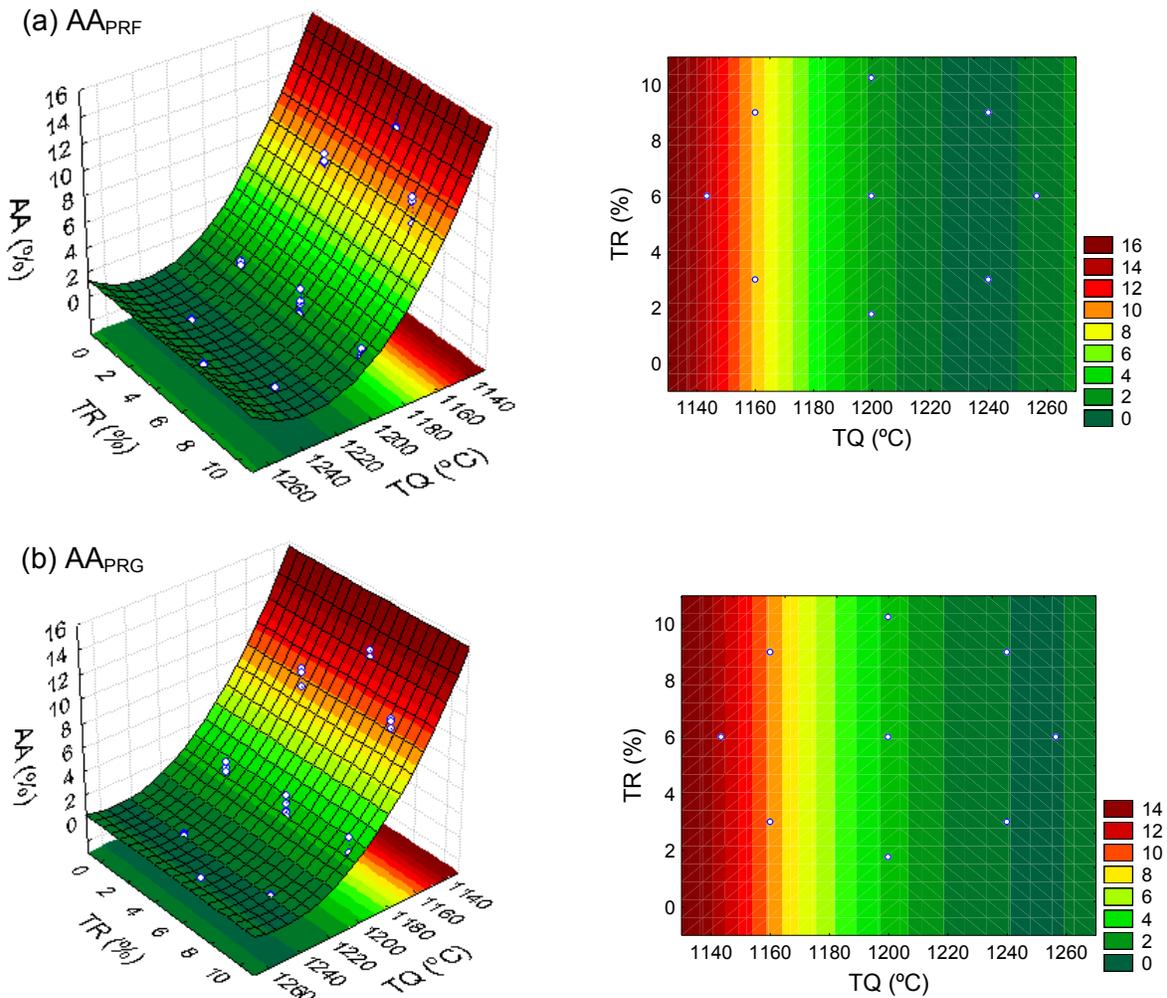


Figura 13 – Absorção de água (%) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.

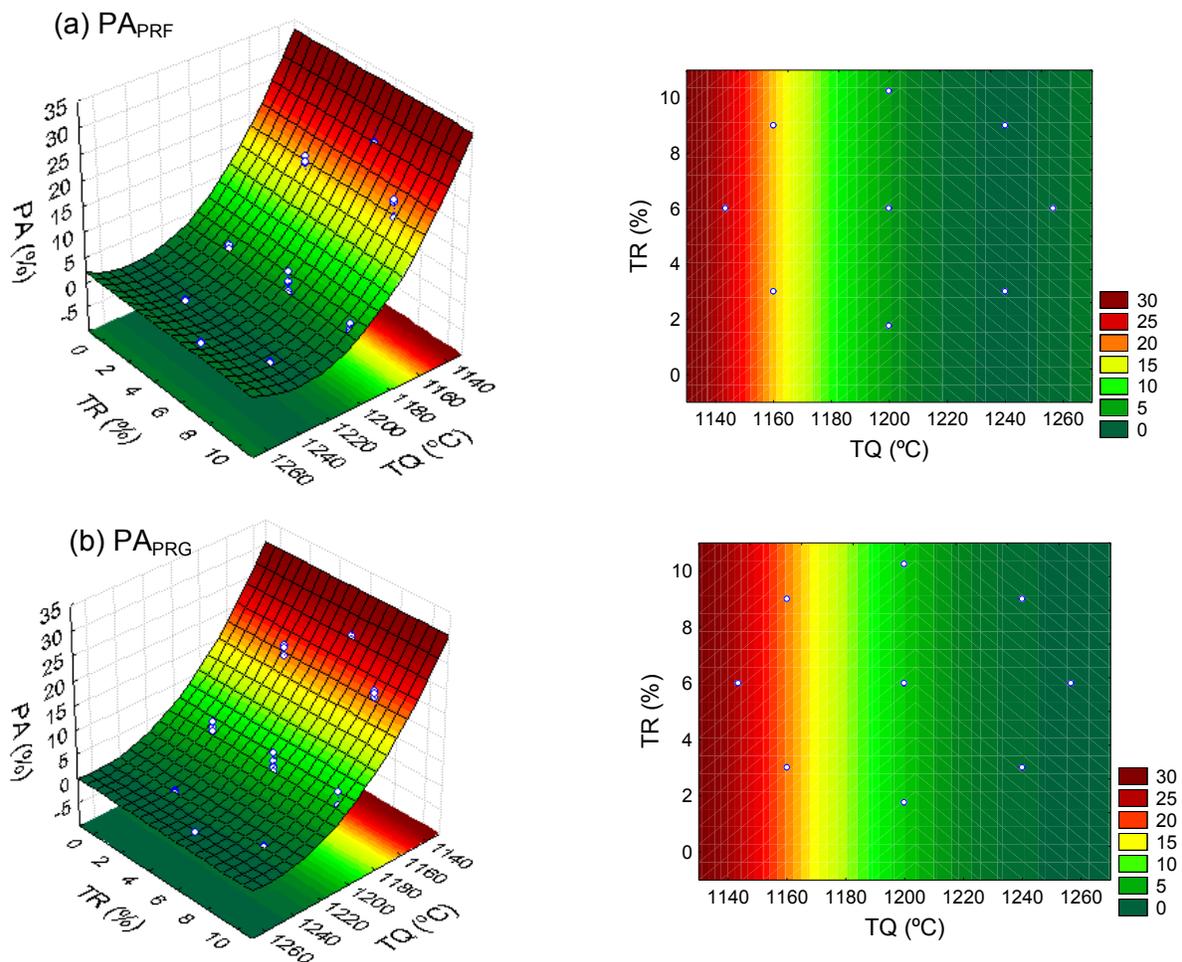


Figura 14 – Porosidade aparente (%) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.

Por meio da Figura 15 é possível verificar que a elevação da temperatura de queima até 1240°C provocou um aumento de aproximadamente 0,5 g/cm³ na massa específica aparente do material, para as composições PRF e PRG. Acima de 1240°C, não mais se observa alterações nos valores da variável MEA, ou seja, nesta temperatura foi alcançada a densificação máxima do material. Estes resultados apresentam-se em plena concordância com aqueles que foram obtidos para porosidade aparente.

Os resultados observados para porosidade e massa específicas aparentes estão de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura, os quais avaliaram o efeito da temperatura de queima sobre as propriedades técnicas de porcelanatos (Stathis *et al.*, 2004; Martín-Márquez *et al.*, 2008; Gultekin *et al.*, 2017).

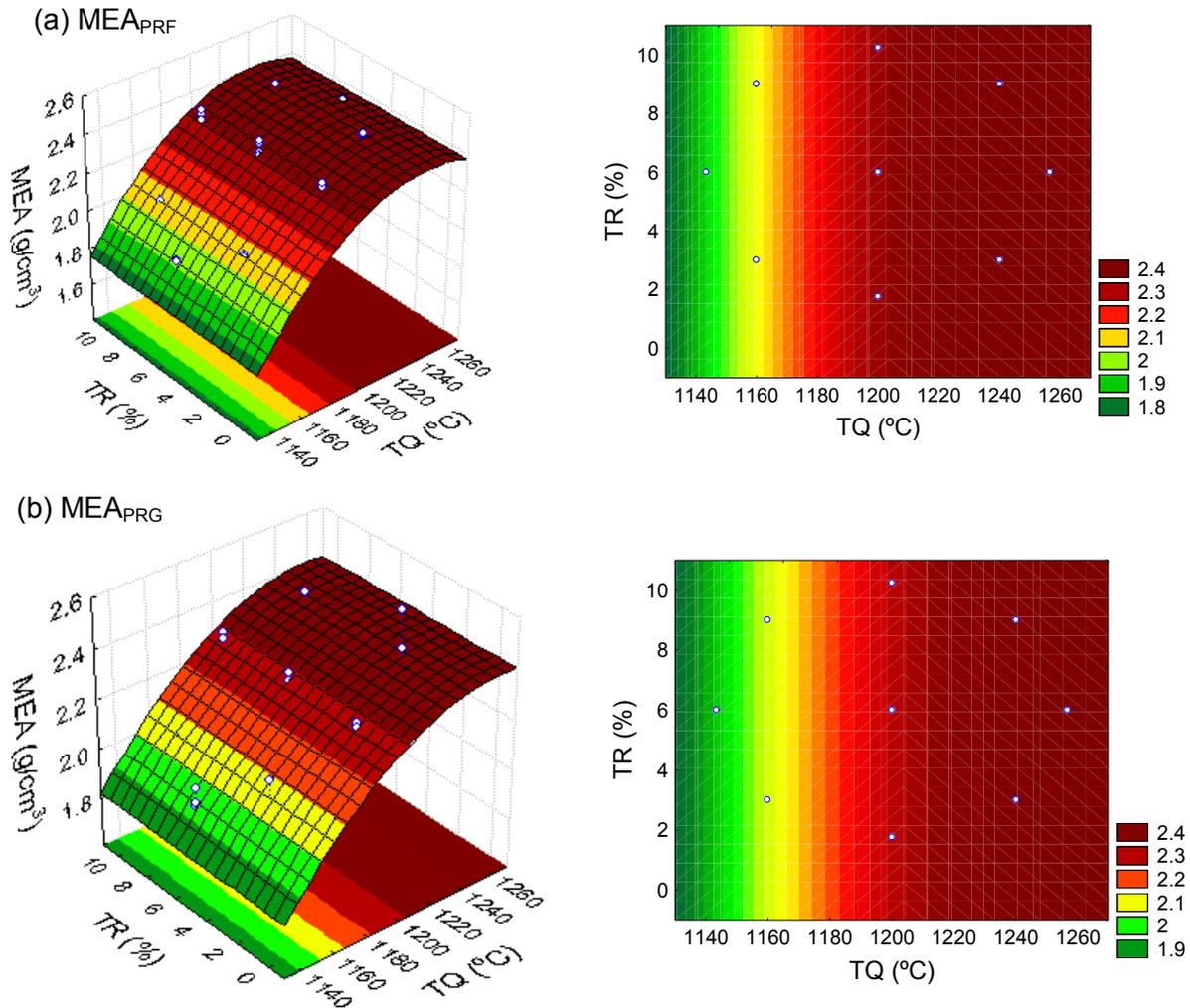


Figura 15 – Massa específica aparente (g/cm^3) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.

A partir da Figura 16 observa-se, de um modo geral, que o módulo de resistência à flexão aumenta consideravelmente de acordo com a elevação da temperatura de queima. Para as composições com resíduo fino que foram sinterizadas nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257 $^{\circ}\text{C}$, tem-se valores de resistência à flexão próximos a 20, 30, 55, 65 e 70 MPa, respectivamente. Em relação às composições com resíduo grosso sinterizadas nestas mesmas temperaturas, tem-se valores de resistência aproximados de 20, 30, 45, 60 e 70 MPa, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído ao volume e à morfologia da mulita formada para cada temperatura de queima. Estudos realizados por Martín-Márquez *et al.* (2010a) sugerem que a resistência mecânica do porcelanato está relacionada com a formação

de mulita durante a sinterização. Especificamente, quanto maior for o volume de mulita e quanto mais elevada for a força de interação entre suas estruturas em forma de agulhas, maior será a resistência à flexão do material. Neste sentido, a resistência mecânica dos porcelanatos depende de fatores que afetam o volume e o tamanho das estruturas de mulita, como a temperatura de queima (Stathis *et al.*, 2004). Trabalhos realizados por Martín-Márquez *et al.* (2010a) mostram ainda que, o aumento da resistência a flexão dos porcelanatos está relacionado com a diminuição da porosidade do material.

Comparando os módulos de resistência à flexão das composições PRF e PRG, verifica-se que as formulações contendo resíduo fino apresentam valores de resistência superiores para as temperaturas de 1200 e 1240°C. Isto significa que as misturas da massa cerâmica com partículas de quartzito de granulometria mais fina produzem estruturas mais resistentes. Considerando que os resíduos de quartzito utilizados no presente trabalho são majoritariamente compostos por quartzo, o comportamento descrito anteriormente pode ser explicado por Bragança *et al.* (2006). Segundo os pesquisadores, o fator que exerce maior influência sobre a resistência de porcelanatos é o tamanho das partículas de quartzo presentes na microestrutura verde do material cerâmico. Elas devem ser dissolvidas pela fase líquida formada durante o processo de sinterização, até que o limite de saturação seja atingido e a dissolução venha a cessar. No entanto, a taxa de dissolução do quartzo é dependente do tamanho de suas partículas. Espera-se, portanto, que as partículas mais finas sejam dissolvidas a uma velocidade mais elevada e desapareçam mais rapidamente do que as partículas grosseiras, as quais, muitas vezes, sofrem apenas redução de tamanho, mas não dissolvem. As partículas de maior tamanho que não chegam a se dissolver na fase líquida podem atuar como defeitos na microestrutura do porcelanato e, desta forma, favorecer a sua fratura quando o mesmo está sob tensão. Stathis *et al.* (2004) ressaltam que a presença de partículas residuais de quartzo nas peças cerâmicas sinterizadas pode ser prejudicial a sua resistência, principalmente, por conta da transformação do quartzo α para o quartzo β durante o resfriamento.

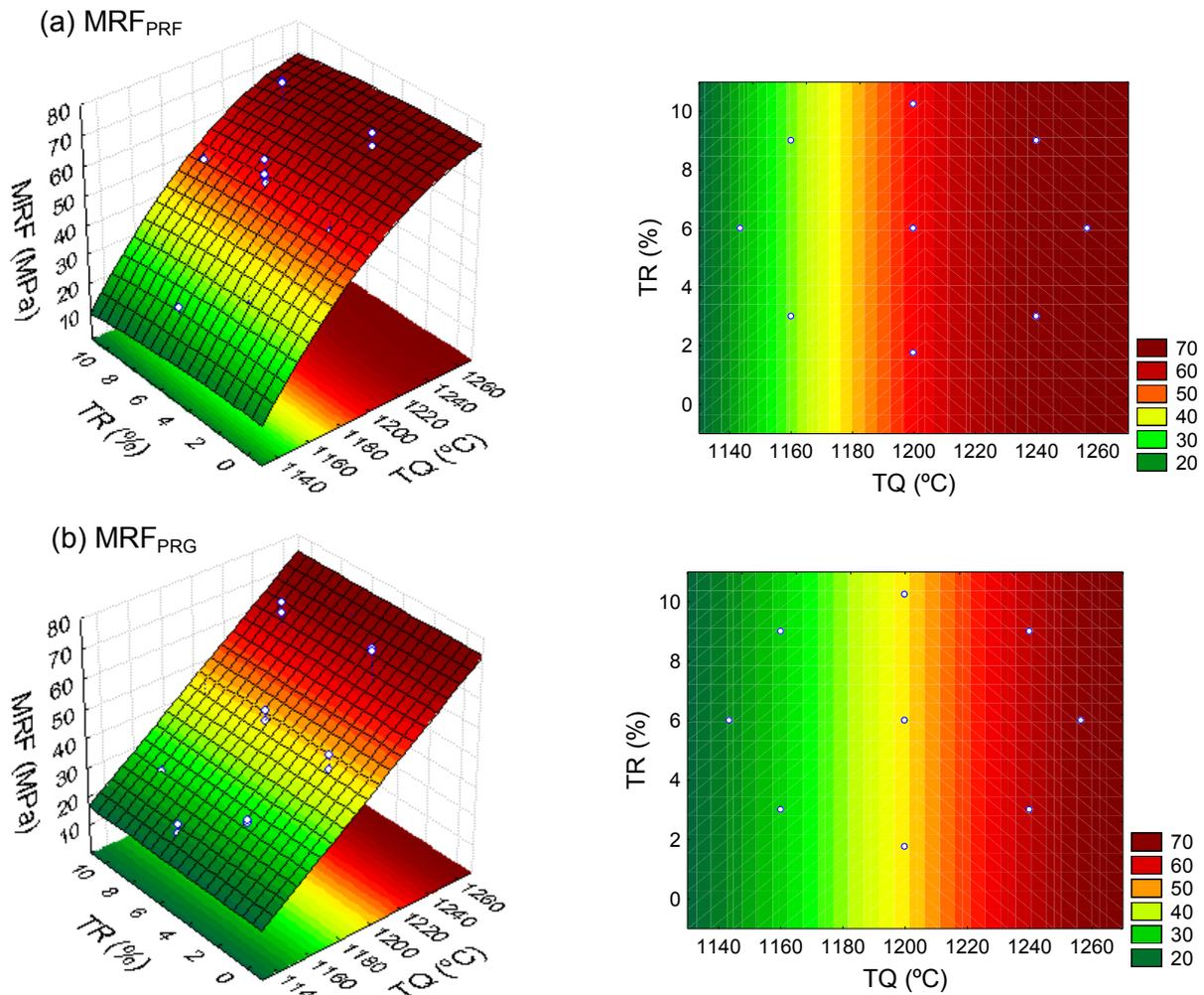


Figura 16 – Módulo de resistência à flexão (MPa) em função do teor de resíduo (%) e da temperatura de queima (°C) para as composições: (a) PRF e (b) PRG.

A norma internacional ISO 13006 (ISO, 1998) classifica como porcelanatos, os revestimentos cerâmicos que apresentam absorção de água igual ou inferior a 0,5% ($AA \leq 0,5\%$) e módulo de resistência à flexão igual ou superior a 35 MPa ($MRF \geq 35$ MPa). Portanto, de acordo com os resultados apresentados anteriormente, enquadram-se na categoria de porcelanato as composições PRF e PRG que foram sinterizadas à 1240°C e à 1257 °C. De acordo com a mesma norma, as peças sinterizadas à 1200°C podem ser classificadas como grés ($0,5\% < AA \leq 3,0\%$ e $MRF \geq 30$ MPa), as sinterizadas à 1160°C podem ser classificadas como semiporosas ($6,0\% < AA \leq 10,0\%$ e $MRF \geq 18$ MPa), e às sinterizadas a 1143°C como porosas ($AA > 10,0\%$ e $MRF \geq 15$ MPa).

4.4 Caracterização dos Corpos de Prova Após Sinterização

4.4.1 Análise Mineralógica

As Figuras 17 e 18 apresentam, respectivamente, os espectros de DRX das peças cerâmicas contendo resíduo fino de quartzito (PRF5, PRF2, PRF9, PRF4, PRF6) e resíduo grosso de quartzito (PRG5, PRG2, PRG9, PRG4, PRG6), sinterizadas nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C. Verifica-se, independentemente da composição, que as peças submetidas à etapa de sinterização nas temperaturas de 1143, 1160, 1200 e 1240°C apresentam picos característicos das fases cristalinas: feldspato sódico (JCPDS: 89-8574), mulita (JCPDS: 79-1275) e quartzo (JCPDS: 46-1045). No entanto, observa-se que a elevação da temperatura resulta na diminuição da intensidade dos picos de quartzo e feldspato, ou seja, promove a dissolução parcial do quartzo e a fusão do feldspato. Segundo estudos realizados por Chen *et al.* (2004) e Njoya e Hajjaji (2015), quando uma peça cerâmica é sinterizada em temperaturas superiores à 1050°C, as transformações químicas que ocorrem em sua microestrutura levam à formação da mulita.

Observa-se que o aquecimento da peças PRF6 e PRG6 até 1257°C fez desaparecer por completo o feldspato residual, permanecendo apenas a mulita e o quartzo. A persistente presença do quartzo, mesmo em temperaturas mais elevadas, é o resultado da sua lenta cinética de dissolução (Santana *et al.*, 2017).

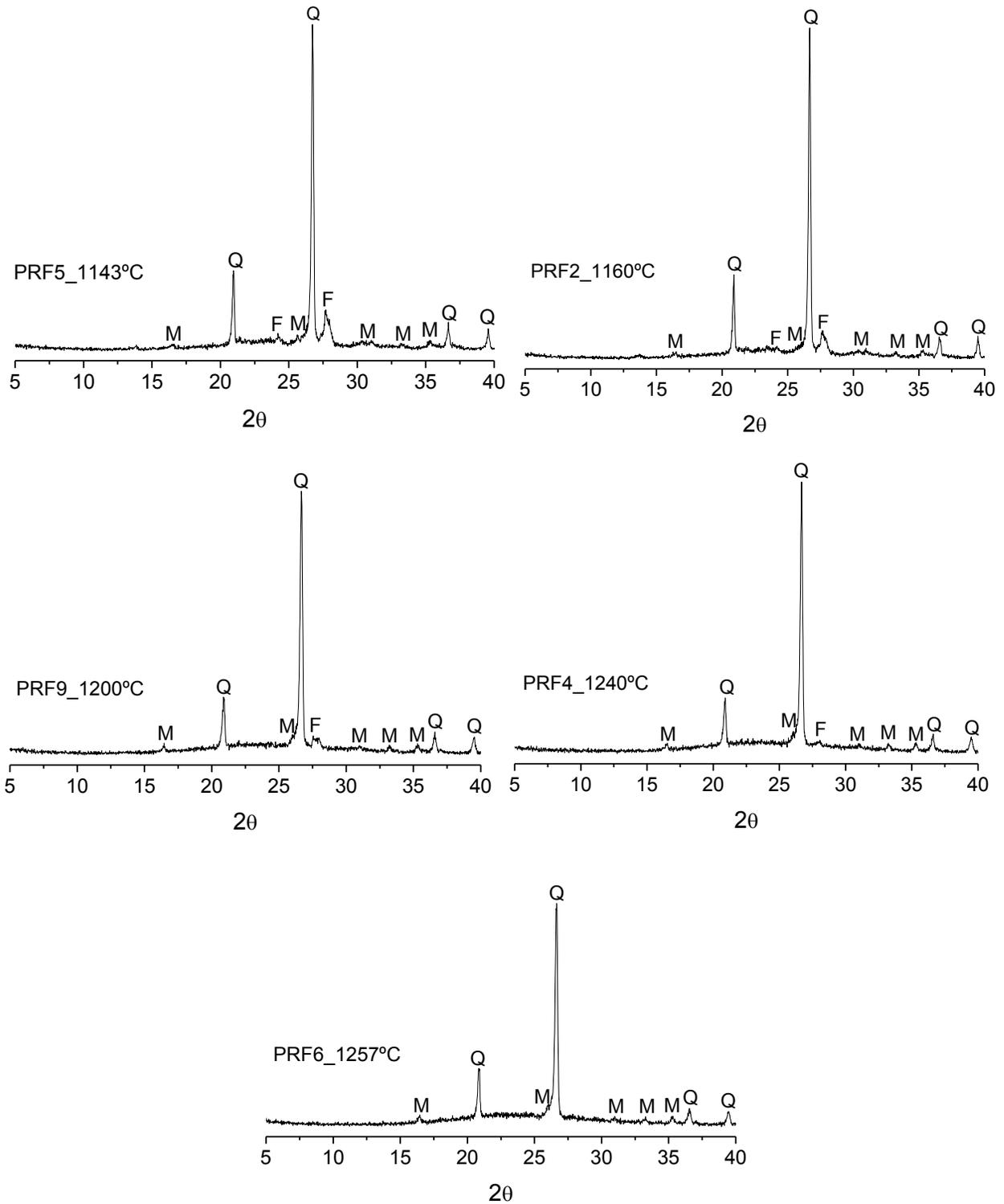


Figura 17 - Espectros de DRX das peças cerâmicas contendo resíduo fino de quartzito: PRF5, PRF2, PRF9, PRF4 e PRF6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C. F – Feldspato, M – Mullita e Q – Quartzito.

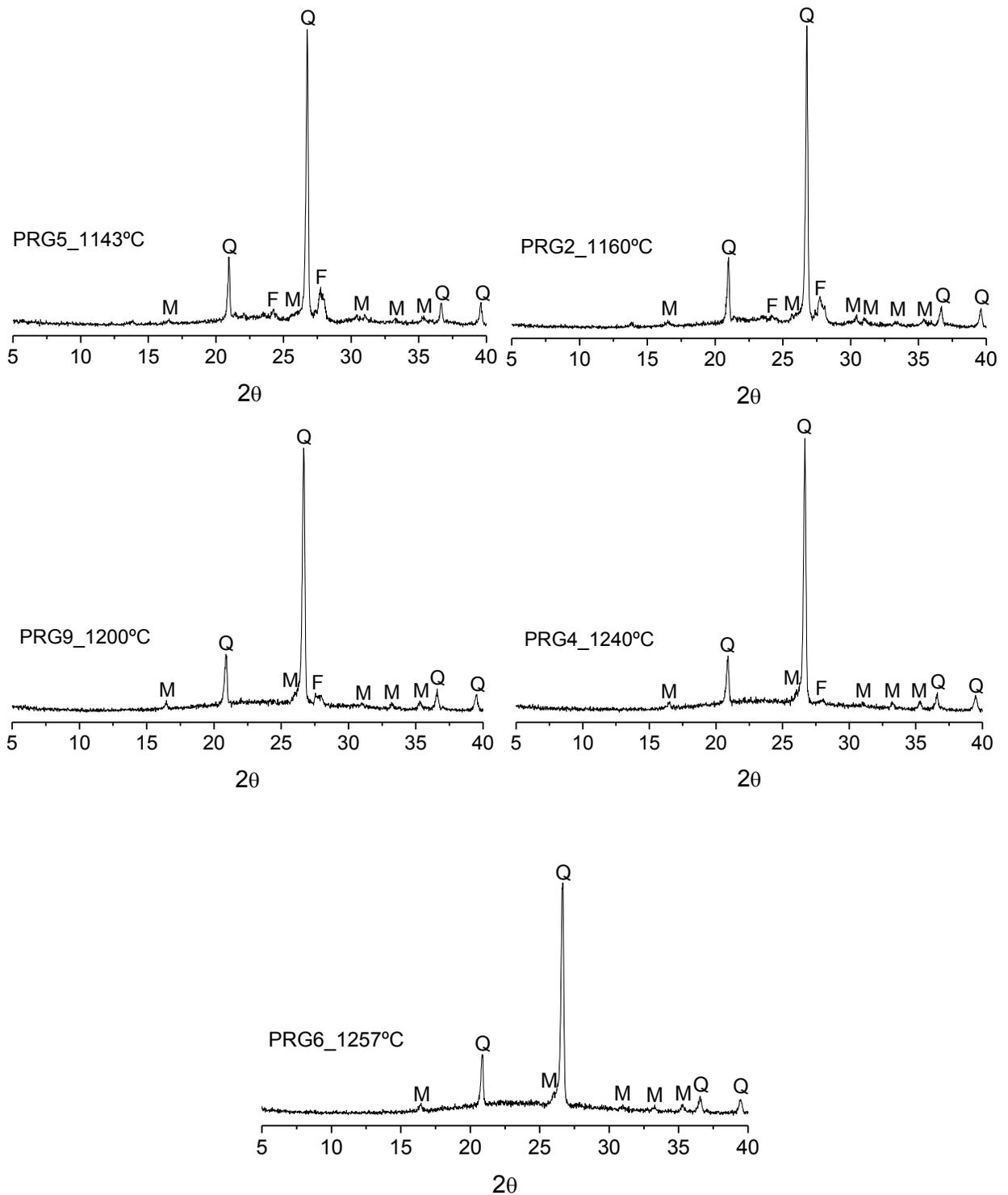


Figura 18 - Espectros de DRX das peças cerâmicas contendo resíduo grosso de quartzo: PRG5, PRG2, PRG9, PRG4 e PRG6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C. F – Feldspato, M – Mullita e Q – Quartzo.

4.4.2 Análise Morfológica

A Figura 19 apresenta as micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas contendo resíduo fino de quartzito: PRF5, PRF2, PRF9, PRF4 e PRF6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C.

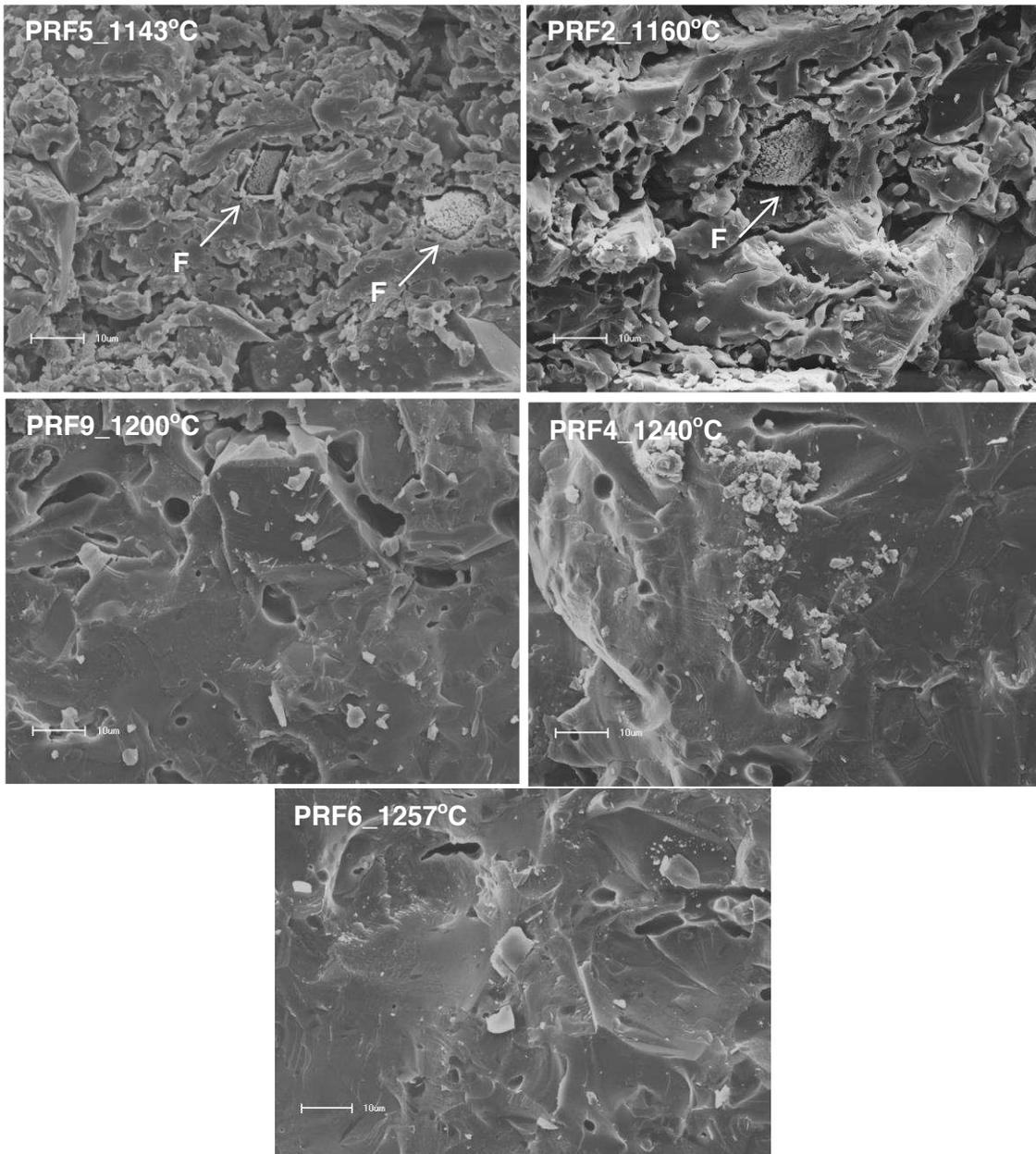


Figura 19 – Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas contendo resíduo fino de quartzito: PRF5, PRF2, PRF9, PRF4 e PRF6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C. F – Feldspato.

Observa-se que as peças PRF5 e PRF2 sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143 e 1160°C, apresentam microestruturas muito similares entre si, totalmente irregulares e altamente porosas, contendo trincas e partículas de tamanhos e formas variadas. É possível perceber a existência de alguns aglomerados que se destacam em meio a matriz devido ao seu aspecto mais rugoso. Martín-Marquez *et al.* (2010b) encontraram, em seus estudos, estruturas muito semelhantes à estas, presentes em cerâmica branca queimada à 1100°C. Por meio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), eles verificaram a presença de elementos alcalinos nestas estruturas e concluíram que as mesmas se tratavam de partículas de feldspato não dissolvidas, associadas à resquícios de material argiloso.

Para a peça PRF9, sinterizada a 1200°C, observa-se uma microestrutura mais densificada contendo poros de tamanhos e formatos irregulares.

Finalmente, para as peças PRF4 e PRF6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1240 e 1257°C, verifica-se microestruturas com elevado grau de densificação.

A Figura 20 apresenta as micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas contendo resíduo grosso de quartzo: PRG5, PRG2, PRG9, PRG4 e PRG6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C.

As micrografias das peças cerâmicas PRG5 e PRG2, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143 e 1160°C, exibem microestruturas muito semelhantes entre si e, também, em relação àquelas obtidas para as peças PRF5 e PRF2, as quais contém resíduo fino e foram sinterizadas nestas mesmas temperaturas (Figura 19). Trata-se de microestruturas irregulares e altamente porosas, nas quais se observa a existência de alguns aglomerados de aspecto mais rugoso e, também, grãos de quartzo. Assim como já foi explicado previamente, acredita-se que os aglomerados rugosos sejam partículas de feldspato não dissolvidas.

Em relação à peça PRG9, sinterizada a 1200°C, verifica-se uma microestrutura ainda bastante irregular e porosa. No entanto, não mais se observa aglomerados com aspecto rugoso ou grãos de quartzo.

As micrografias das peças PRG4 e PRG6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1240 e 1257°C, revelam microestruturas bem densificadas, mas com

certo volume de poros fechados, caracterizados pelo formato esférico, grandes e isolados (Martín-Márquez *et al.*, 2008). Provavelmente, os gases aprisionados no interior da estrutura se expandiram com o aumento da temperatura de queima, provocando o inchamento dos poros.

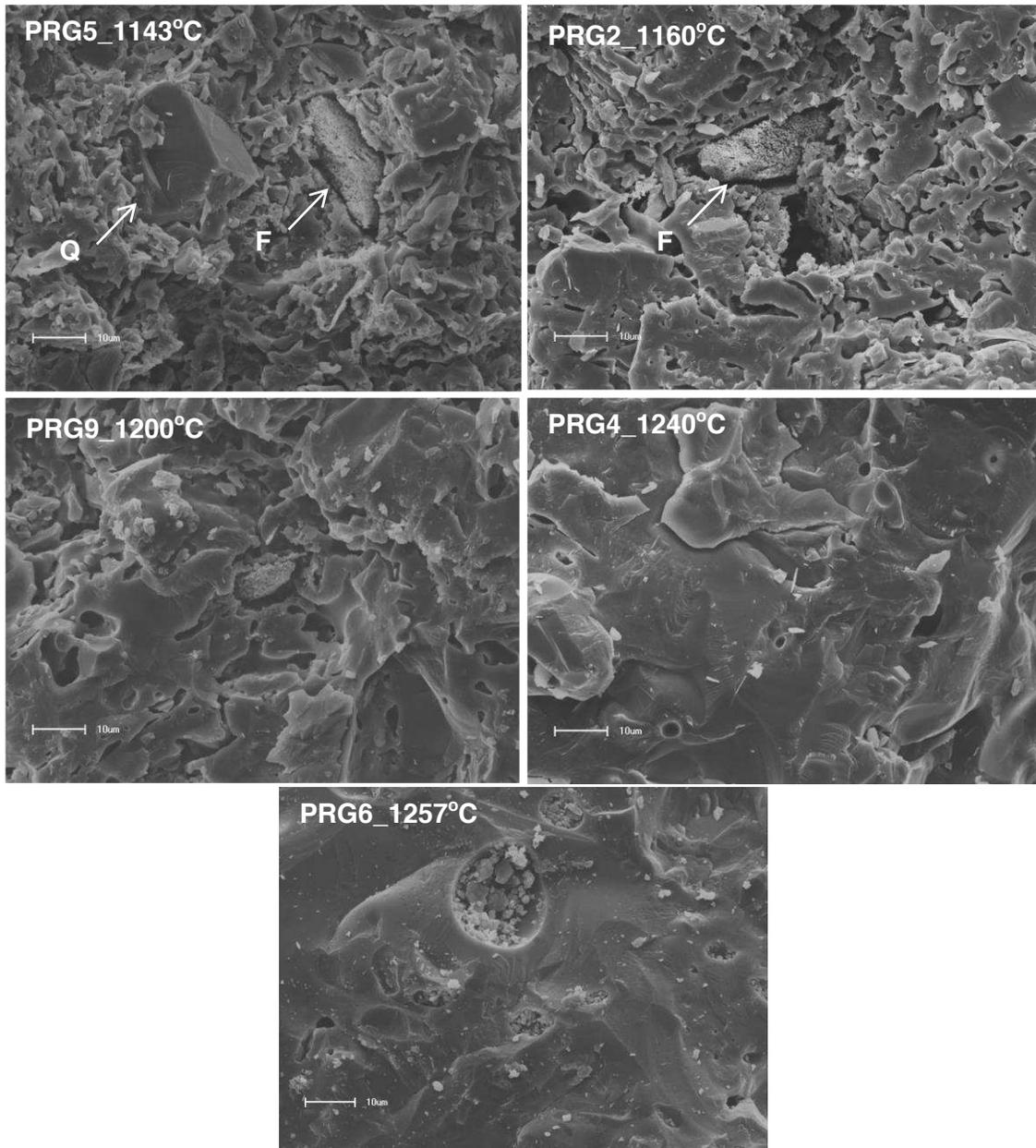


Figura 20 – Micrografias da superfície de fratura das peças cerâmicas contendo resíduo grosso de quartzito: PRG5, PRG2, PRG9, PRG4 e PRG6, sinterizadas, respectivamente, nas temperaturas de 1143, 1160, 1200, 1240 e 1257°C. F – Feldspato; Q – Quartzo.

Fazendo um comparativo entre as microestruturas exibidas nas Figuras 19 e 20, é possível perceber que a densificação do porcelanato contendo resíduo fino acontece de forma mais rápida em relação ao porcelanato contendo resíduo grosso. Isto fica evidente ao se comparar as micrografias obtidas para as peças PRF9 e PRG9, ambas sinterizadas a 1200°C. Este comportamento está diretamente relacionado à granulometria dos resíduos de quartzito utilizados. Segundo Bragança *et al.* (2006) e Alves *et al.* (2013), as partículas que apresentam granulometria mais fina são dissolvidas mais facilmente pela fase líquida formada durante a sinterização devido à maior reatividade apresentada por elas, o que contribui para o preenchimento dos poros.

4.5 Composições Adicionais

4.5.1. Caracterização das Misturas

4.5.1.1 Análise Química

A Tabela 20 apresenta a composição química das misturas contendo até 20% em peso de resíduo fino de quartzito (F10, F15 e F20) e até 20% em peso de resíduo grosso de quartzito (G10, G15 e G20). De acordo com os dados da análise, a adição dos resíduos não alterou significativamente a composição química da massa cerâmica para porcelanato (Tabela 10).

Tabela 20 – Composição química (%) das misturas contendo resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Outros	PF
F10	64,48	20,56	3,19	1,37	1,14	1,00	0,61	0,86	6,81
F15	65,31	20,43	3,22	1,27	1,25	1,07	0,64	0,79	6,02
F20	64,66	19,53	3,33	1,23	1,24	1,07	0,68	0,92	7,34
G10	62,10	21,06	3,45	1,45	1,19	1,09	0,68	0,84	8,13
G15	62,09	21,03	3,72	1,36	1,32	1,09	0,76	0,59	8,03
G20	63,58	20,40	4,01	1,41	1,18	1,19	0,87	0,75	6,63

PF – Perda ao fogo.

4.5.1.2 Análise Granulométrica

Na Tabela 21 tem-se a distribuição granulométrica das misturas contendo até 20% em peso de resíduos de quartzito, fino e grosso. São apresentados: o diâmetro médio (D_M) e os diâmetros para 10 (D_{10}), 50 (D_{50}) e 90% (D_{90}) de massa acumulada. Analisando a distribuição granulométrica das composições F10, F15 e F20, verifica-se que o aumento do teor de resíduo fino incorporado à massa tende a diminuir os valores de D_{10} , D_{50} e, principalmente, D_{90} . Conseqüentemente, observa-se uma redução nos valores de diâmetro médio destas composições. Por outro lado, para as formulações G10, G15 e G20, tem-se que o acréscimo no teor de resíduo grosso resultou em diâmetros mais elevados.

Tabela 21 – Diâmetro médio e diâmetros para 10, 50 e 90% de massa acumulada, para as misturas contendo resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.

Composição	D_M (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
F10	11,90	0,89	6,93	32,23
F15	11,70	0,87	6,70	31,92
F20	11,35	0,88	6,65	30,54
G10	12,23	0,90	7,21	32,99
G15	13,00	0,93	7,83	34,80
G20	13,50	0,94	7,98	36,58

A Figura 21 apresenta as curvas de distribuição granulométrica obtidas para as misturas (a) F10, F15 e F20, e (b) G10, G15 e G20. Observa-se, de um modo geral, curvas de distribuição granulométrica largas e com aspecto multimodal. Assim como foi observado para a massa cerâmica para porcelanato, as massas com até 20% em peso de resíduo fino e aquelas com até 20% em peso de resíduo grosso de quartzito são compostas por partículas com diâmetros que chegam a $\sim 74,60 \mu\text{m}$.

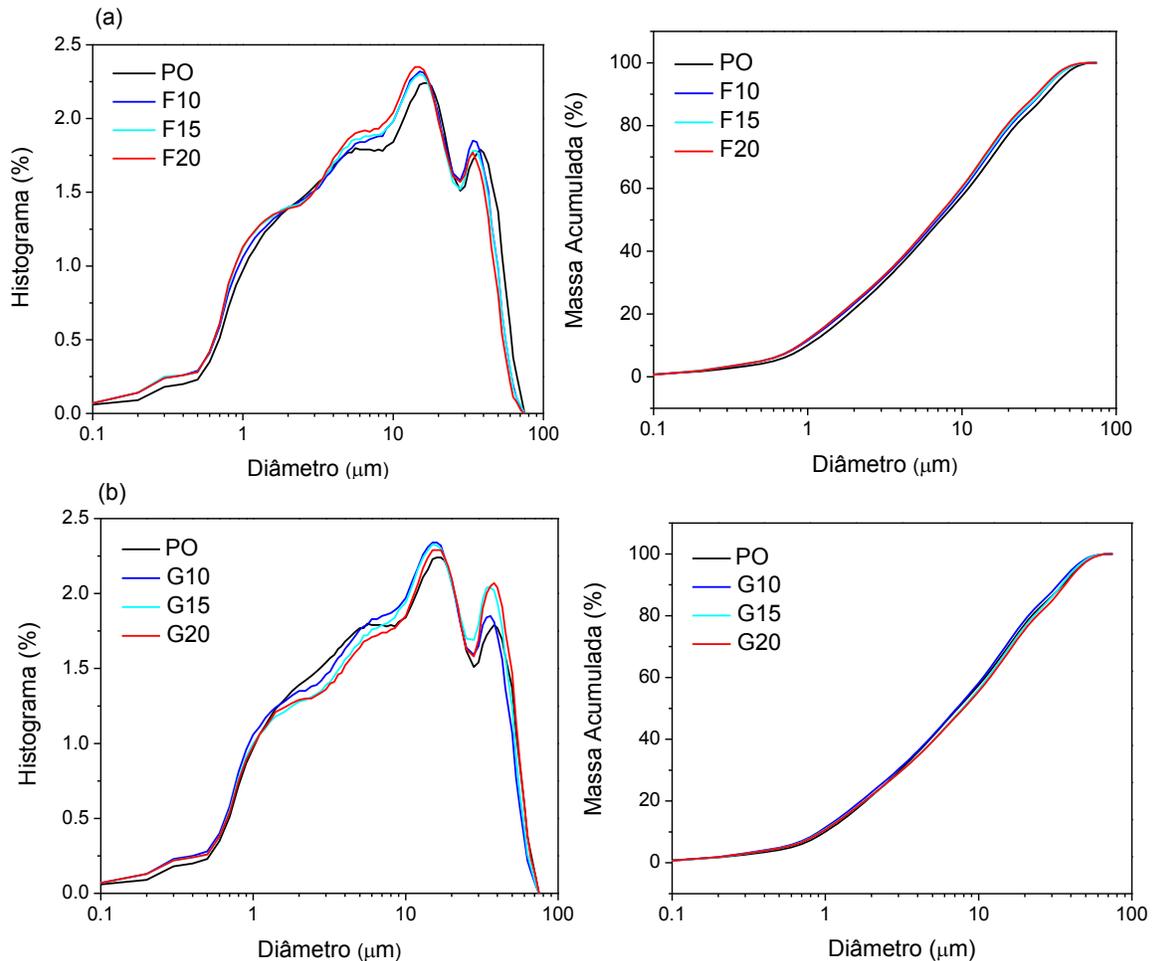


Figura 21 – Curvas de distribuição granulométrica obtidas para as misturas (a) F10, F15 e F20, e (b) G10, G15 e G20.

4.5.1.3 Análise Térmica

A Figura 22 apresenta as curvas ATD obtidas para as misturas contendo até 20% em peso de resíduos de quartzito, fino e grosso. Os eventos endotérmicos observados para todas as misturas são os mesmos que ocorreram para a massa cerâmica (Figura 6), e em temperaturas bastante próximas: o primeiro pico, entre 55 e 59°C, presente em F10, F20, G10 e G20, é resultante da liberação da água livre e adsorvida; o segundo, entre 500 e 504°C, é decorrente da desidroxilação dos argilominerais presentes na massa (Torres *et al.*, 2007); o terceiro, entre 578 e 580°C, é atribuído à transformação do quartzo α em quartzo β (Martín-Marquez *et al.*, 2008); o

quarto, entre 645 e 660°C, corresponde, possivelmente, ao início da desidroxilação da mica presente na amostra (Menezes *et al.*, 2007; Xavier *et al.*, 2009).

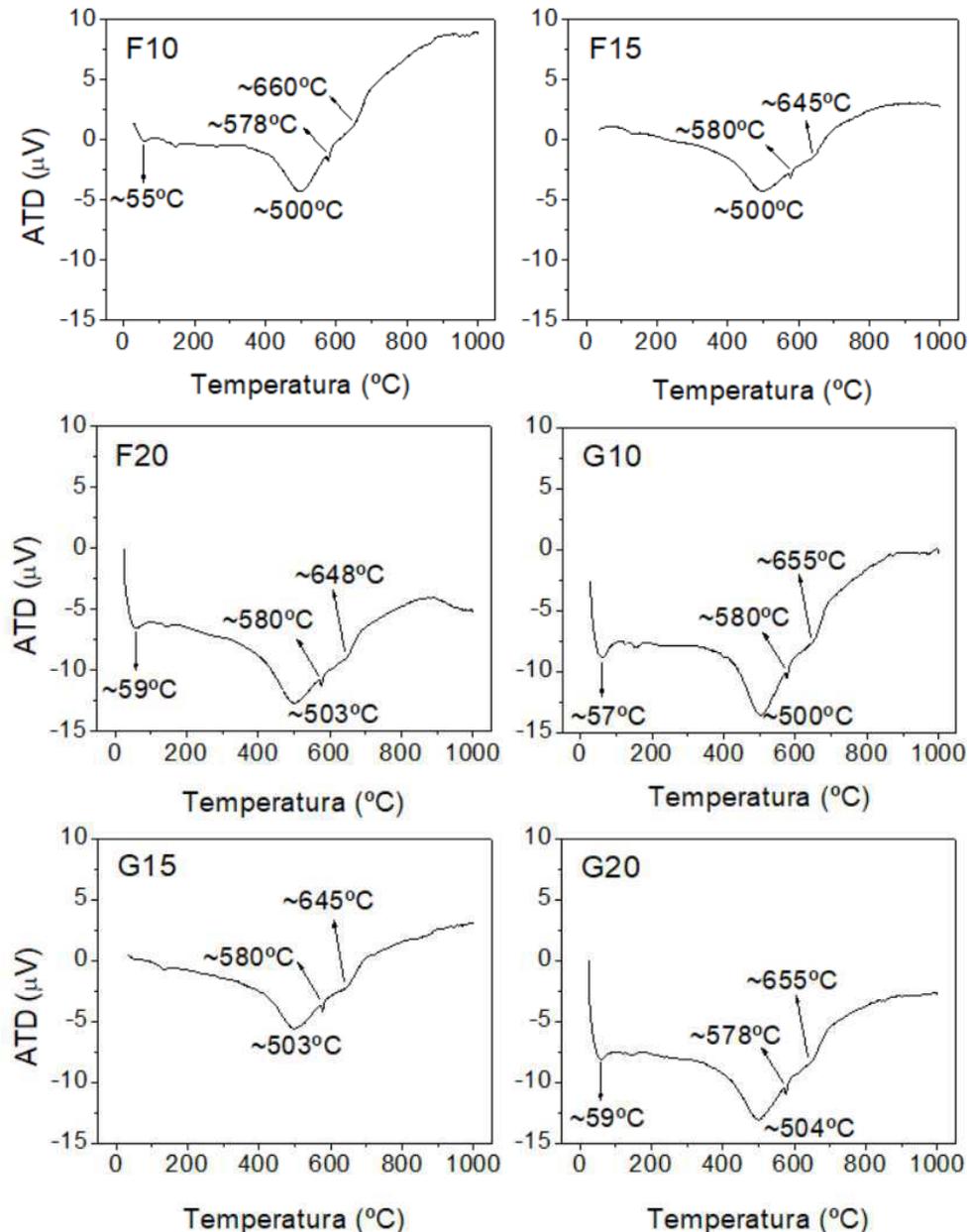


Figura 22 – Curvas ATD das misturas F10, F15, F20, G10, G15 e G20.

O pico exotérmico observado para PO em ~990°C (Figura 6), referente à formação do espinélio e à nucleação da mulita (Silva *et al.*, 2016; Ke *et al.*, 2016), apresenta-se ausente nas curvas ATD de todas as misturas. Esta ausência justifica-se

por limitações durante a realização das análises, as quais aconteceram apenas até 1000°C. Provavelmente, se a temperatura máxima da análise fosse superior, os picos apareceriam.

4.5.2 Caracterização Tecnológica dos Corpos de Prova

Na Figura 23 tem-se os resultados de retração linear de queima para as misturas contendo até 20% em peso de resíduos de quartzito, fino e grosso. Verifica-se que a massa cerâmica, livre de resíduos, apresentou uma retração linear de aproximadamente 7,75%, enquanto que, as peças produzidas a partir das composições com resíduo fino apresentaram valores entre 7,91 e 8,09% e aquelas produzidas a partir das massas com resíduo grosso exibiram valores entre 7,68 e 7,55%. Todos os resultados se encontram dentro dos limites recomendados para revestimentos cerâmicos (Pinheiro e Holanda, 2013). A discreta variação observada nos valores de retração linear relaciona-se, possivelmente, a um efeito de empacotamento diferencial após conformação.

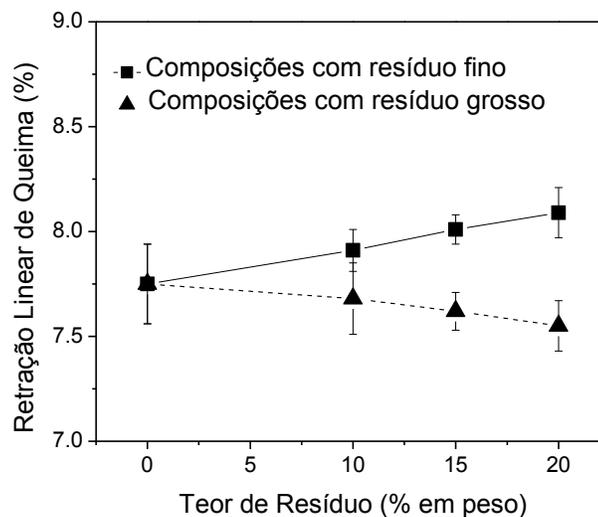


Figura 23 – Retração linear de queima (%) em função do teor de resíduo, para as misturas contendo até 20% em peso de resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.

A Figura 24 apresenta os resultados de absorção de água para as misturas contendo até 20% em peso de resíduos de quartzito, fino e grosso. Observa-se que, enquanto a cerâmica livre de resíduos apresentou uma absorção de água de

aproximadamente 0,05%, as peças contendo 10 e 15% em peso de resíduo fino e resíduo grosso exibiram valores de absorção próximos de 0,35%, e aquelas contendo 20% em peso apresentaram valores médios acima de 0,50%. A incorporação dos resíduos à massa pode ter prejudicado a densificação da mesma, provavelmente, por aumentar a fração de quartzo nas composições finais, o qual apresenta uma lenta cinética de dissolução (Santana *et al.*, 2017). Silva *et al.* (2011) e Pazniak *et al.* (2018) também observaram aumento nos valores de absorção de água de suas peças cerâmicas de acordo com o aumento do teor de resíduo mineral incorporado as mesmas.

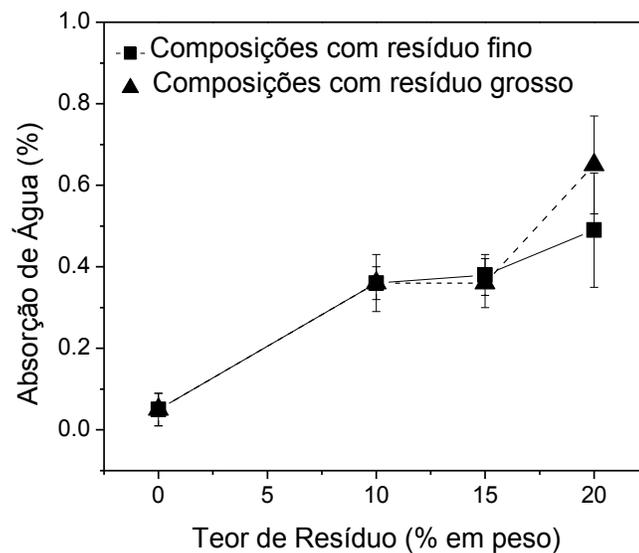


Figura 24 – Absorção de água (%) em função do teor de resíduo (% em peso), para as misturas contendo até 20% em peso de resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.

Na Figura 25 tem-se os resultados de resistência à flexão para as misturas contendo até 20% em peso de resíduos de quartzito, fino e grosso. Para as peças cerâmicas contendo resíduo fino, verifica-se que a resistência mecânica, de aproximadamente 65 MPa, se mantém constante para os teores de 0, 10 e 15% em peso. Para aquelas com 20% em peso deste mesmo resíduo, o valor médio de resistência diminui para aproximadamente 60 MPa. No entanto, observa-se que seu desvio padrão abrange valores que variam de 73,32 a 48,06 MPa, ou seja, a elevação no teor de resíduo fino adicionado à massa, em até 20% em peso, implica em uma maior variabilidade de resultados. Em relação às peças contendo resíduo grosso de

quartzito, observa-se um desempenho inferior. Enquanto a cerâmica livre de resíduos apresenta resistência mecânica de aproximadamente 65 MPa, as peças contendo 10, 15 e 20% em peso de resíduo grosso exibem valores médios próximos a 52, 52 e 38 MPa, respectivamente. Isto significa que as misturas da massa cerâmica com partículas de quartzito de granulometria mais fina produzem estruturas mais resistentes. Segundo Bragança et al. (2006), o fator que exerce maior influência sobre a resistência de porcelanatos é o tamanho das partículas de quartzo presentes na microestrutura verde do material cerâmico. Elas devem ser dissolvidas pela fase líquida formada durante o processo de sinterização, até que o limite de saturação seja atingido e a dissolução venha a cessar. No entanto, a taxa de dissolução do quartzo é dependente do tamanho de suas partículas. Espera-se, portanto, que as partículas mais finas sejam dissolvidas a uma velocidade mais elevada e desapareçam mais rapidamente do que as partículas grosseiras. Stathis *et al.* (2004) ressaltam que a presença de partículas residuais de quartzo no material queimado pode ser prejudicial a sua resistência, principalmente, por conta da transformação do quartzo α em quartzo β durante o resfriamento.

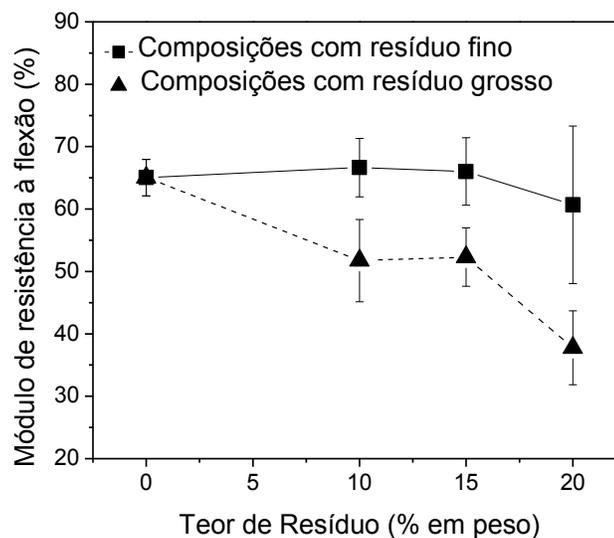


Figura 25 – Módulo de resistência à flexão (MPa) em função do teor de resíduo (% em peso), para as misturas contendo até 20% em peso de resíduo fino e resíduo grosso de quartzito.

De acordo com os critérios estabelecidos pela norma internacional ISO 13006 (ISO, 1998), as peças cerâmicas com até 15% em peso de resíduo fino ou resíduo grosso de quartzito, sinterizadas a 1240°C, podem ser classificadas como porcelanato,

pois apresentam absorção de água igual ou inferior a 0,50% e resistência mecânica igual ou superior a 35 MPa. Segundo a mesma norma, as peças contendo 20% em peso de resíduo fino ou grosso podem ser classificadas como grés, pois apresentam valores médios de absorção entre 0,50 e 3,00%.

4.5.3 Caracterização dos Corpos de Prova Após Sinterização

As Figuras 26 e 27 apresentam, respectivamente, os espectros de DRX das peças produzidas a partir da massa cerâmica para porcelanato e das misturas contendo até 20% em peso de resíduos de quartzito, fino (F10, F15 e F20) e grosso (G10, G15, G20), todas queimadas a 1240°C. Analisando a Figura 26, verifica-se que a peça produzida a partir da massa cerâmica para porcelanato apresenta picos característicos das fases cristalinas: mulita (JCPDS: 79-1275) e quartzo (JCPDS: 46-1045). Em relação aos espectros de DRX das peças contendo resíduos de quartzito (Figura 27), observa-se que eles exibem picos característicos destas mesmas fases cristalinas, além de feldspato sódico (JCPDS: 89-8574) residual. Observa-se, nos espectros de DRX das composições contendo resíduos, picos de quartzo bem mais intensos em comparação com aqueles vistos para a peça cerâmica sem resíduos.

De uma forma geral, os resultados revelam que a incorporação de resíduos de quartzito, fino e grosso, em até 20% em peso, não é capaz de alterar consideravelmente o perfil mineralógico pós-queima do material.

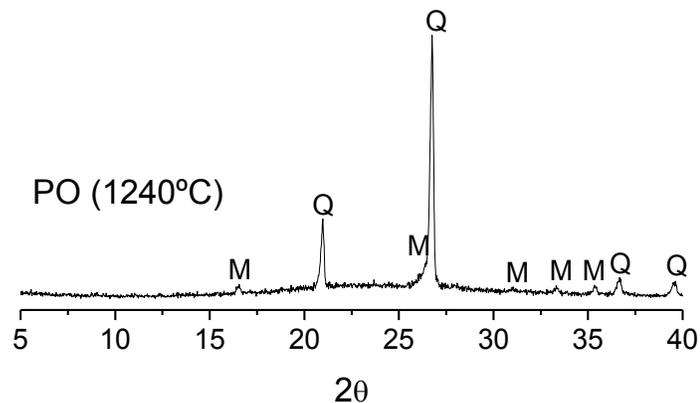


Figura 26 – Espectro de DRX de peça produzida a partir da massa cerâmica para porcelanato, sinterizada a 1240°C.

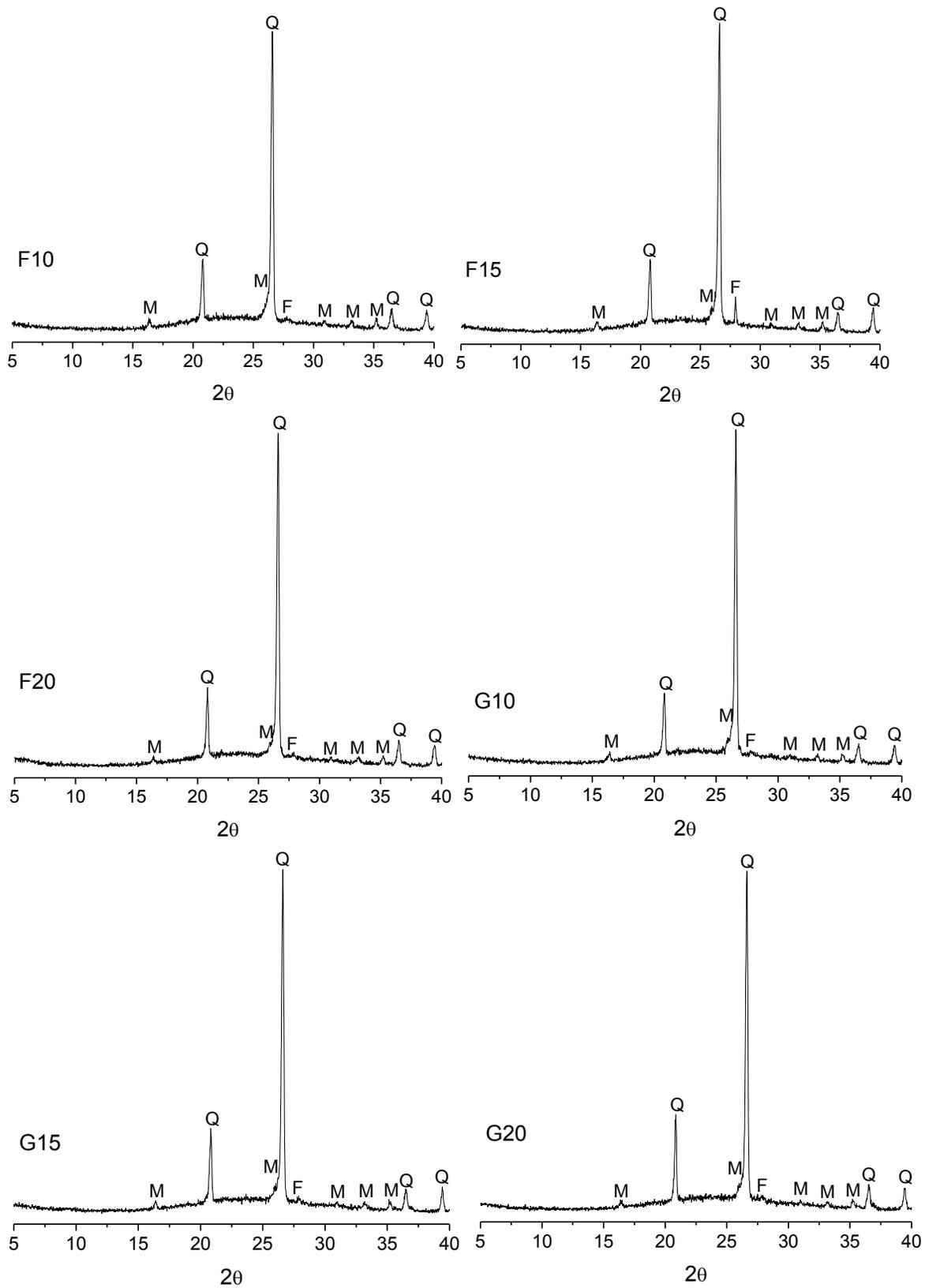


Figura 27 – Espectros de DRX de peças produzidas a partir das composições F10, F15, F20, G10, G15 e G20, sinterizadas a 1240°C.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, no qual foi abordada a incorporação de resíduos de quartzito em massa cerâmica industrial para a produção de porcelanato, as seguintes conclusões foram obtidas:

- Os resíduos de quartzito, de granulometrias fina e grossa, apresentam propriedades químicas e mineralógicas adequadas para que os mesmos possam ser incorporados em massa cerâmica para produção de porcelanato.
- A temperatura de queima apresentou efeito significativo ($\alpha = 0,05$) sobre todas as variáveis de resposta investigadas, e a elevação de seus níveis resultou em diminuição nos valores de absorção de água e porosidade aparente, e aumento nos valores de retração linear de queima, massa específica aparente e módulo de resistência à flexão.
- Os teores de resíduo incorporados à massa cerâmica não provocaram efeitos estatisticamente significativos sobre as propriedades analisadas.
- Os resultados obtidos para as composições contendo resíduo fino foram superiores àqueles para as composições contendo resíduo grosso.
- Considerando que a norma internacional ISO 13006 (ISO, 1998) classifica como porcelanatos os revestimentos cerâmicos que apresentam absorção de água igual ou inferior a 0,5% e módulo de resistência a flexão igual ou superior a 35 MPa, enquadram-se na categoria de porcelanatos, as peças contendo teores entre 1,76 e 10,24% em peso de resíduo de quartzito, fino ou grosso, que foram sinterizadas à 1240 e à 1257°C.
- Os corpos cerâmicos com até 15% em peso de resíduo de quartzito, sinterizados à 1240°C, classificam-se como porcelanato e aqueles com 20% em peso classificam-se como grés.
- Os resultados experimentais mostraram que a incorporação de resíduos de quartzito em massa cerâmica para produção de revestimentos, como porcelanato e grés, apresenta-se como uma alternativa sustentável, tecnológica e totalmente viável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13817: Placas cerâmicas para revestimento – Classificação**. ABNT, 1997a.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios**. ABNT, 1997b.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15463: Placas cerâmicas para revestimento – porcelanato**. ABNT, 2013.
- ALBERO, A. J. L. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I – O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 23-28, 2000.
- ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2095-2102, 2012.
- ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Microestrutura porosa do porcelanato polido – Parte 1: Efeito do tamanho de partículas da massa sobre o manchamento. **Cerâmica Industrial**, v. 18, p. 26-31, 2013.
- ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmicas para Revestimento. **Overview 2018**. ANFACER, 2018.
- ARANTES, F. J. S.; GALES, D. F.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. O manchamento e a porosidade fechada do grés porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 18-25, 2001.
- BARROS, S. V. A.; MARCIANO, J. E. A.; FERREIRA, H. C.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Addition of quartzite residues on mortars: Analysis of the alkali aggregate reaction and the mechanical behavior. **Construction and Building Materials**, v. 118, p. 344-351, 2016.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora da Unicamp, 2001. ISBN 8526805444.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science – Developments in Clay Science**. Elsevier, 2006. ISBN 9780080441832.
- BERNASCONI, A.; MARINONE, N.; PAVESSE, A.; FRANCESCON, F.; YOUNG, K. Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body. **Ceramics International**, v. 40, p. 6389-6398, 2014.
- BIFFI, G. **O grés porcelanato – manual de fabricação e técnicas de emprego**. Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.

BOX, G. E. P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an appropriate response function**. University of Wisconsin Technical Report, n. 9, 1973.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.; HUBNER, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3761-3768, 2006.

CARREIRO, M. E. A.; SANTOS, R. C.; SILVA, V. J.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L. Resíduo de quartzito – matéria-prima alternativa para uso em massas de cerâmica estrutural. **Cerâmica**, v. 62, p. 170-178, 2016.

CHANG, L. L. Y. **Industrial Mineralogy: Materials, Processes and Uses**. Prentice Hall, 2002. ISBN 9780139171550.

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

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E. P. **Guia de aplicação de rochas em revestimentos – Projeto Bula**. ABIROCHAS, 2009.

DAS, S. K.; DANA, K. Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies. **Thermochimica Acta.**, v. 46, p. 199-206, 2003.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 2, p. 255-256, 1995.

GULTEKIN, E. E.; TOPATES, G.; KURAMA, S. The effects of sintering temperature on phase and pore evolution in porcelain tiles. **Ceramics International**, v. 43, p. 11511-11515, 2017.

GUZMÁN, A. A.; GORDILLO, S. M.; DELVASTO, A. S.; QUEREDA, V. M. F.; SÁNCHEZ, V. E. Optimization of the technological properties of porcelain tile bodies containing rice straw ash using the design of experiments methodology. **Ceramics International**, v. 42, p. 15383-15396, 2016.

HOJAMBERDIEV, M.; EMINOV, A.; XU, Y. Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 37, p. 871-876, 2011.

ISO – International Organization for Standardization. **ISO 13006: Ceramic tiles – Definition, classification, characteristics and marking**. ISO, 1998.

JUNIOR, A. N.; HOTZA, D.; SOLER, V. C.; VILCHES, E. S. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2629-2637, 2008.

JUNIOR, M. C.; BOSCHI, A. O.; MOTTA, J. F. M.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; COELHO, J. M.; CARIDADE, M. Panorama e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 3, p. 7-18, 2010.

JUNKES, J. A.; PRATES, P. B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Combining mineral clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 50-57, 2012.

KE, S.; WANG, Y.; PAN, Z.; NING, C.; ZHENG, S. Recycling of polished tile waste as a main raw material in porcelain tiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 238-244, 2016.

LERDPROM, W.; CHINNAM, R. K.; JAYASEELAN, D. D.; LEE, W. E. Porcelain production by direct sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 4319-4325, 2016.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. Caulim. In: LUZ, A. B.; LINS F. F. **Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM – MCT, 2005. p. 231-262.

LUZ, A. B.; COELHO, J. M. Feldspato. In: LUZ, A. B.; LINS F. F. **Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM – MCT, 2005. p. 413-429.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 34, p. 1867-1873, 2008.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 3063-3069, 2010a.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 1599-1607, 2010b.

MEDEIROS, P. S. S.; SANTANA, L.; SILVA, V.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L. Evaluation of the potential of using quartzite residue in mass for the production of sanitary ware. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 181-185, 2016.

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

MEUNIER, A. **Clays**. Springer, 2005. ISBN: 3540216677.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. LTC, 2009. ISBN: 9788521632412.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 196, p. 88-93, 2008.

MOTTER, B. Feldspar for the sanitaryware industry. **Industrial Minerals**, v. 390, p. 81-87, 2000.

MUKHERJEE, S. **The Science of Clays – Applications in Industry, engineering and environment**. Springer, 2013. ISBN 9789400766822.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. **Clay Minerals**, v. 34, p. 39-49, 1999.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays**. Elsevier, 2006. ISBN 9780080467870.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 583-590, 2009.

NJOYA, D.; HAJJAJI, M. Quantification of the effects of manufacturing factors on ceramic properties using full factorial design. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, p. 32-37, 2015.

PAZNIAK, A.; BARANTSEVA, S.; KUZMENKOVA, O.; KUZNETSOV, D. Effect of granitic rock wastes and basalt on microstructure and properties of porcelain stoneware. **Materials Letters**, v. 225, p. 122-125, 2018.

PETER, R.; VIJAY, V. R.; RAMAKRISHNAN, S.; SUKUMAR, R.; MENON, A. R. R. Phosphorylated Cashew Nut Shell Liquid prepolymer modified kaolin as a reinforcing filler for natural rubber. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 186-191, 2015.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Obtainment of porcelain floor tiles added with petroleum oily sludge. **Ceramics International**, v. 39, p. 57-63, 2013.

PRUETT, J. R. Kaolin deposits and their uses: Northern Brazil and Georgia, USA. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 3-13, 2016.

RAMBALDI, E.; PABST, W.; GREGOROVÁ, E.; PRETE, F.; BIGNOZZI, M. C. Elastic properties of porous porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 43, p. 6919-6924, 2017.

RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; LABRINCHA, J. A. Ceramic Formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. **Ceramics International**, v. 32, p. 173-179, 2006.

ROCHA, R. D. C.; ZOREL JR, H. E.; LANDO, T. Utilização de planejamento experimental no estudo para imobilização de lodo galvânico em cerâmica vermelha para minimização de impactos ambientais. **Cerâmica**, v. 63, n. 365, p. 1-10, 2017.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 3ª Ed. Editora Cáritas, 2014.

ROSSO, J.; CUNHA, E. S.; ROJAS-RAMÍREZ, R. A. Características técnicas e polimento de porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 4, p. 11-14, 2005.

ROY, S.; KAR, S.; BAGCHI, B.; DAS, S. Development of transition metal oxide-kaolin composite pigments for potential application in paint systems. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 205-212, 2015.

SÁNCHEZ, E.; ORTS, M. J.; TEN, J. G.; CANTAVELLA, V. Porcelain tile composition: effect on phase formation and end pores. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, p. 43-49, 2001.

SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; MORENO, A. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, p. 831-845, 2010.

SANTANA, L. N. L.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SEGADÃES, A. M. Microstructure development in clays upon heat treatment: Kinetics and equilibrium. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 325-332, 2017.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª Ed. Vol. 1. Edgard Blucher, 1989. ISBN 2000000765235.

SANTOS, I. M. G.; SILVA, J. M.; TRINDADE, M. F. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E. Efeito da adição de rejeito na redução de coração negro em cerâmicas vermelhas. **Cerâmica**, v. 51, p. 114-150, 2005.

SCHROEDER, P. A.; ERICKSON, G. Kaolin: From ancient porcelains to nanocomposites. **Elements**, v. 10, p. 177-182, 2014.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais II. Planejamento de Experimentos**. E-Papers, 2011. ISBN 9788576502975.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 392-400, 2009.

SILVA, A. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. **Cerâmica**, v. 53, p. 471-422, 2007.

SILVA, M. A.; PAES JR., H. R.; HOLANDA, J. N. F. Reuse of ornamental rock-cutting waste in aluminous porcelain. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 936-940, 2011.

SILVA, V. J.; DA SILVA, M. F.; GONÇALVES, W. P.; DE MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. **Ceramics International**, v. 42, p. 15471-15478, 2016.

SOUZA, A. J.; PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Processing of floor tiles bearing ornamental rock-cutting waste. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p. 1898-1904, 2010.

STATHIS G.; EKONOMAKOU, A.; STOURNARAS, C. J.; FTIKOS, C. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2357-2366, 2004.

TAGUCHI, S. P.; SANTOS, J. C.; GOMES, T. M.; CUNHA, N. A. Evaluation of technological properties of red ceramics incorporated with dimension stone waste from diamond wire loom. **Cerâmica**, v. 60, p. 291-296, 2014.

TARHAN, B.; TARHAN, M.; AYDIN, T. Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production. **Ceramics International**, v. 43, p. 3107-3112, 2017.

TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; AGATHOPOULOS, S.; TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA, J. M. F. Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3177-3185, 2004.

TORRES, P.; MANJATE, R. S.; QUARESMA, S.; FERNANDES, H. R.; FERREIRA, J. M. F. Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4649-4655, 2007.

TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; OLHERO, 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**, v. 29, p. 23-30, 2009.

VIDAL, F. W. H.; CAMPOS, A. R.; CORREIA, J. C. G. **Série Tecnologia Mineral - Quartzito de Várzea do Seridó: Tecnologia de lavra e beneficiamento**. CETEM, 2015. ISBN – 9788582610411.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.; MONTEIRO, S. N. Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima. **Cerâmica**, v. 49, p. 245-250, 2003.

VIJAYARAGAVAN, R.; MULLAINATHAN, S.; AMBALAVANAN, P.; NITHIYANANTAHM, S. Physico-mechanical investigations on mineralogical clay-based ceramic bodies with rock residue. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 30, p. 188-194, 2018.

WRAY, R. A. L.; SAURO, F. An updated global review of solutional weathering processes and forms in quartz sandstones and quartzites. **Earth-Science Reviews**, v. 171, p. 520-557, 2017.

XAVIER, G. C.; SABOYA, F.; MAIA, P. C. A.; ALEXANDRE, J. Análise de processos de degradação acelerada em laboratório para estudo da durabilidade de peças cerâmicas vermelhas incorporadas com resíduo de granito. **Cerâmica**, v. 55, p. 1-10, 2009.