



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



**Ricardo Henrique de Lira Silva**

**INCORPORAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS ALTERNATIVAS EM MASSAS  
CERÂMICAS PARA GRÉS SANITÁRIO**

Campina Grande - PB

2018

**Ricardo Henrique de Lira Silva**

**INCORPORAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS ALTERNATIVAS EM MASSAS  
CERÂMICAS PARA GRÉS SANITÁRIO**

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

**Orientador:** Dr. Romualdo Rodrigues de Menezes

**Orientador:** Dr. Gelmires de Araujo Neves

Campina Grande - PB

2018

S586i Silva, Ricardo Henrique de Lira.  
Incorporação de matérias primas alternativas em massas cerâmicas para grés sanitário / Ricardo Henrique de Lira Silva. - Campina Grande-PB, 2018.  
101 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.  
"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues de Menezes, Prof. Dr. Gelmires de Araujo Neves".  
Referências.

1. Resíduo do Polimento. 2. Diopsídio. 3. Feldspato. 4. Fundente. 5. Grés Sanitário. I. Menezes, Romualdo Rodrigues de. II. Neves, Gelmires de Araujo. III. Título.

CDU 666.3-1(043)

## **RICARDO HENRIQUE DE LIRA SILVA**

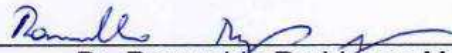
- 2005      Graduação em engenharia de materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG
- 2009      Especialização em engenharia de segurança do trabalho – FADEPE
- 2009      Especialização em engenharia de segurança do trabalho – FAT
- 2012      Mestrado em engenharia civil e ambiental pela Universidade Federal de Pernambuco- UFPE

**RICARDO HENRIQUE DE LIRA SILVA**

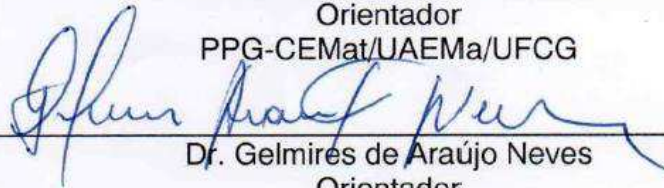
**INCORPORAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS ALTERNATIVAS EM MASSAS  
CERÂMICAS PARA GRÉS SANITÁRIO**

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


Aprovado em: 22/08/2018



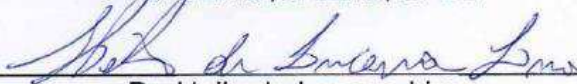
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



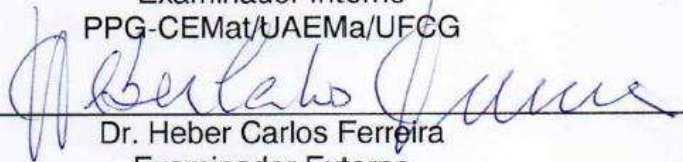
Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana  
Examinadora Interna  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Helio de Lucena Lira  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira  
Examinador Externo  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Heber Sivini Ferreira  
Examinador Externo  
DEMAT/UFPB

## DEDICATÓRIA

*Este trabalho é dedicado a Deus por ter me dado toda a força e perseverança e a todas as pessoas intimamente ligadas à minha vida, que no período de desenvolvimento deste trabalho me ajudaram com paciência, carinho e compreensão, demonstrando que a superação nos momentos difíceis vale a pena, por estarmos ao lado de quem realmente se importa conosco.*

## **AGRADECIMENTOS**

Quero, em primeiro lugar, agradecer a Deus, pois foi Ele quem me deu toda a força espiritual nos momentos mais difíceis da minha jornada.

Aos meus pais José Simão e Helena, os quais sempre me incentivaram, investiram, acreditaram e deram todo apoio para que os meus objetivos fossem alcançados. Meu profundo e inesgotável agradecimento.

A minha esposa Roberta, agradeço o amor, o apoio, paciência, incentivo e por tanta compreensão e apoio constantes que me dedicou nas minhas inúmeras horas de ausência familiar.

Aos amigos Márcio e Jonatas, pela amizade, significativa colaboração, apoio, incentivo e companheirismo durante toda a nossa jornada.

Minha profunda gratidão ao meu orientador Professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, pelas críticas, orientação, competência e dedicação. Obrigado por transmitir toda a segurança, tranquilidade e apoio que foram fundamentais e decisivos para a elaboração e conclusão deste trabalho.

Ao professor Dr. Gelmires de Araújo Neves pela troca de ideias, sugestões, orientações e disponibilidade.

A professora Dra. Ana Cecília Vieira Nóbrega, da Universidade Federal de Pernambuco- Campus Agreste (UFPE-CAA), pelo apoio durante a realização das análises, sempre presente e disposta a ajudar.

A Professora Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, pela disponibilidade e sugestões relevantes feitas durante a orientação.

A Indústria Luzarte Estrela Ltda, em particular ao Diretor Industrial Fernando Filho pelo inestimável auxílio dado a essa pesquisa com a doação dos moldes e insumos. Obrigada Fernando, pela grande disposição em ajudar.

Ao técnico do Laboratório de ensaios reológicos (Luzarte Estrela Ltda) Robson Lino, pela amizade, disposição, boa vontade, simpatia e oportunas discussões durante a execução dos experimentos.

Ao Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), pelos três anos de afastamento concedidos para esta pesquisa.

Aos secretários da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMAT) André e Márcia, pela disposição e presteza constantes nos atendimentos as minhas necessidades.

Aos professores da pós-graduação pela transmissão de conhecimento didático que muito contribuiu para a minha formação profissional.

A todos que compõem a equipe de Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UFCG- Campina Grande.



## RESUMO

Indústrias de médio porte de revestimento cerâmico geralmente descartam entre 30 e 35 toneladas por dia de resíduo proveniente do processo de polimento do porcelanato, muitas das vezes com descarte indiscriminado. Por outro lado, há uma severa escassez de feldspatos de boa qualidade na indústria cerâmica nacional. Nesse cenário, a incorporação na massa cerâmica de materiais que possibilitem reduzir o impacto ambiental da geração de resíduos e/ou minimizar a dificuldade na utilização de fundentes de boa qualidade só vem a agregar ao valor do produto final bem como reduzir seus custos de produção. Assim, este trabalho tem por objetivo a incorporação de matérias primas alternativas com elevado teor de alcalinos terrosos, como o resíduo do polimento do porcelanato e o mineral diopsídio, em massas cerâmicas para grés sanitário, em substituição parcial ao feldspato. As matérias-primas foram caracterizadas por: análise química, difração de raios X, análise granulométrica, análise térmica diferencial e análise termogravimétrica e foram formuladas composições de massas cerâmicas visando uso em grés sanitário, substituindo 2%, 6%, 10% e 20% do feldspato por resíduo ou por diopsídio. As características reológicas das dispersões foram analisadas e em seguida conformados corpos de prova por colagem. Foi realizada a dilatometria dos corpos e em seguida realizada suas queimas a 1160, 1180 e 1200° C. Após queima foram determinadas as propriedades físico-mecânicas de: absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão. A microestrutura foi avaliada por: difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As massas contendo até 6% de resíduo do polimento em substituição ao feldspato apresentaram valores de resistência à flexão equivalentes e valores de absorção de água e porosidade inferiores aos da massa de referência, uma massa comercial. Com o emprego do diopsídio, houve formação de anortita *nas peças cerâmicas* e redução na temperatura de sinterização de 1200 para 1160°C. Massas com teores de 10 e 20 % de feldspato substituído por diopsido apresentaram valores de resistência à flexão superiores e de absorção de água e porosidade aparente inferiores aos da massa padrão. Os resultados indicam a viabilidade do uso do diopsídio e do polimento do porcelanato, em substituição ao feldspato, na produção de grés sanitário, em até 20% e em até 2%, respectivamente.

**Palavras-chave:** resíduo do polimento, diopsídio, feldspato, fundente, grés sanitário.

## ABSTRACT

Medium-sized ceramic coating industries generally discard between 30 to 35 tons per day of waste from the tile polishing process, often in an indiscriminate manner. On the other hand, there is a severe shortage of good quality feldspars in the national ceramic industry. In this scenario, the incorporation to the ceramic mass of materials that allow the reduction of environmental impact of waste disposal and/or mitigate the difficulty of using good quality fluxes only adds to the value of the final product and reduces production costs. The objective of this work was to investigate the incorporation of alternative raw materials with high content of alkaline earths such as porcelain polish residue and mineral diopside in ceramic tiles for sanitary stoneware as partial replacement for feldspar. The raw materials were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, granulometric analysis, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis; ceramic mass compositions were formulated for sanitary stoneware by replacing 2%, 6%, 10% and 20% of feldspar with residue or diopside. Rheological characteristics of the dispersions were analyzed and specimens were conformed by bonding. Dilatometry of the bodies was conducted followed by their respective firings at 1160<sup>o</sup>, 1180<sup>o</sup> and 1200<sup>o</sup> C. After burning, the physical-mechanical properties of water absorption, apparent porosity, apparent density, linear burning retraction and flexural strength were determined. The microstructure was evaluated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Masses containing up to 6% of polishing residue as replacement for feldspar showed equivalent values of flexural strength and values of water absorption as well as porosity lower than the reference mass, a commercial mass. Using diopside allowed for the formation of anorthite in the ceramic pieces and reduction in the sintering temperature from 1200 to 1160<sup>o</sup>C. Masses with 10% and 20% of feldspars replaced with diopside presented higher values of flexural strength and water absorption as well as apparent porosity inferior to the standard mass. Results indicate the feasibility of using up to 20% of diopside and up to 2% of porcelain tile polishing residue (PPR) for replacing feldspar.

**Keywords:** diopside, feldspar, flux, porcelain tile polishing residue, sanitary ware

## PUBLICAÇÕES

**SILVA, R. H. L.**; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L.; NÓBREGA, A. C. V.; MENEZES, R. R., **Uso de diopsídio em massas cerâmicas para grés sanitários**. Artigo aceito para publicação na revista Cerâmica em 25 de junho de 2018.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do empilhamento de camadas 1:1 na caulinita (Menezes <i>et al.</i> , 2014).....	20
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura básica dos filossilicatos do tipo 1:1 (Adaptado de Chenget al., 2012).....	22
Figura 3 – Mineral diopsídio britado.....	26
Figura 4 – Diopsídio beneficiado em peneira ABNT N° 200 (abertura 74 µm). ....	27
Figura 5 – Resíduo de porcelanato sem beneficiamento (Souza, 2007). ....	29
Figura 6 – Ferramenta de polimento com tijolos abrasivos (Souza, 2007). ....	30
Figura 7 – Padrões DRX do pó de porcelanato (antes da queima) e do resíduo do polimento usado (Adaptado de Ke <i>et al.</i> , 2016).....	32
Figura 8 – Difração de raios X do resíduo de polimento de porcelanato (Marques <i>et al.</i> , 2007).....	33
Figura 9 – Fluxograma da metodologia utilizada para a elaboração da pesquisa. ....	40
Figura 10 – Difração de raios X das matérias-primas: (a) Quartzo, (b) Feldspato, (c) Caulim, (d) Ball Clay.....	51
Figura 11 – Difratoograma de raios X do RPP. ....	52
Figura 12 – Difratoograma de raios X do diopsídio. ....	53
Figura 13 – Distribuição granulométrica das matérias-primas: (a) Quartzo; (b) Feldspato; (c) Caulim; (d) <i>Ball Clay</i> ; (e) Diopsídio e (f) RPP.....	56
Figura 14 – Curvas de análises térmicas TG/DTA das matérias-primas: (a) Caulim, (b) <i>Ball Clay</i> , Feldspato, (d) Quartzo.....	58
Figura 15 – Curva de análise térmica TG/DTA do diopsídio. ....	59
Figura 16 – Curva de análise térmica TG/DTA do resíduo do polimento do porcelanato.....	60
Figura 17 – Curva de defloculação das barbotinas das massas cerâmicas com diopsídio. ....	63
Figura 18 – Curva de defloculação das barbotinas das massas cerâmicas com RPP .....	64
Figura 19 – Curva dilatométrica das massas cerâmicas com (a) diopsídio e (b) resíduo do polimento do porcelanato.....	66
Figura 20 – Difratoogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200° C.....	68

Figura 21 – Difractogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200° C.....	69
Figura 22 – Difractogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200° C.....	70
Figura 23 – Difractogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo RPP nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200° C.....	71
Figura 24 – Difractogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo RPP nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200° C.....	72
Figura 25 – Difractogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo RPP nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200° C.....	73
Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV das massas cerâmica em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio nas temperaturas de sinterização de 1160 e 1200° C (M = mulita, Q = quartzo, A= anortita).....	75
Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV das massas cerâmica em função da substituição parcial do feldspato pelo resíduo do polimento do porcelanato nas temperaturas de sinterização de 1160 e 1200° C (M = mulita, Q = quartzo). ....	76
Figura 28 – Retração linear de secagem em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio (a) e pelo RPP (b). ....	78
Figura 29 – Retração linear de queima em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio (a) e pelo RPP (b). ....	79
Figura 30 – Absorção de água em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio e pelo RPP.....	82
Figura 31 – Porosidade aparente dos corpos de prova em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio e pelo RPP. ....	83
Figura 32-Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova de após queima.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (% em massa) do diopsídio (Adaptado de Kuzmickas <i>et al.</i> , 2013).....	27
Tabela 2 – Composição química (% em massa) do pó de porcelanato e do resíduo do polimento do porcelanato (Adaptado de Ke <i>et al.</i> , 2016). ....	32
Tabela 3 – Percentuais das matérias-primas que foram utilizadas para realização da pesquisa. ....	42
Tabela 4 – Composição química (% em peso) das matérias-primas. ....	54
Tabela 5 – Frações granulométricas por tamanho de partículas das matérias-primas. ....	57
Tabela 6 – Composição granulométrica das amostras estudadas.....	58
Tabela 7 – Frações granulométricas por tamanho de partículas das massas cerâmicas. ....	61
Tabela 8 – Propriedades das formulações (barbotinas).....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>AA</b>	Absorção de água
<b>b</b>	Largura do corpo de prova
<b>C<sub>i</sub></b>	Comprimento inicial do corpo de prova
<b>C<sub>q</sub></b>	Comprimento do corpo de prova após queima
<b>C<sub>s</sub></b>	Comprimento do corpo de prova após secagem
<b>D2</b>	Massa com substituição parcial do feldspato por 2% de diopsídio
<b>D6</b>	Massa com substituição parcial do feldspato por 6% de diopsídio
<b>D10</b>	Massa com substituição parcial do feldspato por 10% de diopsídio
<b>D20</b>	Massa com substituição parcial do feldspato por 20% de diopsídio
<b>L</b>	Distância entre os corpos-de-prova
<b>MEA</b>	Massa específica aparente
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>M0</b>	Massa de referência
<b>MPa</b>	Mega Pascal
<b>MRF</b>	Módulo de ruptura a flexão
<b>N</b>	Carga atingida no momento da ruptura
<b>Θ</b>	Ângulo de Bragg
<b>P<sub>i</sub></b>	Peso do corpo de prova imerso
<b>P<sub>s</sub></b>	Peso do corpo de prova seco
<b>P<sub>u</sub></b>	Peso do corpo de prova úmido
<b>RLS</b>	Retração linear após secagem
<b>RLQ</b>	Retração linear após queima
<b>RLT</b>	Retração linear total
<b>RPP</b>	Resíduo do polimento do porcelanato
<b>RPP2</b>	Massa com substituição parcial do feldspato por 2% de resíduo
<b>RPP6</b>	Massa com substituição parcial do feldspato por 6% de resíduo
<b>RPP10</b>	Massa com substituição parcial do feldspato por 10% de resíduo
<b>RPP20</b>	Massa com substituição parcial do feldspato por 20% de resíduo

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1	BALL CLAY.....	19
2.2	CAULIM.....	21
2.3	QUARTZO .....	23
2.4	FELDSPATO.....	25
2.5	MATÉRIAS PRIMAS ALTERNATIVAS.....	26
2.5.1	DIOPSÍDIO .....	26
2.5.2	RESÍDUO DO POLIMENTO DO PORCELANATO .....	28
2.6	ESTADO DA ARTE .....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	39
3.1	MATERIAIS .....	39
3.2	METODOLOGIA .....	39
3.2.1	BENEFICIAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	41
3.2.2	FORMULAÇÕES DAS BARBOTINAS E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	41
	• Determinação da velocidade de deposição (VD) e do tempo de secagem (TS).....	44
	• Determinação do resíduo das barbotinas .....	44
	• Determinação da viscosidade aparente das barbotinas .....	45
3.3	ENSAIOS TECNOLÓGICOS.....	46
3.3.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA .....	46
3.3.2	POROSIDADE APARENTE.....	47
3.3.3	MASSA ESPECÍFICA APARENTE.....	47
3.3.4	RETRAÇÃO LINEAR DE SECAGEM E DE QUEIMA .....	47
3.3.5	MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO (MRF).....	48
3.3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	48
3.3.7	ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	49
3.3.8	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A LASER .....	49
3.3.9	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA.....	49
3.3.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS .....	51
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS ANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO .....	60



4.3 CARACTERIZAÇÃO E ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE.....	67
4.4 ENSAIOS FÍSICO- MECÂNICOS NOS CORPOS DE PROVA .....	76
5 CONCLUSÕES.....	89
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e o avanço dos processos de produção provocam, por vezes, agressões ao meio ambiente podendo alterá-lo e/ou afetar significativamente a saúde das pessoas e o meio em que habitam. Nesse âmbito, as considerações ambientais passaram a ter um papel prioritário na maioria dos países nas últimas décadas, havendo maior preocupação em tratar, reduzir ou reaproveitar os resíduos gerados.

No que tange a indústria de revestimento cerâmico, o Brasil atualmente é o segundo maior produtor e também o segundo maior mercado consumidor de revestimento cerâmico do mundo. A produção de porcelanato vem crescendo anualmente, atingindo em 2014 cerca de dez milhões de metros quadrados apenas na China (Ke *et al.*, 2016). No entanto, durante o processo de polimento do porcelanato é removido entre 0,4 a 0,8mm de material da superfície da peça, gerando assim, elevada quantidade de resíduo (Alves *et al.*, 2011). Um resíduo em geral rico em carbeto de silício e óxido de magnésio.

A grande quantidade desse resíduo não só causa danos imensuráveis ao meio ambiente, mas também impõe uma restrição sobre o desenvolvimento sustentável da indústria cerâmica além de elevar seu custo com o descarte adequado desse material. Havendo assim, a necessidade de se desenvolver uma maneira eficaz para o seu reaproveitamento (Souza *et al.*, 2007; Ji *et al.*, 2015).

Ademais, o supracitado crescimento desse ramo industrial nos últimos anos, provocou um aumento significativo na extração de recursos minerais e de áreas de degradação associadas à extração mineral. Esse aumento de extração tem provocado a escassez de várias matérias-primas de boa qualidade, fundamentais para a produção de grés sanitários, notadamente de feldspatos.

Por outro lado, alguns minerais vêm sendo estudados como alternativas de materiais fundentes para indústria cerâmica. Dentre eles o diopísidio, que é um mineral que apresenta elevado teor de cálcio e magnésio e não de sódio e/ou potássio como os fundentes tradicionais.

Neste contexto, surge o interesse da incorporação do resíduo gerado durante o processo de polimento do grés porcelanato e do mineral diopísidio, como materiais fundentes alternativos ao feldspato na composição de massas utilizadas na produção de grés sanitário, visando à redução do volume de resíduos

descartados no ambiente, redução do custo com matérias primas e conservação dos recursos naturais.

Segundo Kuzmickas *et al.* (2013), o diopsídio é amplamente reconhecido como uma matéria-prima para vitrocerâmica. No entanto, é um material rico em magnésio que quando incorporado a uma formulação triaxial pode gerar peritéticos de difícil controle durante a queima, o que fez com que apenas muito recentemente, frente a escassez do feldspato, se passasse a utilizá-lo como matéria prima cerâmica. Por outro lado, os estudos abordando este tema ainda são muito escassos na literatura dificultando sobremaneira a sua incorporação em formulações comerciais tradicionais, tal como pretendido com esta Tese.

O resíduo do polimento do porcelanato foi estudado na última década, haja vista o enorme crescimento de sua geração, com autores, como Marques *et al.* (2007), evidenciando a possibilidade de utilização de pequenas quantidades desses materiais em temperaturas de até 1200° C para obter corpos cerâmicos com pequenas alterações nas propriedades de absorção de água e densidade aparente. Entretanto, os estudos observaram que o resíduo continha significativa quantidade de magnésio e de materiais que provocavam liberação de gases durante a queima, o que dificulta sobremaneira sua utilização em formulações de grés sanitário, não sendo observado na literatura estudos envolvendo seu uso para este fim.

Deste modo, este trabalho tem por objetivo a incorporação de matérias primas alternativas com elevado teor de alcalinos terrosos, como o resíduo do polimento do porcelanato e o mineral diopsídio, em massas cerâmicas para grés sanitário, em substituição parcial ao feldspato.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com Souza Santos (1992), a formulação cerâmica para a confecção de louça sanitária é composta por uma mistura de argila plástica (ball Clay), caulim, quartzo e feldspato, geralmente na proporção de 25% para cada componente, os quais podem variar dentro de faixas, de acordo com a composição química desses materiais, para satisfazer a composição química prefixada para a massa cerâmica. Atualmente cada indústria possui uma massa padrão e geralmente utiliza uma série de métodos de ajustes, ensaios laboratoriais e qualidade dos produtos produzidos.

Este item tem como finalidade apresentar fundamentos teóricos disponíveis na literatura sobre as principais matérias primas e outros materiais já processados de modo a colaborar na assimilação e na interpretação dos resultados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho de pesquisa.

### 2.1 Ball Clay

As argilas *Ball Clays* são sedimentares e cauliníticas que devido ao seu tamanho de partícula muito pequeno, apresentam elevada plasticidade e cuja cor após queima é branca ou quase branca (Dondi *et al.*, 2014; Zanelli *et al.*, 2015).

As principais razões para a utilização de argila como matéria-prima na fabricação de produtos cerâmicos são: a) apresenta plasticidade; b) apresenta resistência mecânica após queima adequada para uma série de aplicações; c) possibilita a aplicação de técnicas de processamento simples; e d) é disponível em grandes quantidades (Vieira *et al.*, 2000). Por plasticidade, entende-se do modo amplo a propriedade do material úmido ficar deformado (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada (Sousa Santos, 1989).

No Brasil as argilas do tipo *Ball Clay* são denominadas argilas plásticas para cerâmica branca. As argilas sedimentares são oriundas da deposição de materiais que foram transportados geologicamente do local de sua formação para outros locais por ação do meio ambiente (Menezes *et al.*, 2014).

Os constituintes das argilas podem ser divididos em dois grupos de características distintas: um de fração argilosa e outro de fração não-argilosa.

O primeiro grupo, também chamado de fração argila, é constituído pelos

argilominerais (minerais de argila), os quais, pela natureza, proporcionam a argila plástica; enquanto a fração não argilosa é constituída pelos minerais acessórios, proporcionando a argila característica não-plástica (Deer *et al.*, 1992).

Sousa Santos (1989) ratifica que, além dos argilominerais as argilas contêm, geralmente, outros materiais e minerais, tais como “matéria orgânica”, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não-alcálicos ou amorfos. Formada por grande quantidade de material amorfo, predominando o cristalino, a argila não é um mineral, mas sim, um agregado de minerais e substâncias coloidais (Gomes, 1986).

As argilas sedimentares do tipo *Ball Clay* são compostas predominantemente por caulinita, de perfil hexagonal, muito fina (Figura 1), todavia, outros argilominerais e minerais acessórios também são observados, incluindo haloisita, illita, quartzo, feldspatos e, ocasionalmente, calcita e gipsita, sendo a caulinita, geralmente, mal cristalizada e de fina granulometria (Cheng *et al.*, 2012; Menezes *et al.*, 2014).

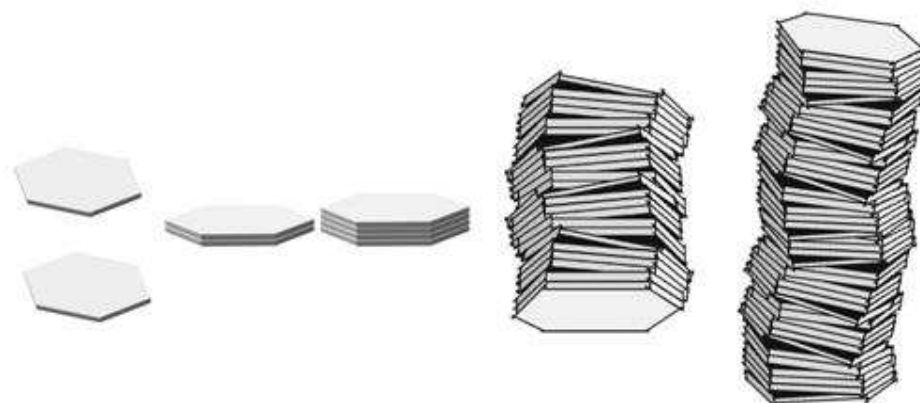


Figura 1 – Representação esquemática do empilhamento de camadas 1:1 na caulinita (Menezes *et al.*, 2014).

Segundo Galos (2011), as argilas *Ball Clay* fornecem cor às peças queimadas, preferencialmente mais brancas possíveis e, devido à presença da caulinita, contribui na formação da mulita no processamento térmico, o que propicia a elevada resistência dos produtos cerâmicos. Sendo assim, essas argilas têm sido cada vez mais utilizadas na indústria cerâmica, pois desempenham funções imprescindíveis na etapa de conformação das peças, atuando como um agente de ligação, conferindo trabalhabilidade, resistência mecânica às peças à verde e a seco, plasticidade e tenacidade à massa. São utilizadas em massas para o

processamento de produtos, como: azulejos, revestimentos, porcelanas domésticas, louça de mesa, louça sanitária e isolantes elétricos de porcelana (Dondi *et al.*, 2014; Zanelli *et al.*, 2015).

De acordo com Dondi *et al.* (2014), as argilas *Ball Clay* apresentam propriedades tecnológicas, as quais conferem plasticidade e estabilidade ao corpo cerâmica durante a compactação, secagem, queima e conseqüentemente, valorização comercial.

## 2.2 Caulim

Caulim é a denominação da rocha sedimentar que contém o argilomineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), assim como o produto de seu beneficiamento. É uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca ou quase branca e de granulometria fina (Silva *et al.*, 2011). O caulim é considerado uma rocha industrial, sendo utilizado como matéria-prima em diversos tipos de indústrias, tais como: as de papel, cerâmica, tinta, plástico, concreto, vidros, borracha, cosmético, fármacos, catalisadores, fertilizantes, entre outras.

Ainda segundo Silva *et al.* (2011), caulins são resultantes de alterações de silicatos de alumínio, particularmente, os feldspatos e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: os primários ou residuais (eluvial) e os secundários. Depósitos primários são resultantes das alterações de rochas *in situ*, enquanto que os secundários são oriundos da deposição de materiais transportados por correntes de água doce.

Caulim é um sílico-aluminato formado pelo empilhamento regular de camadas do tipo 1:1 ou difônicos, ou seja, cada camada é constituída de uma folha tetraédrica de óxido de silício ( $\text{SiO}_4$ ) e uma folha de octaédrica de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ) ligadas entre si por oxigênios em comuns, segundo a Figura 2 (Johnson e Arshad, 2014; Menezes *et al.*, 2014).

O caulim constituída essencialmente de caulinita, com pouca contaminação de outros minerais e sem matéria orgânica. Entre suas características cerâmicas mais comuns destacam-se a cor branca de queima, refratariedade, plasticidade média a baixa e baixa resistência mecânica a verde. Devido a estas últimas características, é utilizado em conjunto com as argilas plásticas para formar as diversas massas de cerâmica branca (Motta *et al.*, 2004).

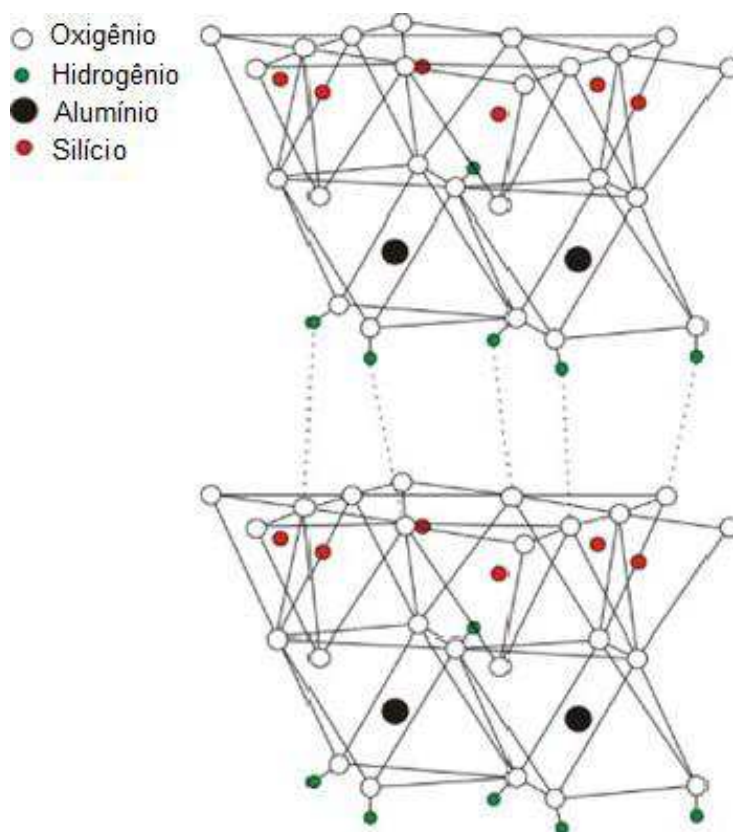


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura básica dos filossilicatos do tipo 1:1 (Adaptado de Chenget al., 2012).

Os caulins são o produto resultante da ação do intemperismo ou hidrotérmica sobre rochas feldspáticas. Os que se encontram *in situ*, isto é, no lugar em que estava a rocha original, são chamados residuais ou primários, apesar de serem produtos de composição de rochas e conter grandes quantidades de restos da rocha matriz, tais como, quartzo mica e feldspato. Os caulins primários podem ser facilmente distinguidos dos caulins secundários ou transportados pelo baixo teor de  $TiO_2$  (<1% para os primários e >1% para os secundários) as vezes o teor de argilomineral é de apenas de 10% a 15% no caulim primário (Luz, 1998).

Se a argila for transportada por correntes fluviais e depois sedimentada, o material grosseiro da rocha matriz será eliminado e o caulim sedimentar tornar-se-á muito rico em argilominerais. Os argilominerais presentes nos caulins primários são caulinita/haloisita isolados ou de mistura em diversas proporções nos caulins secundários o argilomineral presente é geralmente a caulinita. Muito embora os caulins sejam suficientemente puros para diversos usos industriais no estado bruto (Luz, 1998).

De acordo com Cheng *et al.* (2012), por ser um mineral versátil os caulins apresentam vastas aplicações industriais, destacando-se as seguintes

características: (a) é quimicamente inerte dentro de uma grande faixa de pH (3 a 9); (b) antes e após queima em temperaturas da ordem de 1000°C, apresentam cor branca ou quase branca, possuindo elevada alvura; (c) é de fácil dispersão; (d) é macio e conseqüentemente pouco abrasivo; (e) possui baixa condutividade de calor e eletricidade; (f) possui compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína, etc.) devido à dispersão e inércia química; (g) não é tóxico; (h) além de se ter como aliado seu baixo custo se comparado à maioria dos materiais concorrentes.

Os caulins são utilizados em massas cerâmicas geralmente para completar uma distribuição granulométrica em particular, visando aumentar a velocidade de colagem das barbotinas melhorando a permeabilidade das massas. Podem também contribuir para o aumento do coeficiente de expansão das massas e diminuição da retração de queima como conseqüência do seu caráter mais refratário. Em adição, contribuem para o clareamento da cor e multização do material queimado em temperaturas mais elevadas (Morelli e Baldo, 2003).

### 2.3 Quartzo

Outra matéria-prima utilizada é o quartzo. O qual é um material não plástico introduzido na massa cerâmica como fonte de sílica. Por possuir um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, o qual funciona como principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto, diminuindo a deformação na etapa de secagem e de queima, melhorando a permeabilidade das barbotinas com efeitos benéficos na colagem (Morelli e Baldo, 2003).

Segundo Milak *et al.* (2007), o quartzo constitui a fração de partículas grossas de comportamento não-plástico junto ao feldspato. Em função disso, durante o processo de compactação, assume um importante papel frente ao empacotamento das partículas. A presença de quartzo facilita a saída da água do interior da peça amenizando a formação de trincas na secagem. Em excesso ou na forma de partículas grosseiras diminui a resistência mecânica dos corpos cerâmicos e aumenta o coeficiente de variação térmica linear, podendo ocasionar problemas no acordo massa-esmalte.

O quartzo é, essencialmente, um material de enchimento de custo baixo, o qual permanece não reativo a temperaturas baixas de queima e forma um líquido



altamente viscoso a temperaturas mais elevadas. A presença de quartzo é necessária para diminuir a retração linear, e conseqüentemente, também reduzir a tendência do corpo para deformar ou distorcer durante a queima (Martín-Márquez *et al.*, 2010; Kitouni e Harabi, 2011).

De acordo com Cavalcante *et al.* (2008), para a produção de massas cerâmicas, o quartzo cria uma boa estrutura, dá estabilidade à massa na secagem e na queima, responsável pela resistência mecânica final da peça após a queima, atua diminuindo a plasticidade da massa em virtude das partículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e possibilita um aumento na velocidade de deposição das massas nos processos de conformação das peças. É também uma matéria-prima que fundamentalmente tem a função de ajustar o coeficiente de expansão térmica.

O quartzo é um material não plástico introduzido na massa como fonte de sílica, óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) na sua forma pura. A sílica também pode ser encontrada na natureza com tridimita, cristobalita, sílica vítrea, diatomitas, sílica hidratadas e formas criptocristalinas. Os minerais de sílica são formados por tetraedros de silício-oxigênio, que se ligam de diversas maneiras, formando estruturas tridimensionais contínuas e eletricamente neutras (Marinho, 1982). As exigências de equilíbrio de carga e a maneira pela qual os átomos de silício e oxigênio estão empacotados proíbem a entrada de quantidade significativa de outras espécies atômicas na estrutura da sílica contribuindo para elevada pureza dos cristais, além de torná-los relativamente simples quanto a sua composição química.

A estrutura tridimensional com fortes ligações de silício oxigênio resulta em alta dureza e ausência de clivagem. Na ligação dos tetraedros, os oxigênios se compartilham de maneira diferente, de forma que cada arranjo geométrico corresponde a um polimorfo de sílica, o quartzo “ $\alpha$ ” e o quartzo “ $\beta$ ” (Marinho, 1982). De fato, segundo Marinho (1982), um fator muito importante é o comportamento térmico da sílica devido as suas transformações polifórmicas, fenômenos que possibilitam a cristalização da sílica em mais de um sistema cristalino, que apresentam propriedades físicas diferentes.

Nos processos normais de queima, parte do quartzo permanece na sua forma cristalina nos produtos, enquanto a parte mais fina se dissolve na fase líquida desenvolvida aumentando sua viscosidade originando vidros no resfriamento. Estes dois efeitos contribuem para o aumento do coeficiente de expansão térmica reversível, o que pode ser adequadamente manipulado para se otimizar o acordo massa esmalte (Morelli e Baldo, 2003; Milak *et al.*, 2007).

O quartzo atua como emagrecedor da massa crua, reduzindo a trabalhabilidade, diminuindo deformações de secagem e queima, melhorando a permeabilidade das barbotinas com efeitos benéficos na colagem e taxa de secagem. Na peça cozida, o quartzo é responsável pela maior dureza e rigidez das mesmas, contribuindo consideravelmente para melhoria de suas propriedades mecânicas (Freitas, 1973).

## 2.4 Feldspato

De acordo com Morelli e Baldo (2003), os feldspatos são minerais fundentes que possuem altos teores de  $K_2O$  e  $Na_2O$  (dependendo da predominância mineralógica). Ao se introduzir esses álcalis na massa, propicia-se a formação de materiais vítreos pela reação com a sílica. Sua função principal é a de aumentar a resistência mecânica e abaixar a porosidade, mas isto só ocorre em temperaturas próximas de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , principalmente se o feldspato for rico em  $K_2O$ .

Os altos teores de álcalis ( $Na_2O + K_2O$ ) presentes nos feldspatos são os mais importantes agentes de densificação, propiciam a formação de fase líquida, favorece a redução da porosidade e conseqüentemente aumento da resistência mecânica, dureza, resistência química e resistência a mancha do material (Bernasconi *et al.*, 2014).

Para Coelho *et al.* (2000), o feldspato tem a função de promover a fusão em baixas temperaturas, nas massas cerâmicas. A fusão total ou parcial ocorre a aproximadamente  $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ , originando as primeiras fases líquidas que aceleram a sinterização (Milak *et al.*, 2007). Estas fases aproximam as partículas geradas nos poros, gerando a contração da peça, e redução de porosidade na peça ao final da etapa de processamento (Alves *et al.*, 2012). São fundentes e indesejáveis para materiais refratários e fundamentais para a vitrificação de porcelanas e de outros produtos de porcelana branca (Moraes *et al.*, 2003; Kitouni e Harabi, 2011).

Os feldspatos podem ser distinguidos quimicamente em: Ortoclásio: feldspato potássico -  $KAlSi_3O_8$ ; Albita: feldspato sódico -  $NaAlSi_3O_8$ ; Anortita: feldspato cálcico -  $CaAl_2Si_2O_8$  (Riella *et al.*, 2002).

A baixa porosidade assim como a elevada resistência conferida ao produto final faz com que o feldspato esteja presente em elevadas concentrações em massas cerâmicas (Hoffmann *et al.*, 2012).

## 2.5 Matérias primas alternativas

### 2.5.1 Diopsídio

O diopsídio ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) é um mineral de silicato que pertence ao grupo de piroxenos cálcicos. Por conter outros elementos como Fe, Al, Mn, Cr, Na, Li e alguns outros, o diopsídio possui uma variedade de características físico-químicas e aparências, sendo amplamente utilizado em muitos campos, como da cerâmica, Indústria química e medicina. Como todos os piroxenos, sua estrutura é caracterizada por cadeias de tetraedros de silício compartilhados e ligados através dos seus ápices às cadeias de extremidades de  $\text{CaO}_8$  (Li *et al.*, 2016).

Segundo Barba *et al.* (1997), em sua forma natural, o diopsídio apresenta-se em forma prismática, maciço, granular, lamelar ou colunar com freqüentes aclas polissintéticas, Figura 3. A cor depende do teor de ferro presente, podendo apresentar coloração branca, conforme ilustrado na Figura 4. Ocorrem em rochas metamórficas, especialmente as de metamorfismo de contato sobre calcários e também em meteoritos.



Figura 3 – Mineral diopsídio britado.

Apresenta hábito acicular, em forma de lamelas, semelhante a mulita e a wollastonita- $\beta$ . Possui cristais básicos positivos com um ângulo ótico de  $59^\circ$ , que se diferencia dos correspondentes a essas duas fases por seus índices de refração mais elevados ( $n_\alpha=1,665$ ;  $n_\beta=1,665$ ;  $n_\gamma=1,665$ ), por sua birrefringência mais elevada (0,30) e, especialmente, por possuir ângulo de extinção oblíqua com um valor  $44^\circ$  (Nonami e Tsutsumi, 1999).

A composição química do diópsido determinada por fluorescência de raios X é apresentada na Tabela 1 e compreende principalmente diopsida, com traços de tremolita, quartzo e carbonato (Kuzmickas *et al.*, 2013).

Tabela 1 – Composição química (% em massa) do diópsido (Adaptado de Kuzmickas *et al.*, 2013).

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PF <sup>a</sup>
Diópsido	51,4	3,4	1,5	0,1	24,4	16,7	0,21	0,1	1,6

<sup>a</sup>PF- perda ao fogo

Ainda de acordo Kuzmickas et al. (2013), o uso de diópsido, não só na cerâmica, foi investigado no passado por vários autores. Porém, no Brasil, estudos de aplicação tecnológica de rochas ricas em diópsidos são ainda restritos.



Figura 4 – Diópsido beneficiado em peneira ABNT Nº 200 (abertura 74 µm).

O diópsido é amplamente reconhecido como uma matéria-prima para vitrocerâmica, devido ao seu ponto de fusão relativamente baixo e à baixa viscosidade da massa fundida. Autores (Vereshchagin e Abakumov, 1998) advogam que em massas cerâmicas, pode ser utilizado em composições para revestimentos cerâmicos para substituir parcialmente o feldspato. Outros autores (Kuzmickas *et al.*, 2013) indicam que é possível a utilização de diópsidos, em substituição parcial de até 20% em peso de feldspato potássico quando da produção de porcelanas. Esses autores advogam que melhora as características técnicas, reduzindo a absorção de água, mantendo constante a retração linear de secagem e aumentando a resistência à flexão.

Nesse sentido, estudos analisaram sua possível aplicação como fundente alternativo para indústria de cerâmicas porcelânicas em substituição ao feldspato (Vereshchagin e Abakumov, 1998; Vereshchagin *et al.*, 2011; Kuzmickas *et al.*, 2013), observando que é possível a utilização de diopsídio em substituição parcial de até 20% em peso de feldspato potássico adicionado a corpos cerâmicos para formulações de porcelanato.

Outros autores evidenciaram que seu uso em massas cerâmicas pode promover a formação de anortita (Azarov *et al.*, 1995; Wu *et al.*, 2017), bem como seu baixo teor de ferro contribuiu para promover uma queima branca e obter corpos mais claros (Cavac e Kara, 2004). Adicionalmente, a utilização do diopsídio em substituição parcial ao feldspato em cerâmicas triaxiais diminuiu a temperatura de sinterização (Junlong *et al.*, 2009; Vereshchagin *et al.*, 2013), reduziu a porosidade em porcelanas e porcelanatos (Bozadjiev *et al.*, 2006; Junlong *et al.*, 2009) e aumentou a resistência à flexão nas formulações analisadas (Azarov *et al.*, 1995; Junlong *et al.*, 2009; Kuzmickas *et al.*, 2013).

Apesar de contribuições na literatura mundial quanto ao uso de diopsídio como matéria-prima fundente alternativa ao uso de feldspatos em formulações cerâmicas (Bozadjiev *et al.*, 2006; Kuzmickas *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2017), ainda há uma enorme carência de estudos e pesquisas que possibilitem uma plena compreensão: da ação do diopsídio nos sistemas cerâmicos, particularmente nas formulações contendo elevado teor de fundentes, tal como as massas para uso em grés sanitários; da sua interação com os fundentes quando usado em sua substituição parcial; e da sua influência na quantidade e viscosidade da fase líquida gerada na queima e comportamento de consolidação e densificação do corpo cerâmico.

### **2.5.2 Resíduo do polimento do porcelanato**

O porcelanato é um material de construção cerâmica com a alta resistência mecânica, resistência à abrasão e excelente resistência à ataques químicos. Nos últimos anos, a produção de revestimentos porcelânicos ficou em torno de dez milhões de metros quadrados por ano na China, mais da metade do total de cerâmica produção de revestimentos (Diaz e Torrecillas, 2007; Martín-Márquez *et al.*, 2010; Sánchez *et al.*, 2010; Shui *et al.*, 2011).

Existem basicamente dois tipos de porcelanato, o polido e o não polido. O polido, que é muito usado pela questão do aspecto estético, sofre um processo de abrasão/polimento para melhorar o acabamento superficial e propiciar brilho a peça (Dondi *et al.*, 2005; Sanchez *et al.*, 2006). No entanto, esta etapa gera uma enorme quantidade de resíduos, designados resíduo do polimento do porcelanato.

Durante o processo de polimento, é normalmente removido entre 0,4 e 0,8 mm de material de porcelana da superfície da peça o para se obter o nível de brilho de superfície de 65 a 70%. Originando uma grande quantidade de resíduos da etapa de polimento do porcelanato (De' Gennaro *et al.*, 2009; Alves *et al.*, 2011). Como exemplo, tem-se que a geração de resíduo do processo de polimento de porcelanato, apenas na China, na década passada, atingiu cerca de 6 milhões de toneladas por ano (Shui *et al.*, 2011).

Segundo Jacoby e Pelisser (2015), o resíduo do polimento do porcelanato pode ser definido com uma mistura cerâmica, resultante da etapa de polimento, contendo material pulverizado da peça e material abrasivo desprendido nesse processo, que é gerado, em geral, na forma de lama. Após uma etapa de secagem, moagem e peneiramento o resíduo se apresenta como um pó de coloração branca, Figura 5.



Figura 5 – Resíduo de porcelanato sem beneficiamento (Souza, 2007).

Na maioria dos casos, o abrasivo utilizado no polimento, Figura 6, é um material constituído por carbetos de silício e cimento a base de oxiclreto de magnésio. Os resíduos geralmente contêm cerca de 1 a 5% em massa de carbetos

de silício (SiC) e de 2 a 6% em massa de cimento de oxiclreto de magnésio (MO) da ferramenta de polimento (Shui *et al.*, 2011).



Figura 6 – Ferramenta de polimento com tijolos abrasivos (Souza, 2007).

De acordo com Bittencourt e Benincá (2002) e, Jacoby e Pelisser (2015), na operação de polimento, à medida que a peça passa pela máquina os abrasivos usados apresentam gradativamente uma granulometria mais fina, até conseguir o resultado desejado. Por isso, o resíduo de polimento é composto de uma mistura de ambas as ferramentas abrasivas e o revestimento cerâmico e apresenta, em geral, larga distribuição de tamanho de partículas.

O resíduo de polimento do porcelanato é recolhido e armazenado temporariamente em estações de tratamento de efluentes para a remoção da água residual e produção de uma lama. Em seguida, ele é, geralmente, disposta em aterros. No entanto, o processo de tratamento do aterro pode ocupar uma grande área e comprometer os recursos minerais (Wattanasiriwech *et al.*, 2009; Jacoby e Pelisser, 2015; Elçi, 2016).

Como este resíduo contém sílica ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxidos fundentes ou de fluxo ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ), que são semelhantes à composição do material cerâmico, autores (Torres *et al.*, 2009; Xi *et al.*, 2014) advogam que a reciclagem deste material dentro do mesmo processo é uma abordagem promissora para a fabricação de ladrilhos cerâmicos tradicionais.

Por outro lado, de acordo com Qi *et al.* (2010); Xi *et al.* (2014); Ji *et al.* (2015) e Novais *et al.* (2015), o resíduo do polimento de porcelanato deve ser evitado em massas cerâmicas devido à existência de carbeto de silício (SiC). Pois o SiC se decompõe e forma sílica (SiO<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), a temperaturas elevadas de queima (isto é, > 1000° C), formando uma microestrutura porosa.

Com relação ao efeito do oxiclureto de magnésio, esses autores Qi *et al.* (2010); Xi *et al.* (2014); Ji *et al.* (2015); Novais *et al.* (2015) identificaram que na ausência de SiC, a densidade do corpo de porcelana sofre uma ligeira diminuição com o aumento do teor de oxiclureto de magnésio. No entanto, com a adição em massa de SiC a densidade do corpo cerâmico é acentuadamente reduzida com o aumento do teor de oxiclureto de magnésio. Sendo assim, é indicado que a mistura de SiC e MO provoca a formação de espuma mais significativa no corpo de porcelana durante a queima e não apenas SiC ou MO. Estes fenômenos podem ser entendidos pelo efeito de MgO sobre o grau de polimerização dos silicatos. MgO comporta-se como um modificador de rede na rede de silicato, que pode perturbar a continuidade da estrutura do silicato devido à quebra de ligações de SiO com a formação de oxigênio sem ponte e diminuir o grau de polimerização dos silicatos, resultando na formação do líquido de silicato a uma temperatura mais baixa e a corrosão de SiC a uma temperatura mais baixa para gerar uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> e CO. Assim, esses autores advogam que este resíduo pode ser reciclado quando incorporada em corpos cerâmicos porosos e de baixa densidade.

Bernardin *et al.* (2006) e Rambaldi *et al.* (2007), analisaram a viabilidade de utilizá-lo para substituir o feldspato em porcelana para produzir revestimentos por meio da substituição de feldspato de sódio. Como o teor de feldspato de sódio não era alta nas formulações estudadas, a taxa de utilização da resíduo é relativamente baixa, ficando em torno de 10% e os novos materiais mostraram uma significativa diminuição na temperatura de sinterização, mantendo as mesmas as propriedades mecânicas. Estes resultados, segundo os autores, demonstraram que a reciclagem e a exploração desse tipo de resíduo pode ser viável para a indústria cerâmica.

A Tabela 2, obtida do estudo de Ke *et al.* (2016), que estudou o uso do resíduo do polimento em porcelanatos, evidencia que a composição química do pó de porcelanato (PP) e do resíduo do polimento do porcelanato (RPP) apresentam semelhanças. No entanto, a amostra do resíduo do polimento tem um teor mais elevado de óxidos alcalino-terrosos, particularmente de MgO e um menor teor de óxidos alcalino.



Tabela 2 – Composição química (% em massa) do pó de porcelanato e do resíduo do polimento do porcelanato (Adaptado de Ke *et al.*, 2016).

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PF <sup>a</sup>
PP	68,96	19,79	0,98	0,23	0,41	1,13	2,62	2,73	3,15
RPP	70,84	19,30	0,51	0,17	0,71	2,48	1,79	1,79	2,07

<sup>a</sup>PF – Perda do Fogo

Com base nos estudos de Ke *et al.* (2016), verificou-se que o resíduo do polimento do porcelanato pode apresentar uma pequena quantidade de mulita, Figura 7, o que é favorável, segundo dados da literatura (Capoglu, 2011) para aumentar a resistência a deformação pirolástica de materiais cerâmicos.

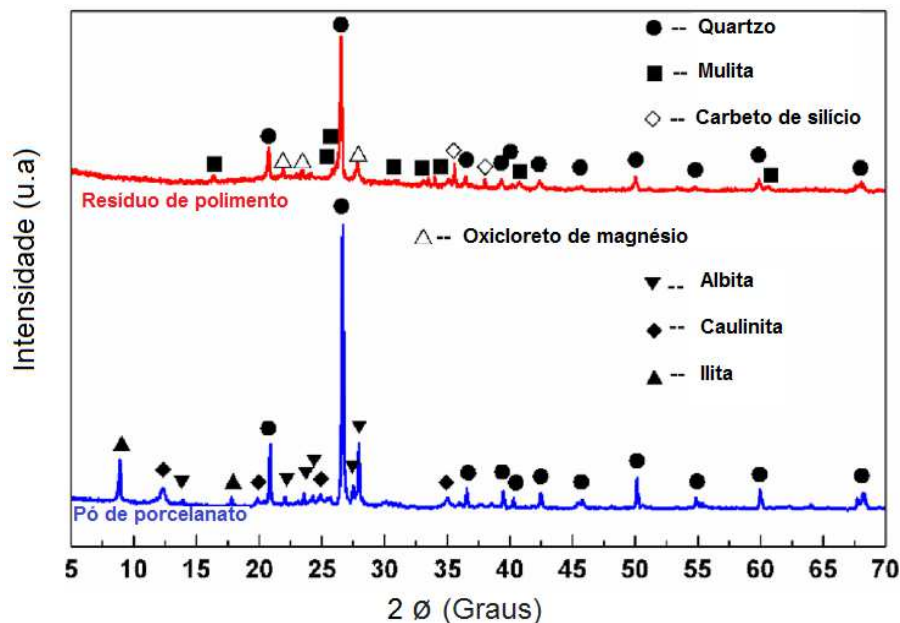


Figura 7 – Padrões DRX do pó de porcelanato (antes da queima) e do resíduo do polimento usado (Adaptado de Ke *et al.*, 2016).

Os resultados de Marques *et al.* (2007) corroboram com os dados mais recentes de Ke *et al.* (2016), tendo sido observado que o resíduo do polimento do porcelanato apresenta expressivas quantidades de sílica, óxido de alumínio e óxido de magnésio, e, conforme evidenciado no seu difratograma de raios X, Figura 8, as seguintes fases cristalinas: mulita, quartzo, carbeto de silício e periclase (MgO).

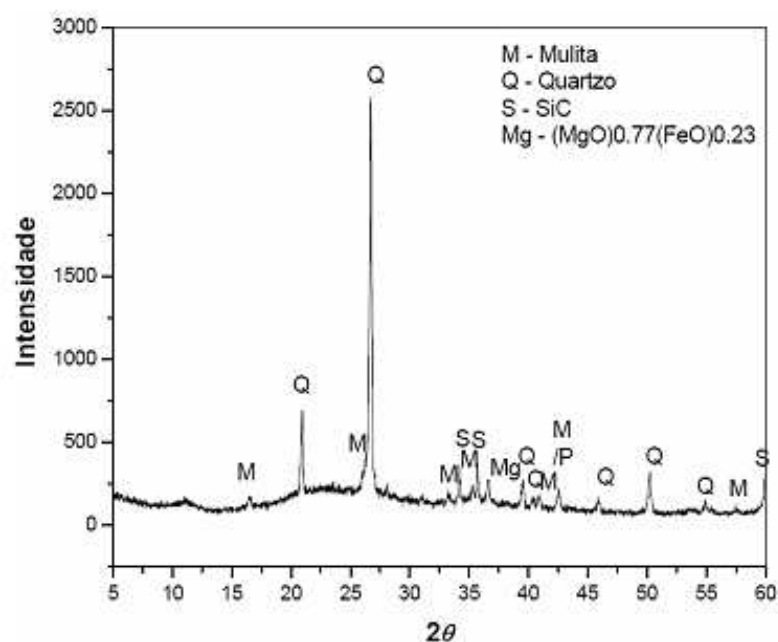


Figura 8 – Difração de raios X do resíduo de polimento de porcelanato (Marques *et al.*, 2007).

Ke *et al.* (2016), analisaram que adições em massa de 50% de resíduo de polimento, sinterizados a 1120° C apresentaram absorção de água de 0,12%, densidade aparente de 2,49 g/cm<sup>3</sup> e tensão de flexão de 47 MPa, que atende ao requisito de revestimento porcelânicos de acordo com a norma ISO 13006 (absorção de água de ≤0,5% e resistência à flexão de ≥35 MPa). Podendo, segundo os autores, o resíduo do polimento do porcelanato ser considerado como uma matéria-prima alternativa na produção de massas cerâmicas.

## 2.6 Estado da Arte

Apesar da grande quantidade de estudos envolvendo o reaproveitamento de resíduos através de sua incorporação em formulações cerâmicas nas últimas décadas, recentemente vários estudos vêm abordando seu uso em formulações triaxiais, em virtude da variação das características dos resíduos, que requerem estudos específicos para tais aplicações, bem como da necessidade de alternativas para substituição ou diminuição do consumo de feldspatos nessas massas, frente a escassez desse material (feldspato de boa qualidade) em praticamente todas as regiões do mundo.

Rambaldi *et al.* (2007) avaliaram a incorporação de resíduos provenientes do processo de polimento industrial de grés porcelânicos em uma massa de porcelana

tipo grés. A partir de uma mistura padrão foram produzidas cerâmicas brancas com matérias-primas preparadas com proporções variáveis de feldspato sódico (16 a 31% em peso), resíduo do polimento (5 a 15% em peso) e proporções fixas de caulinita (10% em peso), argila itálica (33% em peso), feldspato potássico (19% em peso) e quartzo (7% em peso), queimadas em temperaturas compreendidas entre 1120 e 1180° C. De acordo com os autores, a substituição no intervalo de 5 a 15% em peso de feldspato sódico por resíduo de polimento, tornou possível a obtenção de materiais com as mesmas propriedades mecânicas, em particular, as amostras contendo 10% em peso de resíduo do polimento.

Xi *et al.* (2014) estudaram o efeito do tamanho das partículas de carboneto de silício e CaO sobre a microestrutura de porcelanas. Foram preparados corpos de porcelana com pó do resíduo do polimento como a principal matéria-prima, com carboneto de silício (SiC) e CaO como aditivos. As amostras foram sinterizadas em temperaturas compreendidas entre 1000-1200° C. Os efeitos de SiC e CaO sobre a microestrutura, formação de espuma, e propriedades da cerâmica de porcelana foram investigados em detalhe, para esclarecer os fatores dominantes que ligam o comportamento de formação de espuma à oxidação SiC durante a queima de uma matriz de porcelanato. Os resultados revelam que o tamanho das partículas de SiC tem uma influência significativa sobre o número, tamanho, e interconectividade dos poros formados nas amostras; este efeito torna-se mais pronunciada à medida que o tamanho das partículas de SiC é reduzida. A adição de uma pequena quantidade de CaO é utilizada para acelerar significativamente a formação de espuma de um corpo de porcelana contendo SiC, mas este efeito é gradualmente inibida pela formação de anortita.

Xian *et al.* (2015) analisaram o efeito do resíduo do polimento na microestrutura e na formação de espuma porcelânica e cinética da sinterização-cristalização. Foram preparados corpos cerâmicos a partir do pó de grés porcelânico com 0, 10, 30 e 50% em peso e sinterizados a 1100–1180° C. A evolução de fase e microestrutura de revestimentos cerâmicas com o resíduo de polimento foram investigadas por difração de raios X, análise térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a introdução dos resíduos de polimento não causaram variações significativas na composição da fase e facilitou a formação da fase mulita. A ativação energias de cristalização de mulita calculadas pelo método Kissinger foram  $780 \pm 43$ ,  $828 \pm 61$ ,  $493 \pm 18$  e  $530 \pm 30$  kJ mol<sup>-1</sup> para os corpos de porcelana com 0, 10, 30 e 50% em massa de resíduos de polimento,

respectivamente. Além do que, a constante de Avrami não diminuiu gradualmente com o aumento do resíduo do polimento, indicando que a cristalização de mulite em placas grés porcelânico mudou de cristalização bidimensional para cristalização unidimensional. O processo de cristalização unidimensional é mais favorável à formação de mulite em forma de agulha e aumenta o comprimento da mulita.

Ke *et al.* (2016) avaliaram a possibilidade de reutilização dos resíduos de revestimento polido como principal matéria-prima para a produção de porcelanato. As amostras foram preparadas com quantidades variando entre 10 e 70% em peso. As amostras foram sinterizadas em temperaturas compreendidas entre 1100-1180°C. As características dos corpos queimados foram examinadas por retração linear, absorção de água e densidade. A resistência à flexão das amostras foi analisada pelo método de flexão em três pontos. Os resultados do teste mostram que a amostra com 50% de resíduos de polimento a 1120°C, obteve o melhor desempenho, com absorção de água de 0,12%, densidade de 2,49 g/cm<sup>3</sup> e tensão de flexão de 47 MPa, Satisfazendo o requisito de porcelana de acordo com a norma ISO 13006. Assim, segundo os autores, o resíduo pode ser efetivamente reutilizado em porcelanato como uma matéria prima alternativa e de baixo custo. Ademais, o resultado difração de raios X indica que a introdução dos resíduos na formulação do porcelanato facilita a formação da fase mulita.

Wang *et al.* (2018) estudaram a síntese de uma espuma cerâmica com resíduo do polimento do porcelanato usando SiC como agente espumante. Foi produzida uma espuma cerâmica usando resíduo de polimento do porcelanato como principal matéria-prima. O SiC foi adicionado como agente espumante, e o mecanismo de formação de espuma também foi investigado. Os resultados mostraram que a melhor dosagem de SiC foi de 1%. Além disso, a fim de obter uma espuma cerâmica com melhor estrutura, o fosfato de sódio foi adicionado como estabilizador de espuma. A influência desta adição na microestrutura e nas propriedades da espuma cerâmica foi investigada. Verificou-se que a quantidade ótima de fosfato de sódio é de 2 a 3%.

Outros estudos (Jackiewicz-Rek *et al.*, 2015; Jacoby e Pelisser, 2015; Steiner *et al.*, 2015; Penteado *et al.*, 2016) vêm utilizando o resíduo do polimento como material alternativo em argamassas e materiais cimentícios com adição ou substituição de agregado miúdo ou cimento que apresentam diferentes comportamentos do material em diversas situações, como descrito nas propriedades das argamassas no estado fresco e endurecido. Segundo os autores, estes estudos

indicam que o resíduo do polimento do porcelanato é eficiente na redução do cimento usado em argamassas, atuando como materiais cimentícios complementares e apresentando características pozolânicas, propiciaram o aumento na resistência de argamassas, redução na taxa de absorção de água e elevadas resistências em blocos, quando usados como agregados.

Adicionalmente, a utilização do resíduo do polimento propicia a redução do consumo de cimento em 30% (Steiner *et al.*, 2015), demonstrando que é tecnicamente viável substituir 30% de agregados finos ou 20% de cimento por resíduos de revestimentos cerâmicos como um componente de blocos de concreto para pavimentação (Penteado *et al.*, 2016), além de aumentos significativos na resistência à flexão e à compressão e menor encolhimento causados pelo efeito pozolânico do resíduo do polimento (Jacoby e Pelisser, 2015).

Com relação ao dióxido, o uso do mesmo vem sendo muito estudado em tecnologia cerâmica, para aplicações em biomateriais e in vitro cerâmicos. Porém estudos de aplicação tecnológica de rochas ricas em dióxidos são ainda restritos e poucos estudos abordam o uso desse mineral em massas triaxiais.

Cavac e Kara (2004) analisaram a produção de um revestimento cerâmico à base de dióxido. Matérias-primas contendo frita cristalizada em dióxido, argila ucraniana, calcita, magnesita e quartzo foram formuladas de forma a formarem dióxido durante sinterização em um forno industrial. Foi observado que a retração de queima variou entre 7,0-9,5%, dependendo da composição de matérias-primas. Segundo os autores, o revestimento contendo dióxido pode ser produzido com tonalidades de branco muito mais elevadas ao se comparar com revestimentos de porcelana convencionais. Apresentando, segundo os autores, uma grande vantagem de custo para a obtenção revestimentos.

Kuzmickas *et al.* (2013) investigaram a Influência da razão dióxido: feldspato em reações de cerâmica branca avaliada por análise quantitativa de fases. Foram produzidas cerâmicas brancas com matérias-primas preparadas com proporções variáveis de rocha rica em dióxido (0 a 20% em peso) e feldspato potássico (20 a 40% em peso), e proporções fixas de caulinita (40% em peso) e quartzo (20% em peso), queimadas em temperatura entre 1170 e 1210° C. As fases identificadas nas cerâmicas experimentais foram quartzo, anortita, mulita e vidro. A adição de dióxido em substituição parcial do feldspato potássico promoveu a formação nas peças cerâmicas de um silicato de cálcio análogo à anortita, com uma redução proporcional dos teores de vidro e mulita. De acordo com os autores, a absorção de

água e a porosidade das peças cerâmicas diminuem com o aumento da temperatura de queima, enquanto o efeito da composição das matérias-primas nas propriedades físicas e mecânicas dos corpos cerâmicos é menos evidente. Segundo os autores, a rocha rica em diopsídio tem baixo teor de ferro (1,5% em peso) e, portanto, promove uma queima branca.

Vereshchagin *et al.* (2013) investigaram a sinterização, a estrutura e as propriedades de porcelana com baixa temperatura de queima obtida a partir de massas com diopsídio ou Marshalita com diopsídio. Foram produzidos corpos de cerâmica branca com matérias-primas nas proporções variáveis de diopsídio (0 a 20% em peso), Marshalita (0 a 28% em peso), Alumina (0 a 2% em peso) e Quartzito (0 a 20% em peso) e proporções fixas de caulinita (36% em peso), Argila Veselovskoe (36% em peso) e Feldspato (20% em peso), queimadas em temperatura de 1200° C. Segundo os autores, os resultados deste trabalho mostram que, para uma absorção de água nula, a introdução de marshalite e diopsídio simultaneamente na massa cerâmica, reduz a temperatura de sinterização de 100 a 120°C, respectivamente.

Kapoor *et al.* (2016) investigaram os comportamentos de sinterização e de cristalização de composições de vidro bioativo isentos de álcalis no diópsido ( $\text{CaO.MgO}_2\text{SiO}_2$ ) e tricálcio fosfato ( $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ ) junção binária por variação das razões teor de diopsídio/ tricálcio. Os efeitos do aquecimento não isotérmico durante 1 hora a 900, 1000 e 1200°C, sobre as mudanças estruturais foram avaliadas por ângulo de estado sólido, spinning nuclear Ressonância magnética (MAS-RMN) e montagem de fase cristalina. A influência do tratamento térmico e de resistência à flexão de 3 pontos também foi investigada. O diopsido e a hidroxiapatite formaram-se como as fases cristalinas, acompanhadas de silicato de cálcio como fase secundária, nas amostras são sinterizadas a 900°C e 1000°C. Os dados coletados foram altamente relevantes para o estabelecimento das condições experimentais necessários para a preparação de andaimes de vidro/ vidro-cerâmica sinterizados e aplicações de engenharia de tecidos.

Si *et al.* (2016) analisaram vitrocerâmicas de diopsídio preparadas por cristalização reativa com pó misto de vidro residual e mullite. Foram investigados os efeitos do teor de mullite e da temperatura de sinterização e do tempo de retenção na fase cristalina e na morfologia da vitrocerâmica de diopsídio. O resultado mostrou que as condições ótimas de preparação foram as seguintes: adição de 30% em peso de mullite utilizada como agente promotor da cristalização, temperatura de

sinterização de 900° C e tempo de retenção de 2h. A principal diferença entre o método de cristalização reativa e o método tradicional de preparação de vitrocerâmica de diopsídio foi o mecanismo de cristalização reativa. Os cristais de diopsídio e de corindo foram formados através de uma interação entre o pó de vidro e a mulita em vez da precipitação direta a partir do vidro original durante o processo de calcinação e retenção. Com o aumento da temperatura de sinterização e do tempo de retenção, aumentou-se o Ca e Mg do vidro e diminuiu o Si na mulita. Demonstrando que o Si difundiu da mulita para vidro e precipitou cristais de diopsídio.

Kazemi *et al.* (2017), sintetizaram o diopsídio biocerâmico utilizando um processo mecânico de moagem e posterior tratamento térmico. Os pós de óxido de magnésio (MgO), dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e casca de ovo (como fonte de cálcio) foram pesados em condições estequiométricas e moídos até à ativação inicial da superfície da mistura do pó. Em seguida, realizou-se um processo de sinterização para completar a formação de nano pó de diópsido e também avaliar a sua estabilidade térmica. As análises utilizadas foram análise por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e espectroscopia de emissão atômica acoplada por plasma indutivo (ICP-AES). A capacidade e a taxa de formação de apatite na superfície da amostra foram avaliadas pelo teste de Fluido Corporal Simulado (SBF). De acordo com os resultados obtidos, as amostras de diopsídio tinham um potencial significativo para formar camada de apatite na sua superfície durante a imersão na solução de SBF. Além disso, a resistência à ligação deste biocerâmico era de cerca de 350 ± 7 MPa, o que era quase mais do que três vezes superior a hidroxiapatita. Obteve-se também uma excelente tenacidade à fratura de 4 ± 0,3 Mpa para esta cerâmica.

Wu *et al.* (2017), desenvolveram uma composição alternativa para porcelana usando caulim, albita, quartzo, argila de magnésia e diopsídio como principal matéria-prima. Quando sinterizados em temperatura entre 1110 e 1190° C, as principais fases encontradas nas amostras foram: quartzo alfa, diopsídio, anortita e clinoenstatita. A resistência a flexão, 131,54 MPa, foi duas vezes maior do que a convencional para porcelanas. Durante a queima, os íons de ferro foram difundidos na rede cristalina do diopsídio conferindo ao corpo de porcelana uma brancura favorável.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

São apresentados nesta seção os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- Caulim, fornecido pela empresa Luzarte Estrela Ltda, localizada no município de Caruaru, PE, denominado de Caulim;
- Argila *ballclay* oriunda da cidade de Itambé, PB, denominada de *Ball Clay*;
- Feldspato e quartzo, fornecidos pela Arnil Mineração do Nordeste, localizada em Parelhas, RN;
- Resíduo do polimento do porcelanato, denominado de RPP;
- Diopsídio, fornecido pela empresa Luzarte Estrela Ltda, localizada no município de Caruaru, PE;
- Silicato de sódio, fornecido pela Pernambuco Química S/A, localizada na cidade de Recife, PE.

#### 3.2 Metodologia

A metodologia que foi aplicada para o desenvolvimento desta pesquisa está descrita de forma resumida no fluxograma mostrado na Figura 9. As seguintes etapas foram executadas.

Etapa I: beneficiamento e caracterização. Esta etapa foi constituída pelo beneficiamento e caracterização das matérias primas.

Etapa II: formulações das massas cerâmicas triaxiais. Nesta etapa foram formuladas as composições a partir das matérias primas e resíduo RPP.

Etapa III: preparação das barbotinas. Esta etapa consistiu em analisar o comportamento viscoso e reológico de todas as massas formuladas.



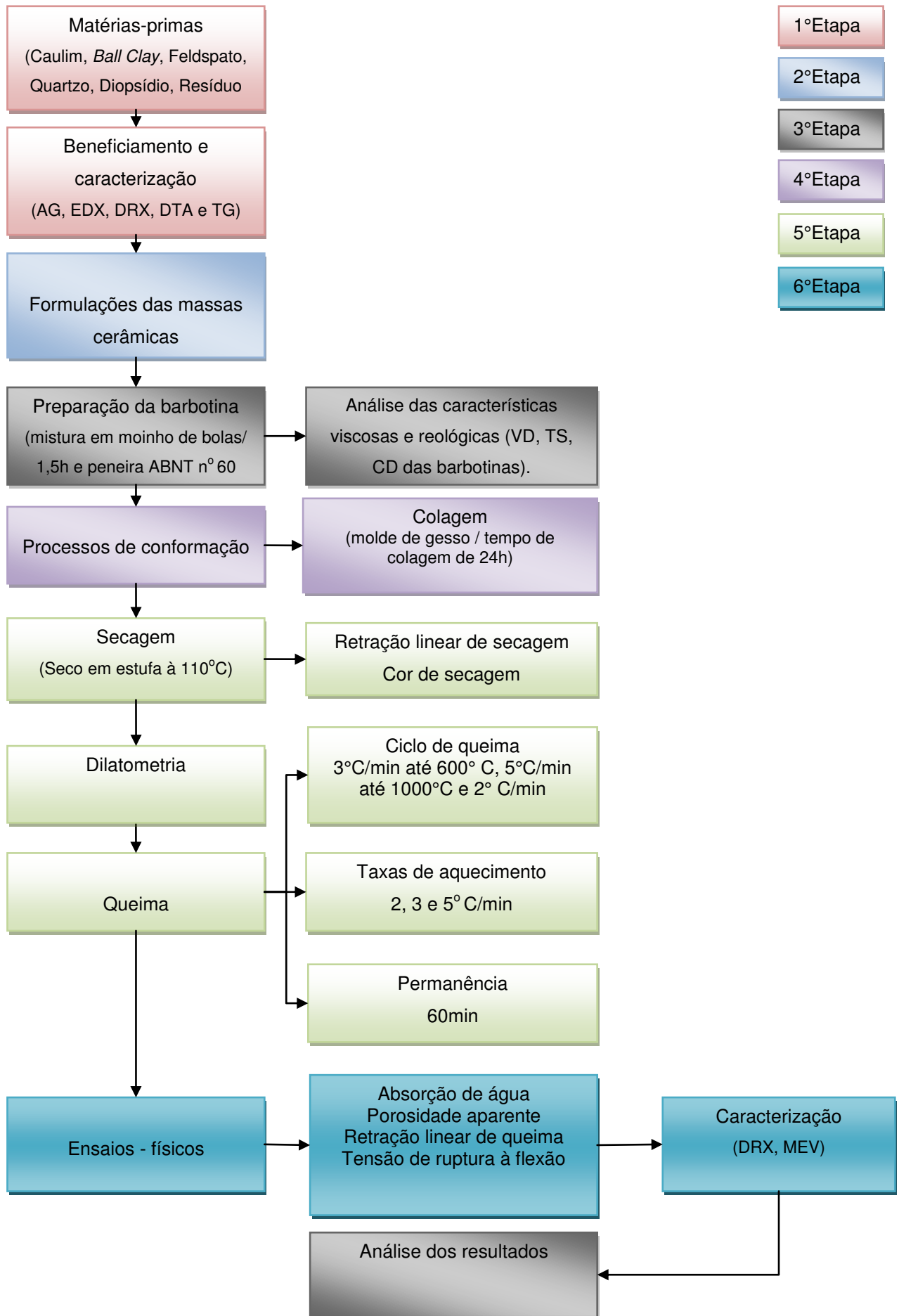


Figura 9 – Fluxograma da metodologia utilizada para a elaboração da pesquisa.

Etapa IV: processo de conformação. Etapa de fundamental importância, onde foram moldados os corpos de prova com as formulações elaboradas na etapa II, pelo processo de colagem.

Etapa V: secagem, dilatométrica e queima dos corpos de prova.

Etapa VI: caracterização dos corpos de prova. Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios físico mecânicos e foram avaliados quanto a caracterização microestrutural.

### **3.2.1 Beneficiamento das matérias-primas**

As amostras de Quartzo, Feldspato, Diopsídio, Caulim, e *Ball Clay* foram recebidas já passadas na malha ABNT nº 200 (0,074mm). Já o resíduo do polimento do porcelanato foi seco em estufa a temperatura de 110° C e em seguida submetido ao processo de moagem, em moinhos de bolas, com a finalidade de transformá-lo em pó. Após a moagem, foi passado em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) para os ensaios de caracterização. Para a realização da caracterização das amostras foram utilizadas as seguintes técnicas: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura. Todas as caracterizações foram realizadas nos laboratórios de caracterização e tecnologia de materiais da UFCG.

### **3.2.2 Formulações das barbotinas e preparação dos corpos de prova**

Após o processo de caracterização, foram formuladas massas cerâmicas, buscando similaridade com as utilizadas na produção de louças sanitárias. Para este procedimento, procurou-se estabelecer uma proporção para grés sanitário com base na massa padrão, recomendada por Souza Santos (1992), a qual apresenta a seguinte composição média: SiO<sub>2</sub>, 67,9%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27,9%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,84%; CaO, 0,20%; MgO, 0,10%; Na<sub>2</sub>O, 1,49%; K<sub>2</sub>O, 2,01%. Com base nessa composição média definiu-se o percentual de cada matéria-prima a ser utilizada na formulação e a definiu como massa de referência (Tabela 3).

A massa cerâmica de referência sem resíduo de porcelanato e sem adição de diopsídio foi determinada como M0. As massas contendo resíduo de polimento

de porcelanato nas proporções de 2, 6, 10 e 20% de substituição parcial ao total feldspato foram denominadas de RPP2, RPP6, RPP10 e RPP20, respectivamente. Já as massas com o diopsídio substituindo parcialmente o feldspato nas proporções de 2, 6, 10 e 20% foram denominadas de D2, D6, D10 e D20, respectivamente. Esses teores de substituição basearam-se em indicações da literatura (Kuzmickas *et al.*, 2013; Ke *et al.*, 2016).

Na Tabela 3, encontram-se os percentuais de matérias primas utilizados para a elaboração da massa cerâmica de referência e também das massas com resíduo de porcelanato e com o diopsídio substituindo parcialmente o feldspato.

Tabela 3 – Percentuais das matérias-primas que foram utilizadas para realização da pesquisa.

Massas cerâmicas	Matérias-primas (%)					
	Caulim	<i>Ball Clay</i>	Quartzo	Feldspato	RPP	Diopsídio
M0	26,8	19,6	6,4	47,2	0,0	-
RPP2	26,8	19,6	6,4	46,3	0,9	-
RPP6	26,8	19,6	6,4	44,4	2,8	-
RPP10	26,8	19,6	6,4	42,5	4,7	-
RPP20	26,8	19,6	6,4	37,8	9,5	-
D2	26,8	19,6	6,4	46,3	-	0,9
D6	26,8	19,6	6,4	44,4	-	2,8
D10	26,8	19,6	6,4	42,5	-	4,7
D20	26,8	19,6	6,4	37,8	-	9,4

Para a preparação das barbotinas a serem usadas na confecção dos corpos de prova foram utilizados, aproximadamente, 28% (em massa) de água destilada e 72% (em massa) de sólidos totais. Esse quantitativo de água e sólidos são preconizados Souza Santos (1992) para obtenção de uma densidade em torno de 1,80 g/cm<sup>3</sup>. O teor de defloculante foi determinado com base na curva de defloculação, conforme metodologia detalhada abaixo.

As formulações e a barbotina padrão foram produzidas em cargas de 2 Kg (material seco) e adicionadas em um moinho de bolas com revestimento interno de alumina com corpo moedor também de alta alumina, com capacidade para 2 Kg de material.

O tempo de moagem foi de aproximadamente 100 minutos. A moagem via úmida foi realizada até a obtenção de resíduo entre 7 e 9 % de retenção na peneira malha ABNT nº 325 (0,044mm). As barbotinas foram peneiradas em malha ABNT nº 60 (0,250 mm), a fim de padronizar o tamanho máximo das partículas presentes nas barbotinas e submetidas a ensaios específicos, conforme descrito abaixo.

#### • **Determinação da curva de defloculação das barbotinas**

A ação do silicato de sódio nas suspensões foi avaliada pelo comportamento da viscosidade aparente em função da adição de defloculante em volume (ml) por 100g de massa seca, até atingir o ponto de viscosidade mínima aparente (Morelli e Baldo, 2004; Link *et al.*, 2013).

Para a determinação da curva de defloculação, os pesos específicos da massa cerâmica foram ajustados em  $1,748 \pm 0,014 \text{ g/cm}^3$ . Nas curvas de defloculação das massas cerâmicas foram utilizados copos béquer de forma alta tipo Berzelius graduados, sendo completados até a marca de 500 ml com a massa cerâmica que foi retirada do moinho. A temperatura das massas foi estabilizada em  $25,5 \pm 0,4^\circ\text{C}$ .

A curva de defloculação foi conduzida com agitação de 2 min em agitador com hélice 4 pás ( $45^\circ$ ) e rotação controlada de 300 RPM. Após 2 minutos a suspensão foi conduzida para a leitura de viscosidade em viscosímetro Brookfield analógico modelo RVT, sensor de cisalhamento número 2 a uma taxa cisalhante de 20 RPM por um tempo de 1,0 minuto.

Após o término da leitura inicial, as suspensões foram conduzidas novamente ao agitador durante 2,0 minutos, agora com a adição de 0,1 ml do defloculante silicato de sódio de densidade igual  $1,40 \text{ g/cm}^3$ . Após 2,0 minutos de agitação com 0,1 ml de silicato de sódio, cada suspensão analisada retornou para a aferição da leitura no viscosímetro Brookfield, e assim sucessivamente para a confecção da curva de defloculação até ser observado o valor mínimo de viscosidade aparente, onde a curva foi interrompida após mais 5 leituras.

### • Determinação da massa específica utilizando o picnômetro

A determinação da massa específica foi realizada utilizando um picnômetro (ZEHNTNER S/N 173). Este ensaio foi realizado com base na metodologia da norma NIE-DIMEL/IMETRO 039:2011, onde os valores foram determinados pela Equação 1

$$\mu = \left( \frac{m}{v_i} \right) \quad (1)$$

onde:  $\mu$  = massa específica do produto contido no picnômetro, expressa em g/cm<sup>3</sup>; m = massa (em g) do produto contida no picnômetro; v = volume (cm<sup>3</sup>) declarado no certificado de calibração do picnômetro.

### • Determinação da velocidade de deposição (VD) e do tempo de secagem (TS)

A velocidade de deposição foi determinada como sendo a massa em gramas (g) da película úmida da barbotina, depositada em um estampo de gesso com a forma de uma calota esférica com cerca de 200 ml de capacidade. O tempo de permanência, após o qual o estampo é drenado, é de 2 min (Souza Santos, 1992).

Ainda de acordo com Souza Santos (1992), o tempo de secagem foi determinado como sendo o tempo necessário para que a superfície depositada no estampo de gesso, após a drenagem, perca o brilho especular e fique fosco.

### • Determinação do resíduo das barbotinas

A determinação do resíduo foi de acordo com o método utilizado pela indústria de louça sanitária Luzarte Estrela Ltda, onde as massas (barbotinas) foram preparadas. O equipamento utilizado foi à balança de determinação de umidade Marte – Modelo: ID200. A determinação seguiu o método utilizado pela indústria de louça sanitária onde foram preparadas as barbotinas.

O método consiste em interromper a moagem da barbotina quando o teor de resíduo está na faixa de 7,0 a 9,0% de retenção em peneira ABNT nº 325 (0,044mm). Estes valores foram obtidos com o volume de 100 ml em massa da barbotina. Em seguida, determinou-se a porcentagem de material retido na malha ABNT nº 325 (0,044mm), expressando-o como Resíduo de Moagem.

### • **Determinação da viscosidade aparente das barbotinas**

Para a determinação da viscosidade aparente das barbotinas, elas foram analisadas, após agitação de 2 minutos em um agitador de laboratório com hélice plana de 4 pás (45°) e rotação controlada de 200 RPM. Determinando o tempo de escoamento através do viscosímetro de escoamento Mariotte, que mede o coeficiente de escoamento de dois volumes (200 ml e 250 ml) da barbotina.

Em seguida determinou-se o quociente entre os tempos (em segundos) para escoar os volumes de 200 e 250 ml de barbotina, que é chamado de Relação  $\alpha$  (Souza Santos, 1992).

### • **Processo de conformação dos corpos de prova**

Após a preparação das barbotinas, foi realizada a confecção dos corpos de prova utilizando o processo de colagem em moldes de gesso. Foi utilizada para o processo de conformação a barbotina com o teor de defloculante que produziu a menor viscosidade no ensaio reológico. Os moldes apresentavam capacidade para cinco corpos de prova com dimensões de 6,0 cm x 2,0 cm x 0,5 cm. A barbotina foi vertida no molde, permanecendo no mesmo por um tempo de 24 horas. Em seguida, os corpos de prova foram destacados e secos a temperatura ambiente por 24 horas.

### • **Sinterização dos corpos de prova**

Após o processo de conformação, os corpos de prova foram secos em estufa à 110° C e, em seguida, submetidos ao processo de dilatométrica para análise do comportamento de queima e das alterações dimensionais sofridas pelo material durante a queima utilizando microscopia de calefação (Setsys 16/18, SETARAM Instrumentation). Foi utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°/min.

Após análise do comportamento de queima os corpos foram submetidos a sinterização (forno INTI, modelo FL 1400) utilizando o seguinte ciclo de queima: 3 °C/min até 600° C, 5° C/min até 1000° C e 2° C/min até as temperaturas de patamar, que foram de 1160, 1180 e 1200° C. O tempo de patamar foi de 60 min na temperatura máxima de queima para simular os parâmetros de sinterização utilizados pelos autores (Bernasconi *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2015).

Os corpos de prova foram caracterizados através das seguintes técnicas: análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises de EDX, DRX e MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

### 3.3 Ensaios tecnológicos

Após o término da etapa de queima, os corpos de prova foram encaminhados para a realização dos ensaios tecnológicos para determinar as propriedades físico-mecânicas: absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão em três pontos. Para a determinação dos resultados foram realizados a média e desvio padrão de dez corpos de prova. A análise estatística das características físico-mecânicas dos corpos foi executada utilizando o Teste *t* para médias, após Teste F para comparação de variância.

#### 3.3.1 Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado com base na metodologia preconizada pela norma ABNT NBR 15097 (2017). Onde os corpos de prova foram pesados e, em seguida, submersos em água destilada por 24 horas, posteriormente foram novamente pesados. Este ensaio determina a quantidade de água necessária para preencher os poros presentes nos corpos de prova cerâmicos, permitindo avaliar a fundência do material. O percentual de água é determinado pela Equação 2.

$$AA(\%) = \left( \frac{P_u - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde: AA= absorção de água (%);  $P_u$ = peso do corpo de prova úmido (g) e  $P_s$ = o peso do corpo de prova seco (g).

### 3.3.2 Porosidade aparente

O ensaio de porosidade aparente foi realizado com base na metodologia da norma ABNT NBR 16661 (2017), onde os valores foram determinados pela Equação 3.

$$PA(\%) = \left( \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde: PA= porosidade aparente (%);  $P_u$ = peso do corpo de prova úmido (g);  $P_s$ = peso do corpo de prova seco (g) e  $P_i$ = peso do corpo-de-prova imerso (g).

### 3.3.3 Massa específica aparente

O ensaio de massa específica aparente foi realizado com base na metodologia sugerida por Sousa Santos (1989) e em consonância com a metodologia da norma ABNT NBR 6220 (2011) onde os valores foram determinados pela Equação 4

$$MEA(\text{g/cm}^3) = \left( \frac{PA}{AA} \right) \quad (4)$$

onde: MEA é a massa específica aparente ( $\text{g/cm}^3$ ); PA é a porosidade aparente do corpo de prova em (%) e AA é a absorção de água do corpo de prova em (%).

### 3.3.4 Retração linear de secagem e de queima

O ensaio de retração linear foi realizado com base na metodologia preconizada pela norma ABNT NBR 6225 (2013) e tem como finalidade avaliar a redução das dimensões dos corpos de prova após a secagem e a sinterização. As dimensões dos corpos de prova foram analisadas com um paquímetro digital com resolução de 0,05mm. Para a determinação da retração linear de secagem (RLS) e a retração linear de queima (RLQ) foram utilizados pelas Equações 5 e 6, respectivamente.



$$RLS(\%) = \left( \frac{C_i - C_s}{C_i} \right) \times 100 \quad (5)$$

onde: RLS = retração linear após secagem (%);  $C_i$  = comprimento inicial do corpos de prova (cm) e  $C_s$  = comprimento do corpo de prova após secagem (cm).

$$RLQ(\%) = \left( \frac{C_s - C_q}{C_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

onde: RLQ = retração linear após a sinterização (%);  $C_q$  = comprimento do corpos de prova sinterizado (cm);  $C_s$  é o comprimento do corpos de prova após secagem (cm) e  $C_i$  = é o comprimento inicial do corpos de prova (cm).

### 3.3.5 Módulo de ruptura à flexão (MRF)

O ensaio para a determinação do módulo de resistência à flexão foi realizado com base na metodologia da norma ABNT NBR 13818 (1997). Através deste ensaio foi determinado o valor da carga a qual é aplicada ao corpo ensaiado. Os corpos de prova sinterizados foram submetidos ao ensaio de resistência à flexão de três pontos em uma máquina de ensaios mecânicos universal da marca Shimadzu Autograph, modelo AG-X, com célula de carga com capacidade máxima de 5KN e velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/min. A determinação dos valores foi obtida através da equação 8.

$$MRF(MPa) = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (8)$$

onde: MRF = módulo de resistência à flexão (MPa); P = carga determinada no momento da ruptura (N); L = distância entre os apoios (mm); b = largura do corpo de prova (mm) e h = altura do corpo de prova (mm).

### 3.3.6 Difração de raios X

A difração de raios X promove a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras em análise. Para a realização deste experimento as amostras foram

aconditionadas em um porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu, a radiação utilizada foi  $K\alpha$  do Cu, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura de  $5^\circ$  até  $60^\circ$  e velocidade do goniômetro de  $2^\circ/\text{min}$ .

### **3.3.7 Análise química por fluorescência de raios X**

A técnica de espectroscopia por fluorescência de raios X é utilizada para determinar a composição química dos materiais, onde se fornece os percentuais de óxidos presentes. As análises químicas das matérias-primas e dos produtos obtidos foram realizadas pelo método semi quantitativo sob vácuo. Os elementos presentes foram identificados, na forma de óxidos através do equipamento da Shimadzu EDX 720.

### **3.3.8 Análise granulométrica por difração a laser**

Para a análise granulométrica por difração a laser é utilizado o método de dispersão de partículas em fase líquida associado ao processo de medida óptica através da difração de laser, combinando a relação proporcional entre a difração do laser, a concentração e o tamanho de partículas. Para realização deste experimento, 5g das amostras de caulim, argila Ball Clay, quartzo, feldspato, diopsídio e resíduo do polimento de porcelanato foram dispersas em 250 ml de água destilada e 8,9 ml de hexametáfosfato de sódio, em um agitador mecânico Hamilton Beach N 5000 a velocidade de 17.000 RPM por 5 minutos e deixadas em repouso por 24 horas. Em seguida, as dispersões foram agitadas por 5 minutos e uma alíquota foi coletada e inserida dentro do equipamento CILAS modelo 1064, via úmida, até atingir a concentração de 170 unidades de difração/área de incidência.

### **3.3.9 Análise térmica diferencial e termogravimétrica**

Na análise térmica diferencial (DTA) é indicada as faixas de temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas e a análise termogravimétrica (TG) indica as faixas de temperatura onde ocorrem as perdas de massa. Sendo úteis para auxiliar na determinação das composições mineralógicas. Na realização deste experimento, as curvas térmicas foram obtidas por meio de um

sistema de Análises Térmicas Simultâneo Shimadzu TA 60h, com razão de aquecimento 12,5°C/ min sob atmosfera de ar, até atingir a temperatura de 1000°C.

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

Esta análise foi realizada um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-500. Para facilitar as interações que ocorrem entre um feixe de elétrons e a amostra, as mesmas foram recobertas com ouro. Na superfície de fratura foi realizado o tratamento com ácido fluorídrico (HF) a 10% por 20 min, a fim remover a fase vítrea, para posterior análise da morfologia dos cristais.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das matérias primas

Na Figura 10, estão apresentados os difratogramas de raios X das matérias primas estudadas. Verifica-se que a amostra de quartzo (Figura 10 – a) apresentou a fase mineralógica quartzo alfa (JCPDS:46-1045). Pode-se constatar que não foram identificados picos característicos de outros minerais, o que comprova o alto grau de pureza do quartzo analisado.

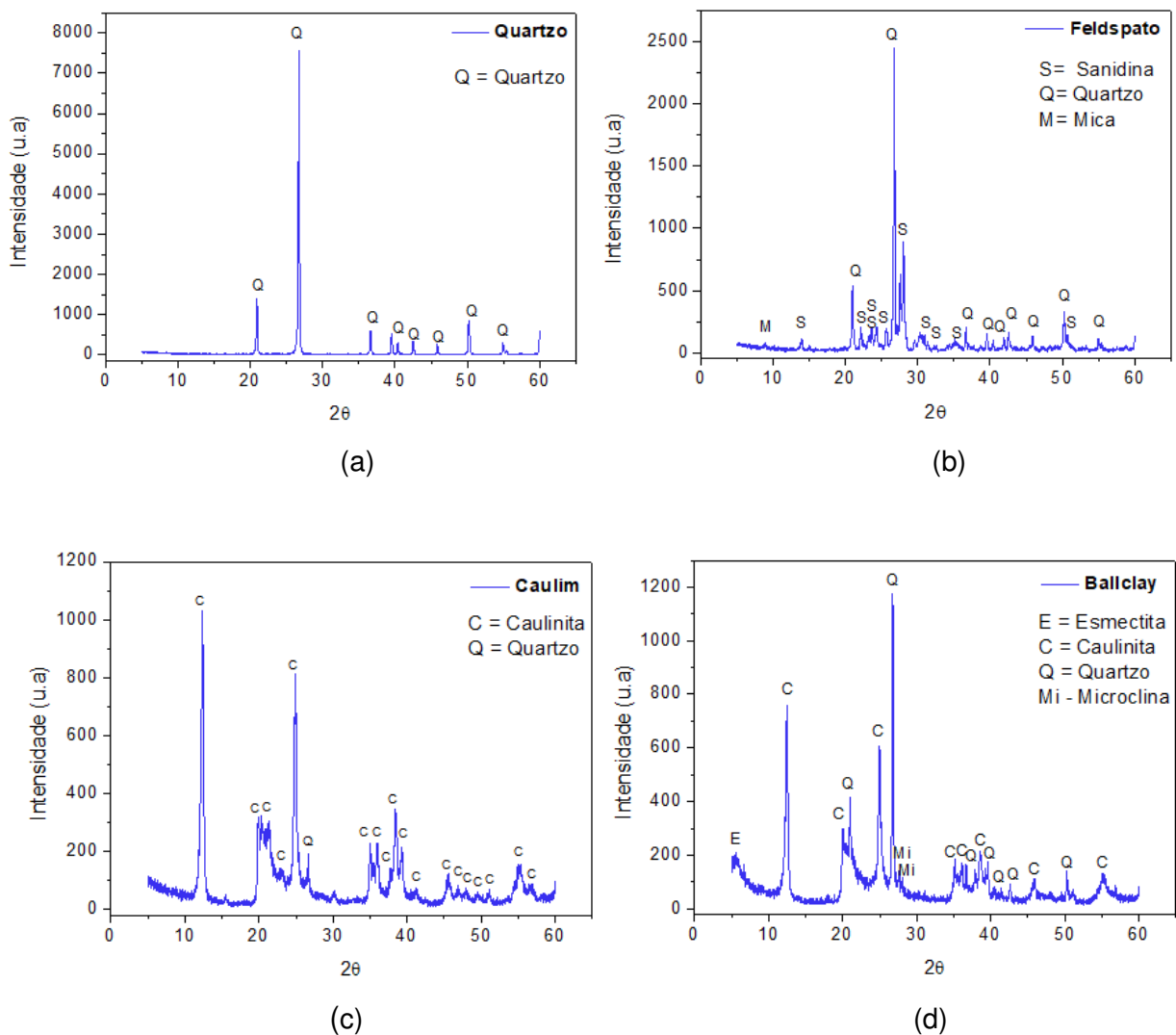


Figura 10 – Difração de raios X das matérias-primas: (a) Quartzo, (b) Feldspato, (c) Caulim, (d) Ball Clay.

O feldspato, Figura 10 (b), apresentou picos característicos de sanidina - feldspato potássico-sódico (JCPDS: 10-0357), quartzo (JCPDS:46-1045) e mica moscovita (JCPDS: 83:1803). Isso indica que o feldspato irá contribuir com potássio e sódio na formulação cerâmica.

Os resultados observados, Figura 10 (c), indicam que o caulim é constituído pelas fases cristalinas caulinita (JCPDS: 89-6538) e quartzo (JCPDS:46-1045) como fases cristalinas. Aparentemente este material apresenta baixa quantidade de quartzo, demonstrando assim que argila é predominantemente caulínica, corroborando com Moraes *et al.* (2003).

A argila *Ball Clay*, Figura 10 (d), apresentou as seguintes fases mineralógicas: Esmectita (JCPDS:10-0357), caulinita (JCPDS: 89-6538), quartzo (JCPDS:46-1045), e também microclina – feldspato potássico (JCPDS: 19-0932). O argilomineral predominante é a caulinita, evidenciado pelos seus picos característicos e de forma bem definida, estes resultados estão de acordo com os apresentados por Menezes *et al.* (2014).

Na Figura 11, está apresentado o difratograma de raios X do resíduo do polimento do porcelanato (RPP). O RPP apresentou as seguintes fases mineralógicas: mulita (JCPDS: 83-1881), quartzo (JCPDS:46-1045), carbeto de silício (JCPDS: 89-2640) e cristobalita (JCPDS: 82-0512). As duas primeiras fases são, provavelmente, oriundas do porcelanato polido, e os outros dois do material de polimento (Marques *et al.*, 2007; Ke *et al.*, 2016).

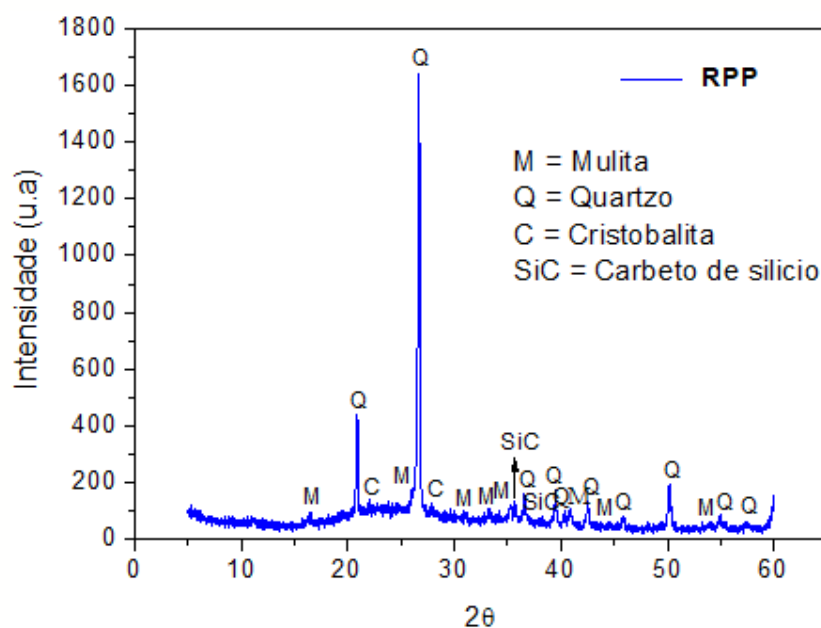


Figura 11 – Difratograma de raios X do RPP.

O Diopsídio, Figura 12, apresentou as fases cristalinas: quartzo (JCPDS: 46-1045), tremolita (JCPDS: 85-0877), diopsídio (JCPDS: 86-0932) e caulinita (JCPDS: 78-2110). Diopsídios contendo traços de tremolita e quartzo são comuns na literatura, tal como evidenciado em estudos de Wu *et al.* (2010) e Kazemi *et al.* (2017). Com base na difração de raios X, observa-se que o menor teor de CaO e MgO no diopsídio analisado, comparativamente ao teórico, está relacionado à presença de quartzo e de caulinita no material, o que, deve-se destacar, não compromete sua utilização como fundente na formulação analisada.

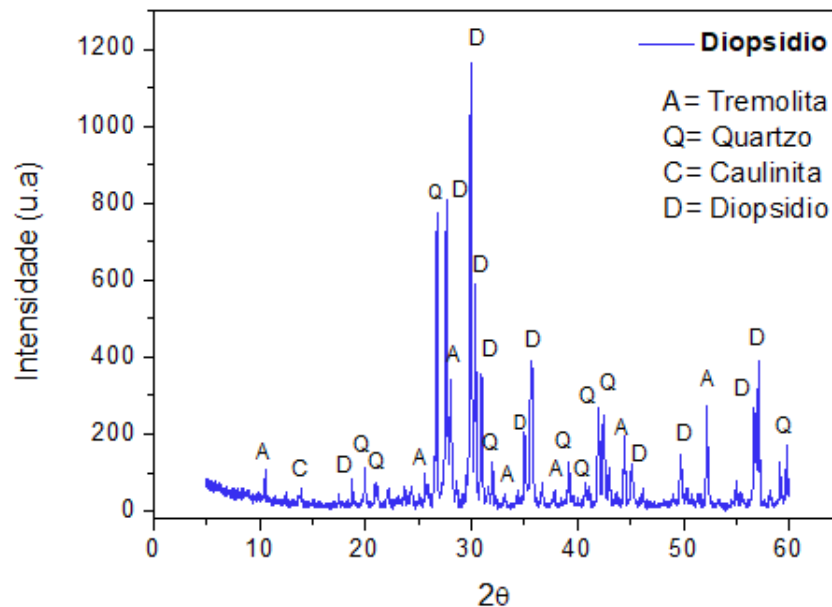


Figura 12 – Difratograma de raios X do diopsídio.

A composição química das matérias-primas utilizadas nesta pesquisa está apresentada na Tabela 4. Observar-se que a *ballclay* e o caulim apresentaram percentuais de 50,8 e 48,3% de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), respectivamente. A sílica é oriunda do quartzo livre presente nas amostras e dos argilominerais caulinita e illita. Os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram de 29,5% para a Ball Clay e de 38,2% para o Caulim, e está relacionado à presença da camada octaédrica do argilomineral caulinita e da mica (Lecomte-Nana *et al.*, 2013). Os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 3,0% para a Ball Clay e de 2,6 para o Caulim, são considerados baixos, o que é desejável para cerâmica branca. Segundo Babisk *et al.* (2012), são desejáveis teores abaixo de 3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para a confecção de artefatos de coloração clara.

Tabela 4 – Composição química (% em peso) das matérias-primas.

Amostras	Óxidos (%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Outros	PR <sup>b</sup>
Ball Clay	50,8	29,5	3,0	0,6	0,2	1,2	ND <sup>a</sup>	1,1	ND <sup>a</sup>	0,5	13,1
Caulim	48,3	38,2	2,3	0,4	0,2	0,3	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	0,2	10,1
Quartzo	96,8	2,3	0,1	ND <sup>a</sup>	0,1	ND <sup>a</sup>	ND <sup>a</sup>	0,1	ND <sup>a</sup>	0,3	0,3
Feldspato	72,3	16,2	0,2	ND <sup>a</sup>	0,4	ND <sup>a</sup>	3,2	6,8	ND <sup>a</sup>	0,3	0,6
RPP	62,6	18,9	0,6	0,2	1,4	10,3	ND <sup>a</sup>	2,1	ND <sup>a</sup>	1,2	2,7
Diopsídio	52,9	7,1	1,2	ND <sup>a</sup>	21,3	11,7	ND <sup>a</sup>	0,9	2,6	0,6	1,7

<sup>a</sup>ND – Não detectado; <sup>b</sup>PR – Perda ao rubro.

O quartzo apresentou percentual de composição de 96,8% de SiO<sub>2</sub>, característico para este tipo de material e próximo aos valores de 98,7 e 99,5% de SiO<sub>2</sub> (Vieira *et al.*, 2008; Soares *et al.*, 2012).

Com relação ao feldspato é observado um percentual de óxidos alcalinos em torno de 10%, o que é típico de feldspatos usados para grés sanitários. O feldspato é do tipo alcalino, devido à porcentagem de potássio e sódio e pertencente, provavelmente, à família da sanidina.

A análise química do resíduo do polimento do porcelanato revela a sílica (SiO<sub>2</sub>) como componente majoritário, com 62,6% e também elevados teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO, 18,9 e 10,3% respectivamente. Percebe-se que o resíduo possui alto teor de MgO indicando que este resíduo pode ser usado como um material fundente. Mas seu elevado teor pode provocar a formação de reações peritéticas durante a queima aumentando significativamente, e abruptamente, a quantidade de fase líquida no processo, o que pode ser deletério para o processo de sinterização e densificação da peça.

Avaliando a composição química do diopsídio, os resultados evidenciam que o material utilizado apresenta percentuais de sílica, CaO e MgO inferiores aos teóricos para esse mineral que são de 55,5%, 25,9% e 18,6%, respectivamente, o que indica a presença de outros constituintes no mineral utilizado nesta pesquisa, que sejam, por exemplo, fontes de alumina e/ou que reduzam os teores totais de CaO e MgO no material final. Apesar dos valores inferiores ao teórico para o diopsídio, o valor total de CaO e MgO supera os 30%, conferindo elevado poder fundente ao material analisado e indicando-o como uma alternativa ao feldspato, particularmente em temperaturas de queima acima de 1150° C.

O sistema  $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  apresenta eutético de  $1170^\circ\text{C}$ , assim, considerando ainda a presença do  $\text{MgO}$  e dos óxidos oriundos do feldspato,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , acredita-se que haverá redução nesta temperatura de eutético propiciando densificação significativa em temperaturas em torno de  $1150^\circ\text{C}$ . Azarov *et al.* (1995) já observaram que o diopsídio tem elevado potencial fundente no intervalo de  $900$  a  $1250^\circ\text{C}$ , favorecendo a formação de fases líquidas e a dissolução dos óxidos de silício, alumínio, cálcio e magnésio e aumentando a reatividade dos sistemas analisados. Ademais, o menor teor de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do diopsídio, comparativamente ao feldspato utilizado, também é um indicativo da redução de refratariedade do sistema quando da adição do diopsídio.

Por outro lado, o diopsídio apresenta um maior teor de ferro que o feldspato, o que poderia comprometer a cor da peça após queima, gerando colorações mais escuras, o que não é desejado na maioria dos casos que se busca produzir materiais porcelânicos e grés. Entretanto, embora o teor de ferro do diopsídio seja maior que o do feldspato (1,27% contra 0,21%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o ferro proveniente do diopsídio é incorporado na sua rede cristalina, substituindo o magnésio e, desta forma, é possível se obter composições com elevado índice de alvura em comparação com as placas cerâmicas convencionais, utilizando-se matérias-primas com teor de ferro um pouco maior (Cavac e Kara, 2004).

Nesse sentido, Cavac e Kara (2004), Azarov *et al.* (1995) e Wu *et al.* (2017) evidenciam que corpos cerâmicos contendo diópsidio podem ser produzidos com tonalidades de branco semelhantes, ou até com maior alvura, que revestimentos de porcelanas convencionais, mesmo utilizando matérias-primas com teores de ferro superiores aos utilizados convencionalmente. Acredita-se que o maior teor de ferro do diopsídio, juntamente com as argilas utilizadas, que também apresentam teores de ferro elevados, não irá comprometer a coloração do material final, em virtude desse teor total nas formulações estudadas não ultrapassar 2%.

Na Figura 13, estão apresentados os resultados das distribuições granulométricas por difração a laser das matérias primas em estudo, como também do resíduo do polimento do porcelanato e do diopsídio, após terem sido passados em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersos em água.



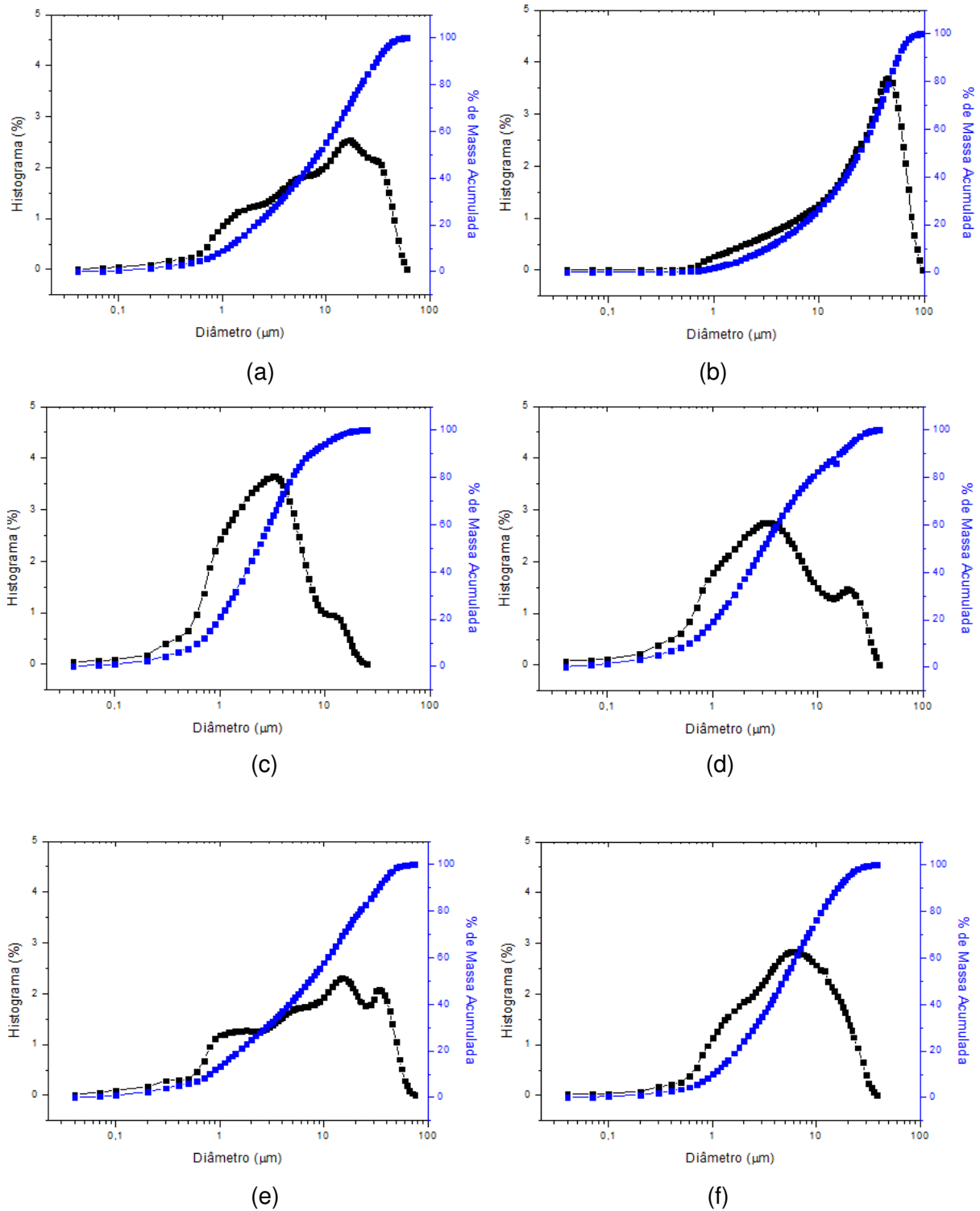


Figura 13 – Distribuição granulométrica das matérias-primas: (a) Quartzo; (b) Feldspato; (c) Caulim; (d) *Ball Clay*; (e) Diopsídio e (f) RPP.

Analisando a Figura 13, verifica-se que as argilas apresentaram uma curva de distribuição de partículas bimodais para o quartzo, feldspato, caulim, ball clay, diopsídio e resíduo do polimento do porcelanato. Dentre as matérias-primas utilizadas observa-se que feldspato foi o que apresentou uma distribuição mais

estreita, no entanto mais grosseira. O diopsídio e o RPP apresentaram uma distribuição mais larga que o feldspato, mas o maior teor de partículas com dimensões inferiores a 10  $\mu\text{m}$ .

Tabela 5 – Frações granulométricas por tamanho de partículas das matérias-primas.

Amostras	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>m</sub> ( $\mu\text{m}$ )
Caulim	0,6	2,2	7,2	3,3
Ball Clay	0,6	3,0	15,9	5,6
Quartzo	1,1	8,2	30,2	12,1
Feldspato	3,1	24,0	55,6	27,0
RPP	1,0	4,7	15,9	6,8
Diopsídio	0,8	7,2	33,2	12,3

D<sub>10</sub>- diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele;

D<sub>50</sub>- diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele;

D<sub>90</sub>- diâmetro no qual 90% das partículas estão abaixo dele;

D<sub>m</sub> - diâmetro médio das partículas.

Analisando a Tabela 5, pode-se observar que o diopsídio e o RPP apresentaram diâmetro médio menor que o do feldspato, conforme inferido pela Figura 13, podendo favorecer a cinética, diminuir as temperaturas de sinterização e alterar o empacotamento. Foi possível observar também um teor de partículas abaixo de 2 $\mu\text{m}$  muito superior para o diopsídio e para o RPP, comparativamente ao do feldspato, o que reforça a percepção que o uso destes materiais poderá aumentar a cinética do processo de densificação. Segundo Chen *et al.* (2000) granulometrias mais fina terão uma maior área superficial, o que é determinante para que haja aumento da reatividade entre as partículas, favorecendo o processo de difusão já que aumento da área superficial proporcionará um aumento na energia, acelerando a cinética das reações.

Em relação ao Caulim e a Ball Clay pode-se verificar, Tabela 5, que os valores de D50 divergem dos valores de DM, podendo afirmar que estas amostras analisadas apresentam uma distribuição de valores não simétrica.. Pela Tabela 6, é possível observar também que o Caulim e a Ball Clay apresentam maiores percentuais de massa acumulada para diâmetros inferiores a 2 $\mu\text{m}$ , demonstrando o alto teor de fração argilosa. Segundo Junkes *et al.* (2012), estes resultados favorecem o processamento com plasticidade adequada para a operação.

Tabela 6 – Composição granulométrica das amostras estudadas.

Amostras	Fração $\leq 2\mu\text{m}$ (%)	$2\mu\text{m} <$ Fração $\leq 20\mu\text{m}$ (%)	Fração $> 20\mu\text{m}$ (%)
Caulim	44,4	55,6	0,00
Ball Clay	37,7	56,1	6,1
Quartzo	18,8	58,9	22,3
Feldspato	6,1	37,8	56,1
RPP	24,4	70,0	5,6
Diopsídio	25,5	52,2	22,3

Na Figura 14 estão representadas as curvas termogravimétricas e termodiferencial (TG/DTA) das matérias primas estudada nesta pesquisa. Analisando a curva de DTA do Caulim foram observadas as transformações térmicas: um pico endotérmico a aproximadamente  $491^\circ\text{C}$ , caracterizando pela perda de hidroxilas e pico exotérmico com máximo em  $981^\circ\text{C}$ , possivelmente característico da nucleação da mulita.

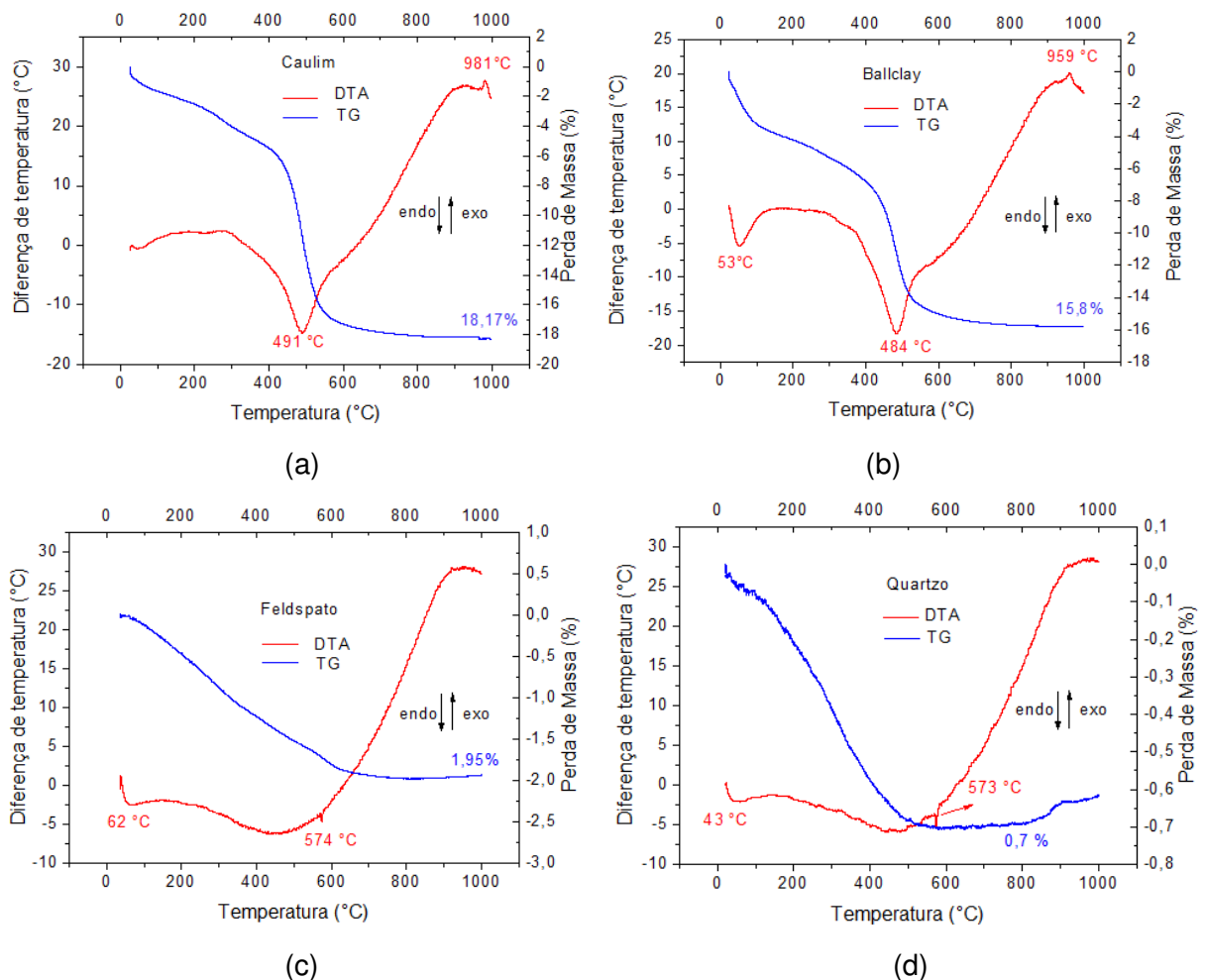


Figura 14 – Curvas de análises térmicas TG/DTA das matérias-primas: (a) Caulim, (b) *Ball Clay*, Feldspato, (d) Quartzo.

Para a curva de DTA da *Ball Clay*, Figura 14 (b), pode-se constatar as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em 53° C, característico da presença de água livre adsorvida; um pico endotérmico a aproximadamente 484° C, característico da presença de hidroxilas e um pico exotérmico com máximo em 959° C, característico da nucleação da mulita. Analisando a curva de DTA do feldspato, Figura 14 (c) e do Quartzo, Figura 14 (d), foram observadas as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico a 574° C e 573° C, caracterizando a transformação polimórfica do quartzo  $\alpha$  (alfa) em quartzo  $\beta$  (beta) (Sousa Santos, 1989).

Na Figura 15 está representada a curva termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTA) do diopsídio utilizado nessa pesquisa. Analisando a curva de DTA do diopsídio foram observadas as transformações térmicas: um pico endotérmico a aproximadamente 61° C, caracterizado pela perda de água livre; pico endotérmico a 440 °C, que pode estar relacionado a perda de água estrutural da tremolita; e pico endotérmico a 576° C, caracterizando a decomposição de caulinita presente no minério.

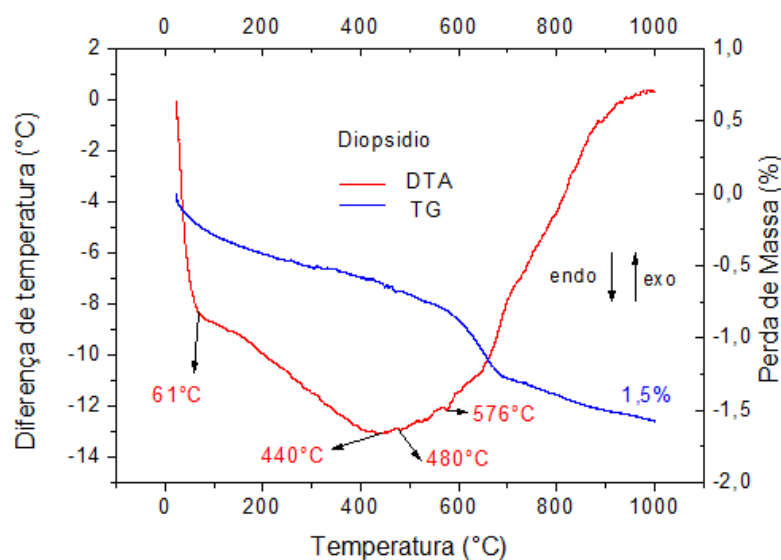


Figura 15 – Curva de análise térmica TG/DTA do diopsídio.

Para a curva de DTA do resíduo do polimento do porcelanato, Figura 16, pode-se constatar as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em 57° C, característico da presença de água livre adsorvida; um pico endotérmico a aproximadamente 364° C, que pode estar relacionado a perda de água estrutural do material oriundo da matriz cimentante do abrasivo (cimento de oxiclreto de

magnésio) e um pico exotérmico com máximo em 785° C, que pode estar relacionado a queima e decomposição do carvão de silício.

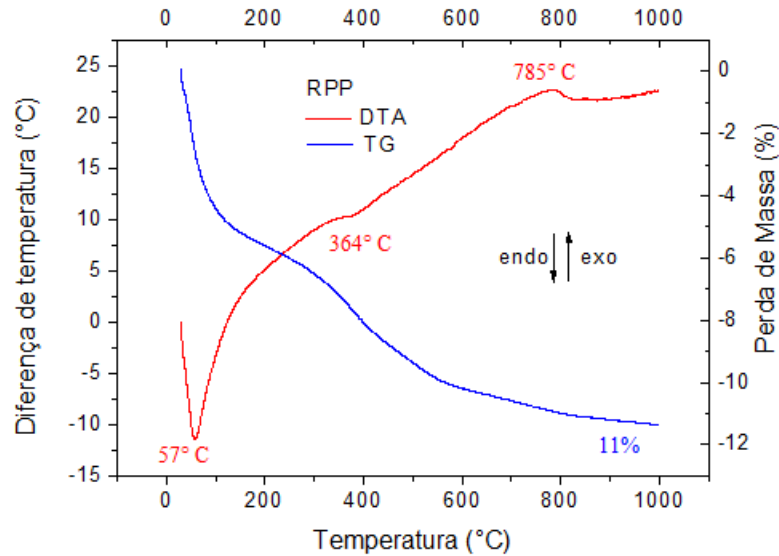


Figura 16 – Curva de análise térmica TG/DTA do resíduo do polimento do porcelanato.

#### 4.2 Caracterização das massas cerâmicas antes do tratamento térmico

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados das análises granulométricas por difração a laser das massas cerâmicas formuladas. Verifica-se que após a formulação, das massas cerâmicas, foi possível observar uma concentração de partículas variando entre 1 e 10 $\mu$ m, sendo obtido um diâmetro médio de partículas maior de 7,2 $\mu$ m para a RPP20 e maior de 10,7 $\mu$ m para a RPP2. Também foi possível observar um elevado percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 $\mu$ m, equivalente a 31,1 e 30,0%, respectivamente, para a D20 e RPP20, correspondente a fração argila, e de 12,2% para a RPP2.

Pode-se observar que a distribuição de tamanho de partículas obtida para as formulações foi semelhante, o que indica que a adição do dióxido e do RPP em substituição parcial ao feldspato não provocou alterações acentuadas na distribuição granulométrica das massas.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados referentes às propriedades das barbotinas. As formulações contendo dióxido e o resíduo do porcelanato (RPP) possuem densidades da barbotina e relação  $\alpha$  semelhantes aos valores da barbotina da formulação M0, utilizada como referência por ser usada na produção comercial de louças sanitárias. De forma geral, estes resultados estão em consonância com os

apresentados por Souza Santos (1992) para formulações visando aplicação na fabricação de grés sanitários.

Tabela 7 – Frações granulométricas por tamanho de partículas das massas cerâmicas.

Amostras	Fração $\leq 2\mu\text{m}$ (%)	$2\mu\text{m} <$ Fração $\leq 20\mu\text{m}$ (%)	Fração $> 20\mu\text{m}$ (%)	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
M0	28,3	59,4	12,3	8,4
D2	28,2	54,5	17,3	9,9
D6	29,4	60,0	10,6	7,7
D10	28,3	57,2	14,5	9,0
D20	31,1	57,7	11,2	7,6
RPP2	25,2	55,9	18,9	10,7
RPP6	27,8	57,8	14,4	9,1
RPP10	28,8	58,9	12,3	8,2
RPP20	30,0	60,0	10,0	7,2

x = fração acumulada.

Tabela 8 – Propriedades das formulações (barbotinas).

Propriedades	M0	D2	D6	D10	D20	RPP2	RPP6	RPP10	RPP20
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,76	1,76	1,74	1,74	1,75	1,75	1,74	1,75	1,74
Resíduo de moagem #325 (%)	7,97	7,09	8,78	8,27	8,98	8,06	7,33	7,89	8,61
VD (g)	56,48	64,67	56,82	64,68	57,86	56,95	56,45	69,39	78,00
Tempo de secagem(s)	76,00	82,00	60,00	70,00	71,84	66,43	70,00	82,89	71,47
Relação $\alpha$	0,62	0,57	0,63	0,58	0,64	0,60	0,62	0,58	0,52
Umidade da película	26,78	26,93	27,0	28,95	27,5	20,40	26,82	29,66	33,13
Destacamento	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom

Para o resíduo de moagem, nota-se uma pequena variação nos valores, os quais podem estar relacionados a uma pequena variação no tempo de moagem, visto que a determinação do resíduo foi para reproduzir o grau de fragmentação ou moagem da barbotina industrialmente utilizada (7,0 a 9,0% de retenção em peneira ASTM #325). Pode-se observar que a massa contendo 2% de diopsídio (D2) apresenta um menor percentual de resíduo em comparação com as demais; possivelmente pelo melhor empacotamento das partículas que favoreceu uma maior eficiência na cominuição (Alves *et al.*, 2012).

Com relação à velocidade de deposição (VD), os valores determinados demonstram que as barbotinas estudadas contendo diopsídio e resíduo do polimento do porcelanato apresentam uma tendência ao aumento nos valores obtidos; provavelmente, devido ao maior teor de finos do sistema, que dificultam a permeação da água através do reboco formado e conseqüentemente a formação da parede. No entanto, com a adição de 20% de diopsídio observa-se tempo de deposição semelhante ao da massa padrão. O tempo de secagem também apresentou uma certa variação com a adição do diopsídio e do resíduo do polimento do porcelanato, verificando-se uma tendência geral de diminuição do tempo de secagem, o que pode estar associado a um maior empacotamento da camada formada, devido ao maior teor de finos, que dificultou a passagem da água presente no centro da parede (peça formada), fazendo com que houvesse a secagem da

superfície de forma um pouco mais rápida, acompanhada por um bom destacamento, mas mantendo um certo teor de água no corpo. Esse maior teor de água se reflete na umidade da película, que aparentemente aumentou com a adição do diopsídio e do resíduo do polimento do porcelanato.

Deste modo, verifica-se que a adição do diopsídio e do resíduo em substituição parcial ao feldspato deve ser acompanhada por uma maior atenção na etapa de secagem de modo a garantir um corpo com umidade adequada para ser submetido ao processo de queima.

As curvas de defloculação obtidas função do teor de defloculante (silicato de sódio) das barbotinas M0, D2, D6, D10, D20, RPP2, RRP6, RRP10 e RPP20. encontram-se expostas nas Figuras 17 e 18. Na Figura 17, observa-se que a adição do diopsídio provoca comportamentos distintos na curva de defloculação. Para teores de até 10% de substituição do diopsídio há um aumento da viscosidade do sistema, provavelmente devido ao maior teor de finos, quando da sua adição e/ou por uma contribuição no potencial zeta das partículas devido a presença do Ca e Mg.

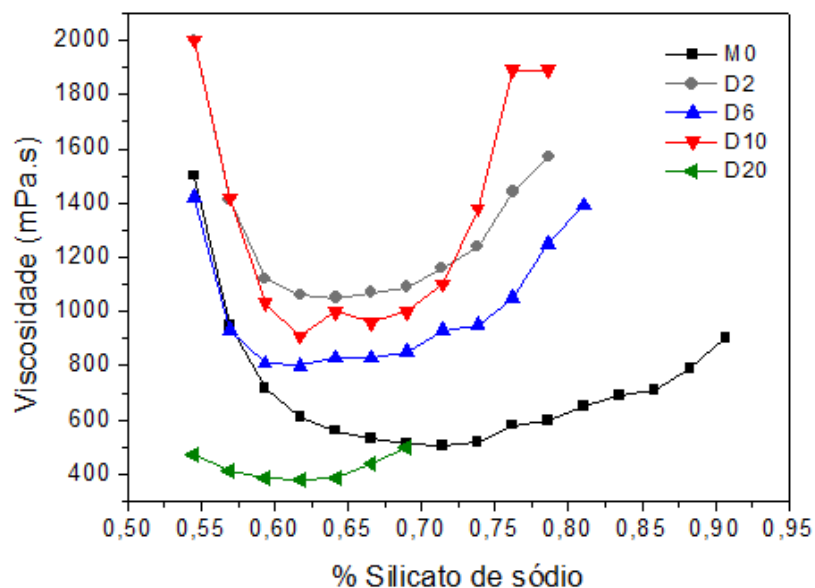


Figura 17 – Curva de defloculação das barbotinas das massas cerâmicas com diopsídio.

Entretanto, essa segunda opção aparenta ser menos significativa que a primeira, em virtude do Ca e do Mg presentes no diopsídio estarem presentes na rede cristalina do material, diferentemente de quando presentes como íons trocáveis nas argilas. Assim, sua liberação no meio deve ser mais lenta, influenciando de



forma pouco intensa o potencial zeta das partículas do meio, frente ao curto período de preparação da barbotina e determinação da viscosidade, comparativamente a influência que o maior teor de finos tem, considerando esse pequeno período.

O outro comportamento é observado quando da substituição de 20% do feldspato, verificando-se uma diminuição da viscosidade do sistema e um deslocamento do ponto de viscosidade mínima para menores teores de defloculante. Este comportamento foi constatado após diversas análises de viscosidade da composição D20, mas ainda não se tem uma explicação apropriada para tal fenômeno.

A Figura 18 apresenta as curvas de defloculação das formulações analisadas com o RPP. Observa-se que a adição do RPP provocou um aumento na viscosidade das dispersões, provavelmente devido ao maior teor de finos, quando da sua adição e/ou por uma contribuição no potencial zeta das partículas devido a presença do Ca e Mg presentes no resíduo do polimento do porcelanato. Verifica-se também que conforme aumenta-se o teor de RPP na formulação há um deslocamento no ponto de viscosidade mínima para maiores teores de defloculantes, o que está associado a necessidade de uma maior quantidade de agente estabilizante no sistema, frente a maior quantidade de finos e consequentemente maior área superficial no sistema.

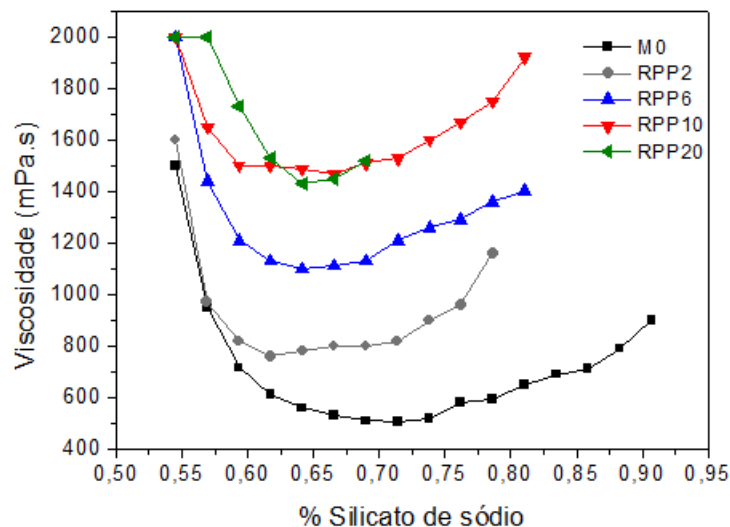
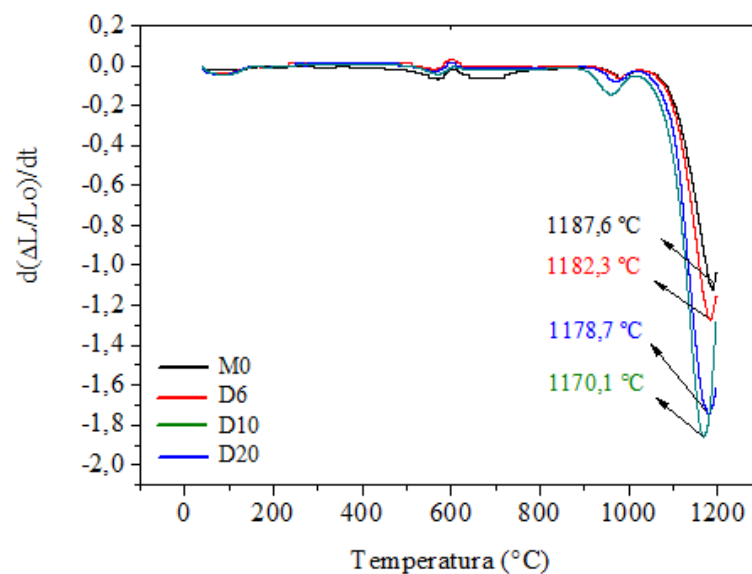


Figura 18 – Curva de defloculação das barbotinas das massas cerâmicas com RPP

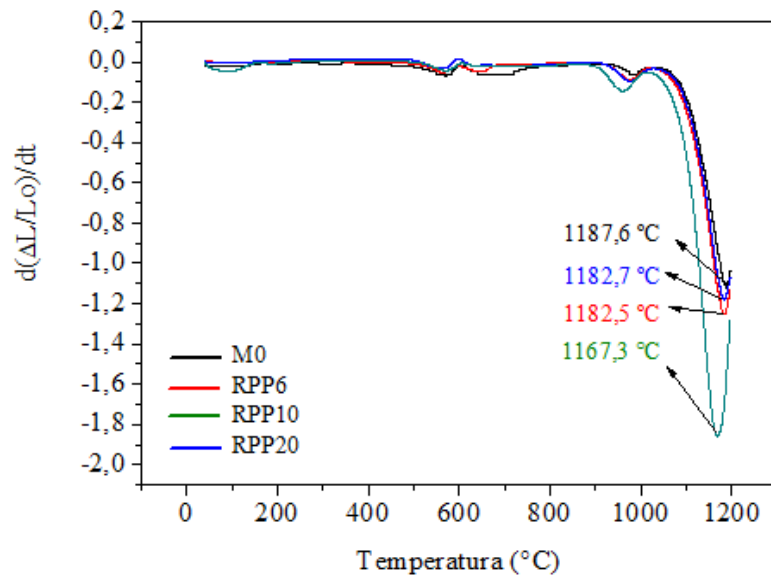
De acordo com Jackson (1998), o nível de maior defloculação levaria a um aumento no tamanho da dupla camada elétrica em torno das partículas, aumentando a repulsão entre as mesmas, o que pode ser observado pelas curvas estudadas.

Ocorreu um aumento do pH nas suspensões à medida que foi aumentando o teor do silicato de sódio. Inicialmente as suspensões apresentaram pH próximo a 7, atingindo pH próximo de 9 com a adição do defloculante. Em pHs próximos dos maiores valores atingidos as suspensões apresentaram seus valores de viscosidade mínima. Isso está relacionado com o aumento da intensidade das cargas eletrostáticas com o aumento do pH e seu efeito na repulsão das partículas, (Link *et al.*, 2013), gerando o mínimo de viscosidade.

As curvas de dilatometria das massas M0, D2, D6, D10, D20, RPP2, RRP6, RRP10 e RPP20 encontram-se expostas na Figura 19. Nas curvas verifica-se a retração associada a desidroxilação dos argilominerais, com início em aproximadamente 520° C, a variação dimensional relacionada a expansão da transformação polimórfica do quartzo alfa em beta, em 573° C, a retração relacionada a formação da mulita, com início variando de 886 a 940° C e a retração associada ao processo majoritário de densificação, com a formação da fase líquida e desenvolvimento de outras fases cristalinas. Verifica-se que a adição do diopsídio acelerou o processo de nucleação de mulita, provavelmente devido ao desenvolvimento precoce de fases líquidas e provocou a diminuição na temperatura de máxima retração (densificação), passando de 1187° C na amostra padrão para 1170° C na amostra com 20% de diopsídio.



(a)



(b)

Figura 19 – Curva dilatométrica das massas cerâmicas com (a) dióxido e (b) resíduo do polimento do porcelanato.

Isso, associado ao fato de haver um aumento na máxima taxa de retração com a adição do dióxido indica que esse material acelera o processo de densificação da formulação de grés sanitário analisada. Há um aumento da máxima taxa com a adição do dióxido, no entanto, não se observou variação estatisticamente significativa ao se aumentar de 10 para 20% de dióxido. Este comportamento é interessante porque indica que aumentando o teor de dióxido, para até 20%, é possível reduzir a temperatura ótima de sinterização, mas que não há um aumento exagerado na retração e conseqüentemente não há uma maior tendência/possibilidade de alteração de forma da peça final quando do uso da máxima quantidade de dióxido.

Na Figura 19 observa-se a presença de uma ligeira expansão que seguiu entre 573 e 736° C, o que pode ser atribuído ao desidroxilação da argila. Além disso, as amostras mostram transição polimórfica do quartzo  $\alpha$ - $\beta$  a 573° C. A 1150, 1140, 1113 e 1144° C, é observado o início do encolhimento para as amostras M0, RPP6, RPP10 e RPP20, respectivamente. Este encolhimento é atribuído à densificação pela formação de pescoços entre as partículas de argila. Isso corresponde a sinterização de estado sólido. Além disso, observou-se que a densificação começa a uma temperatura mais baixa para a amostra RPP10. A partir de 1050° C, o encolhimento tornou-se mais importante. Esta temperatura pode corresponder à aparição do fase líquida e início da presença da fase vítrea (Ali *et al.*, 2017).

### 4.3 Caracterização e ensaios físico-mecânicos das amostras tratadas termicamente

Os difratogramas de raios X das amostras após queima, encontram-se expostos nas Figura 20 a Figura 25. Observa-se em todas as amostras as fases mineralógicas: mulita (JCPDS 79-1276), quartzo (JCPDS 46-1045) e cristobalita (JCPDS 82-0512), com predominância de picos de mulita nos difratogramas. Não houve alteração significativas nas fases formadas após a sinterização nas temperaturas avaliadas, no entanto, verifica-se a formação de anortita (JCPDS 89-14620) nas amostras produzidas com massas contendo diopsídio (Figura 20, Figura 21 e Figura 22).

A fase anortita (JCPDS 89-14620) foi identificada nas amostras com incorporação de diopsídio para todas as temperaturas de sinterização, através da identificação de dois picos caracterizados pelas distâncias interplanares de 3,15 Å e 3,22 Å. Assim, a substituição parcial do feldspato como fundente pelo diopsídio, promoveu a formação da anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), mas não de fases cristalinas contendo magnésio, como coordierita ou cordierita de ferro, corroborando com os resultados da literatura (Azarov *et al.*, 1995; Vereshchagin *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2017). A presença da fase anortita com a introdução do diopsídio está relacionada ao elevado teor de cálcio de 21,32% nesse material (Tabela 4), que na fase líquida rica em sílica e alumina propiciou a precipitação de anortita e corrobora com os resultados de Sousa e Holanda (2005) e Marino e Boschi (1998).

M - Mulita Q - Quartzo A- Anortita C - Cristobalita

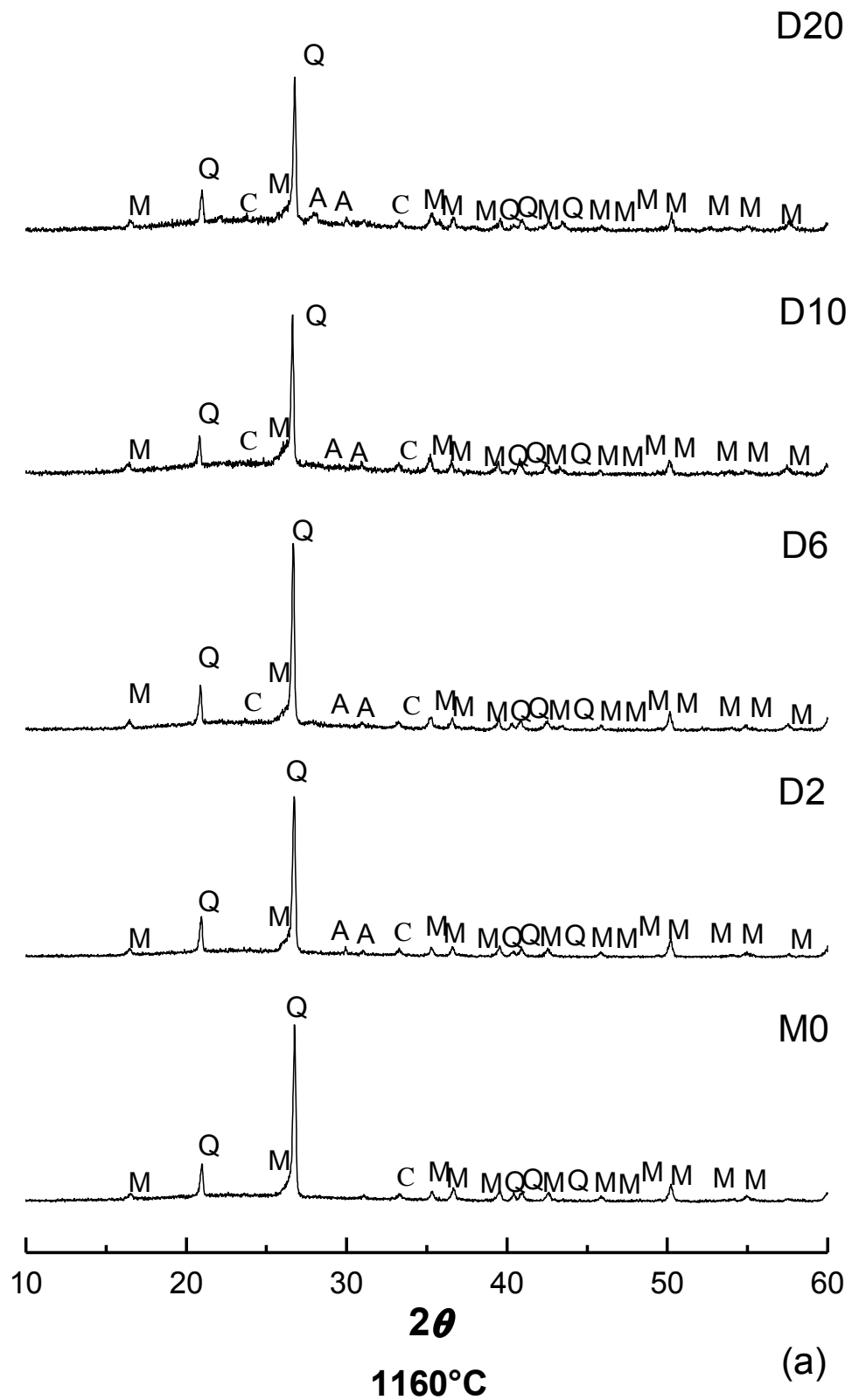


Figura 20 – Difratoogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo diopside nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200°C.

M - Mulita Q - Quartzo A- Anortita C - Cristobalita

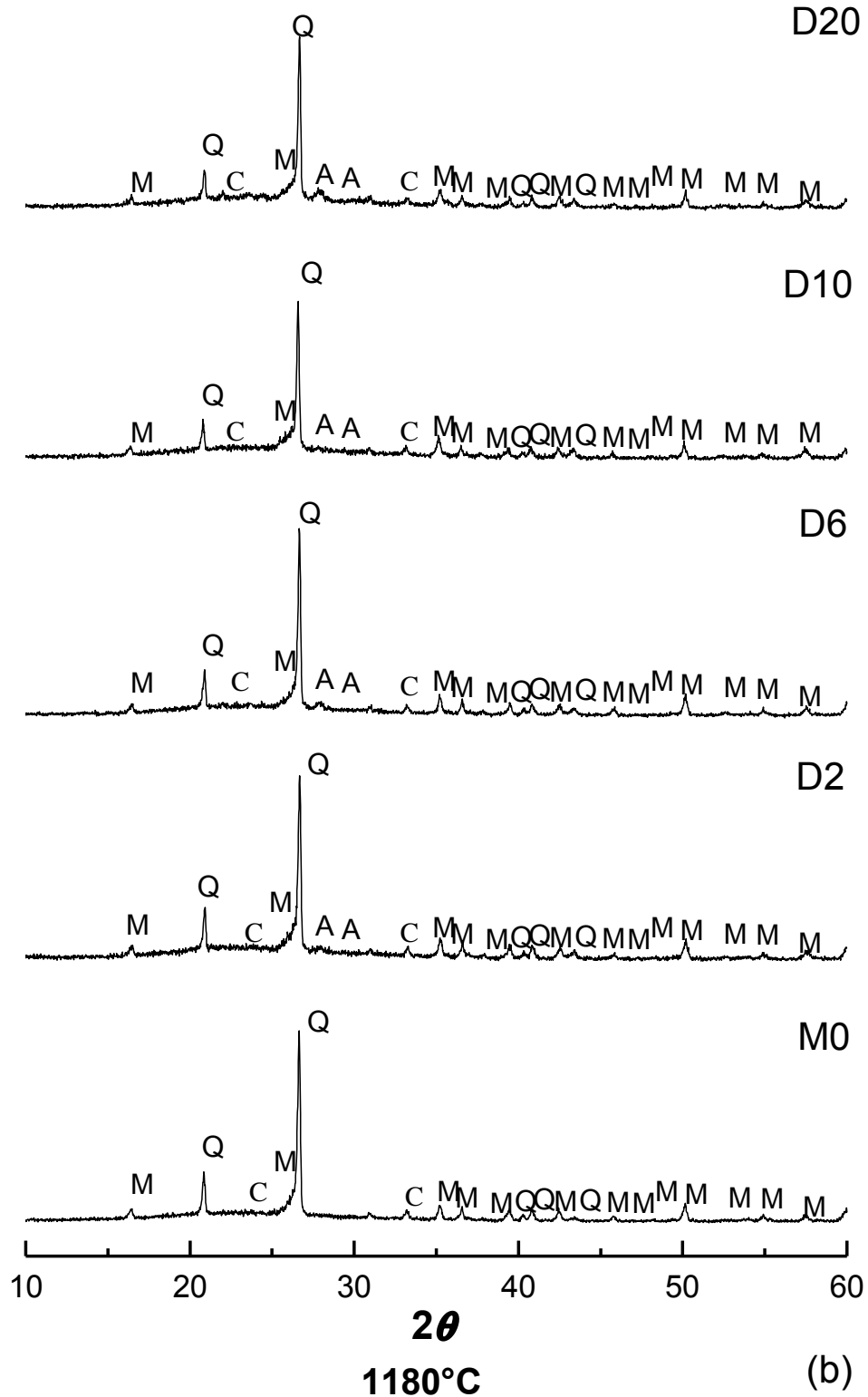


Figura 21 – Difratoogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200°C.

M - Mulita Q - Quartzo A- Anortita C - Cristobalita

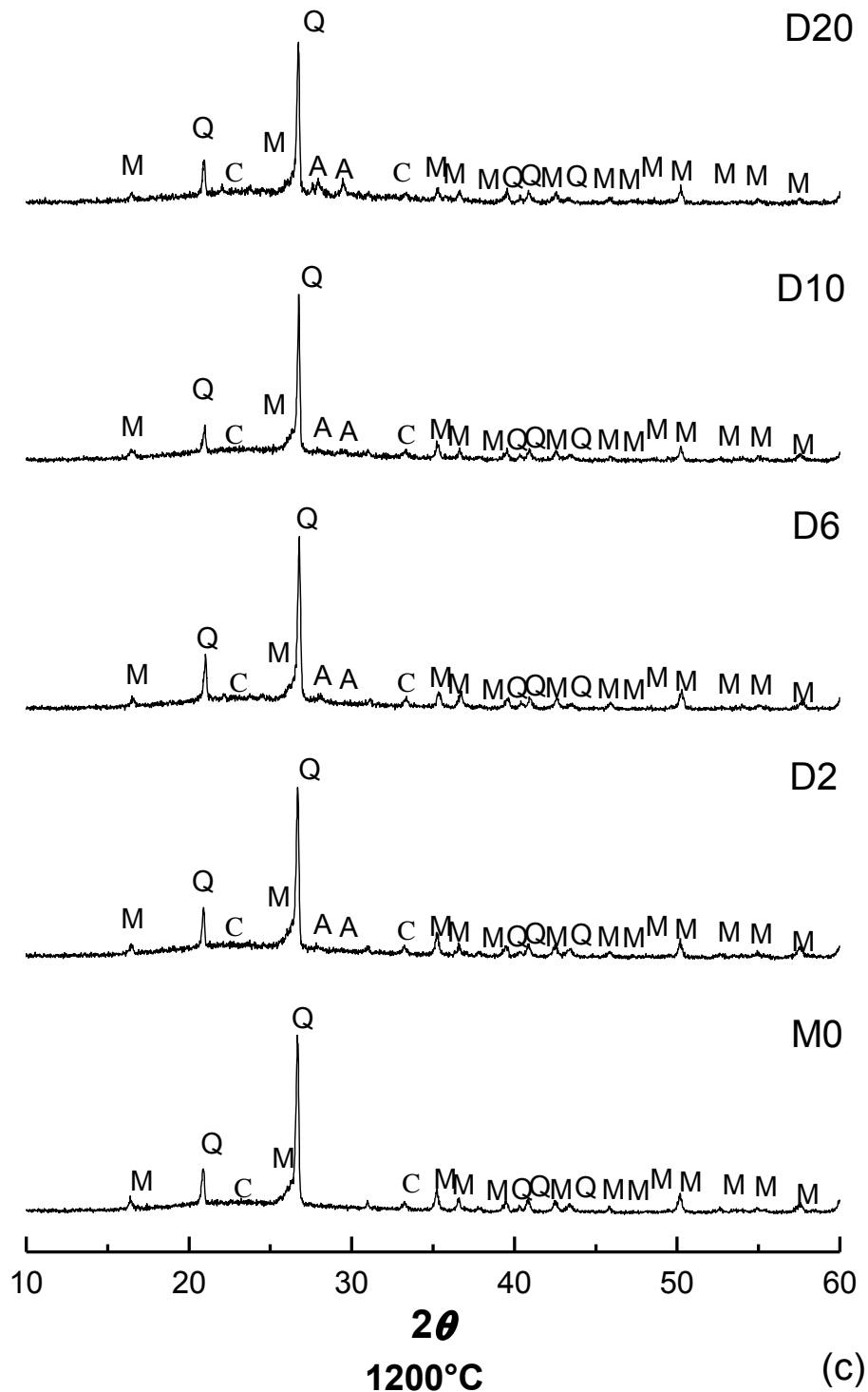


Figura 22 – Difratoogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo dióxido de silício nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200°C.

M - Mulita Q - Quartzo C - Cristobalita

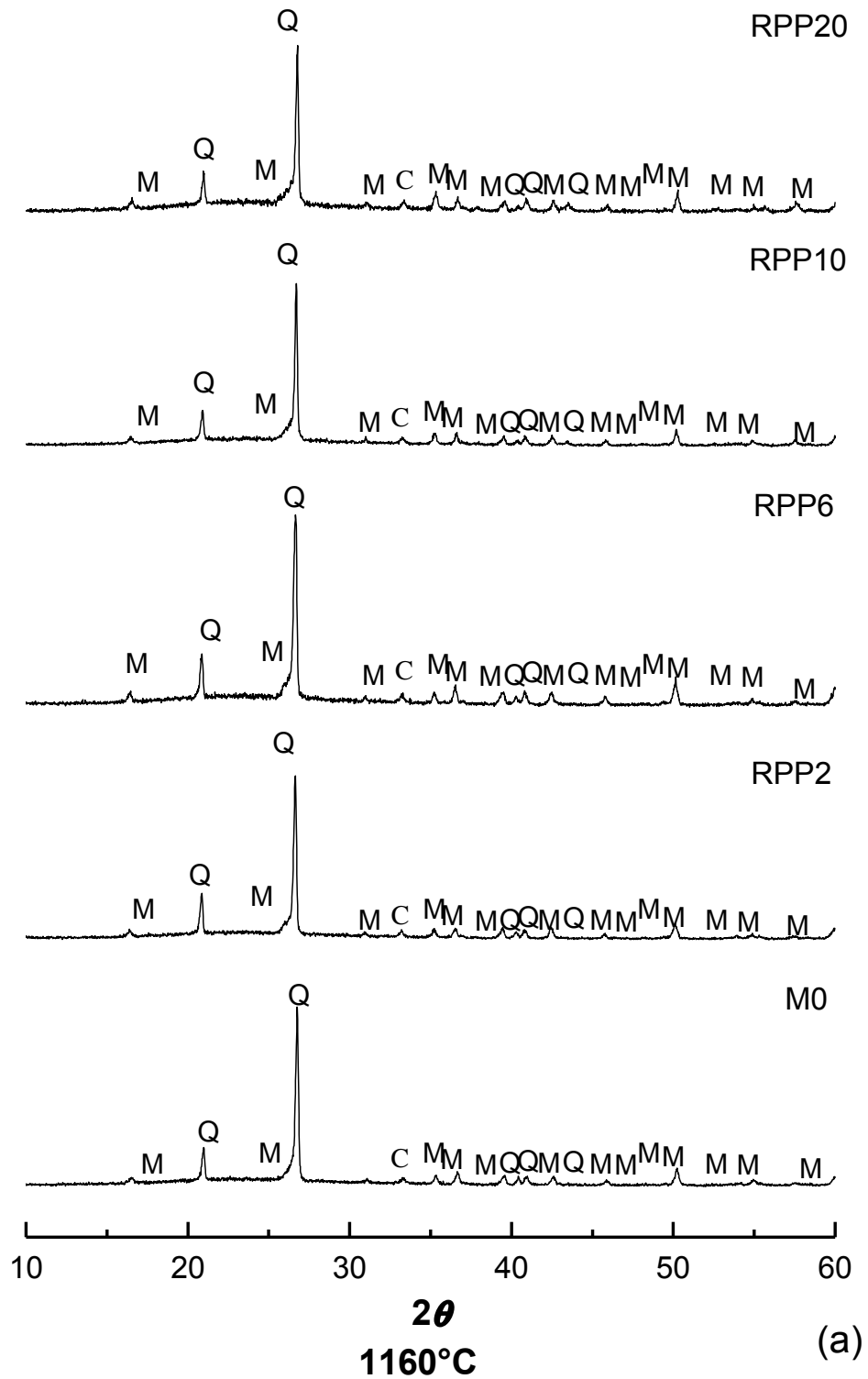


Figura 23 – Difratoigramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo RPP nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200°C.



M- Mulita    Q- Quartzo    C- Cristobalita

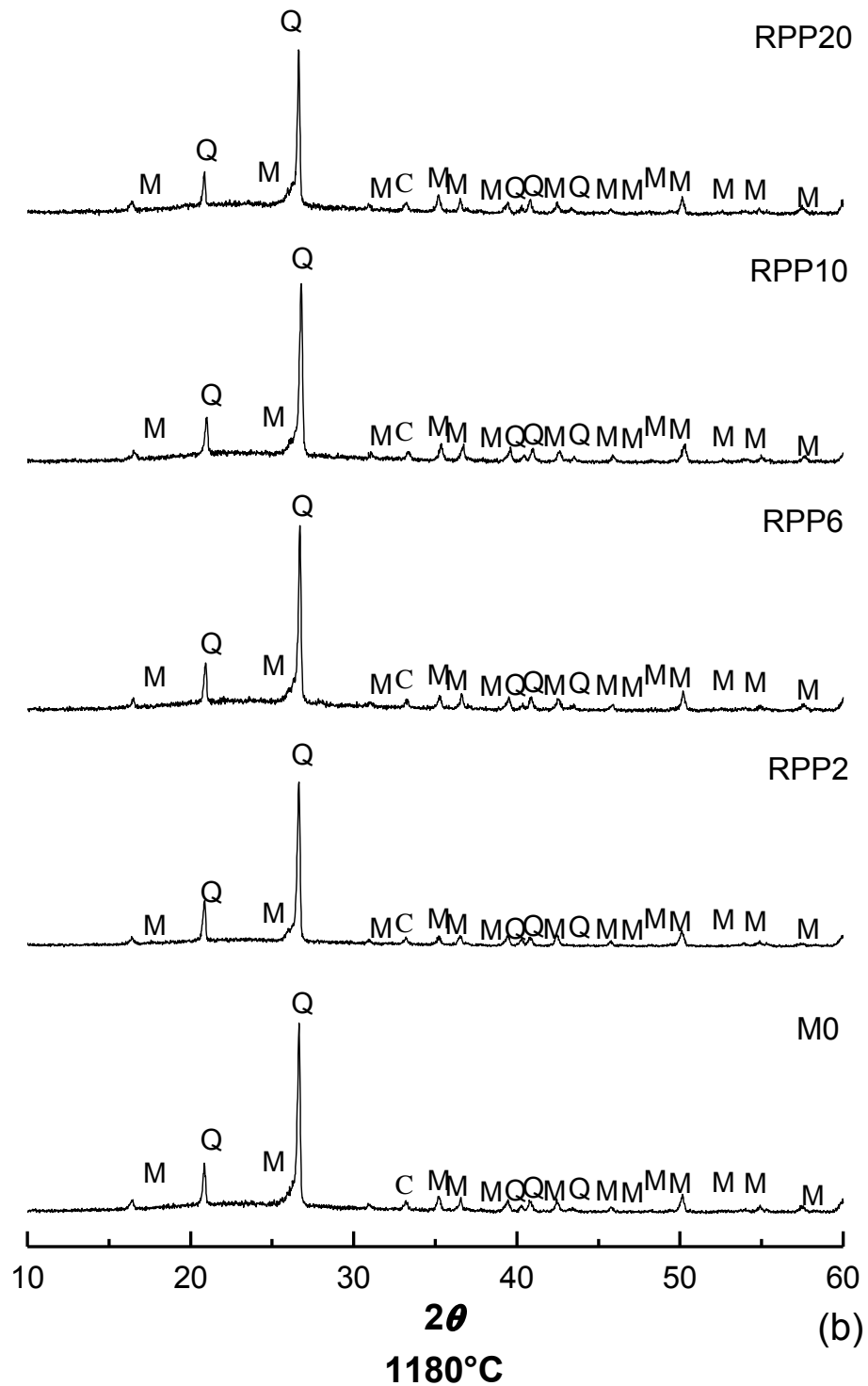


Figura 24 – Difratoogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo RPP nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200°C.

M- Mulita Q- Quartzo C- Cristobalita

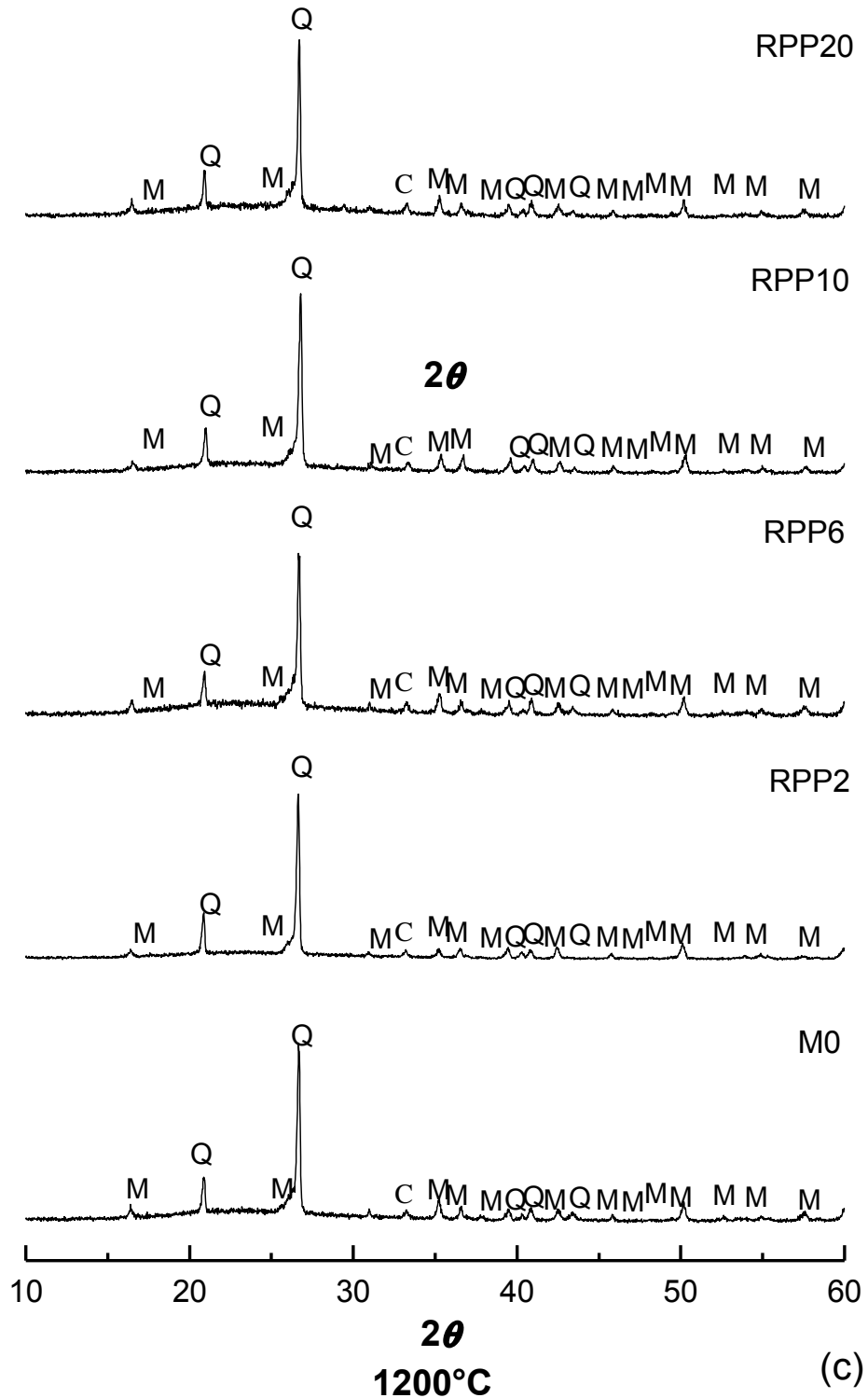


Figura 25 – Difratogramas de Raios-X das massas cerâmicas em função da substituição parcial do feldspato pelo RPP nas temperaturas de sinterização de (a) 1160, (b) 1180 e (c) 1200°C.

Como não é observada a presença de fases cristalinas associadas ao Mg, acredita-se que ocorreu a dissolução do óxido de magnésio na fase líquida durante a queima e este se manteve na fase vítrea após o resfriamento. O que pode estar relacionado ao fato do teor total de MgO nas formulações analisadas, mesmo naquela com adição de 20% de diopsídio e 20% de resíduo do polimento do porcelanato em substituição ao feldspato, ser inferior a 3%, dificultando a precipitação de cordierita; e também, porque no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  a formação de cordierita, considerando as composições das massas utilizadas, ocorre apenas em temperaturas superiores a  $1400^\circ\text{C}$ .

Esses resultados estão em acordo com os resultados de Kuzmickas *et al.* (2013) e Ke *et al.* (2016), que analisaram a substituição do feldspato por diopsídio e por resíduo do polimento do porcelanato, respectivamente, em massas cerâmicas e também não observaram o desenvolvimento de fases cristalinas relacionadas a presença do MgO.

Pode-se observar que o tratamento térmico proporcionou uma microestrutura caracterizada pela presença de pequenas agulhas de cristais de mulita, grãos de quartzo e, nas amostras contendo diopsídio, principalmente na D20, cristais esferoidais relacionados a anortita. Observa-se que nas amostras contendo diopsídio, D6 e D10, houve o desenvolvimento de cristais de mulita mais colunares e não tão aciculares, indicando uma cinética de crescimento desse material diferente da que ocorre na amostra M0.

A

Figura 27 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das formulações RPP0, RPP6, RPP 10 e RPP20 após tratamento térmico de  $1160$  e  $1200^\circ\text{C}$ . Pode-se observar, comparativamente com a

Figura 26, que o tratamento térmico também proporcionou uma microestrutura caracterizada pela presença de pequenas agulhas de cristais de mulita e grãos de quartzo.

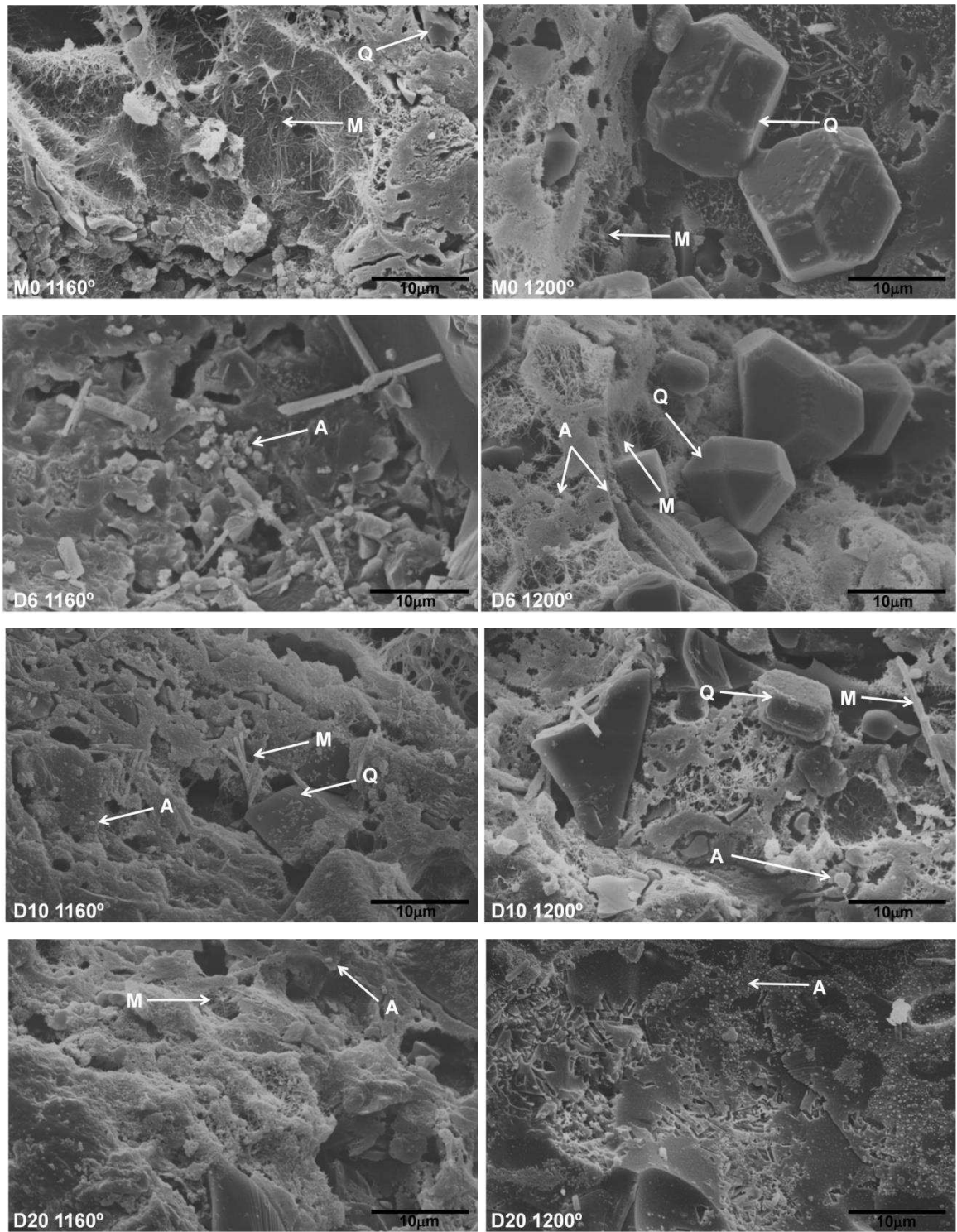


Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV das massas cerâmica em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio nas temperaturas de sinterização de 1160 e 1200° C (M = mullita, Q = quartzo, A= anortita).

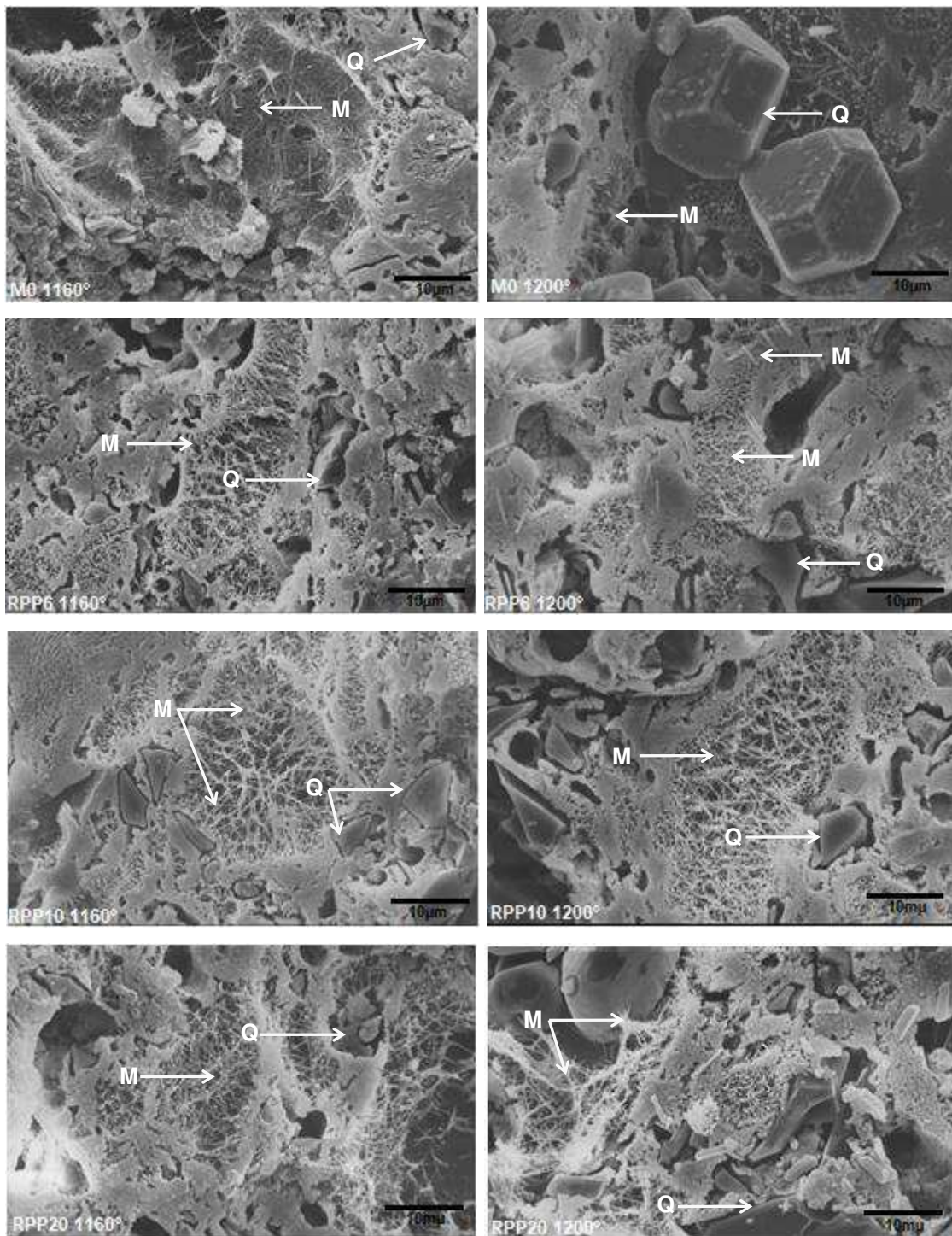


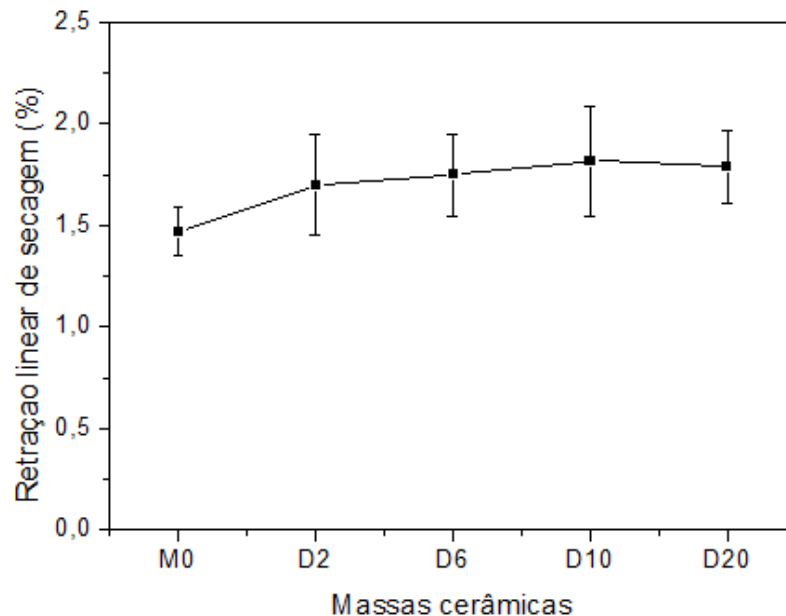
Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV das massas cerâmica em função da substituição parcial do feldspato pelo resíduo do polimento do porcelanato nas temperaturas de sinterização de 1160 e 1200° C (M = mullita, Q = quartzo).

#### 4.4 Ensaios físico- mecânicos nos corpos de prova

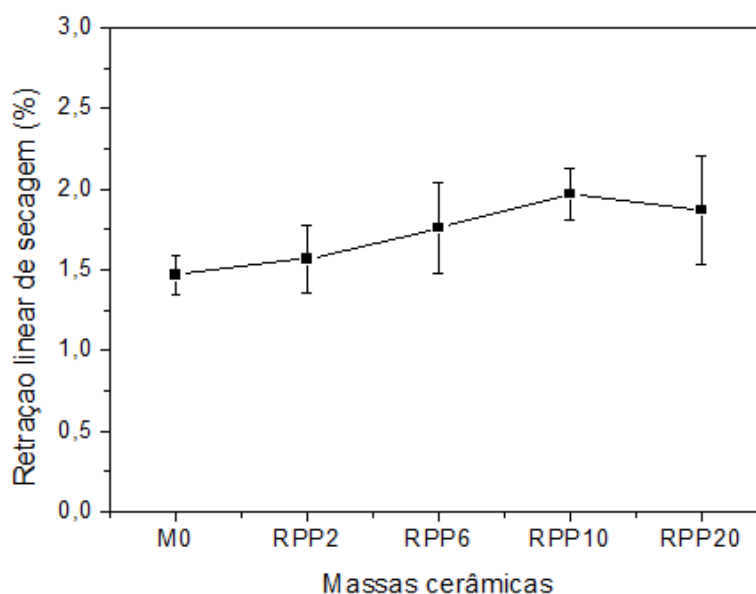
Nas Figura 28 e Figura 29, constam os valores médios obtidos para a retração linear de secagem e retração linear de queima em função da temperatura,

respectivamente, para as massas M0, D2, D6, D10, D20, RPP2, RPP6, RPP10 e RPP20.

Na Figura 28(a) é observado que as amostras contendo dióxido de titânio não apresentam diferenças estatisticamente significativas na retração de secagem (teste  $t$ , valor  $p > 0,05$ ). No entanto, é observado que há um aumento da retração linear de secagem em relação à massa padrão (teste  $t$ , valor  $p < 0,05$ ), o que pode estar associado a uma diminuição do empacotamento do sistema quando da adição do dióxido de titânio, tendo em vista que o mesmo possui uma distribuição de tamanho de partículas diferente do feldspato, com um menor tamanho médio de partículas e uma maior fração de finos que o feldspato. Essas alterações de empacotamento com a adição do dióxido de titânio foram detectadas com a análise de parâmetros reológicos, que se refletiram na maior variação dimensional dos corpos após secagem.



(a)



(b)

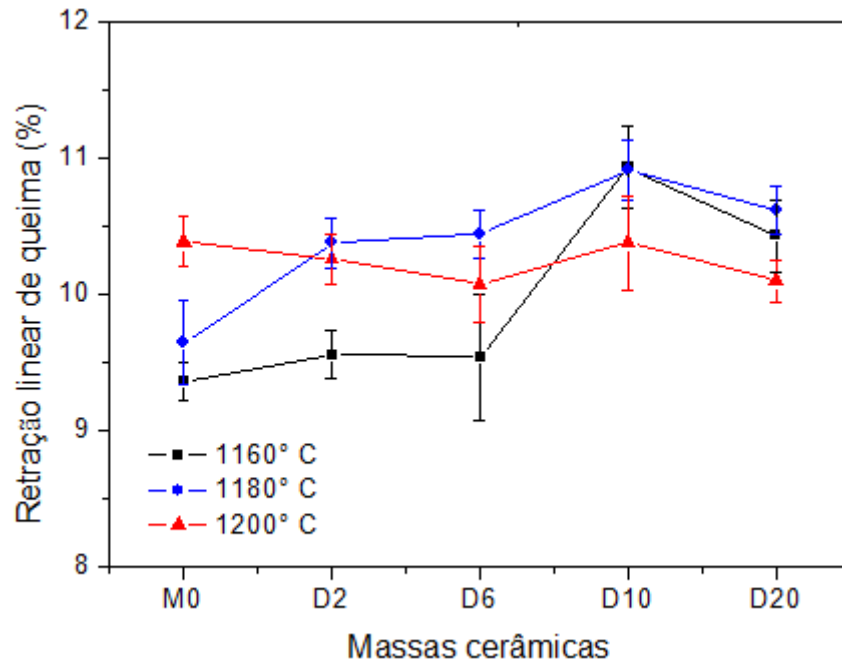
Figura 28 – Retração linear de secagem em função da substituição parcial do feldspato pelo dióxido (a) e pelo RPP (b).

Para as massas com o resíduo do polimento do porcelanato, Figura 28(b), observa-se que as amostras não apresentam diferenças estatisticamente significativas na retração de secagem (teste  $t$ , valor  $p > 0,05$ ). No entanto, é observado que há um aumento da retração linear de secagem em relação a massa padrão (teste  $t$ , valor  $p < 0,05$ ), o que, também, pode estar associado a uma diminuição do empacotamento do sistema quando da adição do resíduo do polimento do porcelanato, tendo em vista que, assim como o dióxido, o RPP possui uma distribuição de tamanho de partículas diferente do feldspato no empacotamento das partículas, (Tunçel *et al.* 2012; Weizenmann *et al.*, 2013).

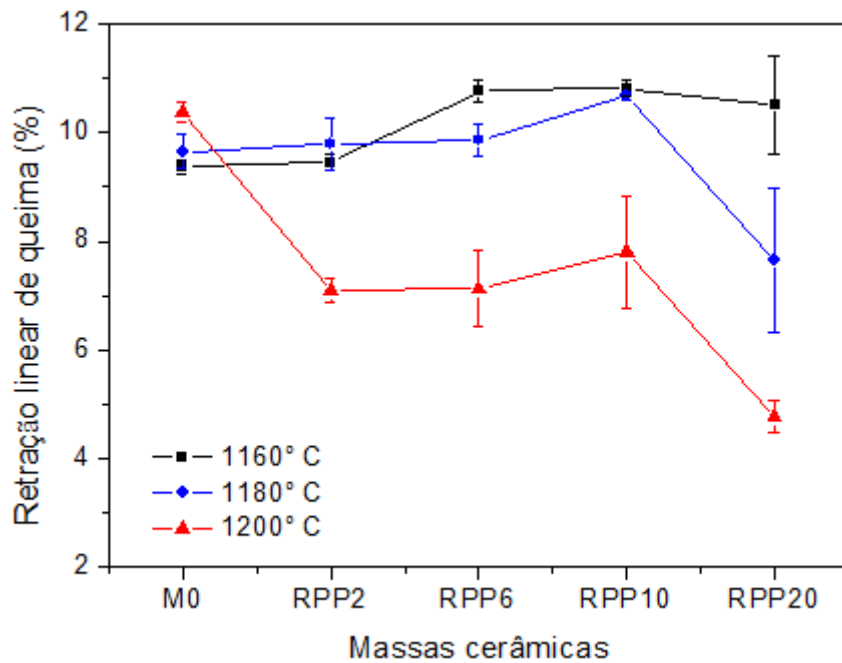
Observa-se, Figura 29 (a) e Figura 29 (b), que todas as amostras analisadas apresentam retração linear de queima inferior a 11%, estando de acordo com os dados da literatura (Firat *et al.*, 2012; Essakli e Ider, 2014; Ngun *et al.*, 2014) para porcelanas com elevada quantidade de fase vítrea ou grés sanitários, que apresentam valores de retração linear de queima em torno de 10%. A massa padrão apresentou o comportamento, esperado, de aumento da retração linear com o aumento da temperatura de queima (teste  $t$ , valor  $p < 0,05$ ).

Já as amostras contendo dióxido apresentam dois comportamentos. O primeiro está relacionado as amostras D2 e D6, que apresentam um aumento da retração de queima com a temperatura, no entanto, esse comportamento difere do

da massa padrão, porque não há diferença estatisticamente significativa nas suas retrações após queima a 1180 e 1200° C (teste *t*, valor  $p > 0,05$ ), tanto na D2 como na D6, diferentemente do que ocorre com a massa padrão, que possui um aumento na retração quando é queimada a 1200° C.



(a)



(b)

Figura 29 – Retração linear de queima em função da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio (a) e pelo RPP (b).



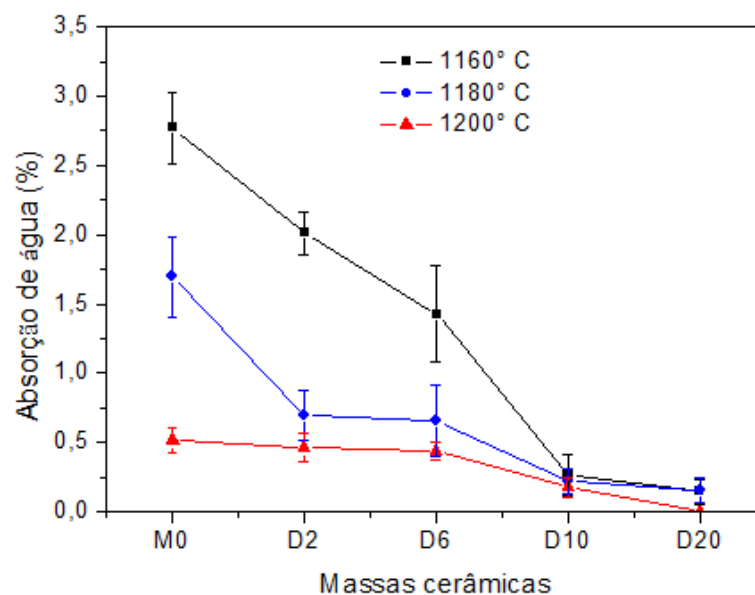
O segundo comportamento está relacionado as amostras D10 e D20, que apresentam uma diminuição na retração com o aumento da temperatura de queima para 1200° C (teste *t*, valor  $p < 0,05$ ), mas que não apresentam diferença estatisticamente significativa na retração após queima a 1160 e 1180° C (teste *t*, valor  $p > 0,05$ ). Esse comportamento vem ao encontro do observado na dilatométrica, onde verifica-se que as amostras D10 e D20 apresentam uma taxa de retração bem maior que a amostra padrão e a amostra D6, como também uma redução na temperatura de máxima taxa de retração.

Isso indica que as amostras com 10 e 20% de adição de dióxido de silício apresentam sua máxima densificação em temperaturas mais baixas, em torno de 1160 e 1180° C e que o aumento da temperatura já pode estar conduzindo para um aumento na porosidade e/ou tamanho dos poros fechados do material, seja através do fenômeno de Ostwald Ripening para coalescência de poros; seja pela processo de expansão dos poros devido ao aumento de pressão dos gases presentes no interior da peça (como nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, presos no interior dos poros) associado à elevada quantidade de fase vítrea e à diminuição da viscosidade dessa fase com o aumento da temperatura de queima. Por outro lado as amostras D2 e D6 aumentam a retração e, possivelmente, a densificação quando a temperatura aumenta para 1180° C e não aumentam mais a retração quando do aumento da temperatura para 1200° C, o que está em consonância com a temperatura de máxima taxa de retração determinada para a amostra D6, de 1182° C (Figura 19) e indica que as amostras com menor teor de dióxido de silício requerem temperatura de queima inferior a 1200° C, mas superior a 1160° C para atingir sua máxima densificação.

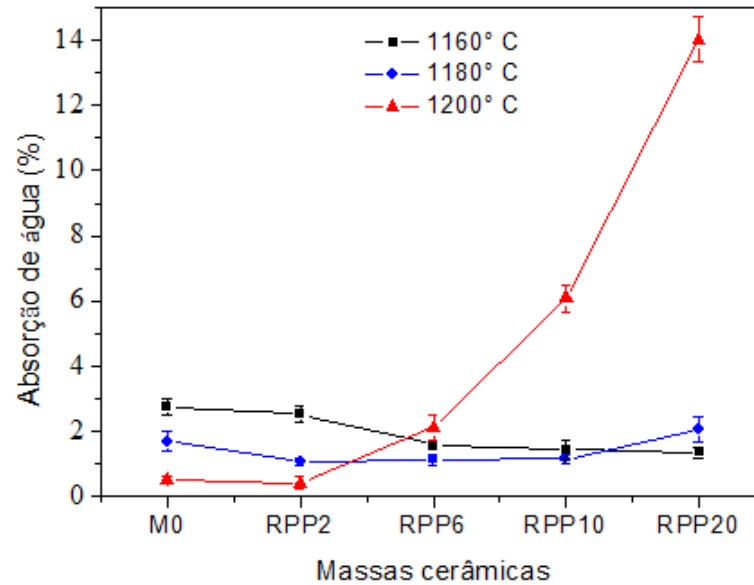
Observa-se, Figura 29 (b), para as amostras contendo resíduo do polimento do porcelanato a retração linear inicialmente aumenta e atinge o valor máximo a 1160°C, e, em seguida, diminui com o aumento da temperatura de queima. Aos 1200°C, a retração linear cai abaixo 8,0%, o que implica que as amostras RPP produzem uma certa expansão do volume. Este fenômeno de retração pode estar ocorrendo sobreposto a uma possível expansão devido a produção de gases no interior da peça e grande quantidade de fase vítrea, que somados poderá implicar em uma menor retração de queima final Provavelmente está relacionado ao fato de que as partículas de SiC se decomponem e formar de SiO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em altas temperaturas de queima (Xi *et al.*, 2014; Ke *et al.*, 2016).

Comparativamente a amostra padrão, tem-se, de forma geral, que as amostras contendo dióxido de titânio apresentaram maiores retrações de queima (teste  $t$ , valor  $p < 0,05$ ), nas temperaturas de 1160 e 1180° C, em virtude de suas maiores taxas de retração (Figura 19) em temperaturas mais baixas. No entanto, não há diferença estatisticamente significativa entre o valor da maior retração de queima da amostra de referência (atingida a 1200° C) e as maiores retrações de queima das amostras contendo dióxido de titânio (atingidas a 1600 e 1800° C), indicando que o corpo queimado produzido com as formulações contendo dióxido de titânio não terá alterações dimensionais significativas comparativamente aos corpos produzidos sem dióxido de titânio, considerando-se as temperaturas ótimas de queima de cada composição e o adequado ajuste do ciclo de queima para as formulações contendo dióxido de titânio.

Os percentuais adquiridos para a absorção de água e porosidade aparente dos corpos de prova obtidos com as massas M0, D2, D6, D10, D20, RPP2, RPP6, RPP10 e RRP20, encontram-se expostos na Figura 30 e Figura 31, respectivamente. Observa-se que as amostras D2 e D6 apresentam os mesmos valores de absorção e porosidade para as temperaturas de queima de 1180 e 1200° C (teste  $t$ , valor  $p > 0,05$ ), enquanto para as amostras D10 e D20 não há diferença estatisticamente significativa nesses valores (teste  $t$ , valor  $p > 0,05$ ) para todas as temperaturas de queima. Os menores valores de absorção de água das amostras D10 (0,2%) e D20 (0,0%) foram inferiores ao menor valor de absorção de água (0,5%) da amostra de referência (teste  $t$ , valor  $p < 0,05$ ), indicando que o uso do dióxido de titânio além de reduzir a temperatura de queima possibilita obter menores valores de absorção de água.



(a)

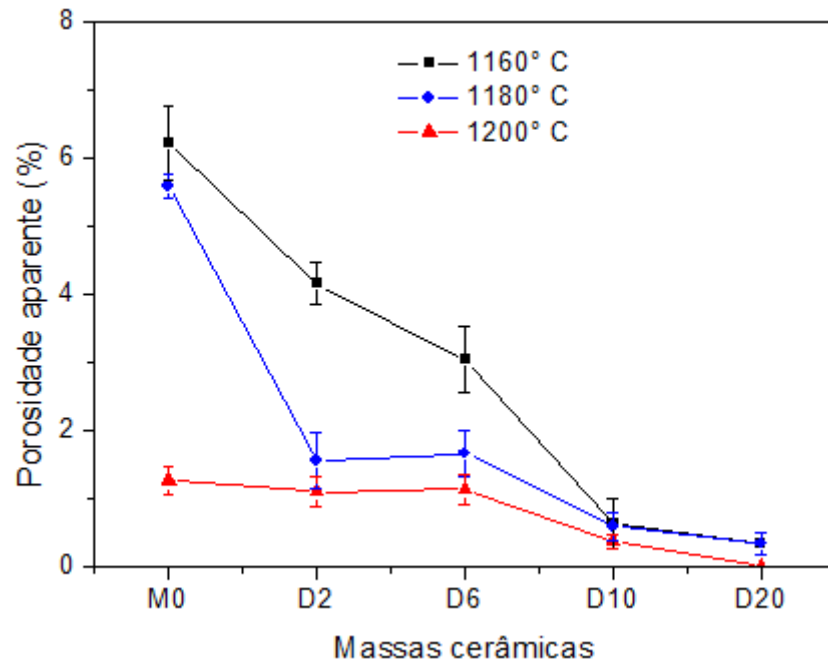


(b)

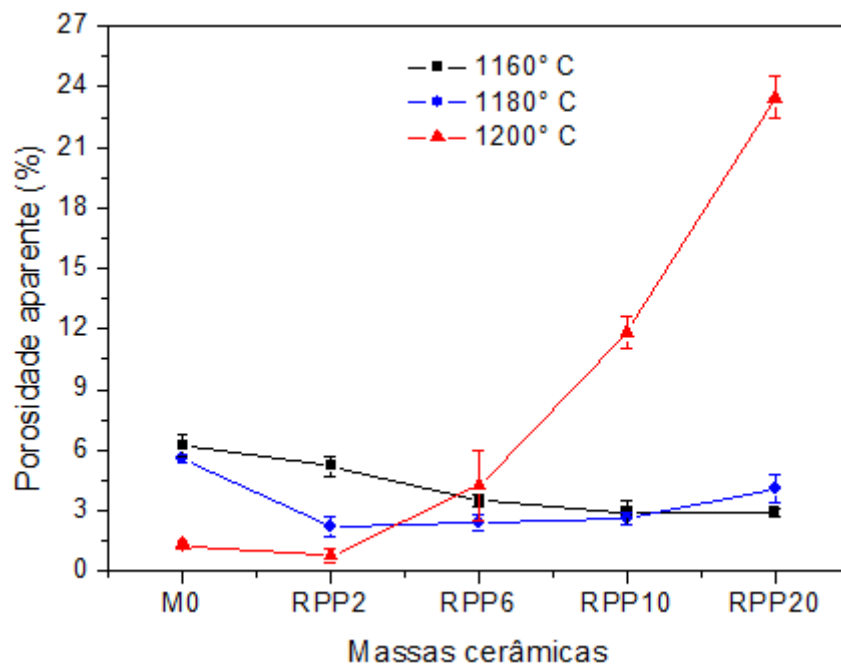
Figura 30 – Absorção de água em função da substituição parcial do feldspato pelo dióxido de titânio e pelo RPP.

Para os corpos de prova contendo resíduo do polimento do porcelanato, os percentuais de absorção inicialmente diminuem a 1160 e 1180°C, em seguida, mantém-se um valor mais baixo em torno de 1,5% a 1160°C e 1,15% a 1180°C. A absorção de água aumenta de quando a temperatura de sinterização atinge 1200°C. Este comportamento pode ser atribuída à formação de poros abertos na superfície da amostra, pela decomposição de SiC em SiO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (KE *et al.*, 2016).

A norma brasileira para grés sanitários (ABNT NBR 15097-1) preconiza valores de absorção de água inferiores a 0,5% para aplicação de cerâmicas como grés sanitário. Assim, verifica-se que a massa de referência se situa no limiar da norma, após queima a 1200° C, enquanto as amostras contendo 10 e 20 % de dióxido de titânio em substituição ao feldspato apresentam valores abaixo da norma de forma mais segura e após queima a 1160° C.



(a)



(b)

Figura 31 – Porosidade aparente dos corpos de prova em função da substituição parcial do feldspato pelo dióxido de titânio e pelo RPP.

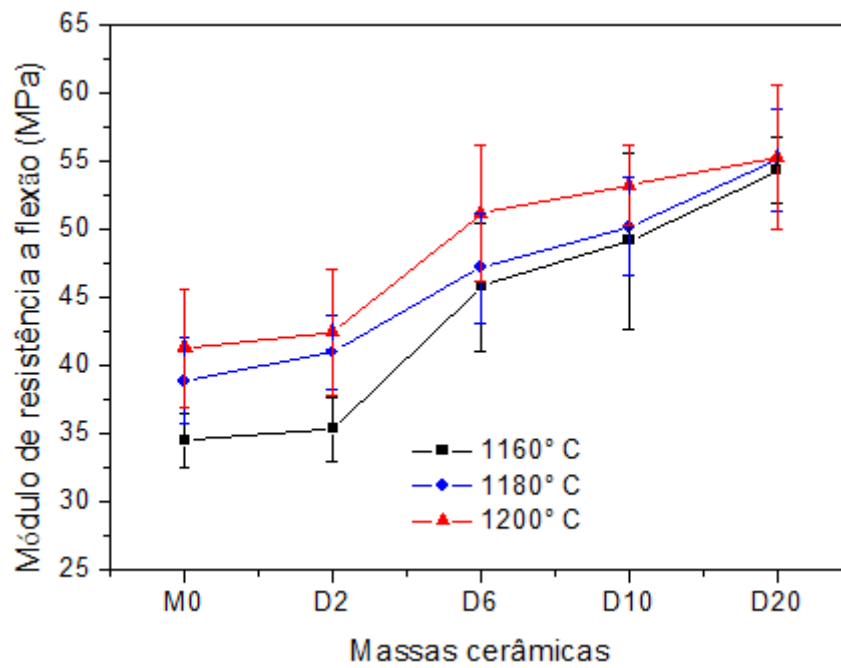
No entanto, a amostra RPP2 se situa no limiar da norma, após queima a 1200° C, enquanto as demais amostras contendo 6, 10 e 20 % de resíduo do polimento do porcelanato apresentam valores superiores aos 0,5% preconizados após queima a 1160, 1180 e 1200° C. Este efeito restringe a quantidade de resíduo

de polimento que pode ser incorporado, em composições para grês sanitário, a 2% de substituição parcial do feldspato pelo resíduo do polimento do porcelanato.

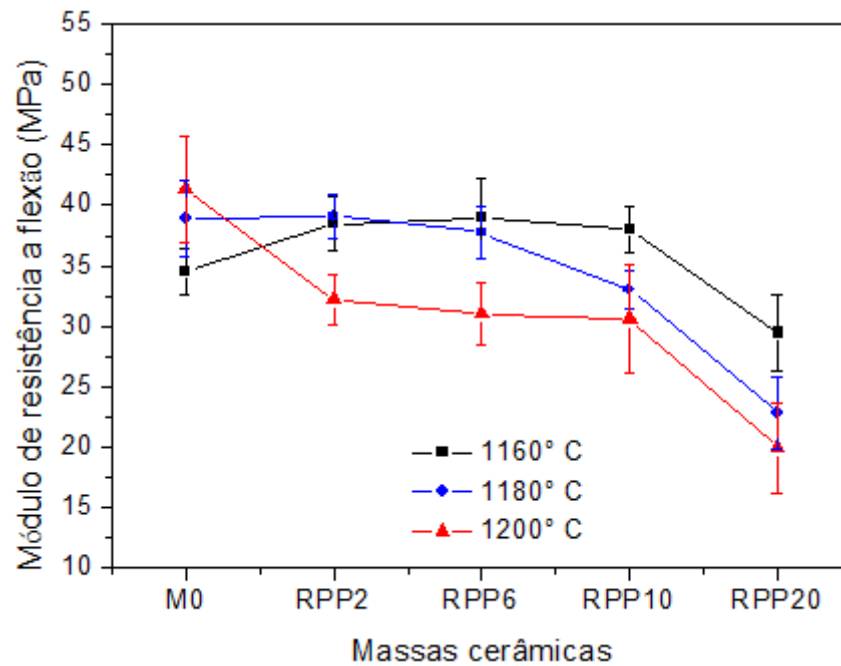
Na Figura 32 estão apresentados os valores de tensão de ruptura à flexão para as massas M0, D2, D6, D10, D20 (Figura 32-a) e RPP2, RPP6, RPP10, RPP20 (Figura 32-b). Todos os corpos, Figura 32-a, apresentaram valores de resistência maior ou igual a 35 MPa, tendo a amostra de referência apresentado um valor máximo de 41 MPa, após queima a 1200° C. As amostras D6, D10 e D20 apresentaram valores de resistência superiores ao da amostra de referência (teste *t*, valor  $p < 0,05$ ), considerando as mesmas temperaturas de queima, o que está relacionado a maior taxa de retração dessas amostras e sua maior densificação comparativamente a amostra de referência.

Observa-se que a tensão de ruptura à flexão diminui com o aumento da temperatura de queima para as amostras RPP2, RPP6, RPP10 e RPP20, no entanto, para as amostras RPP6 e RPP10 esses valores permanecem equiparados (38,00 MPa) com os corpos de prova da massa de referência a uma temperatura de sinterização de 1180° C. O comportamento mecânico está correlacionada com os comportamentos de sinterização, formação de SiO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em altas temperaturas de queima e a consequente formação de poros abertos na superfície da amostra (Xi *et al.*, 2014; Ke *et al.*, 2016). A resistência à flexão aumenta inicialmente e atinge o valor máximo (39,10 MPa) para a amostra RPP2 a 1.180°C. O maior valor observado foi para a amostra de referência (M0) o qual ficou acima do valor de 40 MPa.

Nesse sentido, a formulação padrão, M0, necessita ser sinterizada em temperatura mais elevada para atingir performance mecânica similar a das amostras com a incorporação de dióxido de silício, conforme pode ser observado ao comparar o módulo de ruptura à flexão da M0 a 1200° C que é de 41 MPa, ao das amostras contendo dióxido de silício após queima a 1160° C: D6, 46 MPa; D10, 48 MPa e D20, 54 MPa.



(a)



(b)

Figura 32-Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova de após queima.

Conforme a Figura 32-b, no que tange a variação do módulo de ruptura à flexão das amostras contendo resíduo do polimento do porcelanato em função da temperatura de queima, tem-se que não se verifica diferenças estatisticamente significativas nos valores de resistência nas amostras RPP2, RPP6 e RPP10 ao se aumentar a temperatura de queima de 1160 para 1180° C (teste  $t$ , valor  $p > 0,05$ ). A formulação RPP20 apresentou menor resistência mecânica, condizendo com os

resultados de absorção de água; pois esta foi a que apresentou os menores valores. Esse comportamento se deu, provavelmente, pela maior quantidade de poros, os quais são concentradores de tensões.

Nesse cenário tem-se que é possível a redução da temperatura de queima quando do uso do diopsídio em detrimento do feldspato, reduzindo custos energéticos, mas mantendo-se níveis de resistência superiores ao da formulação convencional. De uma forma geral, a literatura reporta que a utilização do diopsídio em substituição parcial ao feldspato, em cerâmicas triaxiais, diminui a temperatura de sinterização (Junlong *et al.*, 2009) e aumenta a resistência à flexão (Azarov *et al.*, 1995; Junlong *et al.*, 2009; Kuzmickas *et al.*, 2013), vindo ao encontro dos dados obtidos nesta pesquisa.

Neste momento é interessante destacar que a absorção de água e porosidade aparente da amostra D6 após queima a 1160° C é superior (teste *t*, valor  $p < 0,05$ ) ao da amostra de referência após queima a 1200° C, o que indicaria que a resistência dessa amostra D6 fosse menor que a da referência, após queima a 1200° C (M0 a 1200° C). No entanto, isso não é observado e pode estar relacionado a microestrutura (Figura 20 e Figura 26) do corpo cerâmico obtido contendo diopsídio. Este corpo apresenta como fases cristalinas mulita, quartzo e cristobalita, mas também anortita. Deste modo, o maior teor de fases cristalinas que contribuem para a resistência do material, como a mulita e a anortita, podem ser o responsável pela maior resistência da amostra D6, mesmo com maior porosidade, bem como dos elevados valores de resistência obtidos para as amostras D10 e D20 após queima a 1160° C.

Uma das principais, e mais antigas, teorias acerca da resistência das porcelanas é a hipótese da mulita, que coloca que a sua resistência é dependente da estrutura interconectada, intertravada, formada pela agulhas de mulita no meio da fase vítrea das porcelanas (Carty e Senapati, 1998). No entanto, outros fenômenos também podem contribuir para o aumento da resistência desses materiais, que são o reforço da matriz e o reforço por dispersão de partículas (Carty e Senapati, 1998). Na hipótese do reforço da matriz, a diferença nos coeficientes de expansão térmica entre a matriz e as demais fases presentes no material, sejam partículas dispersas ou fases cristalinas formadas durante a queima, provoca esforços de compressão na matriz, fase vítrea do material (Carty e Senapati, 1998). Esse esforço de compressão induzido durante o resfriamento do sistema contribui, segundo a teoria, para aumentar a resistência da porcelana.

Nesse sentido, o aumento de resistência observado neste trabalho para as composições contendo diopsídio pode estar relacionado ao fenômeno/mecanismo de reforço de matriz. Nos materiais contendo diopsídio há o desenvolvimento de anortita, com partículas da ordem de micras e submicras. A anortita apresenta um coeficiente de expansão térmica superior ao da mulita, da ordem de  $10-15 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (Robertson, 1988; Hovis *et al.*, 2010), isso faz com que ocorra o desenvolvimento de uma elevado campo de tensões no material, em virtude da diferença no coeficiente de expansão térmica desta fase e da fase vítrea que compõe a matriz do material. Isso associado ao fato das partículas de anortita serem relativamente de pequenas dimensões e em elevada quantidade (

Figura 26) possibilita que haja um pré-tensionamento na matriz (do inglês *prestress state*), com a componente de compressão possibilitando o aumento da resistência do corpo, sem que haja excessivo descolamento das partículas de anortita da matriz e o desenvolvimento de trincas periféricas que, em elevada quantidade, poderiam comprometer a resistência do material.

Outros estudos (Tai *et al.*, 2002; Taskiran *et al.*, 2005; Ozturk, 2016) também observaram comportamento similar, de aumento da resistência quando da adição do diopsídio em substituição ao feldspato nas formulações de porcelanas convencionais ou quando da produção de porcelanas denominadas “porcelanas de anortita”. Nesses estudos, o aumento da resistência foi atribuído ao aumento da quantidade de fase cristalina no sistema, da maior relação quantidade de fase cristalina/quantidade de fase vítrea, e/ou ao menor tamanho de poros, nos sistemas estudados. No entanto, acredita-se que não se trata apenas de um aumento da fase cristalina e uma contribuição do fenômeno de reforço por dispersão de partículas, mas que há uma contribuição significativa do efeito de diferença de coeficientes de expansão térmica e que esta contribuição só se faz presente de forma benéfica pelo pequeno tamanho das partículas da anortita formada e de sua uniformidade na microestrutura.

No que tange a variação do módulo de ruptura à flexão das amostras contendo diopsídio em função da temperatura de queima, tem-se que não se verifica diferenças estatisticamente significativas nos valores de resistência nas amostras D6, D10 e D20 ao se aumentar a temperatura de queima (teste *t*, valor  $p > 0,05$ ). Isso é esperado para a amostra D10 e D20 que apresentaram valores de porosidade muito próximos ao se aumentar a temperatura de queima, no entanto, não era esperado para a amostra D6, o que demonstra que a microestrutura formada tem



uma influência maior que a porosidade na determinação da resistência mecânica das peças produzidas. Assim, com o devido controle de microestrutura é possível obter peças com maiores valores de resistência em menores temperaturas de queima e utilizando menores teores de feldspato.

## 5 CONCLUSÕES

Nesta seção, são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados alcançados no desenvolvimento desta pesquisa.

- As características das suspensões não foram significativamente alteradas quando da substituição parcial do feldspato pelo diopsídio e pelo resíduo do polimento do porcelanato em até 20% na massa cerâmica.
- Observa-se que o uso do diopsídio conduz ao desenvolvimento de uma microestrutura diferente de uma massa cerâmica triaxial tradicional, com a formação de anortita nas peças cerâmicas, além de apresentar uma estrutura mais homogênea e mais compacta.
- A presença de anortita nos corpos produzidos com formulações contendo diopsídio contribuiu para maiores valores de resistência à flexão. Os corpos contendo diopsídio também apresentaram menor absorção de água e porosidade aparente. A utilização do resíduo do polimento promoveu corpos com menores valores de resistência à flexão, relacionados com os comportamentos de sinterização, e a consequente formação de poros abertos.
- Massas com até 2% de resíduo do polimento do porcelanato, em substituição ao feldspato, requerem temperaturas de queima de 1200° C para se atingir absorção de água inferior a 0,5%. Massas com até 6% de diopsídio, em substituição ao feldspato, atingiram absorção de água e resistência mecânica semelhantes aos valores da formulação sem diopsídio queimada a 1200° C após queima a 1180° C; enquanto que massas com teores de 10% e 20% de diopsídio, em substituição ao feldspato, requereram temperatura de queima de 1160° C para se atingir absorção de água inferior a 0,5%.

Diante dos resultados obtidos verifica-se a viabilidade da incorporação de materiais primas alternativas em formulações para grés sanitário em substituição parcial ao feldspato, limitando-se a 2% do teor de feldspato no caso do resíduo do polimento do porcelanato e em até 20% do teor de feldspato no caso do diopsídio.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Objetivando contribuir com futuras pesquisas que permitam a extensão deste trabalho de tese, podem ser sugeridos os seguintes pontos:

1. Aumentar o teor das matérias-primas plásticas nas massas cerâmicas.
2. Modificar o processo de conformação das massas, utilizando-se o processo de conformação por prensagem.
3. Analisar outros parâmetros de queima, tempo de permanência na temperatura máxima e menores patamares de queima.
4. Avaliar a viabilidade técnico-econômica da implantação das massas em escala industrial.
5. Estudar a morfologia das partículas de anortita e sua influência na resistência mecânica.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALVES, H.; FREITAS, M.; MELCHIADES, F.; BOSCHI, A. Dependence of surface porosity on the polishing depth of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 5, p. 665-671, 2011.

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, n. 10, p. 2095-2102, 2012.

AZAROV, G. M.; VLASOV, A. S.; MAIOROVA, E. V.; OBORINA, M. A. Diopside: Raw material for porcelain production. **Glass and ceramics**, v. 52, n. 8, p. 216-218, 1995.

BABISK, M. P.; VIDAL, F. W. H.; RIBEIRO, W. S.; AGUIAR, M. S.; GADIOLI, M. C. B.; VIEIRA, M. C. F. Caracterização e incorporação de resíduo de quartzitos em cerâmica vermelha. **HOLOS**, v. 6, p. 169-177, 2012.

BARBA, A.; SÁNCHEZ, E.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SANZ, V.; BELTRÁN, V. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. In: (Ed.). **Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica–AICE/ITC**, v.269, 1997. p. 113-114.

BERNARDIN, A. M.; SILVA, M. J.; RIELLA, H. G. Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues. **Materials Science and Engineering: A**, v. 437, n. 2, p. 222-225, 2006.

BERNASCONI, A.; MARINONI, N.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F.; YOUNG, K. Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6389-6398, 2014.

BITTENCOURT, E. L.; BENINCÁ, E. Aspectos superficiais do produto grês polido. **Cerâmica industrial**, v. 7, n. 4, p. 40-46, 2002.

BOZADJIEV, L. S.; BOZADJIEV, R. L.; GEORGIEV, G. T.; DONCHEVA, L. S. Diopside porcelain tile. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 85, n. 12, p. 9101-9103, 2006.

CAPOGLU, A. A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 3, p. 321-329, 2011.

CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain—raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.

CAVAC, M.; KARA, F. High strength diopside containing porcelain tiles. **Key Engineering Materials**, v. 264, p. 1487-1490, 2004.

CAVALCANTE, W. F. V.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Estudo do potencial de massas para revestimento cerâmico utilizando resíduos do processo de fabricação de louças sanitárias. **Cerâmica industrial**, v. 13, p. 29-33, 2008.

CHEN, C.; LAN, G.; TUAN, W. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. **Ceramics International**, v. 26, n. 7, p. 715-720, 2000.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1-13, 2012.

COELHO, J. M.; SUSLICK, S. B.; SOUZA, M. Uma abordagem sobre a indústria de Fledspato no Brasil. **Cerâmica industrial**, v. 5, n. 1, 2000.

DE' GENNARO, R.; GRAZIANO, S. F.; CAPPELLETTI, P.; COLELLA, A.; DONDI, M.; LANGELLA, A.; GENNARO, M. D. Structural concretes with waste-based lightweight aggregates: from landfill to engineered materials. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 18, p. 7123-7129, 2009.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. Longman Scientific & Technical Hong Kong, 1992.

DIAZ, L.; TORRECILLAS, R. Porcelain stoneware obtained from the residual muds of serpentinite raw materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 5, p. 2341-2345, 2007.

DONDI, M.; ERCOLANI, G.; GUARINI, G.; MELANDRI, C.; RAIMONDO, M.; E ALMENDRA, E. R.; CAVALCANTE, P. T. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 4, p. 357-365, 2005.

DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91-109, 2014.

ELÇI, H. Utilisation of crushed floor and wall tile wastes as aggregate in concrete production. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 742-752, 2016.

ESSAKLI, C.; IDER, A. Optimization of firing cycle for different porcelain bodies of sanitaryware: the influence of feldspar. **International Journal of Innovation and Applied Studies**, v. 9, n. 1, p. 115-124, 2014.

FIRAT, F. A.; ERCENK, E.; YILMAZ, S. Effect of substitution of basalt for quartz in triaxial porcelain. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 13, n. 6, p. 756-761, 2012.

FREITAS, A. S. D. Perfil analítico do quartzo. **Rio de Janeiro: DNPM**, 1973.

GALOS, K. Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1-2, p. 74-85, 2011.

GOMES, C. F. A. Argilas, o que são e para que servem. **Lisboa: Edição da Fundação Calouste Gulbenkian**, 1986.

HOFFMANN, F.; DOS SANTOS, G.; MORELLI, M. Estudo de fundente e argilito com potencial para uso em formulações de porcelanato (Study of flux and mudstone with

potential for using in porcelainized stoneware tile compositions). **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 174-185, 2012.

HOVIS, G. L.; MEDFORD, A.; CONLON, M.; TETHER, A.; ROMANOSKI, A. Principles of thermal expansion in the feldspar system. **American Mineralogist**, v. 95, n. 7, p. 1060-1068, 2010.

JACKIEWICZ-REK, W.; ZAŁĘGOWSKI, K.; GARBACZ, A.; BISSONNETTE, B. Properties of cement mortars modified with ceramic waste fillers. **Procedia Engineering**, v. 108, p. 681-687, 2015.

JACOBY, P.; PELISSER, F. Pozzolanic effect of porcelain polishing residue in Portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 100, p. 84-88, 2015.

JI, R.; ZHANG, Z.; HE, Y.; LIU, L.; WANG, X. Synthesis, characterization and modeling of new building insulation material using ceramic polishing waste residue. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 119-126, 2015.

JOHNSON, E.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: a review. **Applied Clay Science**, v. 97, p. 215-221, 2014.

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

JUNLONG, S.; CHANGXIA, L.; XIHUA, Z.; XIUYING, N. Effect of diopside addition on sintering and mechanical properties of alumina. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1321-1325, 2009.

KAPOOR, S.; GOEL, A.; PASCUAL, M. J.; FERREIRA, J. M. Alkali-free bioactive diopside-tricalcium phosphate glass-ceramics for scaffold fabrication: Sintering and crystallization behaviours. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 81-89, 2016.

KAZEMI, A.; ABDELLAHI, M.; KHAJEH-SHARAFABADI, A.; KHANDAN, A.; OZADA, N. Study of in vitro bioactivity and mechanical properties of diopside nano-bioceramic synthesized by a facile method using eggshell as raw material. **Materials Science and Engineering: C**, v. 71, p. 604-610, 2017.

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.

KIM, K.; KIM, K.; HWANG, J. LCD waste glass as a substitute for feldspar in the porcelain sanitary ware production. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 7097-7102, 2015.

KITOUNI, S.; HARABI, A. Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from Algerian raw materials. **Cerâmica**, v. 57, n. 344, p. 453-460, 2011.

KUZMICKAS, L.; ANDRADE, F. R. D.; SZABÓ, G. A. J.; MOTTA, J. F. M.; CABRAL JR, M. Influence of diopside: feldspar ratio in ceramic reactions assessed by quantitative phase analysis (X-ray diffraction-Rietveld method). **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 345-350, 2013.

LECOMTE-NANA, G.; MOKRANI, A.; TESSIER-DOYEN, N.; BOUSSOIS, K.; GOURE-DOUBI, H. Texturation of model clay materials using tape casting and freezing. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9047-9053, 2013.

LI, Q.; LIU, F.; ZHANG, X.; YANG, H.; XUE, X.; NIU, X. The effect of strong magnetic field on the microstructure of pure diopside and diopside doped with Fe<sup>3+</sup> or Mn<sup>2+</sup>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 152-156, 2016.

LINK, M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Influência da razão SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas. **Cerâmica industrial**, v. 18, p. 25-28, 2013.

LUZ, A. **Estudo de reoxidação e redução de ferro contido em caulins**: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Tese de doutorado. São Paulo 1998.



MARINHO, G. C. Perfil de comercialização do quartzo no estado da paraíba.SERM, João Pessoa – PB, 1982., 1982.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos. Parte III: Efeitos da Adição de Calcita. **Cerâmica industrial**, v. 3, n. 4-6, p. 18-23, 1998.

MARQUES, L.; MENEZES, R.; NEVES, G.; SANTANA, L.; LIRA, H.; FERREIRA, H. Re-aproveitamento do resíduo do polimento de porcelanato para utilização em massa cerâmica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 34-42, 2007.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 7, p. 1599-1607, 2010.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas plásticas do tipo “Ball Clay”. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, 2014.

MILAK, A. V.; RODRIGUES, E.; RICARDO, E.; TERTULIANO, L.; JACINTO, R.; GASTALDON, R.; TASSI, R.; CARGNIN, M.; MODESTO, C.; NONI JR, A. Estudo da Deformação Piroplástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo. **Cerâmica industrial**, v. 12, n. 6, 2007.

MORAES, É. D. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003.

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

MORELLI, A. C.; BALDO, J. B. Um novo defloculante para barbotinas do triaxial cerâmico. **Cerâmica industrial**, v. 9, p. 30-34, 2004.

MOTTA, J.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L.; CUCHIERATO, G. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. **Cerâmica industrial**, v. 9, n. 2, p. 33-46, 2004.

NGUN, B. K.; MOHAMAD, H.; KATSUMATA, K.; OKADA, K.; AHMAD, Z. A. Using design of mixture experiments to optimize triaxial ceramic tile compositions incorporating Cambodian clays. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 97-107, 2014.

NONAMI, T.; TSUTSUMI, S. Study of diopside ceramics for biomaterials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 10, n. 8, p. 475-479, 1999.

NOVAIS, R. M.; SEABRA, M.; LABRINCHA, J. Wood waste incorporation for lightweight porcelain stoneware tiles with tailored thermal conductivity. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 66-72, 2015.

OZTURK, Z. B. Microstructural characterization of mullite and anorthite-based Porcelain tile using regional clay. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 17, p. 555-559, 2016.

PENTEADO, C. S. G.; DE CARVALHO, E. V.; LINTZ, R. C. C. Reusing ceramic tile polishing waste in paving block manufacturing. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 514-520, 2016.

QI, Y.; YUE, Q.; HAN, S.; YUE, M.; GAO, B.; YU, H.; SHAO, T. Preparation and mechanism of ultra-lightweight ceramics produced from sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 76-84, 2010.

RAMBALDI, E.; ESPOSITO, L.; TUCCI, A.; TIMELLINI, G. Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 12, p. 3509-3515, 2007.

RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. D. C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica industrial**, v. 7, n. 3, p. 33, 2002.

ROBERTSON, E. **Thermal properties of rocks**. Geological Survey, p.88-441. 1988. (2331-1258)

SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; MORENO, A. Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831-845, 2010.

SANCHEZ, E.; IBANEZ, M.; GARCÍA-TEN, J.; QUEREDA, M.; HUTCHINGS, I.; XU, Y. Porcelain tile microstructure: implications for polished tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 13, p. 2533-2540, 2006.

SHUI, A.; XI, X.; WANG, Y.; CHENG, X. Effect of silicon carbide additive on microstructure and properties of porcelain ceramics. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1557-1562, 2011.

SI, W.; WANG, Z. Y.; ZHANG, W. Y.; PAN, W. Preparation of Glass-Ceramics by Reactive Crystallization with Waste Glass and Mullite. In: *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publ, p.561-564, 2016.

SILVA, C. R. L.; CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A. Viabilidade da incorporação do lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) em massa cerâmica para produção de blocos. **Cerâmica**, v. 61, p. 31-40, 2015.

SILVA, F. A. N. G.; GARRIDO, F. M. D. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; MELLO, L. D. S.; SILVA, F. T. Alveamento químico de caulins Brasileiros: efeito do potencial eletroquímico da polpa e do ajuste do pH. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 262-267, 2011.

SOARES, L. G. L.; SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. N. G. D.; AMADO, R. S. Estudos de beneficiamento e caracterização de quartzo para obtenção de silício grau solar. 2012.

SOUSA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**.2ª. São Paulo: 1989.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (BIII) Evaluation of physical-mechanical properties of a ceramic paste for porous wall tile (BIII). **Cerâmica**, v. 51, n. 317, p. 70-76, 2005.

SOUZA, P. **Estudo do comportamento plástico, mecânico, microestrutural e térmico do concreto produzido com resíduo de porcelanato. 2007. 208 f.** 2007. Tese (Doutorado)–Programa de Pós–Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas.**2ª. São Paulo: 1992.666-672.

SOUZA, T. F.; ARAÚJO, S. P.; LIMA, R. F. S.; MELO, J. V. Análise da composição química de minerais pertencentes ao grupo dos feldspatos na região do seridó. recursos não renováveis. In: Congresso Brasileiro de Química Natal-RN (Brasil). 2007.

STEINER, L. R.; BERNARDIN, A. M.; PELISSER, F. Effectiveness of ceramic tile polishing residues as supplementary cementitious materials for cement mortars. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 4, p. 30-35, 2015.

TAI, W. P.; KIMURA, K.; JINNAI, K. A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 4, p. 463-470, 2002.

TASKIRAN, M. U.; DEMIRKOL, N.; CAPOGLU, A. A new porcelainised stoneware material based on anorthite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 4, p. 293-300, 2005.

TORRES, P.; FERNANDES, H.; OLHERO, S.; FERREIRA, J. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 1, p. 23-30, 2009.

VERESHCHAGIN, V. I.; ABAKUMOV, A. E. Diopside porcelain produced by low-temperature firing. **Glass and ceramics**, v. 55, n. 7-8, p. 252-254, 1998.

VERESHCHAGIN, V. I.; MEN'SHIKOVA, V. K.; BURUCHENKO, A. E.; MOGILEVSKAYA, N. V. Ceramic materials based on diopside. **Glass and ceramics**, v. 67, n. 11, p. 343-346, 2011.

VERESHCHAGIN, V. I.; MOGILEVSKAYA, N.; GORBACHEV, D. Low-fired porcelain with diopside and marshalite additions. **Glass and ceramics**, v. 69, n. 11-12, p. 401-404, 2013.

VIEIRA, C.; DE HOLANDA, J.; PINATTI, D. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes-RJ  
Characterization of red ceramic body used in the production of bricks in the region of Campos dos Goytacazes-RJ. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 14-17, 2000.

VIEIRA, C.; MONTEIRO, S.; BARRETO, C.; DE CARVALHO, E.; PEITER, C. Substituição de areia de quartzo por finos de gnaiss em massa cerâmica para telhas: Teste industrial (Replacing quartz sand for gnaiss fines waste into roofing tile body: Industrial test). **Cerâmica**, v. 54, p. 480-486, 2008.

WANG, H.; CHEN, Z.; LIU, L.; JI, R.; WANG, X. Synthesis of a foam ceramic based on ceramic tile polishing waste using SiC as foaming agent. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10078-10086, 2018.

WATTANASIRIWECH, D.; SAITON, A.; WATTANASIRIWECH, S. Paving blocks from ceramic tile production waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 18, p. 1663-1668, 2009.

WU, C.; RAMASWAMY, Y.; ZREIQAT, H. Porous diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) scaffold: a promising bioactive material for bone tissue engineering. **Acta biomaterialia**, v. 6, n. 6, p. 2237-2245, 2010.

WU, J.; LI, K.; XU, X.; ZHANG, Y.; XU, X.; LAO, X. White porcelain material based on diopside. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 14, n. 3, p. 454-460, 2017.

XI, X.; XU, L.; SHUI, A.; WANG, Y.; NAITO, M. Effect of silicon carbide particle size and CaO content on foaming properties during firing and microstructure of porcelain ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 12931-12938, 2014.

XIAN, Z.; ZENG, L.; CHENG, X.; WANG, H. Effect of polishing waste additive on microstructure and foaming property of porcelain tile and kinetics of sinter-crystallization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 2, p. 997-1004, 2015.

ZANELLI, C.; IGLESIAS, C.; DOMÍNGUEZ, E.; GARDINI, D.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; DONDI, M. Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 102-110, 2015.