



**Universidade Federal de Pernambuco
Centro Acadêmico do Agreste – Núcleo de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental**

Ricardo Henrique de Lira Silva

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO PÓS-SINTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DE
CERÂMICA HIDROSANITÁRIA A SUA PRÓPRIA FORMULAÇÃO**

**Caruaru
2012**

Ricardo Henrique de Lira Silva

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO PÓS-SINTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DE
CERÂMICA HIDROSANITÁRIA A SUA PRÓPRIA FORMULAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil e Ambiental da
Universidade Federal de Pernambuco-
Centro Acadêmico do Agreste para
obtenção do Título de Mestre.

Orientador (a): Prof. Dra. Ana Cecília Vieira
da Nóbrega.

**Caruaru
2012**

Catalogação na fonte
Bibliotecária Simone Xavier CRB4 - 1242

S586i Silva, Ricardo Henrique de Lira
Incorporação de resíduo pós-sinterização da indústria de cerâmica hidrosanitária à sua própria formulação. / Ricardo Henrique de Lira Silva. - Caruaru : O autor, 2012.
88p.: il. ; 30 cm.

Orientador: Ana Cecília Vieira da Nóbrega.
Dissertação (mestrado) - universidade Federal de Pernambuco, CAA. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e ambiental, 2012.
Inclui bibliografia.

1. Resíduos sólidos. 2. Cerâmica – reaproveitamento (sobras, refugos, etc.). 3. Sinterização. 4. Quartzo. 5. Resistencia de materiais. I. Nobrega, Ana Cecilia Vieira da (orientadora). II. Título.

620 CDD (23.ed.)

UFPE (CAA 2012-29)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO PÓS-SINTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DE
CERÂMICA HIDROSANITÁRIA À SUA PRÓPRIA FORMULAÇÃO**

defendida por

RICARDO HENRIQUE DE LIRA SILVA

Considera o candidato APROVADO

Caruaru, 27 de fevereiro de 2012

Ana Cecília Vieira da Nóbrega – PPGECAM/UFPE
(orientadora)

Reginaldo Severo de Macedo – Dep. Engenharia de Materiais/UFCG
(examinador externo)

Érika Pinto Marinho – PPGECAM/UFPE
(examinador interno)

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a Deus por ter me dado toda a força e perseverança e a todas as pessoas intimamente ligadas a 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.

A minha noiva Caroline Torres, pelo amor, carinho, apoio, companheirismo e confiança pelos momentos ausentes.

Minha profunda gratidão a minha orientadora Professora Dra. Ana Cecília Vieira Nóbrega 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.

A professora Dra. Érika Marinho pela troca de idéias, sugestões, orientações e disponibilidade.

Aos professores Dr. Reginaldo Severo de Macedo e Dr. Gelmires de Araújo Neves, pelo apoio durante a realização das análises, sempre presentes e dispostos a ajudar e pela disponibilização do Laboratório do DEMA para a realização de alguns ensaios.

A Fernando Filho, pela oportunidade, confiança e apoio.

Ao meu colega e amigo Márcio Saraiva, pela significativa colaboração, apoio, incentivo e companheirismo durante toda a nossa jornada.

Ao meu amigo de trabalho Robson Lino pelos ensaios realizados, pela amizade e simpatia.

Ao diretores do IFPE- Caruaru Érick Viana e George Galdêncio, pela amizade, apoio e incentivo durante essa caminhada.

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 Engenharia Civil e Ambiental da UFPE- Campus do Agreste.

A todos, muito obrigado.

RESUMO

Indústrias de médio porte de cerâmica hidrosanitária geralmente descartam entre 20 e 30 toneladas por mês de resíduo sinterizado proveniente de peças defeituosas, muitas das vezes com descarte indiscriminado. Nesse cenário, o presente trabalho propõe a incorporação dos supracitados resíduos sinterizados de cerâmica sanitária a sua própria formulação, em substituição parcial da sílica (quartzo), reduzindo impactos ambientais, bem como custos com correto descarte e uso de matérias-primas naturais. Foram confeccionados corpos-de-prova a partir de uma formulação contendo resíduo de louça sanitária, feldspato, quartzo, caulim e argila *Ball Clay*, quimicamente caracterizados por fluorescência de Raios-X. Os teores de resíduo utilizados na substituição da sílica foram de 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% e 10% em relação a massa total de material seco, sendo os corpos-de-prova sinterizados a 1250 °C com 120 minutos de patamar em forno túnel industrial. Após a etapa de sinterização, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de absorção de água, retração linear, porosidade aparente, massa específica aparente, resistência a flexão e microscopia eletrônica de varredura, a fim de verificar possíveis alterações micro-estruturais. Corpos cerâmicos com até 10% de substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária sinterizada apresentaram propriedades físicas, mecânicas e químicas compatíveis com os padrões recomendados para a confecção de louça sanitária com viabilidade tecnológica.

Palavras-chave: Louça Sanitária. Resíduo. Pós-sinterização. Quartzo. Resistência Mecânica.

ABSTRACT

Midsized sanitary ware industries generally dismiss between 20 and 30 tons of waste per month from sintered defective parts, often with indiscriminate disposal. In this way, this work proposes to incorporate these wastes in the industrial formulations of sanitary wares in partial replacement of silica (quartz). This action is going to reduce environmental impacts, as well as costs of proper disposal and the use of natural raw materials. Samples were manufactured based on a formulation containing sanitary ceramic waste, feldspar, quartz, kaolin and Ball Clay. They were chemically characterized by X-ray fluorescence. The residue concentrations used in the replacement of silica were 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% and 10% over the total mass of material dried and the samples were sintered at 1250 °C with 120 minutes in the industrial tunnel kiln. After the sintering stage, water absorption, linear shrinkage, apparent porosity, bulk density tests and flexural strength modulus were carried out. It was also carried out scanning electron microscopy in order to assess possible microstructural changes on the samples. Ceramic samples with up to 10% partial replacement of quartz by sanitary waste showed the chemical, physical and mechanical properties consistent with the recommended standards for the manufacture of sanitary ware with technological feasibility.

Keywords: Sanitary Ware. Waste. Post-sintering. Quartz. Mechanical Resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Argila <i>Ball Clay</i> sem beneficiamento.....	27
Figura 2 - Caulim sem beneficiamento.....	28
Figura 3 - Quartzo beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura 74 µm).....	29
Figura 4 - Feldspato beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura 74 µm).	30
Figura 5 - Resíduo bruto de louça sanitária(a); resíduo de louça sanitária beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura 74 µm)(b).	31
Figura 6 - Difratoograma de Raios-X da massa cerâmica estudada.....	33
Figura 7 - Padrão de difração de raios x do resíduo de polimento de porcelanato.....	34
Figura 8 - Análise térmica diferencial do resíduo porcelânico.....	35
Figura 9 - Vários estágios na remoção de água entre partículas de argila durante um processo de secagem. (a) corpo molhado; (b) corpo parcialmente seco; (c) corpo completamente seco.....	39
Figura 10 - Processo de aplicação de vidrado cerâmico em um corpo cerâmico.....	39
Figura 11 - Mecanismo de formação de pescoço através do transporte de átomos.....	41
Figura 12 - Disposição das louças sanitárias na vagoneta antes do processo de sinterização.....	41
Figura 13 - Disposição das louças sanitárias na vagoneta após o processo de sinterização.....	42
Figura 14 - Fluxograma da metodologia utilizada para a elaboração da pesquisa.....	46
Figura 15 - Molde de gesso utilizado para a confecção dos corpos-de-prova (a); barbotina vertida no molde de gesso (b); corpos-de-prova (c) e (d).	50
Figura 16 - Forno túnel industrial utilizado para a queima das amostras.....	51
Figura 17 - Dispositivo para a determinação do módulo de ruptura a flexão.	55
Figura 18 - Espectro de infravermelho da argila <i>Ball Clay</i>	58
Figura 19 - Espectro de infravermelho do caulim.	58
Figura 20 - Espectro de infravermelho do feldspato.	59
Figura 21 - Espectro de infravermelho do quartzo.....	60
Figura 22 - Espectros do infravermelho do resíduo pós-sinterização de cerâmica vitrificada.....	60
Figura 23 - Características reológicas das barbotinas.	63
Figura 24 - Densidade das massas cerâmicas estudadas.	64

Figura 25 – Corpos de prova estudados apresentando cor creme em cru.....	65
Figura 26 - Corpos-de-prova estudados apresentando cor creme e sem variação de tonalidade em todos os percentuais de substituição parcial do quartzo pelo resíduo (a) e (b).	66
Figura 27 - Porosidade aparente em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.....	67
Figura 28 - Absorção de água em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.....	68
Figura 29 - Massa específica aparente em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.....	69
Figura 30 - Retração linear de secagem em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.	70
Figura 31 - Retração linear de queima em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.....	71
Figura 32 – Perda ao fogo em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.....	72
Figura 33- Tensão máxima em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.....	73
Figura 34 - Micrografia do corpo-de-prova M0.....	76
Figura 35 - Micrografia do corpo-de-prova M1.....	76
Figura 36 - Micrografia do corpo-de-prova M2.....	76
Figura 37 - Micrografia do corpo-de-prova M3.....	76
Figura 38 - Micrografia do corpo-de-prova M4.....	76
Figura 39 - Micrografia do corpo-de-prova M5.....	76
Figura 40 - Micrografia do corpo-de-prova M6.....	77
Figura 41 - Micrografia do corpo-de-prova M7.....	77
Figura 42 - Micrografia do corpo-de-prova M8.....	77
Figura 43 - Micrografia do corpo-de-prova M9.....	77
Figura 44 - Micrografia do corpo-de-prova M10.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais setores cerâmicos, matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação.....	23
Tabela 2 - Tipologia de placas cerâmicas quanto a absorção de água, carga e módulo de ruptura.....	24
Tabela 3 - Composição química das matérias-primas (% mássico).	32
Tabela 4 - Composição química da massa cerâmica (% mássico).	33
Tabela 5 - Composição química (% em massa) do resíduo do porcelânico.	34
Tabela 6 - Principais transformações nos materiais cerâmicos.	42
Tabela 7 - Percentuais das matérias-primas que foram utilizadas para realização da pesquisa.	49
Tabela 8 - Número de corpos-de-prova e parâmetros avaliados nos ensaios.....	51
Tabela 9 - Composição química das matérias-primas e do resíduo de louça sanitária vitrificada (% mássico).	56
Tabela 12 - Composição química das massas cerâmicas (% mássico).	61
Tabela 13 - Comparação entre as análises químicas das massas: padrão, industrial e teórica (% mássico).	62
Tabela 14 - Identificação dos corpos-de-prova com as massas cerâmicas.	65

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

AA	Absorção de água
b	Largura do corpo de prova
C_i	Comprimento inicial do corpo de prova
C_q	Comprimento do corpo de prova apos queima
C_s	Comprimento do corpo de prova apos secagem
IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
L	Distância entre os corpos-de-prova
MEA	Massa especifica aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M₀	Massa sem resíduo
M₁	Massa com substituição parcial do quartzo por 1% de resíduo
M₂	Massa com substituição parcial do quartzo por 2% de resíduo
M₃	Massa com substituição parcial do quartzo por 3% de resíduo
M₄	Massa com substituição parcial do quartzo por 4% de resíduo
M₅	Massa com substituição parcial do quartzo por 5% de resíduo
M₆	Massa com substituição parcial do quartzo por 6% de resíduo
M₇	Massa com substituição parcial do quartzo por 7% de resíduo
M₉	Massa com substituição parcial do quartzo por 9% de resíduo
M₁₀	Massa com substituição parcial do quartzo por 10% de resíduo
MPa	Mega Pascal
MRF	Modulo de ruptura a flexão
N	Carga atingida no momento da ruptura
Θ	Angulo de Bragg
P_i	Peso do corpo de prova imerso
O_s	Peso do corpo de prova seco
P_u	Peso do corpo de prova úmido
RLS	Retração linear apos secagem
RLQ	Retração linear apos queima
RLT	Retração linear total

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	ESTADO DA ARTE	19
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
4.1	Materiais cerâmicos	21
4.1.1	Cerâmica branca	24
4.1.2	Resíduo de louça sanitária vidrada	31
4.1.3	Produção de esmalte	36
4.1.4	Conformação por colagem de barbotina ou fundição.....	36
4.1.5	Reologia da barbotina.....	37
4.1.6	Secagem do corpo cerâmico	38
4.1.7	Processo de esmaltação	39
4.1.8	Sinterização	40
5	METODOLOGIA.....	46
5.1	Matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa	47
5.1.1	Beneficiamento das matérias-primas.....	47
5.2	Caracterização das matérias-primas utilizadas	47
5.2.1	Análise química	47
5.2.2	Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho	48
5.3	Formulações das massas cerâmicas triaxiais como alternativas para grés sanitário	48
5.4	Preparação das barbotinas.....	49
5.5	Confecção dos corpos-de-prova.....	50
5.6	Sinterização dos corpos-de-prova.....	50
5.7	Ensaio Tecnológicos	51
5.7.1	Representação esquemática dos corpos-de-prova	51
5.7.2	Variação de cor após a etapa de sinterização dos corpos cerâmicos	52
5.7.3	Porosidade aparente.....	52

5.7.4	Massa específica aparente	52
5.7.5	Absorção de água.....	53
5.7.6	Retração linear de secagem e de queima	53
5.7.7	Perda ao fogo	54
5.7.8	Módulo de ruptura à flexão (MRF)	54
5.8	Caracterização microestrutural massas cerâmicas sinterizadas	55
5.8.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1	Caracterização das matérias-primas.....	56
6.1.1	Análise química	56
6.1.2	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	57
6.2	Caracterização das massas cerâmicas	61
6.2.1	Análise entre as composições químicas da massa padrão, industrial e teórica	61
6.3	Inspeção visual das barbotinas.....	62
6.3.1	Características reológicas	62
6.4	Inspeção visual dos corpos verdes e crus.....	64
6.4.1	Resistência para o manuseio em verde e cru	64
6.4.2	Variação de cor de secagem	64
6.5	Inspeção visual do corpo sinterizado	65
6.5.1	Deformações e empenamento após a sinterização	66
6.5.2	Variação de cor após sinterização	66
6.6	Ensaio físico-mecânicos dos corpos-de-prova sinterizados	67
6.6.1	Porosidade aparente	67
6.6.2	Absorção de água.....	68
6.6.3	Massa específica aparente	69
6.6.4	Retração linear de secagem e de queima	70
6.6.5	Perda ao fogo	72
6.6.6	Tensão de ruptura a flexão em três pontos	73
6.7	Caracterização microestrutural dos corpos-de-prova sinterizados	74
6.7.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74
7	CONCLUSÕES	78
8	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e o progresso da produção trazem agressões ao meio ambiente podendo alterá-lo, afetando significativamente a saúde das pessoas e o meio ambiente 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. Conforme Ribeiro (2007), desde a revolução industrial o homem tem modificado muito rápido os seus hábitos de consumo tornando-se um grande gerador de resíduos, que na sua grande maioria são não biodegradáveis.

No que tange a indústria de louça sanitária: bacias, tanques, caixas d'água, acessórios, bidês, lavatórios, colunas e mictórios, a produção brasileira apresentou um importante crescimento nos anos 2000. Partindo de uma produção anual de 13,7 milhões de peças, no final da década passada, alcançou cerca de 21 milhões em 2008 (CABRAL JÚNIOR *et al.*, 2010).

O supracitado crescimento desse ramo industrial se deve ao crescente aumento de demanda do mercado da construção civil nos últimos anos. Em consequência desse ciclo tem-se o aumento da extração de recursos minerais e, consequente, o aumento significativo de áreas degradação para a extração de matérias primas como argilas, quartzo e feldspato.

A preocupação com a extração e uso racional dos bens minerais é exaltada por Kummer *et al.* (2007) que destacam que os bens minerais tem uma importância significativa para a sociedade, principalmente quando se pensa em qualidade de vida, uma vez que as necessidades básicas do ser humano são atendidas essencialmente por estes recursos.

Por outro lado, quanto mais se produz, além de aumentar o consumo das matérias primas, naturalmente se terá elevada geração de resíduos de louça sanitária produzidos ao final do processo de fabricação, decorrente do processo de controle de qualidade, onde os produtos não conformes são descartados como resíduo.

O quantitativo de resíduos emitidos para o meio ambiente pode variar de 6% da produção final de louça sanitária, nas plantas mais ajustadas, até 20% em unidades de controle menos eficiente (CABRAL JÚNIOR *et al.*, 2010). Embora os resíduos de louça sanitária não sejam tóxicos, eles são muitas vezes lançados de maneira aleatória, ocupando um grande volume nos lixões das cidades e podendo provocar ferimentos e doenças as pessoas que os manipulam.

Nesse cenário, o presente trabalho propõe avaliar a incorporação de resíduo pós-sinterização da indústria de cerâmica hidrosanitária a sua própria formulação, devido a poderem apresentar composição muito equivalente as das matérias-primas usadas na produção de peças cerâmicas.

Para tanto, avaliou-se as características físicas, mecânicas e microestruturais do grés sanitário produzido com esse resíduo (moído e granulometricamente classificado) em substituição parcial ao quartzo, avaliando a compatibilidade do produto final com os padrões recomendados para a confecção de louça sanitária.

A escolha do quartzo é justificada pelo fato do resíduo ser inerte como esse composto, apresentando dureza e fusibilidade semelhantes. Ademais, o resíduo de louça sanitária vitrificada possui características de refratariedade e pode se comportar com propriedades similares as do quartzo.

Destaca-se que a prioridade em avaliar a substituição parcial do quartzo e não do feldspato no presente trabalho está calcada no fato da função do quartzo no sistema ser mais macroestrutural, intimamente relacionada com a estruturação do corpo cerâmico, e não em nível de porosidade e permeabilidade, tão responsáveis pela microestrutura do sistema.

Já o feldspato age mais do ponto de vista microestrutural, já que tem como principal função aumentar a resistência mecânica e reduzir a porosidade devido à formação de fase vítrea (MORELLI e BALDO, 2003). Nesse cenário, a substituição parcial do feldspato por um resíduo com reduzida capacidade de gerar fase vítrea poderia comprometer o desempenho dos corpos cerâmicos, aumentando a porosidade e, conseqüentemente, reduzindo a resistência mecânica. Sendo assim, neste trabalho de pesquisa, a análise da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada se mostrou mais viável como primeira atitude.

Dentre os possíveis percentuais de substituição parcial do quartzo pelo resíduo optou-se por trabalhar na faixa de 1 a 10% de adição, embasados em três motivos prioritários: a relação de quantitativo gerado pela empresa versus quantitativo de resíduo a ser incorporado no processo da própria; falta de trabalhos semelhantes já realizados na proposta do presente trabalho, de forma a direcionar a escolha de uma faixa de trabalho; e, por fim, a necessidade de estabelecer uma sólida avaliação do comportamento do sistema, optando-se pela avaliação com intervalos pequenos de 1% de incremento.

Com relação ao quantitativo gerado pela empresa versus quantitativo de resíduo a ser incorporado, destaca-se que na empresa escolhida como emblemática para fornecer os resíduos, matérias-primas, parâmetros para formulação padrão e uso de forno túnel para

sinterização das amostras, é gerado um quantitativo médio de resíduo de 25 toneladas/mês e uma produção média de barbotina de 2400 toneladas/mês, correspondentes a um consumo médio de quartzo de 250 toneladas/mês. Sendo assim, o quantitativo médio de resíduo de 25 toneladas/mês corresponde a uma projeção de possibilidade de substituição do quartzo pelo resíduo máxima em torno de 10%.

Os fatores que motivaram este trabalho foram: redução ou eliminação do volume de resíduos de louças sanitárias acumulados nos lixões; redução de custos com descarte; uso de matéria-prima de custo mínimo e conservação dos recursos naturais; e, economia energética, a fim de minimizar o impacto ambiental e garantir a sustentabilidade ambiental no planeta.

Assim, o sucesso do trabalho terá influência direta na cadeia produtiva, trazendo benefícios econômicos não só para as indústrias de cerâmica sanitária, mas para o consumidor final, com produtos finais de menor custo e ecologicamente sustentáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo geral investigar a possibilidade de substituição parcial do quartzo por resíduos pós-sinterização de louças sanitárias em massas de cerâmicas para grés sanitário, propondo alternativas tecnológicas e ambientais para a reutilização desses resíduos.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar físico-quimicamente os resíduos pós-sinterização de louças sanitárias e as demais matérias-primas utilizadas na composição das barbotinas cerâmicas: caulim, argila *Ball Clay*, quartzo e feldspato.
- Formular e preparar as massas cerâmicas para grés sanitários com matérias-primas tradicionais e com resíduo de louças sanitária vitrificada, substituindo parcialmente o quartzo nas proporções de 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% e 10%;
- Avaliar variação de cor de secagem e de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, módulo de ruptura à flexão, perda ao fogo, retração linear de secagem e de queima dos sistemas, conforme as normas da ABNT/NBR 15097:2011.
- Caracterizar microestruturalmente os sistemas sinterizados; e,
- Avaliar se as propriedades físicas, mecânicas e químicas dos sistemas aditivados com resíduo são tecnicamente compatíveis com os padrões recomendados para a confecção de louça sanitária.

3 ESTADO DA ARTE

No que concerne ao aproveitamento de resíduos cerâmicos da indústria de louça sanitária nos mais variados tipos de materiais de construção: Medina *et al.* (2012a), Medina *et al.* (2012b), Costa *et al.* (2011), Gerra *et al.* (2009), Albuquerque (2009), Cavalcante *et al.* (2008), Cavalcante (2005), bem como Morelli e Baldo (2003).

Medina *et al.* (2012a), Medina *et al.* (2012b), Costa *et al.* (2011) e Gerra *et al.* (2009) propuseram a reutilização do resíduo sinterizado de cerâmica sanitária como agregado alternativa para materiais cimentícios. Medina *et al.* (2012a), Medina *et al.* (2012b) e Gerra *et al.* (2009) avaliaram o resíduo como agregado graúdo para concreto, já Costa *et al.* (2011) como agregado miúdo para argamassas. No caso do concreto, os autores ressaltam que o concreto desenvolvido com a brita proveniente do resíduo sinterizado da indústria de cerâmica hidrosanitária possui características mecânicas semelhantes ao concreto convencional. No que diz respeito as argamassas, resultados positivos também são reportados com incremento nas propriedades físicas e mecânicas das argamassas. Um fato interessante encontrado é que existe evidência de atividade pozolânica desenvolvida também pelos agregados miúdos oriundos da louça sanitária, ressaltam os autores.

Albuquerque (2009) analisou o potencial de reaproveitamento de resíduos cerâmicos industriais de louça sanitária, originados de várias etapas de fabricação (resíduo da lavagem da argila, resíduo da massa da barbotina e o resíduo do lodo da estação de tratamento) antes da sinterização das peças, analisando-os desde a fase “in natura” até a adição de um aditivo industrial, ADCER, e tendo como base de comparação a massa padrão de uma indústria de louça sanitária. Os resultados obtidos por Albuquerque (2009) demonstraram um grande potencial de aplicação dos resíduos na massa de produção de louça sanitária. Além do mais, todos os corpos de prova, com adição do aditivo industrial ADCER, dos três resíduos analisados a 1100 °C demonstraram propriedades bastante aceitáveis para a produção de revestimentos cerâmicos.

Cavalcante *et al.* (2008) e Cavalcante (2005) estudaram a possibilidade de aproveitamento de quatro distintos resíduos cerâmicos gerados no processo da indústria de louça sanitária para produção de massas para revestimento cerâmico, com resultados promissores.

Morelli e Baldo (2003) investigaram o abaixamento das temperaturas de queima e os efeitos benéficos nas propriedades gerais de massas cerâmicas típicas de um “tri-axial cerâmico expandido”, através da introdução de rejeito de vidro soda cal em suas composições.

As composições investigadas são referentes à massas de cerâmica artística, louça de mesa e louça sanitária. Testes em nível industrial mostraram que o vidro soda cal utilizado em proporções adequadas, promove uma melhora acentuada nas propriedades físico-mecânicas e também leva à sinterização de produtos em temperaturas mais baixas. Os autores destacam que uma diminuição na temperatura de queima da ordem de 80 °C a 100 °C pôde ser conseguida relativamente aquelas normalmente utilizadas para massas de louça sanitária.

Já no que concerne ao desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitário com propostas da incorporação de resíduos: Cavalcanti (2010), Guerino *et al.* (2010) e Silva (2008).

Cavalcanti (2010) estudou a possibilidade da incorporação de resíduos de vidro plano, oriundos das vidraçarias e do lixão de Campina Grande/PB, em massas cerâmicas para grés sanitários em substituição parcial ao feldspato, apresentaram propriedades físico-mecânicas que atendem os padrões recomendados para uso em grés sanitários, sendo tecnologicamente viável a sua utilização.

Guerino *et al.* (2010) avaliaram o comportamento de cerâmicas brancas triaxiais com incorporação de areia de moldes de fundição de ferro fundido em substituição a sílica, um fundente a base de silicatos em lugar do feldspato, além de uma argila de cor de queima branca. Os resultados mostraram a possibilidade de obtenção de cerâmicas triaxiais a partir destas matérias-primas alternativas.

Silva (2008) avaliou a possibilidade de aproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de indústria cerâmica na composição de massa cerâmica para produção de louças sanitárias, encontrando formulações que podem ser aplicadas em massa para produção de louça sanitária, bem como formulações adequadas para revestimento cerâmico.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A finalidade deste capítulo é apresentar os fundamentos teóricos sobre materiais cerâmicos e seus resíduos, de forma a colaborar na interpretação dos resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento desta pesquisa. Foram descritos os conceitos de cerâmica; cerâmica branca; matérias-primas para a confecção de barbotina cerâmica; resíduo de porcelana branca; produção de resíduo de porcelana branca; caracterização do resíduo de porcelana branca; implicações ambientais e perspectivas de utilização de resíduo de louça sanitária vitrificada.

4.1 Materiais cerâmicos

É sabido que a região nordeste do Brasil é muito rica em recursos minerais para a confecção de produtos cerâmicos. Dentre estes, podem ser destacados como os mais importantes as argilas, caulim, quartzo, feldspato, entre outros. Todos estes minérios possuem potencial de aplicação na obtenção de artefatos cerâmicos, podendo ser submetidos ou não a um beneficiamento, visando modificar as suas características físicas.

O termo argila é empregado para designar um material natural, de granulometria fina, com partículas de poucos micrômetros, a qual apresenta plasticidade quando a ela é adicionado certa quantidade de água. A fração de argila corresponde ao conjunto de partículas inferiores a 2 μm ou 4 μm , segundo as escalas de Atterberg e Wenworth, respectivamente do ponto de vista sedimentológico e granulométrico (MOTTA *et al.*, 2004).

Segundo Pereira (2006), os materiais cerâmicos são conhecidos desde os tempos mais remotos. Eles tem seu nome derivado da palavra grega “keramus”, que significa barro queimado, pois os utensílios feitos desse material, como panelas e vasilhames de água, eram obtidos a partir da argila moldada e submetida a queima. Na atualidade, esse termo se refere também a todo material inorgânico não metálico obtido após tratamento térmico a altas temperaturas, como por exemplo: pisos, louças para banheiros, vidros, fibras óticas, utensílios culinários, combustível nuclear, implantes ósseos e dentários, dentre outros.

As cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos: eles são frequentemente óxidos, nitretos e carbetos (CALLISTER, 2002), apresentando ligações iônicas e/ou covalentes, podendo ainda ser cristalinos ou amorfos (LAMA *et al.*, 2003). A larga faixa de materiais que caem dentro desta classificação inclui cerâmicas que são compostas de minerais de argilas, cimento e vidro (CALLISTER, 2002).

Lama *et al.* (2003) destacam que as características destes materiais são dependentes do mecanismo de ligação predominante. Entre elementos metálicos e não metálicos ocorrem as ligações iônicas, que possuem grandes diferenças em suas eletronegatividades.

Por outro lado, a ligação covalente compartilha elétrons, ao contrário das ligações iônicas, onde os elétrons são transferidos. Os elementos envolvidos são do tipo não-metálicos e as diferenças de eletronegatividade são pequenas. Muitos materiais cerâmicos possuem ligações iônicas e covalentes (LAMA *et al.*, 2003).

As cerâmicas são ainda materiais tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros (CALLISTER, 2002; PEREIRA, 2006). Com relação ao comportamento mecânico, os materiais cerâmicos são duros, mas muito frágeis (CALLISTER, 2002).

Por serem as ligações fortes e não direcionais, estruturas com ligações iônicas tendem a possuir pontos de fusão mais elevados (LAMA *et al.*, 2003). Lama *et al.* (2003) ainda salientam que compostos com predominância de um dos dois tipos de ligação (iônicas e covalentes) possuem pontos de fusão mais altos que aqueles em que nenhum dos dois tipos de ligação predomina.

Os materiais cerâmicos ainda apresentam uma tendência muito forte em apresentar fraturas antes da deformação plástica, resultante da baixa tenacidade que estes apresentam. Tendem a serem porosos, e os poros, junto com outras imperfeições, atuam como concentradores de tensões, favorecendo a propagação de trincas e reduzindo a resistência mecânica do corpo. Esses fenômenos combinados geram falhas, contrastando com o modo de falha mais lento e moderado dos metais, que dissipam energia por meio de deformação plástica (ZANDONADI e EMILIANI, 1999).

Retornando ao tema de classificação dos materiais cerâmicos, estes podem ser classificados com base no emprego dos seus produtos, natureza de seus constituintes, características texturais do biscoito (massa base), além de outras características cerâmicas ou técnico-econômicas (MOTTA *et al.*, 2002).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica, em seu Anuário Brasileira de Cerâmica (ABC, 2002), os materiais cerâmicos classificam-se como: cerâmica vermelha, cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos, vidros, cimento e cal. De uma forma mais simplificada, a classificação das cerâmicas baseia-se em duas categorias: 1) materiais cerâmicos avançados e 2) materiais cerâmicos tradicionais (VIEIRA *et al.*, 1997).

As cerâmicas tradicionais são obtidas a partir de matérias-primas naturais submetidas a métodos convencionais de processamento. O mesmo não ocorre com as cerâmicas avançadas, as quais são processadas utilizando-se matérias-primas sintéticas e com elevada pureza. Sendo submetidas a métodos que utilizam tecnologia de última geração e com rigoroso controle em seu processamento.

A cerâmica tradicional engloba a maior parte da produção cerâmica, pois utiliza matérias-primas de baixo custo e abundantes na natureza, como argilas, feldspatos, calcários e outros minerais cristalinos inorgânicos não metálicos (CRQ, 2011).

Informações destacando os diversos setores cerâmicos, seus produtos e as respectivas matérias-primas utilizadas, bem como algumas características do processo de fabricação encontram-se expostas na Tabela 1. Já a classificação dos principais produtos cerâmicos de acordo com as propriedades de absorção de água e resistência mecânica (CAVALCANTE, 2008) é apresentada na Tabela 2.

Tabela 1 - Principais setores cerâmicos, matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação.

CLASSIFICAÇÃO			PRODUTO	Matéria-prima										Moagem via úmida	Moagem via seca	Processo de conformação		Temperatura de Queima (°C)						
Tipo de cerâmica*	GRUPO**/ SETOR			Plástica		Não-plástica																		
				Argila comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato (***)	Filito	Talco	Calcário	Quartzo	Outros												
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica	Blocos, lajes	P										P										
		Vermelha	Telha	P				O						P	P									
			Agregado leve	P								O		P										
	2	Cerâmica Branca	Grés sanitário		P	S	P	O		S	O	P												
			Porcelana Mesa		P	P				P		P		S	S		O							
			Porcelana Eletr.		P	P				P		P		S	S		O							
			Faiança		P	O	S	S	S	P	S		P				P							
	3	Revestimentos	Pisos rústicos	P	O							O		P										
			Pisos via seca	P										P			P							
			Azulejo		P	P			O	S	S		P			P								
			Piso gresificado	O	P	S	S	P	O		S		P	O		P								
			Grês porcelânico		P	S	P		O		S	O	P			P								
Outras	4	Refratários			O						O	P												
	5	Isolantes				O					O	P												
	6	Especiais									O	P												
	7	Cimento	S						P	S	O		P											
	8	Vidro				S			S	P	P													
P	Processo ou composição principal (> 20%)		S	Processo ou composição secundária (< 10%)								O	Processo ou composição ocasional											

Fonte: Motta *et al.* (2001).

Tabela 2 - Tipologia de placas cerâmicas quanto a absorção de água, carga e módulo de ruptura.

TIPOLOGIA CERÂMICA	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	GRUPO ISSO	CARGA DE RUPTURA (N) (e > 7,5 mm)	MÓDULO DE RUPTURA (MPa)
Grés porcelânico	0,0- 0,5	Ia	>1300	>35
Grés	0,5- 3,0	Ib	>1100	>30
Semi-grés	3,0- 6,0	IIa	>1000	>22
Semi-poroso	6,0-10	IIb	>900	>18
Piso-poroso	10- 20	III	>600	>15
Azulejo	10- 20	III	>400	>15
Azulejo-fino	10- 20	III	>200	>12

Fonte: Tabela adaptada de Cavalcante (2008).

4.1.1 Cerâmica branca

Os materiais de cerâmica branca compreendem materiais constituídos por um corpo branco e recobertos por uma camada de vidrado cerâmico. Geralmente, são confeccionados a partir de barbotinas, massa composta constituídas por argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzo e fundentes (MOTTA *et al.*, 2001)., apresentando cores claras. Inclusive, a expressão “cerâmica branca” é proveniente do fato de que, no passado, devido a transparência dos vidrados procurava-se produzir corpos brancos e isentos de manchas.

Os materiais de cerâmica branca agrupam uma grande variedade de produtos de louça sanitária e doméstica, porcelana doméstica, azulejos, entre outros, que apresentam cor clara (branca, rósea, creme ou cinza claro) quando submetidos a patamares de queima a 950°C, e cor branca, rósea, cinza ou creme em patamares de queima a 1.250°C. Temperaturas mais altas de queima tendem a gerar produtos menos porosos. De uma forma geral, as cerâmicas brancas são queimadas acima de 1200 °C (TOFFOLI, 1997).

De fato, Motta *et al.* (2001) dizem que os produtos de cerâmica branca se diferenciam, entre outros fatores, pela temperatura de queima e pela composição da massa, notadamente o tipo de fundente. A busca por tons claros após a queima é para favorecer a aplicação dos vidrados que recobrem as peças cerâmicas (SANTOS, 1989; MOTTA *et al.*, 2001).

As porcelanas são queimadas a temperaturas superiores a 1.250 °C, apresentando porosidade muito próxima a zero e compreendem a porcelana doméstica, elétrica e técnica, as quais apresentam elevada resistência física ao ataque químico.

Segundo Motta (2001), o grés é feito a partir de matérias-primas menos puras, podendo incluir rochas cerâmicas como granito, pegmatito e filito como fundentes, ao invés de feldspato puro. Os produtos são queimados por volta de 1.250°C e apresentam absorção de água reduzida (geralmente entre 0,5% e 3,0%). Os principais produtos são os

artigos sanitários, também denominados de louças sanitárias.

Os produtos faiança são compostos de massas semelhantes ao grés, mas usualmente podem incorporar, diferentemente da composição do grés, fundentes carbonáticos, portadores dos minerais calcita e dolomita. As peças são fabricadas a temperaturas inferiores a 1.250°C e caracterizam-se pela maior porosidade ($> 3,0\%$) e menor resistência do que as porcelanas e o grés. Seus produtos incluem aparelhos de jantar, aparelhos de chá, xícaras e canecas, peças decorativas, etc.

Quanto ao método de conformação, os artefatos de cerâmica branca podem ser confeccionados por prensagem, moldagem ou colagem (TOFFOLI, 1997).

4.1.1.1 Matérias primas empregadas em cerâmicas brancas

Segundo Santos (1989), as argilas, quartzo, feldspato e água são as principais matérias-primas usadas em cerâmicas brancas; as massas contendo esses componentes são chamadas de massas triaxiais.

4.1.1.1.1 Argilas

A argila é a principal matéria-prima das massas triaxiais, sendo um material natural de textura terrosa e de granulação fina (ABC, 2011), dimensões inferiores a 2 μm (SANTOS, 1989). O termo “argila” refere-se aos componentes do solo com, que geralmente, adquire, quando umedecido em água, certa plasticidade pela ação não lubrificante (SANTOS, 1989). 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, 1985).

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 (SANTOS, 1989).

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, 1992). Santos (1989) ratifica que, além dos argilominerais as argilas contém, 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-alcalinos ou amorfos (SANTOS, 1989).

“Argilominerais” são partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (SANTOS, 1989). Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (SANTOS, 1989).

Segundo Silva (2001), os principais óxidos constituintes de uma argila são:

- SiO_2 : proveniente de duas fontes mineralógicas diferentes: do mineral ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e do quartzo livre;
- Al_2O_3 : quanto maior a quantidade deste óxido maior será a presença de material argiloso;
- Fe_2O_3 e TiO_2 : ambos são elementos considerados como impurezas, sendo considerados como óxidos fundentes que proporcionam a massa cores vermelhas, marrons e amarelas. Indesejáveis para artefatos de cerâmica branca;
- MgO e CaO : são considerados como óxidos fundentes. Quando forem provenientes de carbonatos podem causar problemas de furos no corpo cerâmico;
- Na_2O e K_2O : são óxidos fundentes e são desejáveis, por permitirem redução do percentual final de feldspatos na composição.

A supracitada plasticidade das argilas quando em presença de umidade é graças aos argilominerais (SANTOS, 1989), dentre outras propriedades: resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas.

Desde o século passado, muitos estudos tem sido realizados sobre a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos; tem sido estudadas as formas de ocorrência e a gênese das várias formas de argilas, dos solos e dos depósitos de interesse industrial e, em especial, a relação argilomineral ou argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas (SANTOS, 1989).

As argilas *Ball Clay* são as principais argilas empregadas em cerâmica branca. Estas argilas são cauliniticas e possuem alto teor de partículas com elevado teor de partículas de

dimensão coloidal (15% a 30%) (MORELLI e BALDO, 2003). Trata-se de uma argila com predomínio de caulinita acompanhada de outros argilominerais (ilita, esmectita e clorita), além de quantidades subordinadas de quartzo, feldspato potássico e calcita. Apresenta alta plasticidade, as vezes, refratária, comumente caracterizada pela associação com matéria orgânica e tonalidades que variam do amarelo claro a branco (SANTOS, 1989). Na Figura 1 pode ser visto a argila *Ball Clay* que foi coletada do reservatório de matérias-primas na indústria, sem beneficiamento.

Figura 1 - Argila *Ball Clay* sem beneficiamento.



Fonte: Fotos do próprio autor, 2011.

Quando há a necessidade de confecção de uma peça branca, as argilas para cerâmica branca são semelhantes às empregadas na indústria de refratários; sendo que para algumas aplicações a maior restrição é a presença de ferro e para outras, dependendo do tipo de massa, além do ferro a gibbsita. No caso de materiais de revestimento são empregadas argilas semelhantes aquelas utilizadas para a produção de cerâmica vermelha ou as empregadas para cerâmica branca e materiais refratários (ABC, 2011).

4.1.1.1.2 Caulins

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 e CHAVES, 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 e CHAVES, 1998).

Os caulins são constituídos basicamente por caulinita, são minerais mais puros do que as argilas e relativamente isentos de matéria orgânica além de apresentarem partículas de tamanhos maiores e pouca fração coloidal.

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 consequência do seu caráter mais refratário. Em adição, contribuem para o clareamento da cor e mulitização do material queimado em temperaturas mais elevadas (MORELLI e BALDO, 2003). Na Figura 2, pode ser visualizado o caulim que foi coletado do reservatório de matérias-primas na indústria, sem beneficiamento.

Figura 2 - Caulim sem beneficiamento.



Fonte: Fotos do próprio autor, 2011.

4.1.1.1.3 Quartzo

O quartzo é um material não plástico introduzido na massa como fonte de sílica, óxido de silício (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 “ α ” e o quartzo “ β ” (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).

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). Na Figura 3 pode ser visualizado o quartzo beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura 74 μm).

Figura 3 - Quartzo beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura 74 μm).



Fonte: Fotos do próprio autor, 2011.

4.1.1.1.4 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 feldspatos naturais são normalmente uma mistura em diversas proporções de alumino-silicatos de potássio, de sódio, de cálcio, de lítio e ocasionalmente de bário e de cério. Para a indústria cerâmica os feldspatos de maior importância são o potássico ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) e o sódico ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), por terem temperatura de fusão relativamente baixa e assim sendo empregados como geradores de “massa vítrea” nas massas cerâmicas e nos vidrados. (ABC, 2011).

Os feldspatos sódicos possuem menor ponto de fusão e geram líquidos de menor viscosidade. Este fato pode concorrer para a deformação das peças de grandes dimensões durante a queima. Pode ser visualizado na Figura 4 o feldspato beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura $74\text{ }\mu\text{m}$).

Figura 4 - Feldspato beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura $74\text{ }\mu\text{m}$).



Fonte: Fotos do próprio autor, 2011.

4.1.1.1.5 Água

A água é um veículo a ser considerado pela sua importância para processo e seu grau de pureza, geralmente a água utilizada em indústrias do setor é proveniente de poços artesianos e o tratamento de água é realizado com peróxido de hidrogênio, caso contrário torna-se necessários um rígido controle sob a qualidade desta matéria-prima recebida das companhias estaduais, pois estas contem uma quantidade elevada de eletrólitos.

4.1.2 Resíduo de louça sanitária vidrada

Conforme Ribeiro (2007), desde a revolução industrial o homem tem modificado muito rápido os seus hábitos de consumo tornando-se um grande gerador de resíduos, que na sua grande maioria são não biodegradáveis. É salutar salientar que a demanda contínua para o elevado índice de produtividade no mercado mundial atual tem levado a uma rápida redução dos recursos naturais, gerando simultaneamente uma elevada produção no volume de resíduos ou subprodutos, que em sua maioria não são reciclados diretamente.

Entende-se que resíduo é todo material que é descartado como rejeito durante o processo de fabricação de um determinado produto e que geralmente não é reaproveitado durante o processo e sem possuir aplicabilidade para outras atividades industriais. Os resíduos de louça sanitária estão demonstrados na Figura 5a, antes de beneficiado, e Figura 5b, após beneficiamento.

Figura 5 - Resíduo bruto de louça sanitária(a); resíduo de louça sanitária beneficiado em peneira ABNT nº 200 (abertura 74 μ m)(b).



Fonte: Fotos do próprio autor, 2011.

A indústria cerâmica é capaz de incorporar diferentes tipos de resíduos industriais, devido a poderem apresentar composição muito equivalente as das matérias-primas usadas na produção de peças cerâmicas. As argilas utilizadas como matéria-prima são constituídas de óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , FeO os quais apresentam baixa granulometria. Devido ao elevado consumo destas matérias-primas, é observado que há um grande potencial a ser explorado para a reutilização de resíduos com características semelhantes (PUREZA *et al.*, 2007).

Os resíduos industriais que apresentam baixa granulometria possuem características que são objetivadas pela indústria cerâmica. Isso ocorre devido à granulometria das matérias primas interferirem em diversas propriedades tais como: plasticidade da massa cerâmica, porosidade final, taxas de sinterização e densidade (PUREZA *et al.*, 2007).

O resíduo de porcelana branca é oriundo das etapas finais do processo. Essas etapas geram grandes quantidades de resíduo, onde com o aumento da produção decorrente dos últimos anos, há um novo custo aos produtores do setor cerâmico para gerenciar e descartar corretamente estes resíduos (MARQUES *et al.*, 2007).

Como as matérias-primas e formulação para a confecção da barbotina para grés sanitário são semelhantes as utilizadas na confecção de grés porcelânico e dada a escassez na literatura sobre as propriedades do resíduo de louça sanitária e ao mesmo se assemelhar em composição química, tratamento térmico, absorção de água e resistência mecânica ao resíduo de porcelanato, serão relacionadas a seguir as características do resíduo de grés porcelanato comparativamente ao resíduo de grés sanitário.

A fim de destacar quão semelhantes são as formulações de barbonita para grés sanitário e grés porcelanato, destaca-se que as formulações de grés porcelanato são constituídas basicamente de misturas de caulim, argila bola, feldspatos alcalinos, areias feldspáticas e quartzo (PINHEIRO *et al.*, 2010).

Pinheiro *et al.* (2010) demonstram a composição de uma massa cerâmica para porcelanato constituída de 40% em peso de caulim, 47,5% em peso de albita e 12,5% em peso de quartzo. As composições químicas das matérias primas utilizadas neste trabalho são dadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química das matérias primas (% mássico).

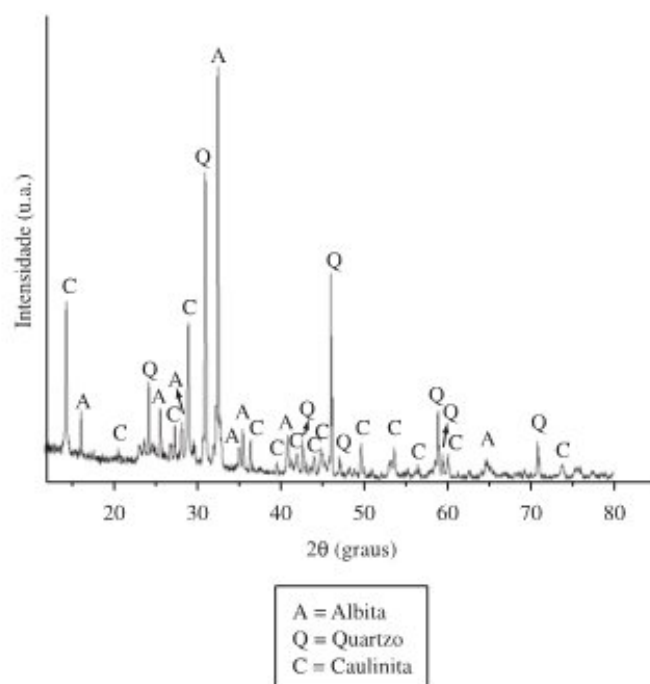
Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.*
Caulim	49,12	33,78	0,22	0,01	0,30	0,06	1,97	0,52	14,02
Albita	69,55	18,82	0,14	0,01	0,17	0,09	1,47	9,63	0,32
Quartzo	98,98	0,41	0,01	0,01	0,01	0,01	0,18	0,13	0,26

*PF= perda ao fogo.

Fonte: Pinheiro *et al.* (2010).

Segundo Pinheiro *et al.* (2010), o difratograma de Raios-X da massa cerâmica para a confecção de grés porcelanato é o exposto na Figura 6. As fases cristalinas identificadas foram: caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), quartzo (SiO₂) e albita (Na₂O.Al₂O₃.6H₂O). Este resultado está em acordo com os dados de composição química das matérias-primas individuais utilizadas (Tabela 3). Na Tabela 4, é evidenciada a composição química da massa formulada, onde se pode verificar que a massa cerâmica é constituída basicamente por SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O.

Figura 6 - Difratoograma de Raios-X da massa cerâmica estudada.



Fonte: Pinheiro *et al.* (2010).

Tabela 4 - Composição química da massa cerâmica (% mássico).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.*
65,05	22,50	0,15	0,01	0,20	0,07	1,51	4,80	5,79

*PF= perda ao fogo.

Fonte: Pinheiro *et al.* (2010).

De fato, a composição da massa cerâmica e as composições químicas das matérias-primas utilizadas para a confecção das barbotinas, para grés sanitário, no presente trabalho são semelhantes às demonstradas na Tabela 4. Além disso, o grés porcelanato é produzido em temperaturas máximas entre 1180 e 1240 °C (PINHEIRO *et al.*, 2010), também semelhantes ao grés sanitário.

4.1.2.1 Caracterização de resíduo de porcelanato branco

Para a caracterização do resíduo de porcelana branca constam na literatura, entre outros ensaios, os ensaios caracterização físico-química e análise térmica.

Marques *et al.* (2007) demonstram os resultados da análise de composição química do resíduo do polimento do porcelanato, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química (% em massa) do resíduo do porcelânico.

Amostra	PR*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	RI*
Resíduo	7,53	55,16	18,75	0,80	-	10,00	0,17	0,54	4,90

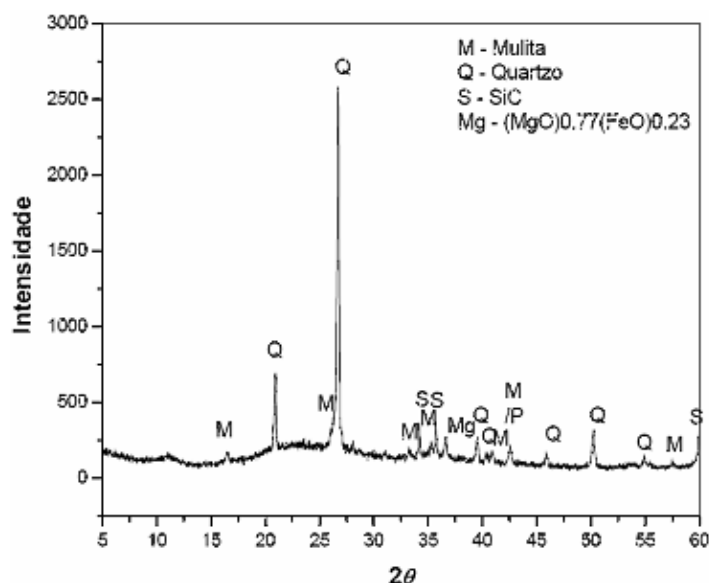
*PR= perda do rubro e *RI= Resíduo insolúvel.

Fonte: Marques *et al.* (2007).

Como demonstrado na Tabela 5, o resíduo analisado contém quantidades expressivas de sílica, alumina e óxido de magnésio, mas baixa quantidade de óxidos fundentes.

Segundo Marques *et al.* (2007), o resíduo apresenta como fases cristalinas, mulita, quartzo, carbeto de silício e periclase. Como demonstrado na Figura 7, onde se apresentam os resultados da difração de Raios-X do resíduo do polimento do porcelanato, segundo Marques *et al.* (2007).

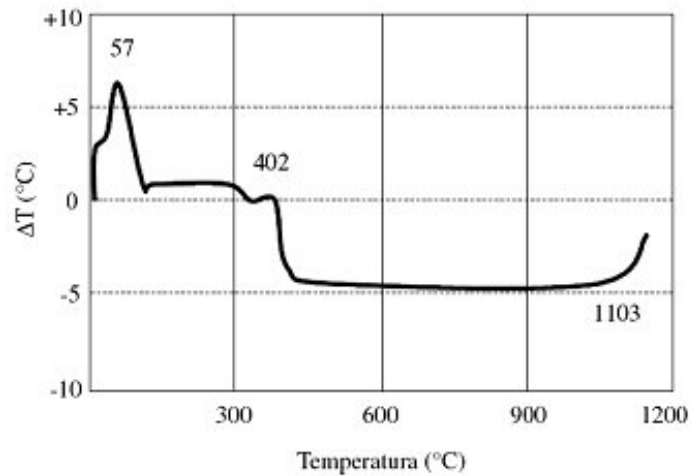
Figura 7 - Padrão de difração de raios x do resíduo de polimento de porcelanato.



Fonte: Marques *et al.* (2007).

Ao observar-se o resultado da análise térmica do resíduo de porcelânico apresentado na Figura 8, observa-se picos endotérmicos a 60 °C e 400 °C, resultante da decomposição de matéria orgânica incorporadas no resíduo. Em 1100 °C é evidenciado um pico endotérmico o qual relaciona-se a transição vítrea do resíduo (MARQUES *et al.*, 2007).

Figura 8 - Análise térmica diferencial do resíduo porcelânico.



Fonte: Bernardin *et al.* (2007).

4.1.2.2 Conseqüências ambientais do resíduo de louça sanitária

A falta de políticas específicas para o tratamento de resíduos ou a ineficiência destas cria condições para que os resíduos, oriundos dos processos industriais, apresentem efeitos ambientais e expressivos sobre a malha urbana, como o surgimento de aterros, entupimento de sistemas de drenagem, assoreamento de rios e contaminação do lençol freático. Elevando o custo social e econômico assumido pela sociedade (JOHN e ÂNGULO, 2004).

Conforme previamente mencionado neste trabalho, o resíduo de louça sanitária é originado nas etapas finais do processo, em larga escala. Por apresentar uma composição química composta, não pode ser facilmente utilizado pela indústria. Sendo assim, o material é empregado para fins secundários em aterramento de cavas.

De acordo com Bernardin *et al.* (2006), o descarte de resíduos industriais em aterros, além dos elevados custos econômicos, pode gerar problemas de conjunturas ambientais, como a contaminação do solo e agressão à vegetação do local de deposição. Nesse contexto, as soluções mais indicadas são a reciclagem ou reutilização da maioria dos resíduos industriais, tal como o resíduo de louça sanitária. De fato, Morelli *et al.* (2004) ressaltam que a utilização de resíduos industriais pode contribuir para a diminuição dos custos de produção e diversificação de produtos.

Nesse cenário, percebe-se que há uma crescente pressão dos governos de diversos países, dentre eles o Brasil, no sentido de adequar o desenvolvimento econômico industrial a manutenção da qualidade ambiental ou até mesmo recuperar essa qualidade, onde por força da ação da atividade humana, tenha sido degradada. Nesse panorama, o Brasil encontra-se no

momento de reorientar as suas estratégias de desenvolvimento econômico de forma ecologicamente sustentável, destacando a atualidade do tema proposto.

Mesmo com os empecilhos encontrados, o descarte de resíduos tende a diminuir de forma significativa no Brasil quanto no mundo. Para as indústrias a geração de resíduos está associada a custos, pois requer seu tratamento e/ou disposição adequados. As empresas tendem a atuar preventivamente, realizando ajustes, alterando o processo produtivo e usando tecnologias mais limpas, de forma sustentável e responsável permeadas de estudos capazes de detectar suas potencialidades, considerando apropriadamente os aspectos sociais, ambientais e econômicos.

4.1.3 Produção de esmalte

Os esmaltes ou vidrados cerâmicos para louça sanitária são responsáveis pela camada vítrea, a qual se liga a superfície de massa argilosa, com o propósito de torná-la impermeável à umidade e aos gases, ou para finalidade de aparência e decoração.

Os vidrados são produzidos na grande maioria através do processo de moagem, visando a redução dos tamanhos das partículas presentes na composição, garantindo a homogeneização da mistura. Os esmaltes são formulados a partir das bases (opaca ou transparente) sobre as quais os esmaltes serão pigmentados (FILHO, 1999).

O esmalte cerâmico é produzido por uma mistura de caulim, feldspato, quartzo, corantes e aditivos (ZASSO, 1997).

4.1.4 Conformação por colagem de barbotina ou fundição

Devido ao processo de escoamento da água por capilaridade através do corpo cerâmico e do molde, o processo de produção de louça sanitária é conhecido como colagem de barbotinas.

Callister (2002) descreve que nesse sistema, a massa cerâmica ou barbotina é vertida para o interior de um molde permeável, de forma que as partículas sólidas contidas na massa cerâmica ou barbotina se depositam na superfície do molde, deixando para trás uma camada sólida cuja espessura dependerá do tempo.

Callister (2002) ainda destaca que este processo pode ser continuado até que toda a cavidade do molde se torne sólida (moldagem sólida). Ou ele pode ser encerrado quando a casca na parede atinge a espessura desejada, mediante inversão do molde e o vazamento do excesso da suspensão argilosa; esse processo é denominado moldagem por drenagem.

De acordo com Reed (1995), são parâmetros de controle nos processos de colagem: reologia da barbotina durante o preenchimento do molde, taxa de vazamento, densidade da barbotina e limite elástico, fluxo reológico na drenagem, retração e liberação da peça do molde, resistência e plasticidade da peça durante a rebarbação e acabamento superficial.

4.1.5 Reologia da barbotina

A reologia da suspensão consiste no estudo da deformação ou fluxo de fluidos viscosos decorrente da aplicação de uma tensão ou pressão externa (OLIVEIRA, 2000).

As barbotinas cerâmicas apresentam um comportamento reológico que as caracterizam como sistemas não newtonianos, com características compreendidas entre fluidos plásticos e pseudoplásticos do tipo tixotrópico. Tanto a tixotropia como a pseudoplasticidade são propriedades não desejadas para a obtenção de barbotinas cerâmicas. Para evitar estes tipos de comportamentos reológicos das barbotinas, deve-se considerar: a formulação e suas composições químicas; a composição química da água de moagem, dos defloculantes e dos ligantes utilizados no processo; controle de moagem (granulometria dos materiais que compõem a barbotina) (NANDI *et al.*, 2011).

Destaca-se que ter o domínio da reologia das suspensões cerâmicas é primordial para a sua eficiência (OLIVEIRA, 2000; ROCHA, 2008; GOMES, 2005; NANDI *et al.*, 2011), homogeneização e para a minimização de custos de processo, já que afeta diretamente o comportamento das suspensões durante a mistura e as suas características de bombeamento e transporte (OLIVEIRA, 2000). O sucesso do entendimento da reologia do sistema resulta no sucesso da maior homogeneização da massa, na redução de defeitos no produto, no melhor controle da microestrutura e das propriedades cerâmicas.

4.1.5.1 Características reológicas da barbotina

Reed (1988) apresenta características intrínsecas à reologia de barbotinas:

- *taxa de sedimentação*: na suspensão argilosa as partículas não devem sedimentar antes do tempo necessário para a colagem. Para que a espessura da base não seja maior do que da parede formada, para evitar tensões pelo gradiente de secagem;
- *sensibilidade do molde*: o molde deverá ter áreas uniformes para que a taxa de colagem seja igual durante o processo;
- *desmoldagem*: o artefato cerâmico deve ser expelido do molde sem aderir ao mesmo em tempo hábil para garantir maior produtividade;

- *retração na secagem*: a retração de secagem deve ser baixa, para que sejam evitados quebras, trincas e empenamentos;
- *drenagem*: a barbotina em excesso deve escoar deixando a superfície do artefato cerâmico lisa no interior da peça;
- *ausência de bolhas de ar*: a barbotina não deve apresentar bolhas para evitar o aprisionamento de ar e evitar defeitos na microestrutura no corpo cerâmico;
- *resistência da peça*: a barbotina e consequentemente o corpo cerâmico devem conferir resistência mecânica ao corpo "verde" para que o mesmo possa ser manuseado nas operações de limpeza, acabamento, empilhamento, secagem, aplicação de vidrado cerâmico e queima;
- *viscosidade*: a viscosidade da massa argilosa deve ser a menor possível, para que a suspensão possa preencher todos os detalhes do molde. Não deve haver acréscimo da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento ou tixotropia;
- *baixa taxa de evaporação*: para evitar que um filme seco se forme na superfície da barbotina, que pó de aderir ao colado durante a drenagem, prejudicando o acabamento da peça.

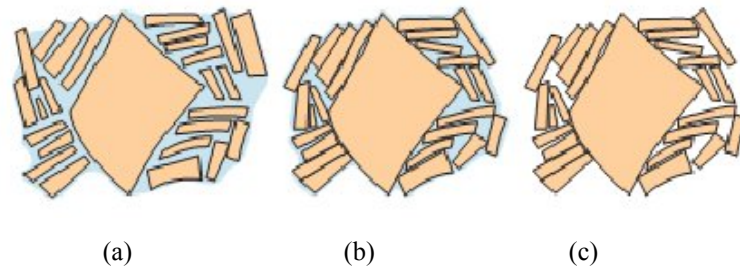
4.1.6 Secagem do corpo cerâmico

Segundo Callister (2002), uma peça cerâmica que foi conformada hidroplasticamente ou por fundição por suspensão pode conter algum líquido, que foi adicionado para ajudar nas operações de conformação. Albuquerque (2006) ressalta que é necessário eliminar esse líquido do corpo cerâmico de forma lenta e gradual até um teor suficientemente baixo.

Albuquerque (2006) ainda diz que esse procedimento é necessário para evitar tensões e defeitos nas peças (como trincas, bolhas, empenos, entre outros), pois o corpo cerâmico retém significativa porosidade e insuficiente resistência mecânica para a maioria das aplicações, destaca Callister (2002). Com a secagem do corpo cerâmico pode-se verificar o aumento da resistência mecânica do corpo cerâmico, devido a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas (PUKASIEWICZ, 2001).

Como demonstrado na Figura 9, à medida que o corpo cerâmico de argila seca, ele experimenta alguma contração em seu volume. Nos estágios iniciais de secagem, as partículas de argila estão circundadas e separadas entre si por um filme de água, à medida que a secagem progride e água é removida, a separação interparticular decresce, o que é manifestada como contração (CALLISTER, 2002).

Figura 9 - Vários estágios na remoção de água entre partículas de argila durante um processo de secagem. (a) corpo molhado; (b) corpo parcialmente seco; (c) corpo completamente seco.



Fonte: Callister (2000).

O processo de secagem pode ocorrer de forma natural ou artificial. A secagem natural oferece baixo custo, porém tem a desvantagem de ser um processo lento e de conferir baixa qualidade ao corpo cerâmico. O processo de secagem artificial ocorre de forma rápida e uniforme resultando em maior qualidade nos corpos cerâmicos (OLIVEIRA, 2000).

4.1.7 Processo de esmaltação

O processo de esmaltação consiste na aplicação de vidrados cerâmicos nos artefatos com a utilização de pistola de ar comprimido. É realizado em cabines dotadas de sistemas de exaustão e ar comprimido, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Processo de aplicação de vidrado cerâmico em um corpo cerâmico.



Fonte: Fotos do próprio autor, 2010.

No processo de esmaltação são monitorados: reologia do esmaltes e a perícia do operador em executar o processo. O controle do processo permite controlar: a espessura da camada do vidrado (esmalte cerâmico), tonalidade do corpo cerâmico, ausência de defeitos superficiais, entre outros.

4.1.8 Sinterização

Segundo Callister (2002), após a secagem, um corpo é usualmente queimado (sinterizado) ou cozido em forno, sendo submetidos ao tratamento térmico (SANTOS, 1989) em temperaturas entre 900 e 1400 °C; a temperatura de queima, sinterização ou cozimento depende da composição e das propriedades desejadas da peça acabada, acrescenta o autor. Os fornos contínuos trabalham em ciclos de 24 horas/dia, sem a necessidade de paradas para a descarga dos produtos, o calor é aproveitado para aquecer o ar combustão ou para aquecer a carga enfiada (SANTOS 1989).

Durante a operação de queima, faz-se uso do calor e de diversos mecanismos de transporte de material para converter pós-cerâmicos em sólidos policristalinos densos, de forma que ocorrem transformações físico-químicas, alterando as propriedades inerentes a todo produto cerâmico (SANTOS, 1989; SANTOS *et al.*, 2005); a densidade é adicionalmente aumentada (com decréscimo na porosidade) e a resistência mecânica é melhorada (CALLISTER, 2002). Durante o resfriamento a fase fundida forma uma matriz vítrea a qual resulta em um corpo denso e resistente (CALLISTER, 2002).

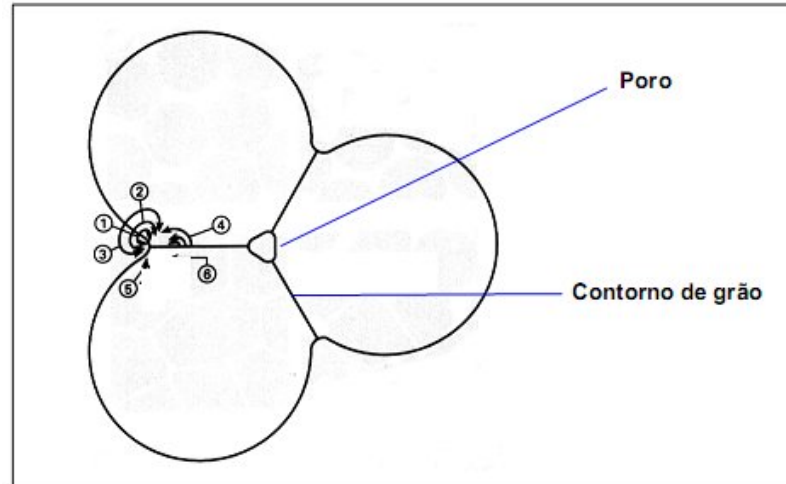
Ratificando, Santos *et al.* (2005) diz que na etapa de sinterização podem ocorrer alterações de porosidade, diminuição e/ou remoção de poros entre as partículas e retração dimensional. Observa-se um aumento do nível de densificação e das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos em função do aumento da temperatura final de sinterização (SANTOS *et al.*, 2005).

Essa densificação e incremento de propriedades ocorre pela ativação térmica através da qual um conjunto de partículas apenas em contato mútuo liga-se umas as outras formando um “pescoço”, em decorrência da transferência de átomos de uma partícula a outra por difusão (SANTOS *et al.*, 2005), que pode ocorrer por dois mecanismos predominantes: transporte pela superfície e transporte pela matriz, conforme ilustrados na Figura 11.

O mecanismo de transporte pela superfície envolve o movimento atômico por deslocamento superficial não ocasionando uma variação no espaçamento entre as massas envolvidas (sem densificação), pois o fluxo de massa origina e termina sobre a superfície da partícula. O movimento de transporte atômico pode ocorrer por difusão superficial (1) difusão por volume (2 e 4) ou evaporação-condensação (3) (Figura 11). A Figura 11 ilustra o mecanismo de transporte pela matriz ou volume, o crescimento do pescoço se faz por intermédio do movimento atômico pelo interior da partícula, depositando-se na região do

pescoço. Os principais mecanismos de transporte pela matriz são: difusão por volume (5) e difusão por contorno de grão (6) (LEE e RAINFORTH, 1994).

Figura 11 - Mecanismo de formação de pescoço através do transporte de átomos.



Fonte: Figura adaptada de Lee e Rainforth (1994).

O efeito final do processo de sinterização dos artefatos cerâmicos pode ser visualizado comparativamente nas Figura 12 e Figura 13, onde se pode visualizar o aspecto das peças antes e após a sinterização das peças já esmaltadas.

Figura 12 - Disposição das louças sanitárias na vagoneta antes do processo de sinterização.



Fonte: Fotos do próprio autor, 2010.

Figura 13 - Disposição das louças sanitárias na vagoneta após o processo de sinterização.



Fonte: Fotos do autor, 2010.

4.1.8.1 Transformações físico-químicas durante a sinterização

As principais transformações que ocorrem nos materiais cerâmicos quando submetidos a temperaturas elevadas e as reações provocadas nas várias etapas do ciclo de queima estão indicadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Principais transformações nos materiais cerâmicos.

Temperatura (°C)	Transformação
Até 150 °C	Eliminação da água livre não eliminada totalmente na secagem.
De 150 a 250 °C	Eliminação de água coloidal, que permanece intercalada entre as pequenas partículas de argilas (também chamada de água adsorvida ou água de ligação); decomposição de alguns hidróxidos de ferro $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$.
De 350 a 650 °C	Eliminação da água estrutural (também chamada de água de constituição).
De 400 a 600 °C	Decomposição de substâncias orgânicas contidas em argilas.
573 °C	Transformação do quartzo α (alfa) em quartzo β (beta).
Acima de 700 °C	Reações químicas da sílica com a alumina, formando sílico-aluminatos complexos que dão ao corpo cerâmico suas características de dureza, estabilidade, resistência física e química.
De 700 a 950 °C	Início da fusão de álcalis e óxidos de ferro.

De 800 a 950 °C	Decomposição de carbonatos com liberação de CO ₂ ; oxidação do carbono.
1000 °C	Início da fusão de CaO e FeO, com a formação de silicatos.
De 1060 a 1100 °C	Início da fusão de feldspato da formação de silicatos e aluminossilicatos.
Acima de 1000 °C	Os silico-aluminatos que estão em forma vítrea começam amolecer, assimilando as partículas menores e menos fundentes, dando ao corpo maior dureza, compatibilidade e impermeabilidade.
1200 °C	Formação da fase vítrea com redução de tamanho e porosidade.

Fonte: Tabela adaptada de Silva (2001).

Sequencialmente, Santos (2001) indica que durante a etapa de queima, o primeiro fenômeno que ocorre com o material argiloso, caso o material não tenha sido seco em estufa, é a eliminação da água livre (água fisicamente ligada a argila), apresentando uma perda de massa, sem retração, devido a eliminação da água presa nos poros da peça. Diferentemente, a eliminação da água adsorvida geralmente é associada a uma retração, a qual varia de acordo com o argilomineral predominante.

De acordo com Santos (2001), em temperaturas superiores, dos 250 °C e 300 °C pode-se ter a liberação das oxidrilas dos hidróxidos (como o hidróxido de alumínio) e, dos 400 °C aos 500 °C, a eliminação da água estrutural dos diversos minerais argilosos (SANTOS, 2001).

Entre 450 °C e 650 °C dá-se a decomposição das argilas, com liberação, sob forma de vapor, da água de constituição (quimicamente combinada na caulinita, constituinte fundamental da argila, contendo sílica e alumina) (SANTOS, 2001; FACINCANI, 1993).

As reações mencionadas são todas endotérmicas, absorvendo energia. Entretanto também podem acontecer reações exotérmicas, liberando energia, devidas a combustão de substâncias orgânicas presentes naturalmente ou adicionadas (SANTOS, 2001).

Em temperaturas em torno de 570 °C dá-se a transformação do quartzo na sua forma cristalina alfa para quartzo beta, acompanhada de significativa expansão (durante o resfriamento, nessa temperatura, ocorre contração) (SANTOS, 2001).

Se a argila contiver carbonatos, por volta de 400 °C a 600 °C, estes começam a se dissociar. Ocorre primeiro a dissociação do carbonato de magnésio e em temperaturas mais elevadas, por volta de 800 °C, ocorre a dissociação do carbonato de cálcio, bem mais abundante. Vale lembrar que estas reações são influenciadas pela velocidade de

aquecimento e que a dissociação dos carbonatos, libera CO_2 e absorve calor. É necessário tempo para que as reações se completem e sejam uniformes tanto nas pilhas como em cada uma das peças cerâmicas (SANTOS, 2001).

Acima dos 700°C também se desenvolvem as reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes, havendo formação de complexos sílico- aluminatos, que são responsáveis pela dureza, pela resistência física e química e pela estabilidade da peça cerâmica (SANTOS, 2001).

Por volta dos 800°C tem-se, normalmente, máxima dilatação. A essa temperatura, pode-se estabelecer um patamar de queima, mais ou menos amplo, que engloba um intervalo de temperaturas até $900^\circ\text{C}/950^\circ\text{C}$, quando se inicia a retração de sinterização e, portanto, as transformações mineralógicas. Nas ilitas, a retração ocorre após o pico de dilatação, por volta dos 800°C . Tem-se, então, uma retração brusca e rápida, em um intervalo de temperatura muito curto; muitas vezes, às ilitas estão ligados os carbonatos, que se dissociam a temperatura mais alta e dão origem a uma expansão, resultando na inflexão característica, por volta dos 920°C (SANTOS, 2001).

As argilas caulíníticas apresentam, geralmente, granulometria mais grossa que as argilas ilíticas, menor plasticidade e devido à elevada quantidade de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e são mais refratárias. Por sua vez, as argilas ilíticas devido à presença em maior quantidade de metais alcalinos e alcalinos terrosos, permitem a redução na temperatura de queima do processo (SANTOS 2001).

A presença de carbonatos de cálcio (CaCO_3) e/ou magnésio (MgCO_3), principalmente na forma de calcita e dolomita, resulta em uma adequada porosidade e reduz a retração linear do material. Esses carbonatos se decompõem entre 400°C e 900°C , liberando dióxido de carbono (CO_2), originando os óxidos de cálcio (CaO) e/ou magnésio (MgO), os quais reagem rapidamente com a alumina e com a sílica, resultando na formação de novas fases, os silicatos e silico-aluminatos de cálcio e/ou magnésio de caráter semi-refratário (ALBERS, 2001).

Segundo Facincani (1993), a dissociação do CaCO_3 se verifica a mais de 800°C , enquanto a do MgCO_3 a temperaturas mais baixas, próximas aos 600°C , com notável absorção de calor. O CaO e o MgO formados tendem a se combinar também com o ferro presente, formando silicatos duplos de ferro e cálcio. Este fato ocorre quando a quantidade de CaO é quatro vezes superior a de ferro.

Após a temperatura de 1000 °C ser atingida o material começa a se retrair e elimina-se a alimentação de combustível. O corpo cerâmico continua a se retrair e a ceder calor ao ambiente do forno, o inverso ocorre durante o preaquecimento e a fase inicial da queima (SANTOS, 2001).

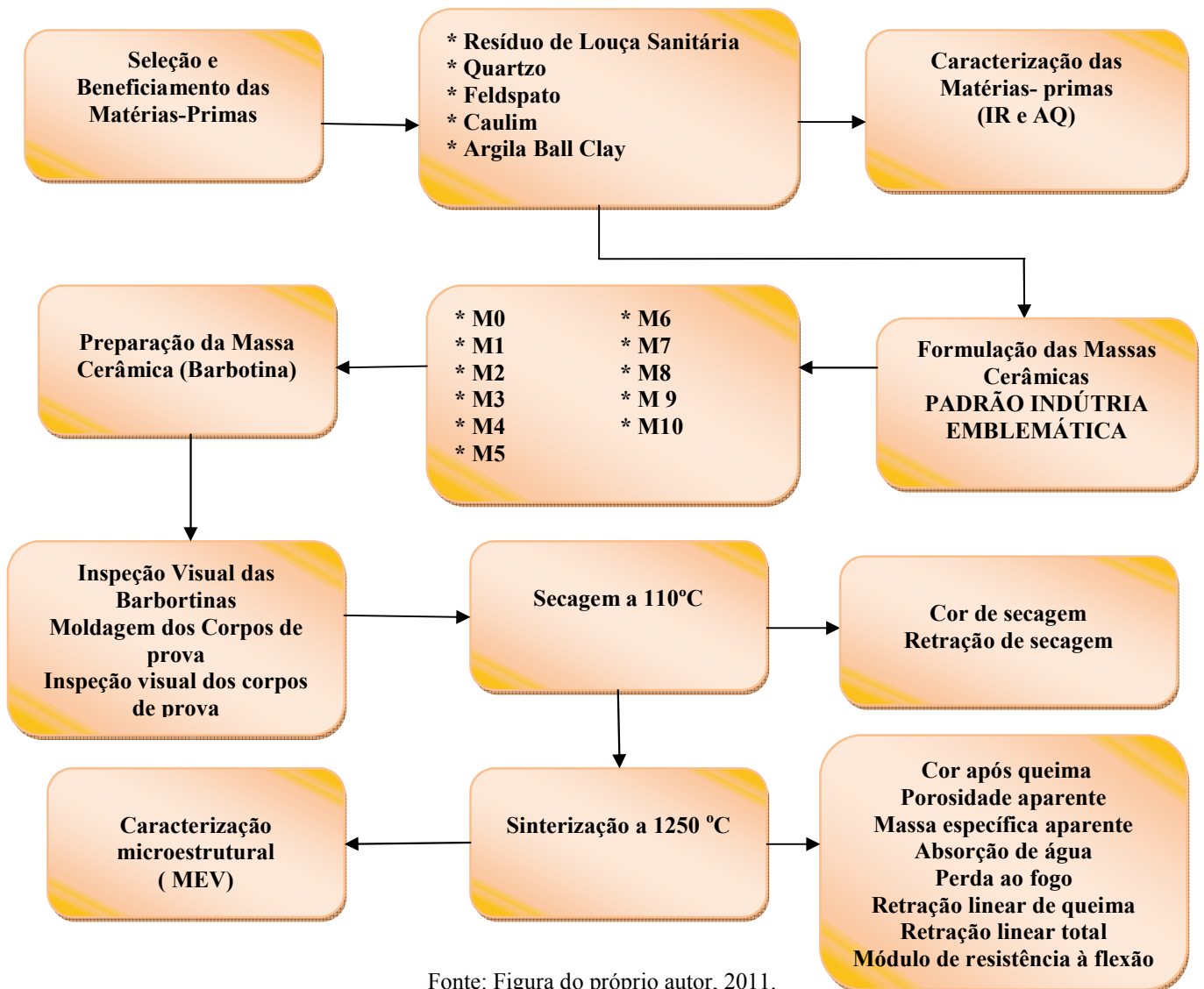
A temperatura de 1075 °C ocorre a formação de mulita primária, já que a formação de mulita secundária ocorre a aproximadamente 1200 °C, a qual é formada pela reação entre a argila e o feldspato. A viscosidade mais alta na fase vítrea da argila do que o feldspato favorece o crescimento dos cristais de mulita da argila para o feldspato. A mulita primária apresenta cristais pequenos ($<0,5\mu\text{m}$). Já os cristais de mulita secundária são finos e aciculares ($>1\mu\text{m}$). Os grãos de fases cristalinas serão mais rapidamente dissolvidos quanto menor forem (LEGLER *et al.*, 2009).

Durante o resfriamento da peça, nas regiões entre 600 °C e 500 °C deve apresentar resfriamento lento, pois neste intervalo de temperatura ocorre a transformação alotrópica do quartzo- β para o quartzo- α , e, portanto, a peça apresenta com grande conteúdo de sílica, tende a baixar a resistência ao choque térmico, não podendo sofrer variações bruscas de temperatura (SANTOS, 2001).

5 METODOLOGIA

Neste trabalho o procedimento experimental foi dividido em três etapas. A primeira etapa foi compreendida pelo beneficiamento e caracterização das matérias primas. A segunda etapa foi compreendida pela elaboração da formulação das massas triaxiais alternativas com a adição do resíduo do final do processo de fabricação de louças sanitária, moldagem e queima dos corpos-de-prova. Foram realizados, na terceira etapa, os ensaios físico-mecânicos, e a caracterização da microestrutura dos corpos cerâmicos. O procedimento metodológico utilizado para realização deste trabalho está descrito no fluxograma da Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma da metodologia utilizada para a elaboração da pesquisa.



Fonte: Figura do próprio autor, 2011.

5.1 Matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa

Na realização deste trabalho todas as matérias-primas utilizadas, assim como as amostras do resíduo de louças sanitárias, foram obtidas junto a uma indústria emblemática de Louças Sanitárias localizada em Pernambuco-Brasil.

As seguintes matérias-primas foram utilizadas na composição das barbotinas cerâmicas: resíduos de louças sanitárias; caulim oriundo da cidade do Cabo de Santo Agostinho/ PE; argila Ball Clay vinda da cidade de Alhandra/PB; quartzo e feldspato provenientes da cidade de Parelhas/RN; e, como defloculante, o silicato de sódio (Na_2SO_3) fabricado pela Pernambuco Química S/A.

5.1.1 Beneficiamento das matérias-primas

Todos os equipamentos utilizados para processamento da massa e resíduo foram fornecidos pela Indústria de Louças Sanitárias. As matérias-primas tradicionais foram submetidas aos processos de beneficiamento, compreendendo o peneiramento em malha ABNT nº 200 (74 μm).

Os resíduos de louças sanitárias foram submetidos a um processo de lavagem em água corrente a fim de retirar as prováveis impurezas e em seguida secos em estufa a temperatura de 110 °C durante 24 horas. Após secagem, os resíduos foram triturados e moídos via seca em moinho de bolas e beneficiados também em peneira ABNT nº 200 (74 μm). Utilizou-se um moinho de capacidade de 2 litros (material seco), revestido internamente com alta alumina e com corpo moedor de alta alumina.

5.2 Caracterização das matérias-primas utilizadas

As matérias-primas tradicionais: caulim, *Ball Clay*, feldspato e quartzo e o resíduo de louça sanitária foram caracterizados aplicando as técnicas de análise química, termogravimetria e análise térmica diferencial e espectrometria vibracional de absorção no infravermelho.

5.2.1 Análise química

Os resíduos de louças sanitárias e as matérias-primas foram submetidos a análise química, realizada no Laboratório de Análises Minerais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), segundo o Método N° 88 do Ministério do Interior – Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste - DRN/Divisão de Geologia/SAN. Foram determinadas as

constituições de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O e resíduo insolúvel, conforme indicado por Santos (1988) como sendo as determinações usuais.

As matérias-primas tradicionais, bem como os resíduos foram previamente peneirados em malha ABNT nº 200 (74 μm) e secos em estufa a 110 °C durante 24 horas para realização dos ensaios relativos a análise química.

5.2.2 Espectrometria vibracional de absorção no infravermelho

Os espectros qualitativos de infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr sólido e seco contendo pequena quantidade em massa (cerca de 3%, m/m) das amostras dos sólidos preparados. A mistura sólida KBr-amostra foi prensado durante 30 segundo a cerca de 3,0 toneladas, para obtenção das pastilhas em forma de discos de 13mm. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21 da SHIMADZU com resolução de 2 cm^{-1} na região compreendia entre 4000 e 400 cm^{-1} . A análise foi realizada no laboratório de Química do Núcleo de Tecnologia da Universidade Federal de Pernambuco- Campus do Agreste.

5.3 Formulações das massas cerâmicas triaxiais como alternativas para grés sanitário

A formulação cerâmica para grés sanitário utilizada nesta pesquisa foi confeccionada com base na massa padrão, recomendada por Santos (1992), a qual apresenta a seguinte composição média: SiO_2 , 67,9%; Al_2O_3 , 27,9%; Fe_2O_3 , 0,84%; CaO , 0,20%; MgO , 0,10%; Na_2O , 1,49%; K_2O , 2,01%. Estes teores foram aplicados ao padrão de formulação de massa cerâmicas da indústria de louças sanitárias emblemática na presente pesquisa, a qual indicou o percentual de cada matéria-prima a ser utilizada nas formulações.

Na Tabela 7, encontram-se compilados os percentuais de matérias-primas utilizados para a elaboração da massa cerâmica de referência sem resíduos de louça sanitária, determinada como M0 e também das massas com resíduo de louça sanitária substituindo parcialmente o quartzo nas proporções de 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% e 10%, as quais foram denominadas de M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10 respectivamente, a fim de determinar um percentual apropriado de resíduos que não comprometa as propriedades recomendadas por norma para a confecção de grés sanitário.

Tabela 7 - Percentuais das matérias-primas que foram utilizadas para realização da pesquisa.

Massas cerâmicas	Matérias- primas (%)				
	Caulim	Ball Clay	Feldspato	Quartzo	Resíduo
M0	27,20	14,20	48,00	10,60	0,00
M1	27,20	14,20	48,00	10,49	0,11
M2	27,20	14,20	48,00	10,39	0,21
M3	27,20	14,20	48,00	10,28	0,32
M4	27,20	14,20	48,00	10,18	0,42
M5	27,20	14,20	48,00	10,07	0,53
M6	27,20	14,20	48,00	9,96	0,64
M7	27,20	14,20	48,00	9,86	0,74
M8	27,20	14,20	48,00	9,75	0,85
M9	27,20	14,20	48,00	9,65	0,95
M10	27,20	14,20	48,00	9,54	1,06

Fonte: Tabela do próprio autor, 2012.

5.4 Preparação das barbotinas

As dez formulações e a massa 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 alumina, com capacidade para 2 Kg de material.

Para a confecção das barbotinas, foram utilizados, aproximadamente, 28% de água destilada e 72% de sólidos, com a adição de 5,0 ml de silicato de sódio com densidade de 1,40 g/cm³. Esse quantitativo de água e sólidos é sugerido por Santos (1992) para obtenção de uma densidade em torno de 1,80 g/cm³.

O tempo de moagem foi de 90 minutos. A moagem via úmida foi realizada até a obtenção de resíduo entre 6 e 7 % de retenção na peneira ABNT n° 325 (45 µm). Após a moagem, todas as barbotinas foram beneficiadas em peneira ABNT n° 60 (250 µm), afim de padronizar o tamanho máximo das partículas presentes nas barbotinas.

Para a determinação da densidade foi utilizado procedimento e instrução de trabalho utilizado pela indústria emblemática em questão no presente trabalho. Nesse procedimento, a barbotina a ser analisada é vertida em um picnômetro com capacidade volumétrica de 100 ml que, na sequência, é pesado em uma balança com exatidão de 0,01g, de modo que o quociente entre a massa e o volume ocupado pela barbotina seja a determinação a densidade.

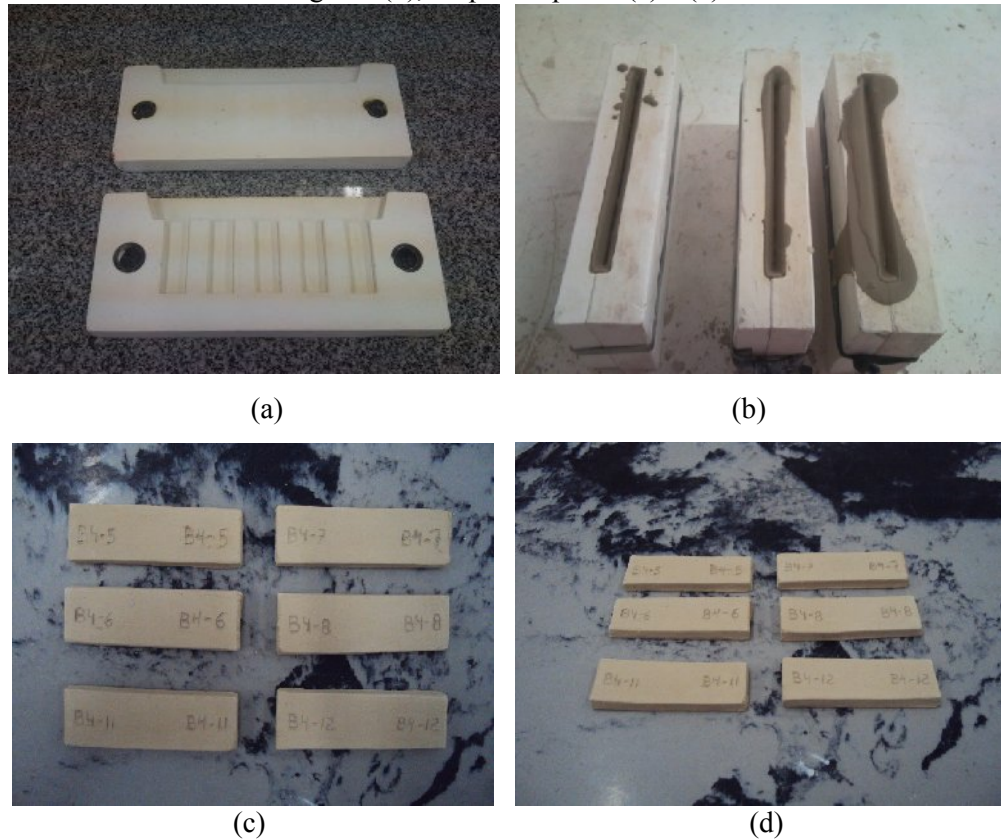
5.5 Aspectos reológicos

Todas as barbotinas das massas com substituição parcial de quartzo por resíduo (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10) foram inspecionadas visualmente, comparativamente entre si e com a barbotina da massa padrão (M0). Como a cor da massa e a textura.

5.6 Confecção dos corpos de prova

Para a confecção dos corpos de prova foi utilizado o processo de colagem em moldes de gesso com capacidade para cinco corpos de prova com dimensões de $6,0 \times 2,0 \times 0,5 \text{ cm}^3$, como ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Molde de gesso utilizado para a confecção dos corpos-de-prova (a); barbotina vertida no molde de gesso (b); corpos de prova (c) e (d).



Fonte: Fotos do próprio autor, 2010.

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. E, por fim, colocados em estufa e secos a 110°C por 12 (doze) horas.

5.7 Sinterização dos corpos-de-prova

Os corpos de prova foram submetidos ao processo de sinterização em forno túnel industrial com combustão a GLP (Figura 16), com patamar de queima a 1250°C por um tempo de 120 minutos. O ciclo de queima foi de 17 horas. Os corpos-de-prova foram acondicionados na mesma vagoneta e submetidos à mesma condição de sinterização.

Figura 16 - Forno túnel industrial utilizado para a queima das amostras.



Fonte: Fotos do próprio autor, 2010.

5.8 Inspeção visual dos corpos de prova verdes, crus e sinterizados

Todos os corpos de prova verdes, crus e sinterizados com substituição parcial de quartzo por resíduo (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10) foram inspecionados visualmente e comparativamente entre si e com os corpos verdes, crus e sinterizados da massa padrão (MO), ou seja, úmidos após o destacamento, secos a 110°C e sinterizados, respectivamente nesta ordem. Quanto a cor e a resistência para o manuseio.

5.9 Ensaios Tecnológicos

Os corpos de prova com a substituição parcial (1 a 10%) do quartzo pelo resíduo de louça sanitária, bem como a formulação padrão foram submetidos a mesma metodologia de ensaios cerâmicos após sinterização a 1250 °C (SANTOS, 1989): variação de cor, porosidade aparente, massa específica aparente, absorção de água, retração linear de queima e módulo de ruptura à flexão. Também foram verificadas a retração linear de secagem e a variação de cor após secagem a 110°C.

5.9.1 Representação esquemática dos corpos de prova

A representação do número de corpos de prova e os ensaios realizados nos ensaios realizados para as massas estão ilustrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros avaliados nos ensaios e número de corpos de prova.

Ensaio realizado	Parâmetro avaliado	T (°C)	Nº de amostras
Módulo de ruptura à flexão	Resistência após sinterização	1250	05
Retração linear	Retração linear de secagem	110	06
	Retração linear de queima	1250	06

Varição de cor	Cor de secagem	110	39
	Cor de queima	1250	11
Absorção de água	Absorção de Água	1250	06
Porosidade aparente	Porosidade Aparente	1250	06
Massa específica	Massa específica Aparente	1250	06
Perda ao fogo	Perda de massa do corpo após a sinterização	1250	05
MEV	Porosidade	1250	01
Infravermelho	Identidade dos constituintes das amostras	1250	01

Fonte: Tabela do próprio autor, 2012.

5.9.2 Variação de cor após a etapa de sinterização dos corpos cerâmicos

Através de uma inspeção visual, foram avaliadas as possíveis variações de cor e/ou tonalidade dos corpos de prova com e sem a substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada após a sinterização no patamar de queima de 1250 °C.

5.9.3 Porosidade aparente

O ensaio de porosidade aparente foi realizado com base na metodologia da norma ABNT/NBR 6220:2011, onde os valores foram determinados pela Equação 4.1.

$$PA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

onde: PA como a porosidade aparente (%), P_u como sendo o peso do corpo-de-prova úmido (g), P_s como o peso do corpo de prova seco (g) e P_i o peso do corpo-de-prova imerso (g). Os resultados do ensaio cerâmico de porosidade aparente foram obtidos de médias aritméticas de seis determinações, conforme compilado na Tabela 8.

5.9.4 Massa específica aparente

O ensaio de massa específica aparente foi realizado com base na metodologia sugerida por Santos (1989) e em consonância com a metodologia da norma ABNT/NBR 6220:2011 onde os valores foram determinados pela Equação 4.2.

$$MEA(g/cm^3) = \left(\frac{PA}{AA} \right) \quad (4.2)$$

onde: MEA é a massa específica aparente (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 (%). Os resultados do ensaio cerâmico de massa específica aparente foram obtidos de médias aritméticas de seis determinações, conforme compilado na Tabela 8.

5.9.5 Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado com base na metodologia preconizada pela norma ABNT/NBR 15097:2011. Este ensaio teve a sua realização após a etapa pós-sinterização, 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. O percentual de água é determinado pela Equação 4.3.

$$AA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

onde: AA é a absorção de água (%); P_u é o peso do corpo de prova úmido (g) e P_s é o peso do corpos de prova seco (g). Os resultados do ensaio cerâmico de absorção de água foram obtidos de médias aritméticas de seis determinações, conforme compilado na Tabela 8.

5.9.6 Retração linear de secagem e de queima

O ensaio de retração linear foi realizado com base na metodologia sugerida por Santos (1989) 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 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$RLS(\%) = \left(\frac{C_i - C_s}{C_i} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

onde: RLS é a retração linear após secagem (%); C_i é o comprimento inicial do corpos de prova (cm) e C_s é o comprimento do corpo-de-prova após secagem (cm).

$$RLQ(\%) = \left(\frac{C_s - C_q}{C_i} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

onde: RLQ é a retração linear após a sinterização (%); C_q é o 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). Os resultados dos ensaios de retração linear de secagem e retração linear de queima foram obtidos de médias aritméticas de seis determinações, conforme compilado na Tabela 8.

5.9.7 Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi realizado com base na metodologia sugerida por Santos (1989) Esse ensaio visa avaliar o percentual de material (água e matéria orgânica) que foi perdido da amostra durante a etapa de queima, pesando o corpo de prova após secagem da estufa (P_s) e após queima (P_q), conforme equação 4.6.

$$PF(\%) = \left(\frac{P_s - P_q}{P_s} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

onde: PF é a perda ao fogo (%); P_s é o peso do corpo de prova após secagem em estufa antes da sinterização (g) e P_q é o peso do corpos de prova queimado (g) . Os resultados dos ensaios cerâmicos de perda ao fogo foram obtidos de médias aritméticas de seis determinações, conforme compilado na Tabela 8.

5.9.8 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 é 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 prensa universal da marca SHIMADZU, modelo AG-X (Figura 17). A distância entre os pontos de apoio foi de 50 mm e carga aplicada de 50 N.

Figura 17 - Dispositivo para a determinação do módulo de ruptura a flexão.



Fonte: Fotos do próprio autor, 2010.

A determinação dos valores foi obtida através da equação 3.6.

$$MRF = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.6)$$

onde: MRF é o módulo de ruptura à flexão (MPa); P é a carga determinada no momento da ruptura (N); L é a distância entre os apoios (mm); b é a largura do corpo de prova (mm) e h a altura do corpo de prova (mm). Os resultados do ensaio de resistência à flexão foram obtidos de médias aritméticas de cinco determinações, conforme a Tabela 8.

5.10 Caracterização microestrutural massas cerâmicas sinterizadas

5.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Unidade Federal de Campina Grande-PB. Foi realizada em sistema dispersivo de baixo vácuo com microanálise por energia dispersiva em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-500. As amostras para a realização deste ensaio foram M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10, obtidas nos patamares de queima de 1.250 °C. Para facilitar as interações que ocorrem entre um feixe de elétrons e a amostra, as mesmas foram recobertas com ouro. O intuito primordial desse ensaio foi observar a morfologia da porosidade nas amostras.

As amostras foram retiradas por corte da região de fratura dos corpos de prova em formato cúbico de 5 mm de aresta, utilizando para tanto serra de bancada de precisão diamantada com sistema de arrefecimento.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo encontram-se apresentados e discutidos, os resultados obtidos durante a realização desta pesquisa, os quais compreendem: caracterização química, física, térmica e espectroscópica de infravermelho das matérias-primas; formulação das massas cerâmicas, bem como propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova obtidos.

6.1 Caracterização das matérias-primas

6.1.1 Análise química

As matérias-primas estudadas: caulim, argila *Ball Clay*, quartzo, feldspato e o resíduo de louça sanitária vitrificada, bem como suas composições químicas encontram-se na Tabela 9, contendo as determinações usuais: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O (SANTOS, 1988). Segundo Neves (2002), a análise química pode fornecer resultados de utilidade científica e industrial, mesmo não fornecendo uma avaliação completa das composições mineralógicas e das propriedades tecnológicas e físico-químicas.

Tabela 9 - Composição química das matérias-primas e do resíduo de louça sanitária vitrificada (% mássico).

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.*
Ball Clay	63,70	22,56	1,79	0,78	0,11	0,51	0,82	0,21	9,52
Caulim	48,79	34,16	2,28	0,55	0,05	0,15	0,22	0,14	13,66
Quartzo	98,52	0,42	0,21	0,15	-	0,04	0,01	0,07	0,03
Feldspato	66,86	18,44	0,45	0,05	0,39	0,10	9,42	3,61	0,66
Resíduo	52,40	31,11	0,31	0,07	0,35	1,65	0,80	13,02	0,29

*PF= perda ao fogo.

Fonte: Tabela do próprio autor, 2012.

Como pode ser visualizado na Tabela 9, a análise química apresentou teores de 48,79% de SiO₂ e de 34,16% Al₂O₃ para o caulim, os quais são teores característicos dos caulins brasileiros segundo Moraes (2003).

O quartzo apresentou percentuais de composição de 98,52% de SiO₂, característico para este tipo de material (VIEIRA, 2008).

Já a argila ball clay apresentou teor de 63,70% de SiO₂, patamar provavelmente indicativo da presença de argilominerais como: illita [(K.H) Al₂(Si.Al)₄O₁₀(OH)_{2-*x*} H₂O] e caulinita (Al₂O₃.2 SiO₂.2H₂O), como também indica a provável presença de quartzo livre. O teor de 1,79% de Fe₂O₃ é considerado baixo, o que é desejável para cerâmica branca. O percentual de 22,56% de Al₂O₃ ratifica a provável presença dos argilominerais supracitados. A perda ao fogo dessa amostra foi de 9,52% e caracteriza a presença de água livre adsorvida e

de água de constituição, bem como a presença de matéria orgânica em degradação (XAVIER *et al.*, 2008).

Com relação ao feldspato é observado que os principais constituintes são a sílica e o óxido de alumínio, seguidos pelo óxido de potássio e sódio. As amostras de feldspatos são do tipo feldspatos alcalinos, devido à grande porcentagem de potássio e sódio. O feldspato apresentou os percentuais de 66,86% de SiO_2 ; 18,44% de Al_2O_3 ; 3,61% de Na_2O e 9,42% de K_2O . Os teores identificam o feldspato como potássico (SOUZA, 2007).

Por fim, o resíduo de louça sanitária vitrificada apresentou os seguintes teores: 52,40% (SiO_2); 31,11% (Al_2O_3); 0,31% (Fe_2O_3); 0,07% (TiO_2); 0,35% (CaO); 1,65% (MgO); 0,80% (K_2O) e 13,02% (Na_2O). A perda ao fogo foi de 0,29%.

Fazendo-se a comparação do quartzo e do resíduo de louça sanitária vitrificada em relação aos óxidos, verifica-se que o quartzo apresenta maiores valores de SiO_2 (98,52%) em relação ao do resíduo de louça sanitária vitrificada (52,40%).

Além disso, o resíduo de louça sanitária vitrificada apresenta teor de Al_2O_3 de 34,16% contra 0,42% do quartzo. Ao se utilizar o resíduo em substituição ao quartzo, o aumento do teor de Al_2O_3 aumenta a característica de refratariedade da porcelana. Além disso, a presença da alumina em maiores proporções pode promover uma melhoria acentuada das características mecânicas, pois é capaz de reduzir as tensões residuais presentes no corpo queimado provocados pela transformação do quartzo- α em quartzo- β durante a queima da peça (STUDART *et al.*, 1996).

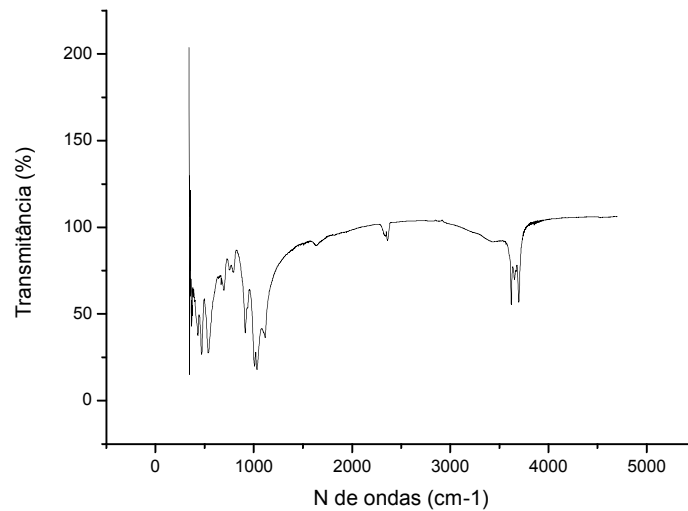
Por fim, o resíduo de louça sanitária vitrificada apresenta teores de óxidos fundentes (K_2O / Na_2O / CaO / MgO) mais elevados que os apresentados pelo quartzo, podendo formar fase vítrea na queima, contribuindo para uma possível redução na porosidade. Cavalcante (2005) ratifica dizendo que quando o resíduo contém elevado percentual de óxidos fundentes (CaO / MgO / K_2O / Na_2O), mostra-se extremamente susceptível a queima, embora tenha também maior quantidade do óxido refratário alumina (ALBUQUERQUE, 2009).

6.1.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

6.1.2.1 Ball Clay

A Figura 18 demonstra o espectro vibracional na região compreendida entre 460-3800 cm^{-1} , destacando-se as bandas de deformações axiais das ligações: Al-OH em 916 cm^{-1} ; Si-O-Al em 543 cm^{-1} ; Si-O em 478 cm^{-1} , comprovadas e identificadas por Madejová (2003).

Figura 18 - Espectro de infravermelho da argila *Ball Clay*.

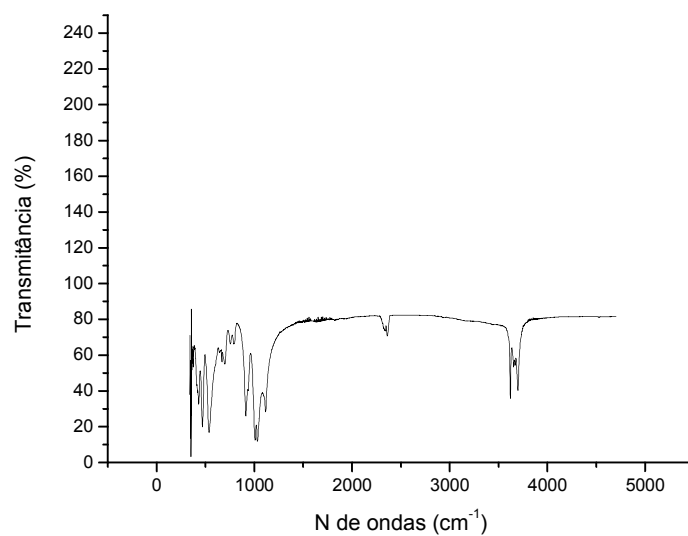


Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

6.1.2.2 Caulim

O espectro de infravermelho do caulim, apresentado na Figura 19, demonstra como bandas principais de deformações axiais das ligações: Al-O-H em $3690\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ podendo pertencer a caulinita e a muscovita; Si-O-Al em 560 cm^{-1} ; Al-OH em 900 e 1120 cm^{-1} . Os resultados citados estão em conformidade com a pesquisa de Akolekar *et al.* (1997).

Figura 19 - Espectro de infravermelho do caulim.

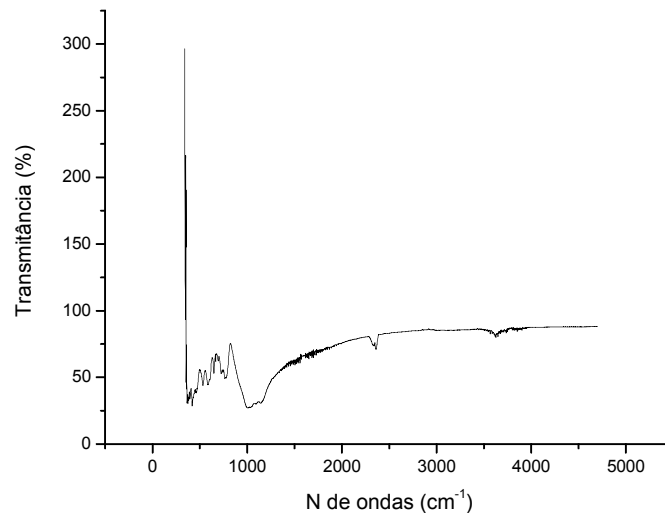


Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

6.1.2.3 Feldspato

A Figura 20 apresenta o espectro do feldspato, onde é possível observar as bandas de deformação axial das ligações: Si-O-Al em 540 e 720 cm^{-1} ; Si-O em 420 cm^{-1} . Os resultados citados estão em consonância com a pesquisa de Cavalcanti (2010).

Figura 20 - Espectro de infravermelho do feldspato.

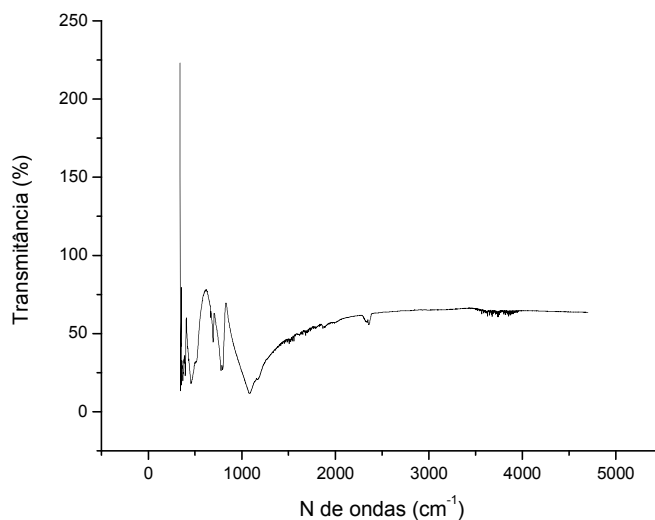


Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

6.1.2.4 Quartzo

O espectro do quartzo encontra-se exposto na Figura 21, demonstrando que as principais bandas de deformação axial das ligações são: Al-OH entre 1090-1100 cm^{-1} ; Si-O-Al em 790 cm^{-1} ; Si-O 470 cm^{-1} . A região compreendida entre 2300 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} é equivalente nos quartzos naturais. Liz *et al.* (2007) verificaram que as bandas nessa região estão relacionadas com a estrutura cristalina do quartzo ou com a ligação Si-O-Si sem a influência de impurezas.

Figura 21 - Espectro de infravermelho do quartzo.

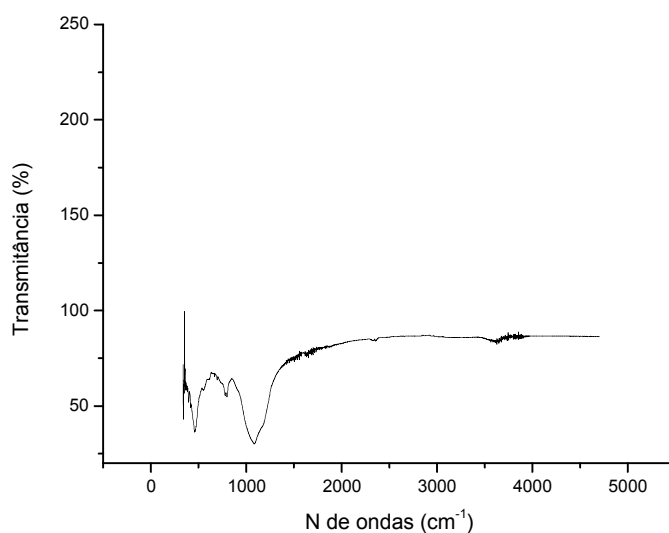


Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

6.1.2.5 Resíduo pós-sinterização de cerâmica vitrificada.

Conforme ilustrado na Figura 22, o espectro apresenta as bandas de deformação axial em: Al-OH entre 1090-1100 cm^{-1} ; Si-O-Al em 790 cm^{-1} ; Si-O 470 cm^{-1} . Comparativamente, semelhantes as do quartzo.

Figura 22 - Espectros do infravermelho do resíduo pós-sinterização de cerâmica vitrificada.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

6.2 Caracterização das massas cerâmicas

Os teores dos óxidos contidos nas massas analisadas (Tabela 10) constata-se que há pouca variação de composição dentre todas as massas cerâmicas com resíduo sinterizado incorporado à formulação, bem como quando comparadas à padrão (M_0), como demonstrados na Tabela 10.

Como já discutido em termos de análise química do resíduo (maior teor de alumina e menor teor de sílica que o quartzo), observa-se também na composição química das massas cerâmicas uma leve tendência a redução do teor de sílica e aumento do teor de alumina com o incremento da porcentagem de resíduo (Tabela 10). Além disso, ressalta-se também uma discreta tendência de aumento a porcentagem dos óxidos fundentes, principalmente em termos do Na_2O , pautado em 0,14 pontos percentuais.

Destaca-se que, apesar de ressaltados os incrementos em termos de alumina e óxidos fundentes frente à redução do teor de sílica na porcentagem da composição química da massa, acredita-se que não são patamares de diferença significativos para geração de possíveis modificações nos sistemas crus e pós-sinterização do ponto de vista físico, químico e microestrutural. Assim, acredita-se que o fato da adição do resíduo não alterar de forma significativa as análises químicas das massas cerâmicas é positivo para conservação das propriedades do artefato cerâmico com viabilidade tecnológica.

Tabela 10 - Composição química das massas cerâmicas (% mássico).

Massas Cerâmicas	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
M0*	64,85	21,39	1,11	0,28	0,22	0,16	4,71	1,81
M1	64,80	21,42	1,11	0,28	0,22	0,16	4,71	1,82
M2	64,75	21,46	1,11	0,28	0,22	0,17	4,71	1,84
M3	64,71	21,49	1,11	0,28	0,22	0,17	4,72	1,85
M4	64,66	21,52	1,11	0,28	0,22	0,17	4,72	1,86
M5	64,61	21,55	1,11	0,28	0,22	0,17	4,72	1,88
M6	64,56	21,59	1,11	0,28	0,22	0,17	4,72	1,89
M7	64,51	21,62	1,11	0,28	0,22	0,17	4,72	1,90
M8	64,46	21,65	1,11	0,28	0,22	0,18	4,72	1,92
M9	64,41	21,68	1,11	0,29	0,22	0,18	4,72	1,93
M10	64,36	21,72	1,11	0,29	0,22	0,18	4,72	1,95

*Massa padrão

Fonte: Tabela do próprio autor, 2012.

6.2.1 Análise entre as composições químicas da massa padrão, industrial e teórica

As composições químicas em percentual mássico dos óxidos contidos na massa padrão adotada no presente trabalho (M_0), oriunda da indústria emblemática, em uma massa teórica

(SANTOS, 1992); bem como em uma massa referente a outro padrão industrial utilizado por Silva (2008), encontram-se compiladas comparativamente na Tabela 11.

Com base na Tabela 11, é possível confirmar que a massa padrão apresenta sua composição química dentro das composições recomendadas tanto pela literatura (SANTOS, 1992), como pela indústria (SILVA, 2008), uma vez que pode ser observado que os teores de óxidos presentes nas três massas são muito próximos.

Tabela 11 - Comparação entre as análises químicas das massas: padrão, industrial e teórica (% mássico).

Massas Cerâmicas	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	CaO	MgO	K₂O	Na₂O
Padrão (M0)	64,85	21,39	1,11	0,28	0,22	0,16	4,71	1,81
Industrial (SILVA, 2008)	65,14	22,10	1,24	0,33	0,60	0,08	2,20	2,11
Teórica (SANTOS, 1992)	67,90	27,90	0,84	0,38	0,20	0,10	3,31	0,13

Fonte: Tabela do próprio autor, 2012.

6.3 Inspeção visual das barbotinas

Todas as barbotinas das massas com substituição parcial de quartzo por resíduo (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10) foram inspecionadas visualmente, comparativamente entre si e com a barbotina da massa padrão (M0). Foi constatado que todas obtiveram as mesmas características visuais da barbotina industrial, padrão (M0), como a cor da massa e a textura.

6.3.1 Características reológicas

Não se observaram alteração no aspecto reológico das barbotinas com a substituição parcial do quartzo pelo resíduo em nenhuma das proporções. De uma forma geral, podem ser observadas as seguintes características e propriedades comuns as massas cerâmicas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10.

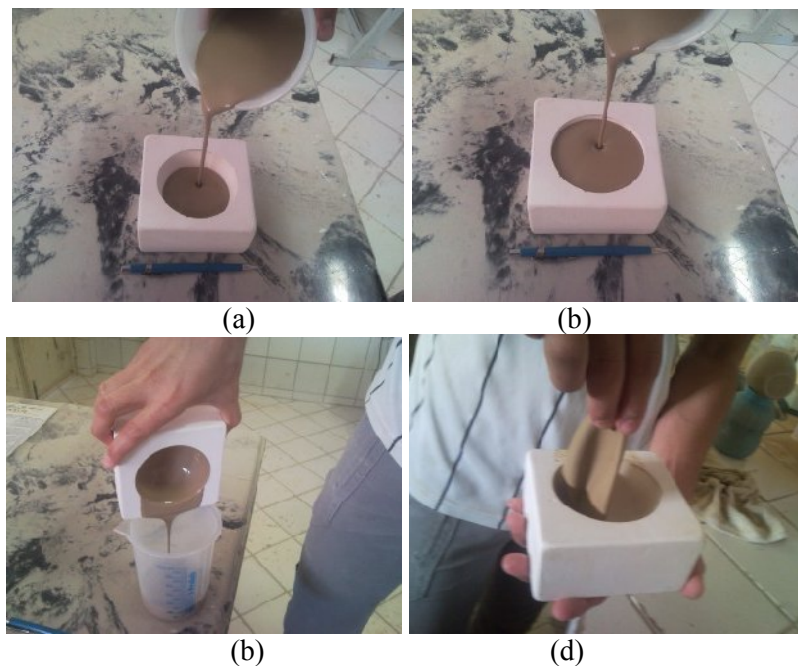
- As barbotinas apresentaram boa taxa de sedimentação evitando tensões pelo gradiente de secagem;
- Os corpos de prova foram expelidos do molde sem aderir ao mesmo, em tempo hábil e sem apresentar deformações, verificando-se apenas uma superfície lisa em todo o corpo; e,

- Durante o processo de moldagem observou-se a ausência de bolhas de ar em todos os sistemas, sendo uma importante característica para evitar os defeitos na microestrutura no corpo cerâmico.

Estas propriedades estão de acordo com características reológicas das barbotinas, segundo Reed (1988). O aspecto visual das barbotinas pode ser visto na Figura 23. Teve-se cuidado para adicionar o percentual de água adequado, sendo a densidade de todas as barbotinas mensurada via ensaio laboratorial, a fim de se verificar se a média de densidade previamente fixada para todas as barbotinas foi resguardada.

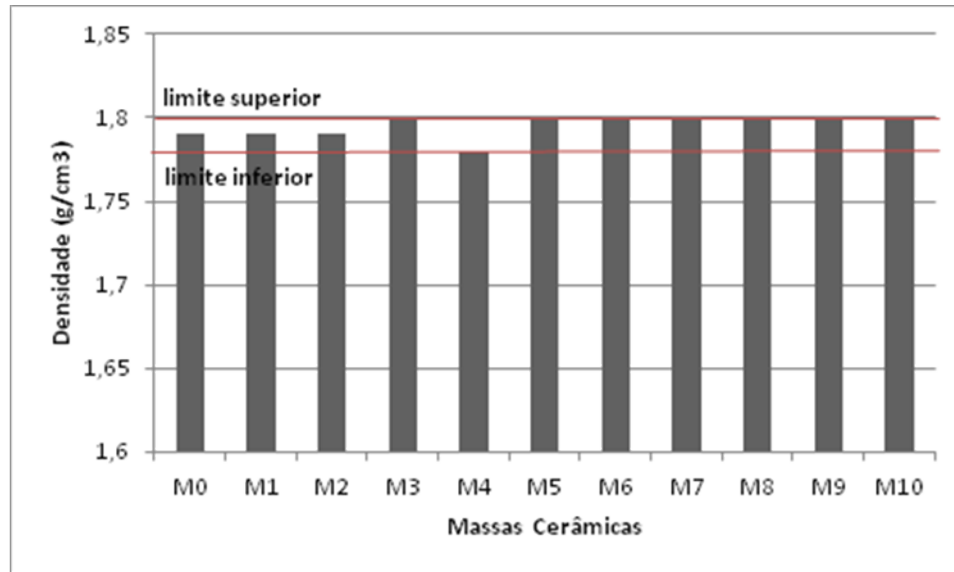
Os valores de densidade encontram-se expostos na Figura 24 onde se observa que foi obtida a densidade média em torno de $1,80 \text{ g/cm}^3$, previamente estabelecida nas formulações. Os valores variaram de $1,77$ a $1,80 \text{ g/cm}^3$, estando consoantes com o que estabelece Morelli e Baldo (2003) para louça sanitária.

Figura 23 - Aspecto reológicas das barbotinas.



Fonte: Fotos do próprio autor, 2010.

Figura 24 - Densidade das massas cerâmicas estudadas.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

6.4 Inspeção visual dos corpos verdes e crus

Todos os corpos verdes e crus das massas com substituição parcial de quartzo por resíduo (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10) foram inspecionados visualmente, comparativamente entre si e com os corpos verdes e crus da massa padrão (M0), quanto a resistência para o manuseio em verde e cru, bem como a variação de cor na secagem.

6.4.1 Resistência para o manuseio em verde e cru

Os corpos cerâmicos verdes M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10 apresentaram resistências semelhantes entre si, de acordo com a sensibilidade operacional, compatíveis com a necessária para que os corpos pudessem ser manuseados nas operações de limpeza, acabamento, secagem e queima. Assim sendo, constatou-se que a substituição parcial do quartzo pelo resíduo sinterizado de cerâmica sanitária, em suas diferentes proporções até 10%, não interferiu na resistência para manuseio do corpo verde e cru.

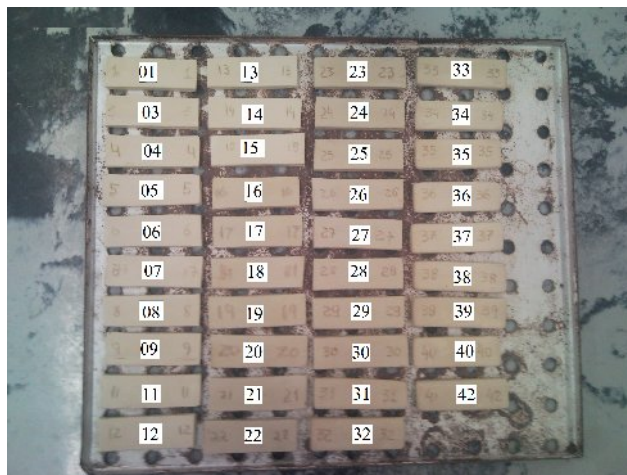
6.4.2 Variação de cor de secagem

Na Figura 25, podem ser vistos os aspectos visuais dos corpos-de-prova em cru cujo quantitativo de corpos de prova para as massas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10 utilizados nesse ensaio visual, encontram-se compilado na Tabela 12, relativo aos corpos numerados por coluna, de cima para baixo e, da esquerda para a direita.

Observa-se na Figura 25 que os corpos cerâmicos em cru apresentam cor creme, o que é positivo, dada a necessidade da cor do material cerâmico após queima ser clara, devido a

certas tonalidades de esmalte (SILVA, 2008). Por fim, constata-se que não houve variação de tonalidade dos corpos cerâmicos em cru após substituição parcial do quartzo pelo resíduo em até 10% pós-sinterização da cerâmica sanitária.

Figura 25 – Corpos de prova estudados apresentando cor creme em cru.



Fonte: Foto do próprio autor, 2011.

Tabela 12 - Identificação dos corpos de prova com as massas cerâmicas.

Massas Cerâmicas	Identificação dos corpos-de-prova
M0*	01; 03; 04; 05
M1	06; 07; 08
M2	09; 11; 12
M3	13; 14; 15
M4	16; 17; 18
M5	19; 20; 21
M6	22; 23; 24; 25
M7	26; 27; 28; 29
M8	30; 31; 32; 33
M9	34; 35; 36; 37
M10	38; 39; 40; 42

*Massa padrão

Fonte: Tabela do próprio autor, 2012.

6.5 Inspeção visual do corpo sinterizado

Todos os corpos após sinterização das massas com substituição parcial de quartzo por resíduo (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10) foram inspecionados visualmente, comparativamente entre si e com os corpos sinterizados relativos à massa padrão (M0) com relação a possíveis deformações e empenamentos e variação de cor.

6.5.1 Deformações e empenamento após a sinterização

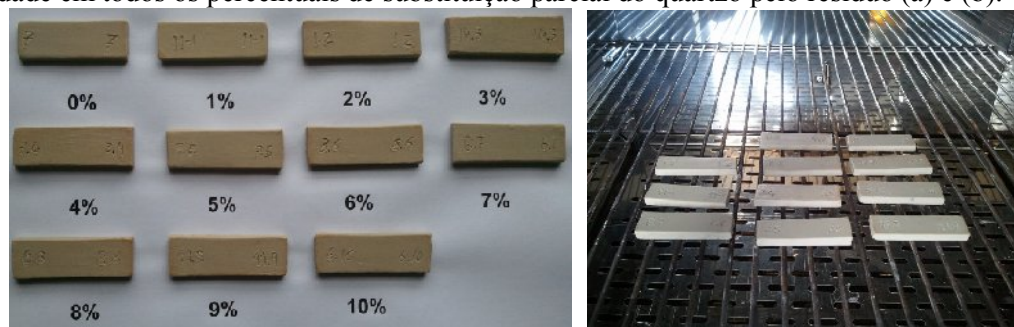
Constatou-se por inspeção visual que os corpos cerâmicos M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10, após a etapa de sinterização, não apresentaram trincas, empenamentos, fissuras, riscos e porosidade em toda a sua superfície, estando todas as massas qualificadas para a confecção de louças sanitárias de alto padrão de qualidade. Assim sendo, verificou-se que a substituição parcial do quartzo pelo resíduo sinterizado de cerâmica sanitária, em suas diferentes proporções, não interferiu em alterações relativas a deformações e empenamento após sinterização dos corpos cerâmicos.

6.5.2 Variação de cor após sinterização

Percebe-se, através deste ensaio visual, que todos os corpos cerâmicos obtidos após sinterização, tanto o padrão, como com diferentes substituições parciais do quartzo pelo resíduo, podem ser utilizados para a confecção de louças sanitárias em termos de variação de cor após sinterização, como ilustrado na Figura 26.

Na Figura 26 observa-se que todos os corpos cerâmicos sinterizados apresentam cor creme, estando dentro dos padrões industriais de acordo com Neves (2002), que destaca que por se tratar de cerâmica branca, as louças sanitárias exigem tonalidades claras de cores após sinterização. Estes resultados foram confirmados pela análise química, a qual apresentou teores de óxidos corantes baixos.

Figura 26 – Corpos de prova sinterizados estudados apresentando cor creme e sem variação de tonalidade em todos os percentuais de substituição parcial do quartzo pelo resíduo (a) e (b).



(a)

(b)

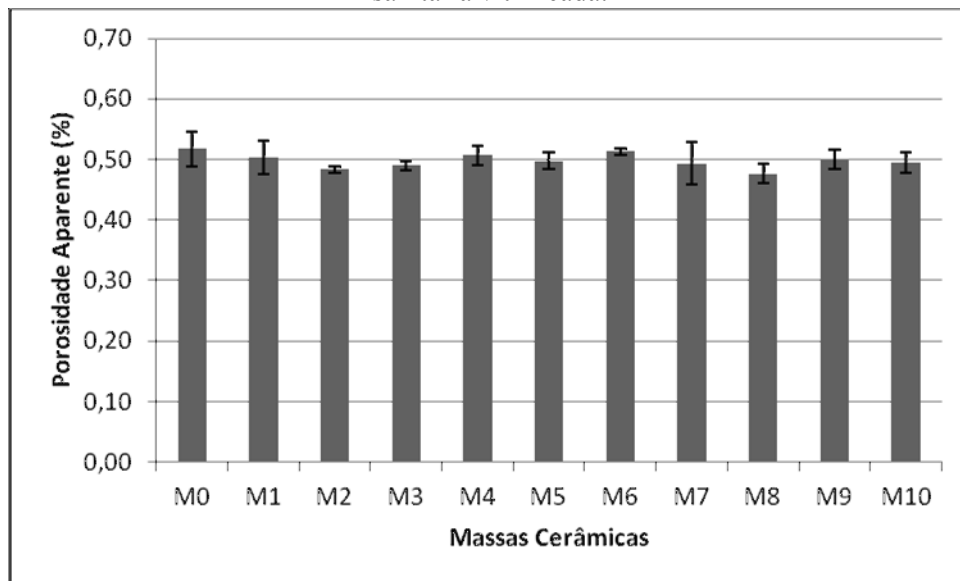
Fonte: Fotos do próprio autor, 2011.

6.6 Ensaios físico-mecânicos dos corpos-de-prova sinterizados

6.6.1 Porosidade aparente

Os valores adquiridos para a porosidade aparente das massas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10, após sinterização na temperatura de 1250 °C, podem ser visualizados na Figura 27.

Figura 27 - Porosidade aparente em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

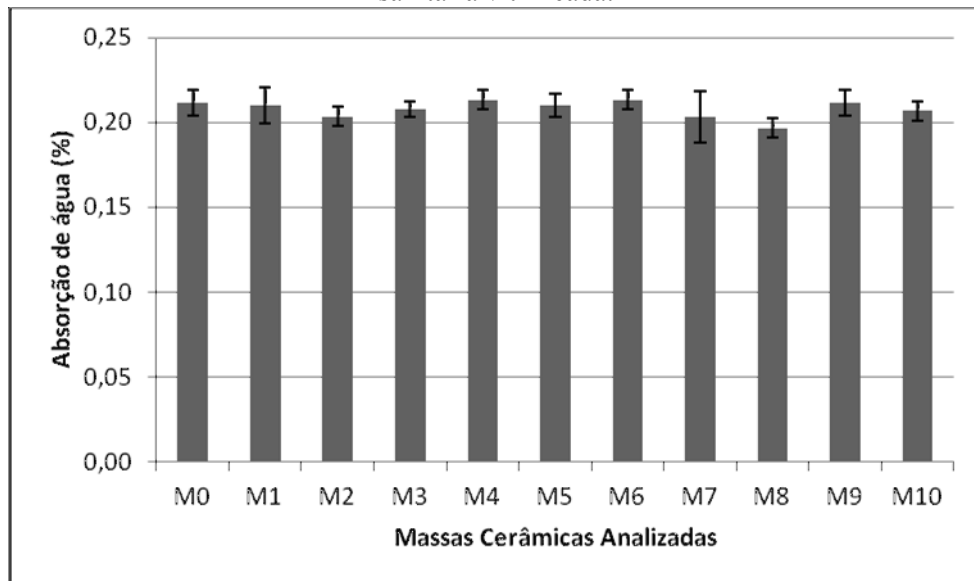
Conforme pode ser visto na Figura 27, não foram observadas alterações significativas nos valores da porosidade em todas as massas com substituição parcial de quartzo pelo resíduo (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10), em relação à massa padrão (M0). Todos os valores de porosidade das massas cerâmicas estão compreendidos em torno de 0,50%. Esse comportamento já era esperado e está intrinsecamente relacionado com a não alteração significativa da composição química das massas quando da substituição parcial do quartzo em até 10% pelo resíduo sinterizado de louça sanitária.

Acredita-se que para maiores porcentagens de adição de resíduo, supondo que o poder refratário da alumina seja maior que a compensação da formação de fase líquida, poderia haver o aumento da porosidade devido à menor densificação do corpo. Por outro lado, se a compensação dos óxidos fundentes for capaz de minimizar o fenômeno relacionado ao aumento da alumina, pode ser que não se tenha redução do parâmetro de porosidade aparente, necessitando-se de avaliações mais profundas em trabalhos futuros que apliquem maiores teores de adição de resíduo de cerâmica sanitária sinterizada.

6.6.2 Absorção de água

Os valores adquiridos para a absorção de água das massas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10, com substituição parcial de 0 a 10% de quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada, encontram-se expostos na Figura 28.

Figura 28 - Absorção de água em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Segundo pode ser observado na Figura 28, não há variação significativa no parâmetro absorção de água quando da substituição parcial do quartzo pelo resíduo em todas as porcentagens analisadas, comparativamente ao padrão M0. Esse comportamento já era esperado e está intrinsecamente relacionado com a não alteração significativa da composição química das massas quando da substituição parcial do quartzo em até 10% pelo resíduo sinterizado de louça sanitária.

Com base no parâmetro de absorção de água, as massas cerâmicas com resíduos variando entre 1% e 10%, obtidas à temperatura de sinterização de 1250 °C, podem ser utilizadas para a confecção de louças sanitárias, bem como a massa padrão M0. Essa afirmação deriva do fato de apresentarem teores de absorção de água compreendidos em torno de 0,20%, abaixo do valor máximo estabelecido pela norma ABNT/NBR 15097:2011, o qual é de 0,50%.

Silva (2008) ratifica a necessidade de observar esse patamar crítico, uma vez que experiências em empresas de louça sanitária mostram que ultrapassar este percentual pode causar sérios danos ao produto e conseqüentemente ao cliente, pois a louça sanitária

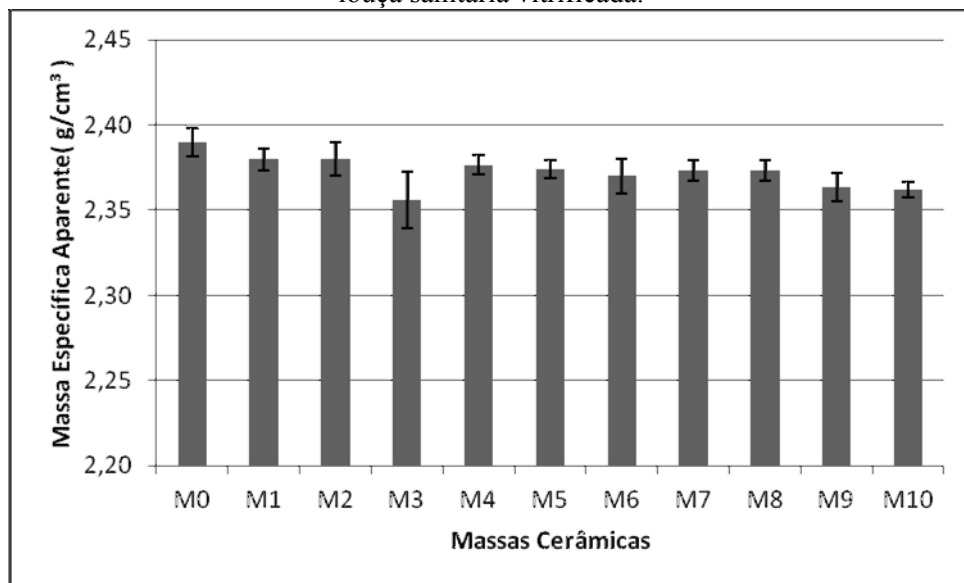
apresentará um alto índice de porosidade e com o passar do tempo o acúmulo de umidade nos poros causará expansão por umidade. Logo, a autora alerta que por esse motivo é um valor normatizado pelas empresas deste ramo.

6.6.3 Massa específica aparente

Os valores adquiridos para massa específica aparente para as formulações M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10, com substituição parcial de 0 a 10% de quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada, podem ser visualizados na Figura 29.

Observa-se na Figura 29 que não ocorreram alterações significativas nos valores da massa específica aparente para nenhum dos corpos cerâmicos após a adição das porcentagens de resíduo estudadas, até 10%. Os valores médios obtidos foram de: $2,39\text{g/cm}^3$ para a amostra M0; $2,38\text{g/cm}^3$ para as amostras M1, M2 e M4; $2,37\text{ g/cm}^3$ para as amostras M5, M6, M7 e M8; $2,36\text{ g/cm}^3$ para as amostras M3, M9 e M10.

Figura 29 - Massa específica aparente em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

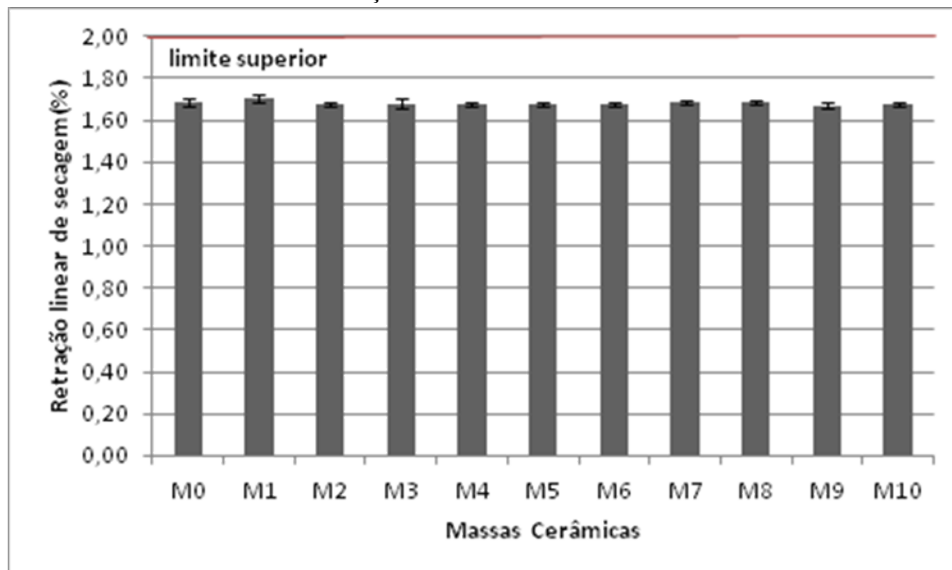
Esse comportamento já era esperado e está intrinsecamente relacionado com a não alteração significativa da composição química das massas quando da substituição parcial do quartzo em até 10% pelo resíduo sinterizado de louça sanitária.

Segundo Melo (2006) o aumento da massa específica aparente dá-se pela formação de fase líquida, a qual penetra nos poros pré-existentis deixando o material mais denso, assim sendo, aparentemente não houve essa alteração na formação de fase líquida para os sistemas estudados.

6.6.4 Retração linear de secagem e de queima

Nas Figura 30 e Figura 31 constam os valores obtidos para a retração linear de secagem e retração linear de queima, respectivamente, para as massas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10.

Figura 30 - Retração linear de secagem em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

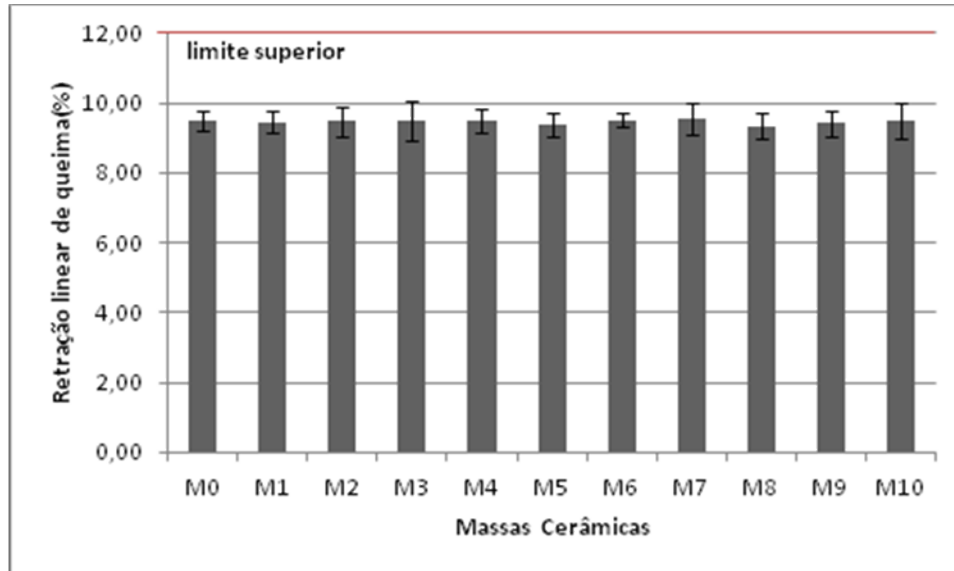
Observa-se na Figura 30 que não ocorreram alterações nos valores da retração linear de secagem para nenhum dos corpos cerâmicos após a adição das porcentagens de resíduo estudadas, até 10%. O valor máximo obtido foi de 1,71% para a amostra M1 e o valor mínimo de 1,67% para as amostras M2, M5 e M9; e, a massa padrão (M0) apresentou valor médio de 1,69% de retração linear de secagem.

Esses resultados demonstram que não houve modificações desta propriedade com a substituição do quartzo pelo resíduo de louça cerâmica. Isso pode estar relacionado com o fato de o resíduo de louça sanitária vitrificada não apresentar plasticidade, tal como o quartzo, elemento que está sendo parcialmente substituído.

Além disso, Cavalcante (2005) ressalta que a retração linear de secagem é extremamente dependente da granulometria do material. Como o quartzo e o resíduo foram

ambos classificados na peneira ABNT nº 200 (abertura 74 μm), não houve essa interferência no sistema estudado.

Figura 31 - Retração linear de queima em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Na Figura 31 é observado que, para todos os corpos cerâmicos analisados, os valores médios para a retração linear de queima estão compreendidos em torno de 9,50%. Esses resultados demonstram que não houve modificações desta propriedade com a substituição do quartzo pelo resíduo de louça cerâmica. Esse comportamento já era esperado e está intrinsecamente relacionado com a não alteração significativa da composição química das massas quando da substituição parcial do quartzo pelo resíduo sinterizado de louça sanitária.

Observa-se, ainda, que os valores obtidos para a retração linear de queima em todas as massas cerâmicas, estão abaixo do valor máximo de 12,0% estabelecidos pela indústria emblemática.

Acredita-se que para maiores porcentagens de adição de resíduo, a retração de secagem também não venha a inviabilizar a aplicação do material cerâmico devido a grandes variações dimensionais, podendo ser esse fenômeno regido pelo aumento do teor de alumina em substituição do quartzo, como constituinte refratário da porcelana, ser capaz de reduzir as tensões residuais presentes no corpo queimado (STUDART *et al.*, 1996), equilibrado por outro fenômeno que é o aumento no teor de óxidos fundentes do resíduo em relação ao quartzo (CAVALCANTE, 2005).

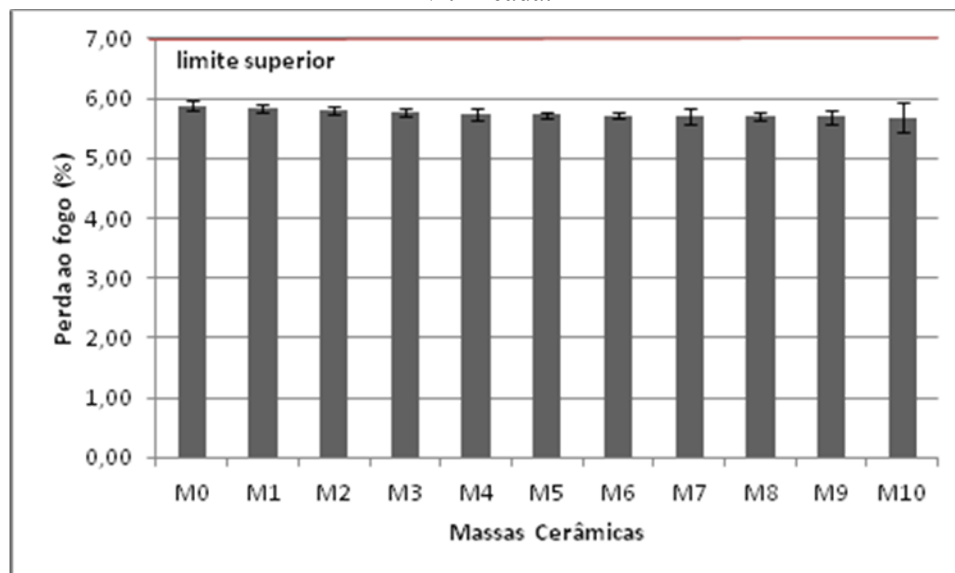
6.6.5 Perda ao fogo

Podem-se visualizar os valores de perda ao fogo para as massas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10 na Figura 32, onde é observado que o valor máximo obtido foi de 5,7% para a amostra M7 e o valor mínimo obtido de 5,9% para a amostra M0. Esses resultados demonstram que não houve modificações significativas desta propriedade com a substituição do quartzo pelo resíduo de louça cerâmica vitrificada em até 10%. Esse comportamento já era esperado e está intrinsecamente relacionado com a não alteração significativa da composição química das massas quando da substituição parcial do quartzo pelo resíduo sinterizado de louça sanitária.

Salienta-se, ainda, que os valores obtidos para a perda ao fogo em todas as massas cerâmicas, estão abaixo do valor máximo de 7,0% estabelecidos pela indústria emblemática.

Acredita-se que para maiores porcentagens de adição de resíduo, esse parâmetro não fosse vir a ser também significativamente alterado, pois o resíduo não adicionaria matéria orgânica ao sistema estudado.

Figura 32 – Perda ao fogo em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.



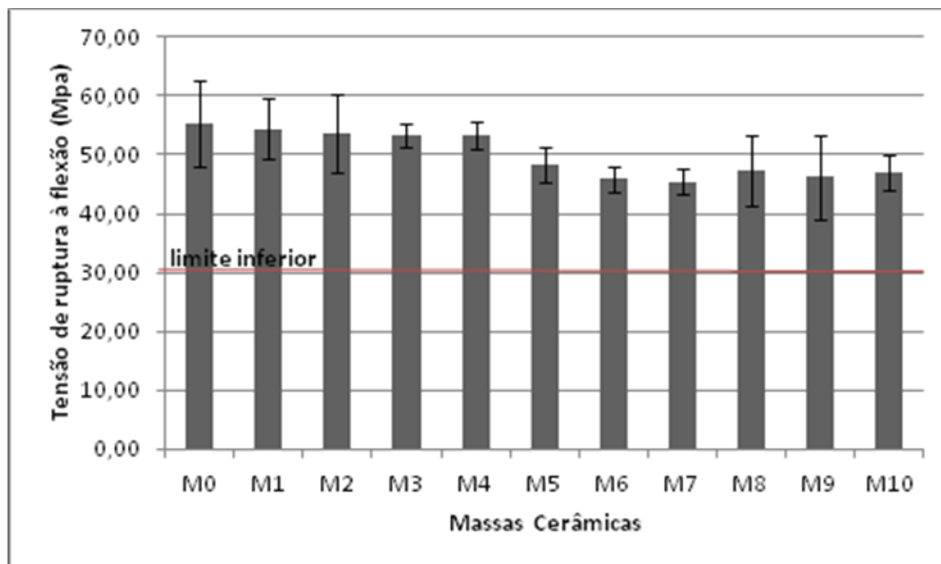
Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

6.6.6 Tensão de ruptura à flexão em três pontos

A Figura 33 apresenta os valores adquiridos para a tensão máxima das massas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10, com substituição parcial de 0 a 10% de quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada. De acordo com Amorim (2007), os artefatos cerâmicos devem possuir boa resistência mecânica, pois baixas resistências irão dificultar o processo de transporte e acondicionamento, podendo ocasionar ao corpo cerâmico trincas ou lascamentos que podem comprometer o desempenho do produto final.

Pode-se observar na Figura 33 que não foram obtidos variações significativas da tensão máxima de ruptura à flexão de três pontos, tanto comparativamente dentre todas as massas com substituições parciais de quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada, como as comparando com a massa padrão. O valor médio máximo obtido foi de 55 MPa para a amostra M0 e o valor médio mínimo de 46 MPa para a amostra M7. Esse comportamento já era esperado e está intrinsecamente relacionado com a não alteração significativa da composição química das massas quando da substituição parcial do quartzo pelo resíduo sinterizado de louça sanitária.

Figura 33- Tensão máxima em função da substituição parcial do quartzo pelo resíduo de louça sanitária vitrificada.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Acredita-se que para maiores porcentagens de adição de resíduo, três fenômenos concorram ao mesmo tempo relacionados com a redução do percentual de óxido de silício, com o aumento do percentual de óxido de alumínio; e, por fim, com o aumento de fundentes, todos na composição química das massas associados com o incremento da adição de resíduo.

Com relação ao primeiro fenômeno, acredita-se que a alumina, por ser um óxido mais refratário que a sílica, poderá reduzir a resistência mecânica pela maior formação de mulita, comportamento típico dos cerâmicos sílico-aluminosos. Já o segundo fenômeno está relacionado também com a presença da alumina, uma vez que esta pode promover uma melhoria acentuada das características mecânicas, pois é capaz de reduzir as tensões residuais presentes no corpo queimado provocados pela transformação do quartzo- α em quartzo- β durante a queima da peça (STUDART *et al.*, 1996). Por fim, a maior quantidade de óxido fundente, poderá ter influência no aumento da densificação do corpo cerâmico.

Vale salientar que os fenômenos ocorrem simultaneamente e não isoladamente como abordado somente com fins de avaliar os possíveis comportamentos e influências no sistema quando da adição do resíduo. O equilíbrio e a priorização de um fenômeno em relação a outro dependerá da temperatura de queima, granulometria, percentuais de resíduo adicionados que irão influenciar na composição química final da massa, entre outros parâmetros.

Salienta-se, ainda, que os valores obtidos para a resistência máxima em todas as massas cerâmicas, estão acima do valor mínimo de 30 MPa estabelecidos por Cavalcante (2008) para placas cerâmicas do tipo grés. Assim, todas as massas estão qualificadas para a confecção de louças sanitárias de alto padrão de qualidade. Ressalta-se que esse parâmetro foi baseado em Cavalcante (2008) porque não foi localizado um valor mínimo para comportamento mecânico de louça sanitária nas ABNT/NBR 6220:2011 e ABNT/NBR 15097:2011.

6.7 Caracterização microestrutural dos corpos de prova sinterizados

6.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Da Figura 34 a Figura 44 estão apresentadas as micrografias da superfície de fratura dos corpos-de-prova das massas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10, sinterizados a um patamar de queima de 1250 °C e com ampliação de 2000 vezes, com o objetivo de observar a morfologia da massa sinterizada, bem como o aspecto da porosidade das amostras.

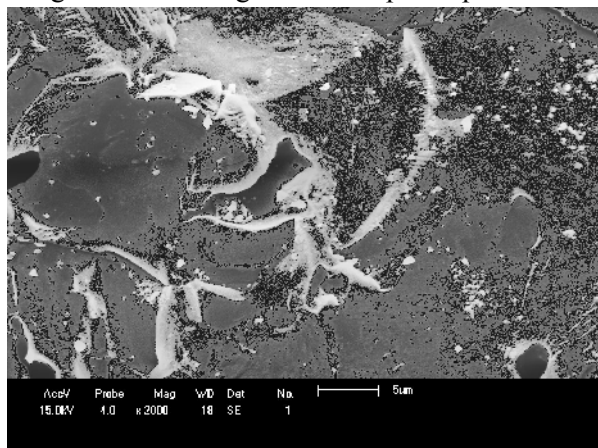
Observa-se que as formulações M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10 apresentam poros abertos e rugosidade na superfície da fratura. As formulações M0, M1, M2, M3, M4, M6, M9 apresentam poros com formato esférico e fechados. As formulações M0, M1, M3, M4, M5, M6, M7, M8 e M10 apresentam poros abertos e irregulares.

Destaca-se que, independente da quantidade de resíduo incorporado ao sistema, a morfologia do material sinterizado é a mesma, mostrando eficiente formação de fases líquidas seguidas de densificação dos corpos cerâmicos em questão.

Comparando-se as massas com a adição de resíduos e a massa padrão (M0), sem a adição de resíduo, não se observa evolução significativa no número de poros presentes nas micrografias, o que ratifica os resultados encontrados para porosidade aparente, absorção de água, massa específica e resistência mecânica.

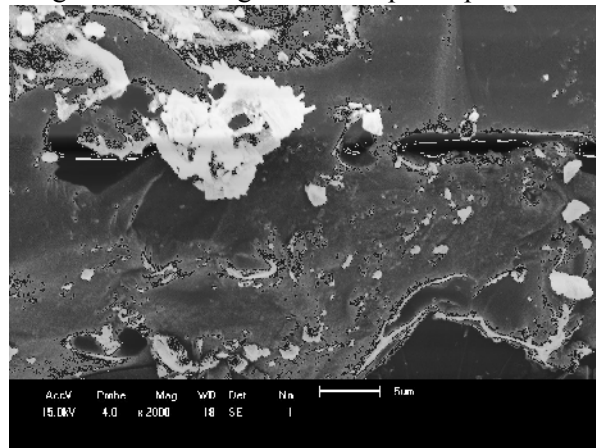
Como já debatido, esse comportamento já era esperado e está intrinsecamente relacionado com a não alteração significativa da composição química das massas quando da substituição parcial do quartzo pelo resíduo sinterizado de louça sanitária.

Figura 34 - Micrografia do corpo-de-prova M0.



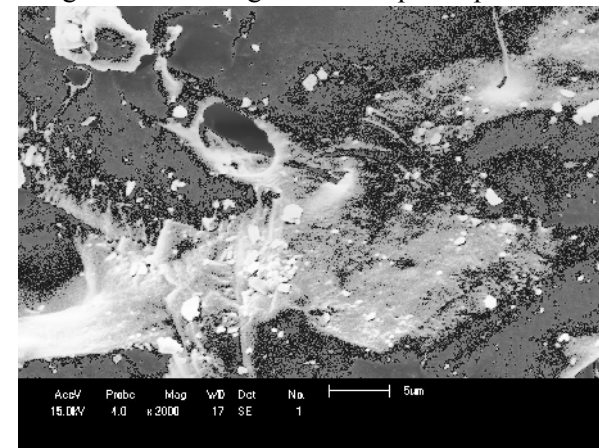
Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 35 - Micrografia do corpo-de-prova M1.



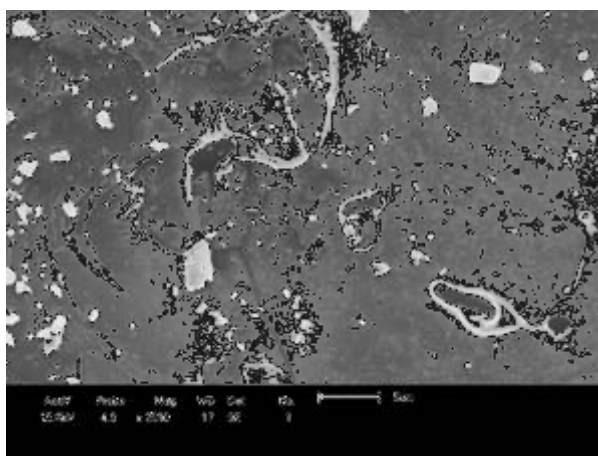
Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 36 - Micrografia do corpo-de-prova M2.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 37 - Micrografia do corpo-de-prova M3.



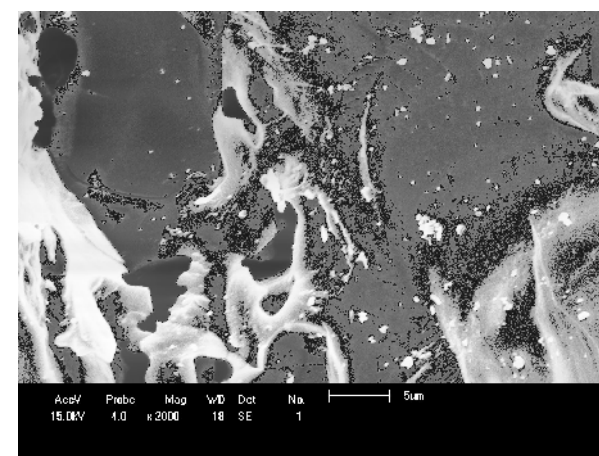
Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 38 - Micrografia do corpo-de-prova M4.



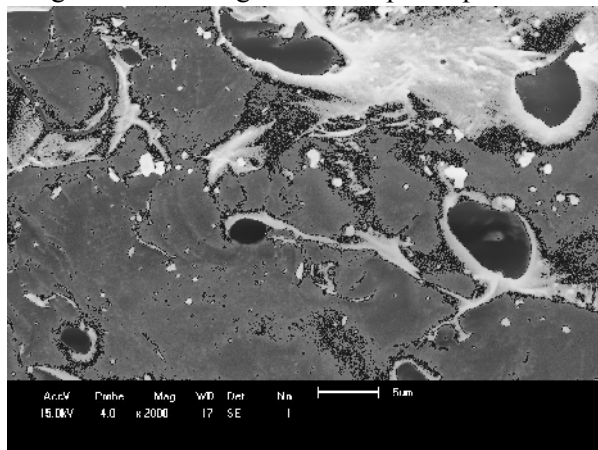
Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 39 - Micrografia do corpo-de-prova M5.



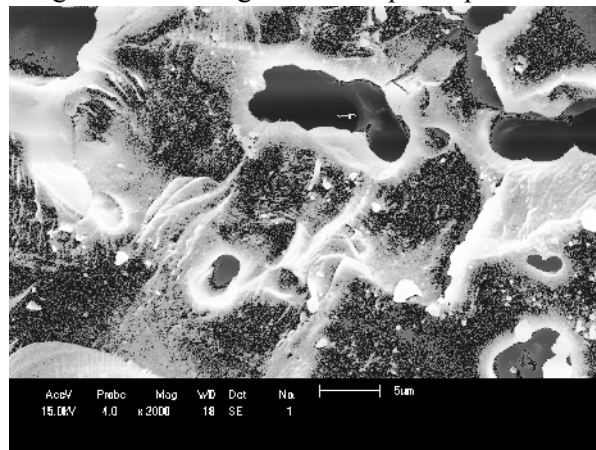
Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 40 - Micrografia do corpo-de-prova M6.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 41 - Micrografia do corpo-de-prova M7.



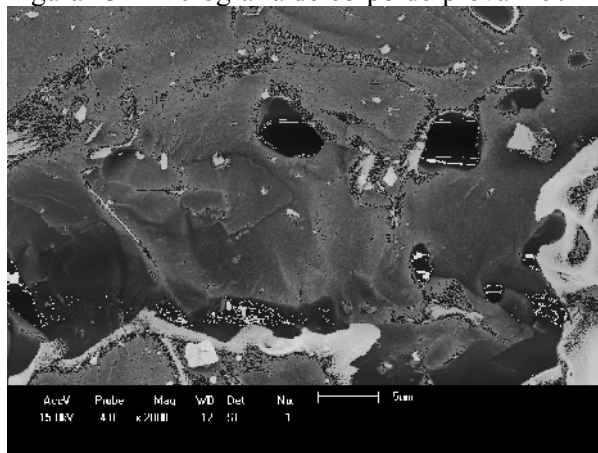
Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 42 - Micrografia do corpo-de-prova M8.



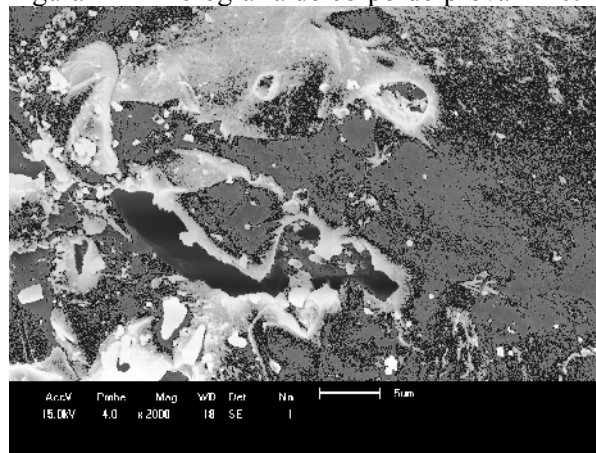
Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 43 - Micrografia do corpo-de-prova M9.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

Figura 44 - Micrografia do corpo-de-prova M10.



Fonte: Figura do próprio autor, 2012.

7 CONCLUSÕES

Como conclusão geral tem-se que é possível substituir parcialmente o quartzo pelo resíduo de louça sanitária pós-sinterização em todas as porcentagens analisadas (1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%) na confecção de louças sanitárias com viabilidade técnica. Em função de cada grupo de resultados e de acordo com os objetivos específicos da pesquisa, formularam-se as seguintes conclusões específicas:

- Relacionadas com a caracterização físico-química dos resíduos pós-sinterização de louças sanitárias e das demais matérias-primas utilizadas na composição das barbotinas cerâmicas: caulim, argila *Ball Clay*, quartzo, feldspato e o resíduo de louça sanitária vitrificada:
 - A composição química das matérias-primas analisadas apresentou baixos teores de óxido de ferro, não influenciando na coloração clara nos artefatos após a sinterização;
 - O resíduo de louça cerâmica sinterizada apresentou redução no percentual de SiO_2 , aumentando a quantidade de Al_2O_3 e um incremento no percentual de óxidos fundentes em relação ao quartzo;
 - A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho das amostras analisadas demonstrou níveis de acordo com as ligações químicas das substâncias contidas nessas amostras, que são referentes a Si-O-Si; Si-O-Al e Al-OH.
- Relacionadas com a formulação e preparação das massas cerâmicas para grés sanitários com matérias-primas tradicionais e com resíduo de louças sanitária vitrificada, substituindo parcialmente o quartzo nas proporções de 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% e 10%:
 - A composição química das massas analisadas apresenta composições compatíveis com as propostas pela indústria e pela literatura para a utilização de louça sanitária, tornando-as recomendável para a confecção das mesmas;

- A substituição parcial de 1 a 10% do quartzo pelo resíduo de louça sanitária pós-sinterização não influenciou significativamente na composição química das massas cerâmicas aditivadas, comparativamente a massa padrão.
- Relacionadas com a avaliação da variação de cor de secagem e de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, módulo de ruptura à flexão, perda ao fogo, retração linear de secagem e de queima dos sistemas:
- Com relação à avaliação de cor, todas as massas propostas apresentaram cor de secagem e de queima dentro dos padrões de tonalidade recomendados para a confecção de louças sanitárias de alta qualidade;
 - A porosidade aparente, absorção de água, massa específica, tensão de ruptura, perda ao fogo, retração linear de secagem e queima se mantiveram praticamente constantes em todas as massas estudadas;
 - A absorção de água apresentou valores dentro das especificações recomendadas pela norma ABNT/NBR 15097:2011 para todas as massas cerâmicas;
 - A tensão de ruptura para todas as formulações foi acima do mínimo recomendado pela literatura que é de 30 MPa;
 - A retração linear de queima esteve abaixo do limite máximo de 12,00%, estabelecido pelo padrão industrial da empresa emblemática.
- Relacionadas com a caracterização microestrutural dos sistemas sinterizados:
- A não alteração significativa na morfologia microestrutural das amostras com a substituição parcial de quartzo pelo resíduo ratifica a manutenção nas propriedades físico-mecânicas das massas estudadas;
 - As massas M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 e M10 praticamente não apresentaram evolução no número de poros fechados e esféricos presentes nas micrografias.

- Relacionadas com a avaliação se as propriedades físicas, mecânicas e químicas dos sistemas aditivados com resíduo são tecnicamente compatíveis com os padrões recomendados para a confecção de louça sanitária:
 - As propriedades físicas, mecânicas e químicas para todas as amostras (sem e com a substituição parcial do quartzo em 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9% e 10%) foram compatíveis com os padrões recomendados para a confecção de louça sanitária.

8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao longo do trabalho foram sendo observadas necessidades e novas propostas de abordagem a reutilização do resíduo sinterizado de louça sanitária na formulação de louças sanitárias. Além disso, alguns ensaios e caracterizações não foram realizados, ficando aqui, portanto, a sugestão de que tais ensaios e adequações sejam realizados posteriormente:

- Avaliar porcentagens maiores que 10% para a substituição parcial do quartzo pelo resíduo pós-sinterização de grés sanitário;
- Aprofundar os estudos de caracterização reológicas das barbotinas, utilizando ensaios tais como: reologia, prova do tato, velocidade de deposição, tempo de secagem, entre outros;
- Analisar o acordo massa-esmalte após sinterização aplicando o método do anel esmaltado e o ensaio de Steger;
- Avaliar a expansão por umidade após sinterização;
- Avaliar, por meio da resistência à flexão três pontos, a resistência mecânica em cru;
- Avaliar a viabilidade técnico-econômica da implantação das massas em escala industrial;
- Avaliar as matérias-primas cerâmicas e o resíduo de louça sanitária vitrificada por análise térmica.

REFERÊNCIAS

AKOLEKAR, D. et al. **The transformation of kaolin to low-silica X zeolite**, Zeolites, Amsterdam, v.19, n. 56, p. 359-365, 1997.

ALCÂNTARA, A. F. P.; ROCHA, J. M.; BRITO, D. M.; ARQUES, V. S.; ALVARENGA, A. S. C. ; MATOS, J. M. E. ; LEAL, S. H. B. S.; SANTOS, M. R. M. **C. Propriedades mecânicas e composição mineralógica de argilas do Piauí**. In: Congresso Brasileiro de Química, 47,2007, Natal. Anais. 2007, Natal, p.62-68.

ALBERS, A. P. F. **Parâmetros relevantes da difusibilidade térmica de massas monoporosas**, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2001, p. 151.

ALBUQUERQUE, L. N. C. **Reciclagem e estudo de reaproveitamento de resíduos cerâmico de indústria de louça sanitária**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009, p. 62.

ALBUQUERQUE, F. R. (et al). **Processamento de cerâmicas reticuladas a partir de matérias-primas naturais**. São Paulo, v.52, n.322, Apr./june. 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Anuário Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo, 2002. P. 194.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Disponível em <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=47>> acesso em 21 dez. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios**. NBR 13818. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aparelhos sanitários de material Cerâmico – requisitos e métodos de ensaios**. NBR 15097. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais refratários densos conformados – determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida**. NBR 6220. Rio de Janeiro, 2011.

BERNARDIN, A. M. (et al). **Reaproveitamento de resíduos de polimento e de esmaltação para obtenção de cerâmica celular**. Cerâmica Industrial, v.11, n. 5/6, p. 31-34, 2006.

BERNARDIN, A. M. (et al). **Cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduo de polimento**. Cerâmica Industrial, v.12, n. 1/2, p. 31-35, 2007.

CABRAL JÚNIOR (et al). **Panorama da indústria de cerâmica de sanitários no Brasil**. Cerâmica Industrial, v. 15 (5-6), p. 12-18, 2010.

CALLISTER, JR. W. D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Ltda. 2002.

CAVALCANTE, W. F. V. **Aproveitamento de resíduos cerâmicos da indústria de louça sanitária para produção de massas para revestimento cerâmico**. 2005. 2009. 62p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2009. P. 62.

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, n. 5, p. 29-33, 2008.

CAVALCANTI, M. S. L. **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**, 2010, 158p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2010.

COSTA, J. S.; MARTINS, C. A.; BALDO, J. B. **Caracterização da matriz de argamassas para alvenaria utilizando rejeitos das indústrias de cerâmica vermelha e de sanitários**. Cerâmica Industrial, v.16, n. 5/6, p. 25-29, 2011.

CRQ - **Conselho Nacional de Química. Cerâmicas**. Disponível em <http://www.crq4.org.br/?p=texto.php&c=quimica_viva_ceramicas>. Acesso em 12/12/2011.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. 2. ed., USA: Paperback, 1992, p. 965.

EMILIANI, G.P. e CORBARA, F. **Tecnologia cerâmica**. Faenza: Editoriale Faenza, 1999.

FACINCANI, E. **Tecnologia cerâmica los ladrillos**. 1. ed. Castellon: Faenza Editrice Iberica, 1993.

FILHO, A. O. **Esmaltes, esmaltação e variação de tonalidade**. Cerâmica Industrial, v. 4 (1-6), p. 40-49, 1999.

FREITAS, A. S. **Perfil analítico do quartzo**. Departamento Nacional de Pesquisas Minerais, Rio de Janeiro - RJ, 1973.

GOMES, C. F. A. **Argila: o que são e para que servem**. Lisboa: Calouste, 1986.

GOMES, C. B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas a geologia - microsonda eletrônica: princípios e aplicações na geologia**. Edgard Blucher, 1985.

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

GUERINO, K. B.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMAN, C. P. **Uso de areia de fundição como matéria-prima para a produção de cerâmicas brancas triaxiais**. Cerâmica Industrial, v. 15 (4), p. 42-46, 2010.

GUERRA, I.; VIVAR, I.; LLAMAS, B.; JUAN, A.; MORAN, J. **Uso de areia de fundição como matéria-prima para a produção de cerâmicas brancas triaxiais**. Cerâmica Industrial, v.15, n.4, p. 42-46, 2010.

GUERRA, I. (et al). **Eco-efficient concretes: The effects of using recycled ceramic material from sanitary installations on the mechanical properties of concrete**. Waste Manegement, v.29, p. 643-646, 2009.

JOHN, V. M.; ÂNGULO, S. C. **Variabilidade dos agregados graúdos de resíduo de construção e demolição reciclados**. Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil, v.1, n. 1, p. 22-32, 2004.

KUMMER, L. (et al). **Reutilização de porcelanato e feldspato na fabricação de Novo produto cerâmico**. Cerâmica Industrial, v. 12, n, 3, p. 34-38, 2007.

LAMA, E.A.del; KIHARA, Y.; KRIEGER, S. **Biocerâmica**. São Paulo: USP, 2003.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures: Property control by processing**. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1994.

LENGLER, H. C. M.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. **Caracterização comparativa de fundentes para emprego na indústria cerâmica**. Cerâmica Industrial, v. 13 (4), p. 39-42, 2009.

LIRA, H.; SILVA, F. A. **Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita**. Cerâmica, São Paulo, n.52, p.49-52, 2006.

LIZ, O.S.R.; MELO V.A. R; LAMEIRA F.S. **Eletrodifusão do lítio no quartzo natural**. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 51, 2007, Salvador/BA. Anais. Salvador, 2007. p 63-70.

LUCENA, L.C.F.L. **Utilização de resíduos de vidros planos como fíler em misturas asfálticas – propriedades físico-químicas e mecânicas**. 2008. 121p. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

LUDIN, S. T. **Studies on triaxial whiteware bodies**. Royal Institute of Technology, Estocolmo, 1959.

LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. **Estudo de reoxidação e redução do ferro contido em caulins**. Boletim técnico da escola politécnica da USP, p. 4-5, São Paulo, 1998.

MADEJOVÁ, J. **FTIR: techniques in clay mineral studies**. Vibrational Spectroscopy. v.31, p.1-10, 2003.

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

MARQUES, L. N. (et al). **Re-aproveitamento do resíduo do polimento de porcelanato para utilização em massa cerâmica**. Revista Eletrônica de Materiais, v. 2.2, p. 34-42, 2007.

MEDINA, C.; FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. **Eco-efficient concretes: Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate**. Construction and Building Materials, v.31, p. 112–118, 2012a.

MEDINA, C.; FRÍAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. **Reuse of sanitary ceramic wastes as coarse aggregate in eco-efficient concretes**. Cement & Concrete Composites, v.34, p. 48–54, 2012b.

MELO M. M. (et al). **Avaliação do efeito da adição de chamote de telha em formulação de grês porcelanato com queima a gás natural**. In: 17º. CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia de Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu-PR: Anais, 2006.

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

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

MOTTA, J. F. M. (et al). **As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins**. Cerâmica Industrial, v. 9, p.33-42, 2004.

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

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; Junior, M. C. **As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos**. Cerâmica Industrial, v. 6, n. 2, p. 28-39, mar/abr, 2001.

NANDI, V. S. (et al). **Influência do teor de umidade das matérias-primas no tempo de escoamento das barbotinas**. Cerâmica Industrial, v. 16, n.4, p.30-32, 2011.

NEVES, G. A. **Reciclagem de resíduos da serragem de granitos para uso como Matéria - Prima Cerâmica**. 242p. Tese (Doutorado). Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB, 2002.

OLIVEIRA, A.P.N. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. Cerâmica Industrial, v. 5, n. 6, p. 37-47, 2000.

PEREIRA, F.B. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias**. Tese (Doutorado). 2006. P. 77. Departamento de Cerâmica e de Vidro, Universidade de Aveiro, Portugal.

PINHEIRO, B. C. A; SILVA, A. G. P; HOLANDA, J.N.F. **Uso de matérias-primas do rio grande do norte na preparação de massas cerâmicas para grés porcelanato**. Cerâmica Industrial, v. 15, n. 1, p. 29-33, jan/fev, 2010.

PUKASIEWICZ, A.G.M., **Tecnologia dos processos de fabricação de materiais cerâmicos**. Ponta Grossa: Editora da Universidade Federal do Paraná, 2001.

PUREZA, J. C. C., VICENZI, J., BERGMANN, C. P. **Utilização de resíduos de baixa granulometria como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha: Considerações quanto aos mecanismos de sinterização**. Cerâmica industrial, v. 12, n.3, p. 27-33, 2007.

REED, J. S. **Principies of ceramic processing**. 2. ed. Canadá: John Wiley & Sons Inc, 1995.

RICHERSON, D. W. **Modem ceramic engineering properties, processing and use in design: manufacturing engineering and materials processing**. New York: Marcel Dekker Inc, 1982.

RIBEIRO, K. F. (et al). **Caracterização do resíduo de granito visando a utilização em massas cerâmicas**. Anais do 1º SINRES, Campina Grande- PB, p. 1-8, 2007.

RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, M. **Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas**. Cerâmica Industrial, v. 7, n.3, p. 33-36, 2002.

ROCHA R. R., A. Zanardo, M. M. T. **Estudo do comportamento reológico de barbotinas preparadas com argilas da formação Corumbataí utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP)**. Cerâmica, São Paulo, v.54, mai, p. 332-337, 2008.

SANTOS, C. (et al). Anais: **Influência da temperatura de sinterização nas propriedades cerâmicas biocompatíveis ZrO_2 e Al_2O_3** . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49, 2005, São Paulo, Brasil.

SANTOS, G.M. **Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado a indústria de cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2001. P. 113.

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

SILVA, J.R.R.; PORTELLA, K. **Caracterização físico-química de massas Cerâmicas e suas Influências nas propriedades finais de revestimentos cerâmicos**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.10, p.18-26, Set/Dez, 2005.

SILVA, J. E. **Controle de Processo**. Curso de Tecnologia Cerâmica. 2001.

SILVA, J. S. **Aproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de indústria cerâmica na composição de massa cerâmica para produção de louças sanitárias**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife 2008. P. 69.

SOUTO, P.M; AMORIM, L.V; NEVES G.A; FERREIRA, H.C. **Utilização de rejeitos da serragem de granitos em massas para grés sanitário**. In: Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 14, 2004, São Pedro. Anais. São Pedro, p.44-54.

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, 47, 2007, Natal/RN: Anais. Natal, 2007. p. 521- 532.

STUDART, A. R. (et al). **Utilização de alumina para isoladores elétricos de alta tensão**. Cerâmica industrial, v. 1 n. 4/5, p. 32-36, 1996.

TOFFOLI, M. S. **Materiais cerâmicos**. São Paulo: USP, 1997.

VIEIRA C. M. F.; HOLANDA, J. N.; PINATTI, D. G. **Placas cerâmicas – uma Introdução**. Vértices, São Paulo, n.1, p. 22-26, dez, 1997.

VIEIRA C. M. F.; HOLANDA, J. N.; PINATTI, D. G. **Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – Rio de Janeiro**. Cerâmica, v.46, n. 297, p. 14-17, mar 2000.

VIEIRA, C.M.F. (et al). **Substituição de areia de quartzo por finos de gnaiss em massa cerâmica para telhas: Teste industrial**. São Paulo, n. 54, p. 480-486, mar, 2008.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J.N. e PINATTI, D.G. **Placas cerâmicas – uma Introdução**. Vértices, São Paulo, n.1, p. 22-26, dez, 2001.

XAVIER, G.C. (et al). **Estudy of alteration red ceramic bodies incorporation with granite waste though the wetting-dryings cycles.** In: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2007, Búzios – RJ: Anais, 2007, p. 69-77.

ZANDONADI, A.R. **Fundamentos da tecnologia cerâmica:** programa de treinamento para terceiros países. São Paulo: IPT/JICA. 1988.

ZASSO, C. F. **A influência da granulometria de corantes e esmaltes no desenvolvimento das cores.** Cerâmica Industrial, v. 2 (3/4), p. 41-50, 1997.