

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Janaína Accordi Junkes

**FORMULAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS A PARTIR DE
RESÍDUOS MINERAIS USANDO O DIAGRAMA DE FASES DO
SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$**

Florianópolis, fevereiro/2011

Janaína Accordi Junkes

**FORMULAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS A PARTIR DE
RESÍDUOS MINERAIS USANDO O DIAGRAMA DE FASES DO
SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientadora: Profª. Dra. Ana Segadães

Florianópolis, fevereiro/2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

J95f Junkes, Janaina Accordi
Formulação de produtos cerâmicos a partir de resíduos
minerais usando o diagrama de fases do sistema SiO₂-Al₂O₃-K₂O
[tese] / Janaina Accordi Junkes ; orientador, Dachamir Hotza ;
co-orientadora, Ana M. Segadães. - Florianópolis, SC, 2011.
149 p.: il., grafs., tabs., mapas

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Resíduos. 3. Reciclagem.
4. Diagramas de fase. 5. Material cerâmico. I. Hotza,
Dachamir. II. Segadães, Ana M. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDU 620.1

FORMULAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS A PARTIR DE RESÍDUOS MINERAIS USANDO O DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais,” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dachamir Hotza
Orientador, Dr. Ing. EQA/UFSC

Profa. Ana Maria Segadães
Coorientadora, Dr. UA/Portugal

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador, PGMAT/UFSC

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Gean Vitor Salmoria
Dr. Ing., EMC/UFSC - Presidente

Prof. Wilson Acchar
Dr. Ing., UFRN - Relator

Prof. Robinson
Dr. Ing., UCS- Membro Externo

Prof. Adriano M. Bernardin
Dr. Eng., UNESC - Membro Externo

Prof. Carlos R. Rambo
Dr. Eng., EEL/UFSC – Membro

Florianópolis, fevereiro/2011

Com carinho e admiração ao meu marido Marcelo

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Dachamir Hotza, pela dedicação e incentivo demonstrado nesses últimos oito anos de trabalho em conjunto.

À professora e orientadora Ana Maria Segadães pela orientação e apoio durante minha permanência na Universidade de Aveiro através do programa de doutorado sanduíche e pela valiosa contribuição durante o estudo.

À Arlete Carvalho, pela amizade e pelas muitas discussões saudáveis sobre os resultados de meus experimentos.

Ao Eng.º Manuel Ribeiro, pela preciosa ajuda nos ensaios térmicos, realizados na ESTG do Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

Aos companheiros de laboratório da Universidade de Aveiro, Ana Castela, Ana Brandão, Patrícia Lobo, Cláudio Modesto, Daniel Ribeiro, Walid Hajjaji.

A todos os funcionários e técnicos do departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro que, de alguma forma, contribuíram para a execução do trabalho.

Ao meu marido Marcelo Duzzioni, que acima de tudo sempre se mostrou muito amigo e companheiro, e por também ter embarcado nessa jornada de doutorado sanduíche comigo.

Aos amigos e companheiros de laboratório da UFSC, Daliana Müller, Daniel Thomaz, Fábio Kniewitz, Karina Donadel e Marcela Guiotoku pela amizade, conselhos, paciência e companheirismo.

À amiga Viviana Possamai Della que mesmo a distância, continua sempre sendo uma boa amiga.

À minha família, minha mãe Janete, e aos meus irmãos Cristine, Scherman e Daiane por se fazerem presentes em todos os momentos da minha vida, com seus respectivos cônjuges.

As empresas Pedras Morro Grande, SAMAE-Blumenau, Eliane Revestimentos Cerâmicos e Ramos Universo por fornecer os resíduos utilizados nesta tese.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Sr. Rogério Antônio Campos por todo auxílio prestado.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de ingressar no curso.

Ao CNPq pelo indispensável apoio financeiro.

“Brincar é condição fundamental para ser sério.”
(Arquimedes, 287-212 a.C.)

What does not kill me, makes me stronger.
(Friedrich Nietzsche, Twilight of the Idols, 1888 (1844 - 1900))

Resumo

RESUMO

Nos trabalhos científicos dos últimos anos as questões ligadas à preservação ambiental têm adquirido grande relevância e um dos grandes desafios a serem alcançados é a reciclagem de materiais descartados pelos diferentes setores produtivos. Devido às agressões causadas ao meio ambiente, pelo desenvolvimento tecnológico através do descarte de resíduos, buscou-se, neste estudo avaliar a possibilidade de utilizar apenas resíduos industriais como matérias-primas alternativas na fabricação de revestimentos cerâmicos. Diferentes resíduos industriais classificados como não perigosos foram selecionados: lamas de processos de britagem de gnaiss, lamas do processo de corte e polimento do varvito, lodos do processo de clarificação/purificação de água potável e uma argila também classificada como resíduo. Todos os resíduos, na forma como foram gerados, foram secos e desagregados em moinhos de bolhas, sendo caracterizados por fluorescência de raios X, difratometria de raios X, análise térmica diferencial e gravimétrica, dilatométrica óptica e distribuição de tamanho de partículas. A aplicabilidade destes resíduos na confecção de cerâmicas rústicas para revestimento foi guiada pelo diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ e quatro formulações foram estabelecidas. Para os testes iniciais, estas formulações foram homogeneizadas e prensadas na forma de

pastilhas e sinterizadas a 900, 950, 1000, 1050, 1100 e 1150°C. A plasticidade das formulações foi avaliada pelo método de Casagrande, e a técnica de extrusão foi utilizada como processo de conformação. As amostras extrudadas foram sinterizadas a 1100 e 1150°C com 40 min de patamar e caracterizadas por difratometria de raios X, análise térmica diferencial e gravimétrica, dilatometria ótica, retração linear, absorção de água e resistência mecânica a flexão. As fases cristalinas identificadas foram associadas às condições de queima (temperatura, tempo, atmosfera), bem como às características intrínsecas das matérias-primas, como composição química, distribuição de tamanho de partícula e homogeneidade. Os resíduos provaram ser uma boa fonte de matérias-primas alternativas e suas formulações correspondentes se mostraram viáveis para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

Abstract

ABSTRACT

In recent years scientific issues related to environmental preservation have acquired great importance and a major challenge to be achieved is the recycling of materials discarded by the different productive sectors. Due to the damage caused to the environment by technological development through the disposal of waste, this study sought to evaluate the possibility of using only industrial waste as alternative raw materials in the manufacture of ceramic tiles. Different industrial wastes classified as non-hazardous were selected: sludge from the crushing process of gneiss, sludge from the cutting and polishing process of varvite, sludge from the process of filtration/clarification of potable water and a clay also classified as waste. All wastes were dried and disaggregated in ball mills, and characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, differential thermal and gravimetric analysis, optical dilatometry and particle size distribution. The applicability of these wastes in the rustic ceramic tiles manufacture was guided by the phase diagram of the system $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, and four formulations were established. For initial testing, these formulations were mixed and pressed into pellets, and sintered at 900, 950, 1000, 1050, 1100 and 1150°C. The formulations plasticity was evaluated by the Casagrande method, and the extrusion technique was used for the shaping process. The extruded samples were fired at 1100 and 1150°C

for 40 min and characterized by X-ray diffraction, differential thermal and gravimetric analysis, optical dilatometry, linear shrinkage, water absorption and flexural strength. The identified crystalline phases were associated with the sintering conditions (temperature, time, atmosphere) as well the intrinsic characteristics of raw materials such as chemical composition, particle size and homogeneity. The waste proved to be a good alternative raw material and corresponding formulations were shown to be viable for the manufacture of ceramic tiles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Gráfico de plasticidade [Holtz and Kovacs, 1981].	38
Figura 3.1: Municípios onde se localizam as empresas fornecedoras dos resíduos.	47
Figura 3.2: Lagoa de decantação de resíduo de gnaisse.	48
Figura 3.3: Pedreira de Trombudo Central.	49
Figura 3.4: Retirada dos blocos da pedreira.	51
Figura 3.5: Desdobramento dos blocos (a) blocos, (b) desdobramento manual e (c) desdobramento mecânico.	51
Figura 3.6: Etapa de pré-calibragem.	52
Figura 3.7: Lagoas de decantação para o resíduo do varvito.	53
Figura 3.8: Primeira lagoa de decantação, provedora do resíduo utilizado nesta pesquisa.	54
Figura 3.9: Placa para mesa de bilhar pronta para exportação	54
Figura 3.10: Processo de purificação da água da SAMAE [SAMAE, 2008].	57
Figura 3.11: Estoque de argila residual, de coloração amarelada.	58
Figura 3.12: Fluxograma da metodologia adotada na preparação das formulações.	60
Figura 3.13: Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ [Levin, 1964].	66
Figura 3.14: Extrusora manual.	68
Figura 4.1: Diagrama de fases mostrando o posicionamento dos resíduos in natura.	83
Figura 4.2: DRX do gnaisse e do varvito.	85
Figura 4.3: DRX do lodo de ETA e da argila.	86
Figura 4.4: Análises térmicas dos resíduos em estudo (a) DTA e (b)TG.	89
Figura 4.5: Curva de dilatação térmica dos resíduos obtida por dilatometria ótica (a) toda a curva e (b) detalhe da área de estudo (1100 e 1150°C).	91

Figura 4.6: Diagrama de fases mostrando o posicionamento das formulações estabelecidas e dos resíduos in natura.	93
Figura 4.7: Absorção de água das amostras prensadas e sinterizadas de 900 a 1150°C.	96
Figura 4.8: Densidade das amostras F1 e F2 sinterizadas de 900 a 1150°C.	98
Figura 4.9: Densidade das amostras F3 e F4 sinterizadas de 900 a 1150°C.	99
Figura 4.10: Limite de liquidez das formulações através do método Casagrande para F1 e F2.	101
Figura 4.11: Limite de liquidez das formulações através do método Casagrande para F3 e F4.	102
Figura 4.12: Difratomogramas das formulações F1 e F2 a 1100°C e 1150°C.	106
Figura 4.13: Difratomogramas das formulações F3 e F4 a 1100°C e 1150°C.	107
Figura 4.14: Análises térmicas das formulações (a) DTA e (b) TG.	111
Figura 4.15: Curva de dilatação térmica das formulações obtida por dilatometria ótica (a) toda a curva e (b) detalhe da área de estudo (1100 e 1150°C).	113
Figura 4.16: Retração linear de queima das amostras extrudadas.	115
Figura 4.17: Absorção de água das amostras extrudadas e sinterizadas a 1100 e 1150°C.	117
Figura 4.18: RMF das amostras extrudadas e sinterizadas a 1100 e 1150°C.	119
Figura 4.19: Superfícies de fratura da formulação F1 (a) 1100°C e (b) 1150°C.	122
Figura 4.20: Superfícies de fratura da formulação F2 (a) 1100°C e (b) 1150°C.	123
Figura 4.21: Superfícies de fratura da formulação F3 (a) 1100°C e (b) 1150°C.	124
Figura 4.22: Superfícies de fratura da formulação F4 (a) 1100°C e (b) 1150°C.	125

Figura 4.23: Superfície de fratura das amostras extrudadas e sinterizadas a 1100 e 1150°C.	126
Figura 4.24: Avaliação das formulações mais propícias.	127
Figura 4.25: Exemplo de placa cerâmica a ser fabricada. ...	130
Figura 4.26: Municípios onde se localizam as empresas fornecedoras dos resíduos e a localização de uma possível planta-piloto.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Codificação de alguns resíduos classificados como não perigosos (Anexo H).	31
Tabela 2.2: Limites de consistência [Mitchell, 1976].	36
Tabela 3.1: Classificação e definição dos revestimentos cerâmicos em relação aos grupos de absorção de água.	70
Tabela 4.1: Composição química, em óxidos, dos resíduos (em massa).	82
Tabela 4.2: Distribuição de tamanho de partículas por difração a laser.	92
Tabela 4.3: Formulações estabelecidas.....	94
Tabela 4.4: Absorção de água das formulações em diferentes temperaturas obtidas por prensagem	95
Tabela 4.5: Características de plasticidade das formulações estabelecidas.....	103
Tabela 4.6: Retração linear das diferentes formulações extrudadas e sinterizadas.....	114
Tabela 4.7: Absorção de água das formulações extrudadas e sinterizadas a 1100 e 1150°C.	116
Tabela 4.8: Resistência mecânica à flexão das formulações obtidas por extrusão.....	118

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO GERAL.....	4
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
1.3. CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL DA TESE.....	6
1.4. ESTRUTURA DA TESE.....	6
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS E SUA VALORIZAÇÃO	8
2.1.1. <i>Materiais Cerâmicos Produzidos com Resíduos</i>	14
2.1.2. <i>Valorização de Resíduos Minerai s de Santa Catarina</i> .	17
2.1.2.1. Gnaïsse	17
2.1.2.2. Varvito	20
2.1.2.3. Lodo de Estação de Tratamento de Água.....	23
2.1.2.4. Argila Residual	25
2.1.3. <i>Classificação dos Resíduos Sólidos</i>	29
2.2. CONFORMAÇÃO.....	31
2.2.1. <i>Plasticidade</i>	34
2.2.1.1. Limite de Liquidez (LL).....	36
2.2.1.2. Limite de Plasticidade (LP).....	37
2.2.1.3. Índice de Plasticidade (IP).....	37
2.2.2. <i>Secagem</i>	39
2.2.3. <i>Sinterização</i>	39
2.3. FORMULAÇÃO DO SISTEMA	40
2.3.1. <i>Diagrama de Fases para Formulação de Cerâmicas a Partir de Resíduos</i>	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1. MATERIAIS	46
3.1.1. <i>Gnaïsse</i>	47
3.1.2. <i>Varvito</i>	49
3.1.3. <i>Lodo de Estação de Tratamento de Água</i>	55
3.1.4. <i>Argila Residual</i>	57
3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	59
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS.....	62
3.3.1. <i>Análise Química (FRX)</i>	62
3.3.2. <i>Análise Mineralógica (DRX)</i>	63

3.3.3. <i>Análises Térmicas (ATD e TG)</i>	64
3.3.4. <i>Dilatometria Ótica</i>	64
3.3.5. <i>Distribuição de Tamanho de Partícula</i>	65
3.4. FORMULAÇÕES E PROCESSAMENTO CERÂMICO	65
3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....	69
3.5.1. <i>Ensaio Preliminares</i>	69
3.5.1.1. <i>Absorção de Água</i>	69
3.5.1.2. <i>Densidade</i>	71
3.5.2. <i>Plasticidade</i>	73
3.5.3. <i>Análise Mineralógica (DRX)</i>	77
3.5.4. <i>Análise de Área de Superfície Específica</i>	78
3.5.5. <i>Análises Térmicas</i>	78
3.5.6. <i>Dilatometria Ótica</i>	78
3.5.7. <i>Retração Linear de Queima</i>	79
3.5.8. <i>Absorção de Água</i>	80
3.5.9. <i>Resistência Mecânica à Flexão</i>	80
3.5.10. <i>Análise das Microestruturas das Superfícies de Fratura</i>	80

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS81

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS	81
4.1.1. <i>Análise Química (FRX)</i>	81
4.1.2. <i>Análise Mineralógica (DRX)</i>	84
4.1.3. <i>Análises Térmicas</i>	87
4.1.4. <i>Dilatometria Ótica</i>	90
4.1.5. <i>Distribuição de Tamanho de Partículas</i>	92
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....	93
4.2.1. <i>Ensaio Preliminares</i>	94
4.2.1.1. <i>Absorção de Água</i>	95
4.2.1.2. <i>Densidade</i>	97
4.2.2. <i>Plasticidade</i>	100
4.2.3. <i>Análise Mineralógica (DRX)</i>	104
4.2.4. <i>Análise de Área de Superfície Específica</i>	109
4.2.5. <i>Análises Térmicas</i>	109
4.2.6. <i>Dilatometria Ótica</i>	112
4.2.7. <i>Retração Linear de Queima</i>	114
4.2.8. <i>Absorção de Água</i>	116
4.2.9. <i>Resistência Mecânica à Flexão</i>	118

4.2.10. <i>Análise das Microestruturas das Superfícies de Fratura</i>	120
4.3. VIABILIDADE ECONÔMICA PRELIMINAR	128
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	133
5.1. CONCLUSÕES	133
5.2. SUGESTÕES.....	135

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais importantes que tem acompanhado a humanidade nas últimas décadas é a degradação do meio ambiente. A exploração dos recursos naturais e o desenvolvimento tecnológico são eventos que, se não forem controlados, podem provocar desequilíbrios ecológicos de conseqüências imprevisíveis. Nesse contexto, a reciclagem de resíduos assume importância relevante.

A reciclagem, entendida aqui como a reutilização de resíduo de um processo, é prática mais utilizada em países onde as matérias-primas têm aspectos estratégicos e as técnicas de descarte de resíduos sólidos apresentam custos econômicos consideráveis. A consciência ecológica começa a ser despertada e, nos últimos anos, vêm se implementando leis mais rígidas de controle ambiental, em geral, e de licenciamento de atividades industriais geradoras de resíduos, em especial.

A legislação ambiental determina que o gerador é responsável pelos resíduos, desde a sua geração até o destino final, impondo responsabilidade administrativa, civil e criminal pelos danos causados ao homem e ao meio ambiente, em virtude da gestão e do gerenciamento de maneira não ambientalmente adequada dos resíduos sólidos industriais.

Dentre as vantagens da reciclagem de resíduos, independentemente do seu tipo, em relação à utilização de recursos naturais “virgens”, tem-se a redução do volume de extração de matérias-primas, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população. A preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição do meio ambiente é a vantagem mais visível da reciclagem.

O acelerado processo de industrialização observado em alguns países, aliado à expansão demográfica, acarreta aumento considerável na produção de resíduos sólidos, particularmente no que se refere aos de origem industrial. O trato inadequado dos resíduos sólidos industriais contribui de forma marcante para o agravamento dos problemas ambientais.

Em todo o mundo, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada. A reciclagem é vista pela iniciativa privada na América do Norte e Europa como um mercado altamente rentável. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia, o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo.

Nos últimos anos, a reutilização de vários resíduos sólidos minerais vem crescendo. Além de resíduos de extração mineral, resíduos oriundos do beneficiamento do carvão, da indústria têxtil e da própria indústria cerâmica têm sido testados como matérias-primas para a fabricação de produtos cerâmicos, vítreos e vitrocerâmicos.

A indústria cerâmica passou a reciclar ou reaproveitar materiais há muitos anos, começando com a utilização das quebras do processo, o

chamado chamote, que são moídas e adicionadas em novas massas, diminuindo desse modo, a quantidade de perda do processo e os custos com o descarte. Porém, devido ao alto poder de inertização da cerâmica, esse setor se tornou alvo para a reciclagem de materiais provenientes de outras indústrias.

Nos últimos 30 ou 40 anos vem ocorrendo uma sensibilização, particularmente em países altamente industrializados, dos efeitos potencialmente devastadores para o ambiente de resíduos perigosos e tóxicos, cuja produção é crescente. O processo de vitrificação, inicialmente proposto para nível radioativo mais elevado na gestão de resíduos, tem-se mostrado como uma das tecnologias mais válidas para a inertização e redução do volume de diferentes categorias de resíduos. O vidro produzido pode de fato ser posteriormente disposto em aterros sem qualquer tipo de perigo ao ambiente [Colombo et al., 2003].

Devido à heterogeneidade dos produtos cerâmicos tradicionais, estes permitem a incorporação de uma quantidade razoável de resíduos sem prejuízo das propriedades dos produtos finais, diminuindo assim a quantidade de descarte. Por se tratar de produção em grande escala, a indústria cerâmica, mesmo absorvendo pequenas quantidades, consome uma quantidade significativa de resíduos.

A indústria cerâmica abrange uma gama muito variada de compostos, por isso, uma infinidade de produtos pode ser confeccionada, por diferentes métodos. Logo, essa indústria apresenta condições favoráveis para a implementação de sistemas de valorização de resíduos.

A fabricação de produtos a partir de resíduos é uma vantagem que coloca o fabricante numa posição fortemente competitiva no mercado, devido à questão econômica envolvida e à oportunidade de veiculação desse princípio como marketing, principalmente no que se refere ao aspecto ecológico. É nesse contexto que a utilização do diagrama de fases se torna uma ferramenta útil para guiar a produção cerâmica e também auxiliar a fazer boas escolhas de parâmetros de composição e processamento.

Um entendimento do equilíbrio de fases em sistemas cerâmicos pode ser muito útil na utilização e desenvolvimento de materiais refratários, vidros e outros produtos confeccionados a altas temperaturas. No processamento e manufatura de produtos cerâmicos, as reações que ocorrem são entendidas mais claramente se a relação entre as fases sob condições de equilíbrio é conhecida. As propriedades físicas e químicas dos produtos cerâmicos são relacionadas ao número, composição e distribuição das fases presentes. A temperatura, a pressão e a concentração são as variáveis principais que determinam os tipos e quantidades das fases presentes sob condições de equilíbrio [Bergeron e Risbud, 1984].

1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo a formulação de um novo material, produzido exclusivamente com resíduos, para aplicação como revestimento cerâmico rústico, utilizando o diagrama de fases para guiar a sua produção.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, considerando a inovação tecnológica envolvida no processamento de cerâmica de revestimento a partir unicamente de resíduos minerais, faz-se necessário salientar alguns itens que fundamente e oriente as diversas etapas do processo produtivo. Para tanto são definidos os seguintes objetivos específicos:

- Verificar quais os resíduos minerais disponíveis no estado de Santa Catarina;
- Avaliar a potencialidade do uso desses resíduos como matérias-primas alternativas para a indústria cerâmica;
- Caracterizar as matérias-primas alternativas selecionadas;
- Identificar o(s) diagrama(s) de fase e suas regiões relevantes para a formulação de produtos cerâmicos levando em conta os resíduos selecionados;
- Determinar, através do diagrama de fases, o percentual de resíduos a ser utilizado nas formulações;
- Selecionar os melhores parâmetros de processo com o auxílio do diagrama de fases;
- Testar os parâmetros escolhidos; e
- Avaliar os resultados obtidos através de ensaios e análises.

1.3. CONTRIBUIÇÃO ORIGINAL DA TESE¹

Em relação às contribuições originais do trabalho de tese desenvolvido para a área de materiais cerâmicos, podem-se citar:

- Apresentar uma possibilidade de reaproveitamento de resíduos minerais produzidos no Estado de Santa Catarina através da sua utilização na obtenção de materiais cerâmicos estruturais, buscando agregar valor aos resíduos e contribuir para o desenvolvimento sustentável;
- Utilizar um diagrama de fases ternário para auxiliar na escolha das composições e do tratamento térmico e para prever a tendência da reação se completar nos materiais cerâmicos desenvolvidos apenas a partir de resíduos minerais catarinenses.

1.4. ESTRUTURA DA TESE

Esta tese encontra-se dividida em cinco capítulos organizados da seguinte forma:

No capítulo 1, apresenta-se uma breve contextualização do tema, o objetivo e a descrição da organização da tese.

¹ A autora desta tese foi contemplada, em novembro de 2010, dentre 20 jovens pesquisadores de todo o mundo, com o prêmio Green Talents, promovido pelo governo da Alemanha para estudos na área de sustentabilidade. A tese gerou, além disso, 3 artigos submetidos a periódicos internacionais indexados.

No capítulo 2, faz-se uma abordagem sobre aspectos relacionados com a reciclagem de resíduos industriais, assim como a tecnologia cerâmica envolvidos neste estudo, abrangendo definições e classificações de cada um, além de informações sobre o processo de formação de cada resíduo selecionado.

No capítulo 3, descreve-se a metodologia utilizada na realização deste estudo, abordando todas as etapas de processamento, incluindo seleção, processamento e caracterização das matérias-primas, definição das formulações e obtenção das amostras.

O capítulo 4 se refere aos resultados e discussões. Nesse capítulo são apresentadas as caracterizações dos resíduos, bem como os resultados dos ensaios aplicados às formulações estabelecidas.

Finalizando, no capítulo 5, apresentam-se as conclusões a respeito de todo o processamento abordado. Nesse capítulo, são também sugeridos alguns temas para estudos posteriores que podem complementar este trabalho.

Capítulo 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS E SUA VALORIZAÇÃO

Tudo que nos cerca – como casas, automóveis, pontes, aviões – um dia será resíduo. A este total, devem ser somados todos os resíduos do processo de extração de matérias-primas e de produção dos bens. Desse modo, em qualquer sociedade, a quantidade de resíduos gerados supera a quantidade de bens consumidos.

O crescimento econômico e demográfico, com a adoção de padrões de vida cada vez mais altos e saudáveis, demanda uma atividade industrial contínua. Tal atividade acarreta dois problemas ambientais: em primeiro lugar, está o consumo de recursos não renováveis, tornando-os cada vez mais escassos, e levando-os eventualmente à extinção; e em segundo lugar, um aumento na quantidade de resíduos, que são cada vez mais difíceis de serem descartados. Desse modo, a indústria enfrenta duas novas preocupações: as matérias-primas naturais que estão ficando cada vez mais caras, e os resíduos estão se tornando um fardo com os custos do descarte cada vez mais elevados. De uma maneira geral, todos os tipos de indústrias já começaram a procurar soluções alternativas e menos onerosas às matérias-primas naturais, e também já otimizaram seus processos para confeccionar seus produtos o

máximo possível, com a vantagem simultânea de produzir menos resíduo [Segadães, 2006].

A preocupação da sociedade e da indústria com temas ligados ao meio ambiente tem despertado nas empresas a ideia de que poluição é sinônimo de desperdício e de que resíduo não é lixo, mudando assim o conceito inadequado de que resíduo é material inútil ou descartável.

A preocupação com o meio ambiente no Brasil desencadeou a formulação de uma nova lei, (nº 12.305, de 2 de agosto de 2010) que institui a política nacional de resíduos sólidos. As novas diretrizes do governo estabelecem ações pelas quais os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de pilhas e baterias, agrotóxicos, pneus, produtos eletroeletrônicos e seus componentes, entre outros, são obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor [Legislação 2010].

Essa lei (artigo 3º, seção XVI) define resíduo sólido como sendo o material ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, propõe-se proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semi-sólido [Legislação 2010].

O termo resíduo é normalmente utilizado para designar o que resta de um processo produtivo; quando para este não se encontra aplicação tem-se o que se chama de rejeito. Porém, quando o resíduo é susceptível de ser incorporado como matéria-prima ou fonte de energia na produção de novos materiais, passa a ser classificado como subproduto.

Tradicionalmente, os resíduos são depositados em aterros industriais específicos, o que pode originar outros problemas como a rápida extinção da capacidade do aterro, a existência de lixiviados de difícil tratamento, ou emissões gasosas. Segundo Rocha e John [2003] os custos do descarte de resíduos em aterros incluem a embalagem, tratamento, transporte, e licenciamento ambiental. Logo, do ponto de vista ecológico e também econômico, a reciclagem é uma forma de evitar os inconvenientes que o descarte ou estocagem de resíduos causam à comunidade e às empresas geradoras. Além dos custos diretos, existem os custos indiretos, como o desgaste da imagem da empresa devido à sua gestão ambiental ineficiente, que pode levar a confrontos com organizações sociais e perda de consumidores. Esses fatores podem determinar o interesse por uma tecnologia de reciclagem.

Reciclar resíduos não é novidade, particularmente em indústrias que utilizam grandes recursos energéticos como as de aço e ferro, alumínio, vidro e papel. Quando se trata de consumir ou reutilizar outros resíduos industriais, a indústria cerâmica, particularmente o setor dedicado à fabricação de materiais de construção, fica no topo da lista. Matérias-primas naturais, utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos à base de argilas, apresentam uma larga escala de variação da composição e os produtos resultantes são muito heterogêneos [Segadães, 2006]. Por essa razão, tais produtos podem tolerar uma flutuação maior de sua composição e mudança nas matérias-primas, e a indústria cerâmica é capaz de incorporar uma variedade de resíduos [Raupp-Pereira et al., 2004]. Mesmo que esse processo seja feito em pequenas quantidades, as taxas elevadas de produção serão traduzidas em um consumo significativo de resíduos. Além disso, dada a temperatura de

queima razoavelmente alta geralmente utilizada (em torno de 1000°C), a incorporação efetiva de materiais dentro de uma matriz cerâmica é realizada, o que é particularmente atrativo quando se trata da inertização de resíduos tóxicos [Segadães et al., 2005].

Inertização é o processo utilizado para diminuir a velocidade de liberação de substâncias perigosas para o meio-ambiente. A técnica consiste em incorporar o resíduo em uma matriz, podendo precisar, em alguns casos, de pré-tratamento do resíduo, para adequar as características físicas ou químicas do resíduo às necessidades técnicas do processo. No entanto, ao passar do tempo, alguma liberação pode ocorrer e em vez de uma inertização completa que é considerada uma retenção definitiva, é mais correto supor que as substâncias são imobilizadas e o controle da taxa de liberação é a chave para o controle dos problemas [Conner, 1992].

A inertização ou processo de estabilização segundo LaGrega et al. [1994] pode envolver os seguintes mecanismos químicos e físicos: (i) macro-encapsulamento, (ii) micro-encapsulação, (iii) adsorção, (iv) absorção, (v) precipitação. Os dois primeiros mecanismos são os mais comuns por incorporação em uma matriz cerâmica argilosa. A simples formação de uma barreira física, que reduz a lixiviabilidade é um típico processo de macro-encapsulamento.

Para a utilização de resíduos na indústria, a quantidade produzida desses resíduos tem que ser significativa, pois a baixa quantidade de resíduos gerados limita as opções comerciais da reciclagem que exigem processamento industrial, sempre sensível à escala [Rocha e John, 2003].

Segundo Pinto [2004], existem requisitos básicos importantes para o reaproveitamento de um resíduo na indústria cerâmica:

- Armazenamento seletivo e temporário, de forma a garantir a obtenção de lotes com dimensão significativa e isentos de outros tipos de resíduos,
- Mistura de diferentes lotes, com o objetivo de garantir uma boa homogeneidade e
- Pré-tratamento, quando necessário, que envolva normalmente operações simples, como por exemplo: moagem, secagem, desferrização e calcinação.

A vantagem competitiva do novo produto é muito importante, por ser um fator decisivo para o seu sucesso no mercado. Vantagem competitiva pode ser entendida como aquela que reduz o custo relativo do produto para um produto de mesmo desempenho ou que resulta em um produto de desempenho mais elevado. Para atrair o interesse do gerador do resíduo sob o estrito ponto de vista financeiro, a reciclagem precisa reduzir os custos com resíduo, incluídos custos decorrentes da necessidade de mudança de tratamento do resíduo de forma a adequá-lo à reciclagem. De forma global, o investimento realizado na reciclagem deve oferecer uma taxa de retorno atrativa [Rocha e John, 2003].

A reciclagem de resíduos industriais como matéria-prima no desenvolvimento de produtos no setor cerâmico envolve:

- Identificação e quantificação dos resíduos disponíveis;
- Caracterização físico-química e de microestrutura do resíduo, incluindo o seu risco ambiental;

- Busca de possíveis aplicações dentro do setor cerâmico, considerando as características do resíduo;
- Análise de custos associados ao resíduo;
- Desenvolvimento de diferentes aplicações, incluindo seu processo de produção;
- Análise de desempenho frente às diferentes necessidades dos usuários para cada aplicação específica;
- Análise do impacto ambiental do novo produto, em uma abordagem que necessariamente deve envolver avaliação de riscos à saúde dos trabalhadores e usuários.

A utilização de resíduos industriais em produtos cerâmicos, ou outro tipo de materiais pode constituir uma solução interessante, seja do ponto de vista ambiental ou econômico, pois, a utilização de resíduos acarreta em redução do uso de recursos naturais, a não utilização de aterros e redução dos custos com transporte.

Embora seja possível e prioritário reduzir a quantidade de resíduos durante a produção e até o pós-consumo, eles sempre serão gerados e um desenvolvimento sustentável requer uma redução do consumo de matérias-primas naturais não renováveis. Logo, o fechamento do ciclo produtivo, gerando novos produtos a partir da reciclagem de resíduos, é uma alternativa insubstituível. Assim, o desenvolvimento de tecnologias para reciclagem de resíduos ambientalmente eficientes e seguras, que resultem em produtos com desempenho técnico adequado e que sejam economicamente competitivas nos diferentes mercados é um desafio técnico importante [Rocha e John, 2003].

Os resíduos sólidos podem ser gerados como subprodutos dos processos industriais ou como lodos das estações de tratamento de efluentes. É importante o conhecimento das operações geradoras de resíduos, bem como dos fatores que afetam a geração nos processos de fabricação [Teixeira, 2002a].

2.1.1. Materiais Cerâmicos Produzidos com Resíduos

Cerâmicas podem ser definidas como materiais inorgânicos, não-metálicos que são tipicamente produzidos utilizando argilas e outros minerais naturais e são obtidas após tratamento térmico em temperaturas elevadas [ABCERAM, 2010].

O desempenho dos produtos cerâmicos está ligado a sua composição química, que determina suas propriedades. No desenvolvimento e produção de cerâmicas, além disso, é requerido um controle rígido dos materiais e das operações de processo, para minimizar defeitos. A manufatura de materiais cerâmicos é uma complexa interação entre matérias-primas, processos tecnológicos, pessoas e investimento financeiro [Reed, 1995].

As modernas técnicas de construção, a crescente competitividade frente aos mercados internacionais e a renovação tecnológica, exigem produtos que satisfaçam aos requisitos fundamentais de alta qualidade e de baixo custo. O conhecimento das matérias-primas e o efeito nas etapas de processamento e propriedades do produto final são necessários para atingir essas exigências.

Para estudar processos cerâmicos é necessário estar familiarizado com os tipos de matérias-primas disponíveis. Argilominerais fornecem plasticidade quando misturados com água; feldspatos ou feldspatóides atuam como agentes não-plásticos na conformação e formam fase líquida na sinterização; sílica (quartzo) resiste à fusão e tem sido a espinha dorsal da cerâmica tradicional. Outros silicatos minerais são utilizados em revestimentos cerâmicos, como produtos a base de cordierita, resistentes ao choque térmico, e porcelanas elétricas de esteatita [Reed, 1995].

É freqüentemente negligenciado o fato de que alguns resíduos são similares em composição às matérias-primas atualmente utilizadas, e freqüentemente contêm materiais que não são apenas compatíveis, mas trazem algum benefício na fabricação de cerâmicos [Santos, 1997]. Dentro desse cenário, elevar os resíduos industriais para categoria de matérias-primas alternativas se torna interessante, tanto técnica quanto economicamente, para uma larga escala de aplicações, que pode significar a tão procurada matéria-prima alternativa de baixo custo [Segadães et al., 2005].

Várias pesquisas têm se dedicado ao desenvolvimento de novas tecnologias visando diminuir ou eliminar o impacto ambiental negativo causado pelo processo industrial, basicamente através do uso de resíduos como matérias-primas alternativas para a indústria cerâmica. Como exemplo pode-se citar a extração através de processos térmicos e/ou químicos da sílica de alta pureza a partir da casca de arroz ou da cinza da casca de arroz, que pode ser aplicada como matéria-prima na confecção de cerâmicas [Della et al., 2001, Della et al., 2002, Della et al., 2003, Della et al., 2005 e Junkes et al., 2006]. Alternativamente,

cinzas pesadas provenientes de processos de incineração de resíduos sólidos municipais podem ser usadas em produtos cerâmicos como grês porcelânicos, e na obtenção de fritas com melhora das características de absorção de água e resistência à mancha, sem alterar significativamente a resistência à flexão [Andreola, et al., 2001, Barbieri, et al., 2002 e Appendino, 2004].

Resíduos provenientes de diferentes grupos de materiais quando combinados, também podem originar produtos cerâmicos de qualidade. Como exemplo dessa combinação, é possível citar o desenvolvimento de um pigmento cerâmico, utilizando para isso, casca de arroz e carepa de aço como matérias-primas alternativas. Na obtenção do pigmento cerâmico vermelho, a casca de arroz é tratada química e termicamente para obtenção de sílica amorfa e, a carepa de aço é tratada termicamente para obtenção de hematita com tonalidade avermelhada. Os resultados obtidos desta pesquisa confirmam a possibilidade de valorização e reciclagem da casca de arroz, rica em sílica, como matriz e da carepa de aço para obtenção de hematita obtendo um pigmento cerâmico encapsulado [Della et al., 2007].

A utilização dos resíduos provenientes do beneficiamento de rochas ornamentais como o mármore e o granito já foi explorada através da adição de percentuais, que podem chegar até 50%, de resíduo em uma argila. Esses resíduos podem substituir fundentes tradicionais, com a vantagem de controlar a plasticidade e a retração do corpo cerâmico sem apresentar efeito negativo sobre as propriedades dos produtos, permitindo ainda a sinterização a temperaturas mais baixas que as

convencionais, resultando em economia de energia [Acchar et al., 2005, Acchar et al., 2006a, Acchar et al., 2006b, Segadães et al., 2005].

Substituir matérias-primas naturais por resíduos pode configurar uma oportunidade para melhorar as dificuldades atuais da gestão de resíduos. Mesmo que isto seja feito em pequenas quantidades, taxas elevadas de produção podem ser traduzidas em significativo consumo de resíduos e, para as indústrias dispostas a utilizá-los, esses últimos poderão constituir matérias-primas baratas e de fonte renovável [Raupp-Pereira et al., 2007].

2.1.2. Valorização de Resíduos Minerais de Santa Catarina

2.1.2.1. Gnaisse

Um dos resíduos disponíveis para valorização no estado de Santa Catarina é a lama de gnaisse. Teixeira et al. [2000] citam que “gnaisse” se refere a rochas constituídas predominantemente por feldspatos e quartzo, com no mínimo 20% de feldspato em volume. Gnaisses originados de rochas graníticas são denominados ortognaisses; quando originados de rochas sedimentares são denominados paragnaisses. Gnaisses podem também ser originados pelo metamorfismo progressivo de mica-xistos, quando são ricos em quartzo, e podem conter granada, cordierita, cianita ou sillimanita, ou arcóseos (arenitos feldspáticos) ou grauvacas (rochas sedimentares arenosas ricas em argilominerais) [Silveira, 2005].

Segundo Valente e Barbosa [2003], o gnaisse é uma rocha amplamente empregada como brita na construção civil e pavimentação,

além do uso ornamental. Este tipo de rocha é adequado para britagem devido a aspectos tais como a resistência, baixa porosidade e a fragmentação em dimensões regulares.

As pedras britadas compreendem fragmentos rochosos no intervalo de tamanho de partícula de 100 mm e 6 mm. Essas britas são utilizadas principalmente no concreto para construção civil e no asfalto para revestimento de estradas. O asfalto é constituído de 92% de brita e areia. No que diz respeito à qualidade dos materiais, são utilizadas rochas cristalinas de alta resistência mecânica, baixa porosidade, composição mineralógica favorável e sem minerais de alteração, por exemplo, granitos, gnaisses, basaltos, quartzitos e calcários cristalinos [DRM, 2009].

O resíduo do gnaiss já foi utilizado na indústria cerâmica com bons resultados, pois esta rocha apresenta em sua composição mineralógica predominância de quartzo, feldspatos e mica. Nas etapas que antecedem à queima, esses minerais atuam como inertes reduzindo a quantidade de água necessária para conformação das peças e facilitando a secagem. Na queima, o quartzo atua como inerte, podendo ainda apresentar uma parte dissolvida na fase líquida formada e dependendo de seu tamanho de partícula e temperatura, reagir com outros constituintes. Já os feldspatos e mica favorecem a formação de fase líquida, contribuindo para a diminuição da porosidade das peças [Vieira et al., 2006a]. A finura e o baixo custo do resíduo contribuem para facilitar sua viabilidade técnica-econômica de utilização em cerâmica.

D'Agostino e Soares [2003] mostraram em seu estudo a possibilidade do emprego dos finos resultantes da britagem de rocha

granítica-gnáissica na preparação de argamassas. Esse material apresentou boa distribuição de tamanho de partícula, permitindo melhor preenchimento de vazios deixados por partículas maiores e possibilitando a preparação de argamassas com menores quantidades de cimento. Os finos de rocha granítica-gnáissica foram totalmente envoltos pela massa de cimento, proporcionando, assim, melhor ligação entre agregado e aglomerante e, conseqüentemente, maior resistência da argamassa.

O resíduo da britagem e polimento da rocha gnáissica é um material que pode ser empregado na composição da porcelana elétrica, devido à sua composição mineralógica, com a presença de fundentes feldspáticos e de quartzo. A mistura desse resíduo com a argila permite o desenvolvimento de uma microestrutura após a sinterização similar às composições de porcelanas tradicionais [Vieira et al., 2006b].

Experimentos realizados com corpos cerâmicos contendo até 20% em massa de finos da rocha ornamental gnáissica apresentaram boas propriedades tecnológicas no que diz respeito à retração linear, absorção de água e resistência mecânica. Além disso, a incorporação do resíduo não altera o processo de produção de cerâmica vermelha [Moreira et al., 2005, Moreira et al., 2008].

Pavimentos vitrificados contendo até 47,5% em massa de finos de rocha gnáissica foram preparados e avaliados por Souza et al. [2010]. O resíduo utilizado é um material de baixo custo, rico em óxido de potássio (K_2O), que pode substituir os fundentes convencionais (feldspatos de sódio e potássio) em formulações de pavimentos. Os resultados mostraram que amostras do grupo BIIb tiveram um *upgrade*

para o grupo BIa em relação à absorção de água e à resistência mecânica de acordo com a norma ISO 13006, mostrando que a reciclagem de finos de rocha gnáissica em pavimentos vitrificados pode ser uma solução tecnológica com muitos benefícios econômicos e ambientais.

2.1.2.2. Varvito

Outra rocha que produz resíduo suficiente no seu beneficiamento e está disponível em Santa Catarina para valorização é o varvito. Essa rocha de origem sedimentar é formada pela sucessão repetida de lâminas ou camadas, depositadas durante o intervalo de um ano. Cada lâmina ou camada de varvito é, na verdade, um par formado de uma porção inferior, mais espessa (ordem de cm) de arenito ou siltito, de cor mais clara, seguida de uma porção mais fina (ordem de mm) de siltito ou argilito, de cor mais escura (cinza escuro). O termo varvito deriva da palavra *varve*, de origem sueca, geralmente usada para denominar depósitos sedimentares sazonais, isto é, controlados pelas variações das estações do ano [Souza, 2008].

Os depósitos varvíticos representam sedimentos de fundo em lagos glaciais. Apresentam uma estrutura caracterizada por paralelismo e homogeneidade das camadas. Mostram ciclicidade perfeita caracterizada por camadas mais claras e mais grosseiras intercalando-se a camadas mais finas, escuras e com grande incidência de matéria orgânica. A varva mais grosseira representa as épocas de degelo em que o lago recebe bastante sedimento. A varva mais fina escura representa a época fria em que não chega sedimento ao lago e há precipitação de

argilas e matéria orgânica, resultante da morte dos microorganismos [Popp, 1998].

A borra de varvito é gerada pelo uso de água durante o corte que, em mistura com o pó de varvito (finos) forma um lodo. Outra fonte de geração de resíduo também considerado como finos, é através do polimento das peças cortadas. Apesar do grande volume de material minerado e retirado das jazidas, em algumas empresas, o processo de extração e beneficiamento da rocha ainda é feito de maneira rudimentar, sendo utilizados carrinhos com pequenos discos diamantados para o corte e com guias para se obter as dimensões da peça desejada, como pisos, tampas de mesa, bancos, etc. [Cunha, 2007].

Todos os resíduos da mineração e exploração de varvito criam grandes problemas tecnológicos e ambientais, pois vão se acumulando ao redor da mina criando grandes montanhas de resíduos. Para evitar problemas durante a extração da rocha, grande parte dos resíduos é transportada para locais próximos às jazidas criando grandes prejuízos à fauna e flora da região. A estimativa da quantidade deste resíduo de minério é da ordem de 50-60 mil ton/mês, somente em uma das lavras localizada na cidade de Trombudo Central [Cunha, 2007].

Os resíduos de varvito já foram utilizados na fabricação de peças cerâmicas por colagem. A caracterização do pó da rocha mostra que a fase de concentração de quartzo é elevada e seria suficiente para produzir peças de cerâmicas. A otimização das propriedades das peças para diferentes usos pode ser alcançada por meio do controle das características do pó, processo de moldagem e as condições de sinterização [Souza et al., 2004; Mansur et al., 2006].

Campos et al. [2004] utilizaram a tecnologia do pó na fabricação de pavimentos com finos de varvito, estudando qual a melhor pressão de compactação e a temperatura de sinterização que possibilitaram as melhores propriedades, bem como o tamanho máximo de partícula do fino, para telhas de boa qualidade. Os resultados obtidos pelos autores comprovaram que os finos de varvito são adequados para uso como matéria-prima para revestimentos cerâmicos já que suas propriedades estão dentro dos padrões utilizados na confecção de cerâmicas convencionais.

Silva et al. [2006] investigaram os produtos resultantes do processo de expansão dos finos da mineração do varvito, como possíveis agregados na fabricação de cimento pozolânico. A atividade pozolânica dos produtos obtidos pela expansão foi confirmada pelos resultados de resistência mecânica das argamassas. O varvito não apresenta atividade pozolânica, porém sua composição química é compatível com a utilização como aditivo mineral ao clínquer, pois os finos que sofreram expansão podem substituir parcialmente o clínquer de cimento Portland como aditivo pozolânico.

Os pós resultantes do corte e usinagem em pedreiras de varvito também já foram processados por prensagem e sinterização para a fabricação de produtos cerâmicos, como pisos e telhas. Um ponto importante a ser levado em consideração é a dimensão das partículas das matérias-prima, por isso, o processo de atomização foi empregado para homogeneizar as dimensões das partículas e assegurar uma alimentação adequada dos sistemas de prensagem. Os resultados obtidos mostraram que a utilização de finos de varvito permitiu a confecção de produtos

com propriedades superiores quando comparados aos cerâmicos tradicionais. Além disso, ao se utilizar este fino como matéria-prima, é possível resolver dois problemas: a eliminação de grandes quantidades de resíduos e a melhoria do desempenho mecânico das telhas comuns utilizada na construção civil [Catarino et al., 2003].

2.1.2.3. Lodo de Estação de Tratamento de Água

Um resíduo muito utilizado em pesquisas e disponível em Santa Catarina é o lodo proveniente de processos de filtração/clarificação de água potável. A grande maioria da água potável que chega a uma residência tem como destino final o esgoto, que é reintroduzido nos rios e lagos. Esses mananciais, uma vez contaminados, podem conter microorganismos causadores de várias doenças como a diarreia, hepatite, cólera e febre tifóide. Além dos microorganismos, as águas dos rios e lagos contêm muitas partículas que também precisam ser removidas antes do consumo humano. Por isso, há uma necessidade de se tratar a água para que volte a ser propícia para o consumo humano. Quando se pensa em água tratada normalmente se associa o tratamento de uma água que estava poluída, como o esgoto, para uma que volte a ser limpa. Cabe aqui fazer uma distinção entre tratamento de água e tratamento de esgoto: o tratamento de água é feito a partir da água doce encontrada na natureza que contém resíduos orgânicos, sais dissolvidos, metais pesados, partículas em suspensão e microorganismos. Por essa razão a água é levada do manancial para a Estação de Tratamento de Água (ETA). Já o tratamento de esgoto é feito a partir de esgotos residenciais ou industriais para, após o tratamento, a água poder ser re-

introduzida no rio minimizando seu impacto ao ambiente [Química Ambiental, 2010].

A atividade básica da filtração/clarificação da água para o consumo humano está entre aquelas que geram maior volume de resíduos. Os lodos produzidos nas operações de filtração de água potável são compostos basicamente de hidróxido de cálcio, sulfato de alumínio, calcita e areia, e umidade geralmente acima de 80% em massa [Raupp-Pereira et al., 2004; Raupp-Pereira et al., 2007].

Como já referido, um setor que apresenta um enorme potencial para contribuir na solução de problemas ambientais originários nos mais diversos processos industriais é o da cerâmica vermelha. De fato, trabalhos reportados na literatura têm mostrado que é possível a reciclagem de resíduos industriais como constituintes de massas cerâmicas para a fabricação de produtos cerâmicos para a construção civil. A utilização do lodo das ETA pode ser realizada com a incorporação de lodo em matriz de cerâmica vermelha.

Inúmeros trabalhos publicados avaliaram a resposta da cerâmica vermelha, quando incorporados percentuais variados de lodo de ETA na composição. Todas chegaram à constatação de que esta adição altera as propriedades mecânicas do produto, porém o produto se mantém dentro dos limites estabelecidos para construção civil [Teixeira et al., 2002b; Oliveira et al., 2004; Paixão, 2005; Teixeira et al., 2006; Monteiro et al., 2007].

A pesquisa sobre a adição de lodo de ETA em matriz de concreto realizada por Hoppen et al. [2005] concluiu que o concreto contendo até 5% de lodo pode ser aplicado em situações que podem ir

desde a fabricação de artefatos, blocos e peças de concreto como tampas para coberturas de fossas e caixas de passagem, e pedestais para apoio de equipamentos, até a construção de pavimentos em concreto de cimento Portland. Para teores acima de 5%, a sua utilização restringe-se a aplicações em que a trabalhabilidade não é um parâmetro primordial como: contrapisos, blocos e placas de vedação, peças decorativas, calçadas e pavimentos residenciais, entre outras. Esses autores verificaram também que a baixa resistência do material contendo 10% de lodo foi resultante, provavelmente, da elevada consistência, a qual comprometeu o adensamento e a qualidade dos corpos de prova. Apesar de ocorrer redução na qualidade do concreto com a incorporação do lodo de ETA, sua utilização como forma de imobilização e co-disposição do resíduo pode ser considerada interessante do ponto de vista ambiental.

Junior et al. [2006], pesquisaram composições contendo 35, 45 e 50% de lodo de ETA, utilizando 30% de uma mistura de microesferas de vidro utilizadas em jateamento e sais de neutralização de baterias, completando o restante da composição com argila. Esses autores obtiveram um alto valor de resistência mecânica (entre 6,6 a 17,1 MPa), o que torna possível a utilização desses resíduos para a produção de cerâmica.

2.1.2.4. Argila Residual

O Brasil é um grande produtor de matérias-primas cerâmicas, em virtude do grande número de jazidas de argilas nas diversas áreas da indústria cerâmica. Todavia, a grande maioria destas reservas naturais

são desconhecidas, não havendo assim dados técnico-científicos que orientem sua utilização e aplicação industrial, bem como sua utilização de maneira mais racional e otimizada por parte do setor industrial [Menezes et al., 2001].

O Brasil dispõe de importantes jazidas de minerais industriais de uso cerâmico, cuja produção está concentrada principalmente nas regiões sudeste e sul, onde estão localizados os maiores pólos cerâmicos do País. As reservas de argila para cerâmica vermelha são de grande porte e distribuem-se por praticamente todas as regiões do país [ABCERAM, 2010].

A mineração é geralmente identificada como a primeira etapa do processo produtivo de revestimento cerâmico. Embora o processo produtivo envolva, em geral, tecnologias significativamente avançadas em diversas etapas de produção, não há uma tradição deste setor quanto à utilização de tecnologias mais modernas na etapa de mineração [Tomi et al., 2000].

Através de técnicas específicas aplicadas na obtenção de minerais, tanto por métodos a céu aberto como por métodos subterrâneos, independente da magnitude de operação, a mineração impõe um pesado processo de alteração na área explorada e em seu entorno.

A lavra de um recurso natural, essencial à sobrevivência humana, provoca modificações no meio ambiente que podem ser minimizadas. Nesse caso, é necessária a recuperação da área minerada, que deve ser entendida como reincorporação da área à paisagem local, e

não como retorno da área à situação encontrada antes da mineração, o que seria impossível de ocorrer [Pires, 2000].

Em função da abundância de uma grande variedade de recursos minerais no Brasil, a tradição de mineração remonta desde a época colonial. Hoje em dia, a indústria de mineração brasileira está equiparada aos principais centros mineradores mundiais, tanto em tecnologias aplicadas quanto à qualidade dos profissionais treinados e dos centros de pesquisa de geologia e planejamento de lavra [Tomi et al., 2000].

A argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros. Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: tixotropia e pseudoplasticidade em suspensões aquosas, plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactabilidade que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas [ABCERAM, 2010].

O fornecimento de matérias-primas naturais para a produção de cerâmica possui algumas características peculiares. Por exemplo, várias empresas mantêm e exploram lavras próprias, ou mesmo controlam companhias de mineração que lhes fornecem os produtos [Vieira, 2002].

Um empreendimento mineiro pode ser desenvolvido durante um período de tempo bem variável e envolve as seguintes fases: *Projeto* – fase de elaboração de estudos e projetos de engenharia, contendo especificações construtivas, necessários à execução de obras; *Implantação* – instalação do empreendimento, desenvolvimento da mina ou sua preparação para a lavra; *Operação ou Funcionamento* – referente às atividades de lavra; e *desativação* – encerramento do empreendimento mineiro, com preparo da área para uso futuro [Cunha, 2003].

A extração da matéria-prima representa o primeiro estágio do processo de produção da cerâmica. Contudo, só as empresas que possuem jazidas próprias de argila iniciam a partir dessa etapa. Deve-se no momento da extração da matéria-prima, realizar uma primeira seleção, ou seja, evitar as camadas de argila que contêm excessos de pedras e pedaços de madeira e impurezas de um modo geral, pois esses elementos poderão acarretar obstruções e desgastes nos equipamentos de moldagem além de vir a comprometer a qualidade do produto [Vieira, 2002].

Modesto et al. [2003] utilizaram, na confecção de pavimentos cerâmicos, uma argila considerada como resíduo devido ao alto teor de óxido de ferro presente. A esse material foram adicionados dois outros resíduos provenientes de duas estações distintas de tratamento de efluentes de uma empresa cerâmica. Esses pesquisadores obtiveram resultados de absorção de água e resistência mecânica dentro da norma utilizada normalmente na indústria cerâmica, comprovando a

possibilidade de produção de pavimentos cerâmicos apenas com resíduos.

2.1.3. Classificação dos Resíduos Sólidos

Os resíduos são classificados quanto aos riscos potenciais à saúde pública e ao meio ambiente, definindo-se o seu manuseio adequado e a sua destinação final.

Considerando a necessidade de definir procedimentos mínimos para o gerenciamento de resíduos, pretendendo preservar a saúde pública e a qualidade do meio ambiente e considerando que as ações preventivas são menos onerosas e minimizam os danos à saúde pública e ao meio ambiente, normas técnicas foram estabelecidas para este fim.

Os resíduos sólidos industriais são todos os resíduos no estado sólido ou semi-sólido resultantes das atividades industriais, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição incluindo lodos e líquidos cujas características tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água ou que exijam, para isso, soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Segundo a Norma ABNT NBR 10004 de 1987, os resíduos sólidos industriais são classificados nas seguintes classes:

a) Resíduos de Classe I - Perigosos

Resíduos que, em função de suas propriedades físicas e químicas e infecto-contagiosas, podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente. Devem apresentar ao menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

b) Resíduos de Classe II – Não Perigosos

▪ Classe II A – Não Inertes

Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I ou classe IIb. Apresentam propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

▪ Classe II B – Inertes

Quaisquer resíduos que submetidos a um contato estático ou dinâmico com água, não tenham nenhum de seus componentes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água definidos pelo Anexo H, Tabela 2.1, da Norma NBR 10004.

Tabela 2.1: Codificação de alguns resíduos classificados como não perigosos (Anexo H).

Código de Identificação	Código de Identificação	Código de Identificação	Código de Identificação
A0001	Resíduo de restaurante (restos de alimentos)	A009	Resíduo de madeira
A004	Sucata de metais ferrosos	A010	Resíduo de materiais têxteis
A005	Sucata de metais não ferrosos (latão, etc.)	A011	Resíduos de minerais não-metálicos
A006	Resíduo de papelão e papel	A016	Areia de fundição
A007	Resíduos de plástico polimerizado	A024	Bagaço de cana
A008	Resíduos de borracha	A099	Outros resíduos não perigosos

2.2. CONFORMAÇÃO

A técnica de conformação utilizada para uma determinada aplicação depende da consistência do sistema (por exemplo, barbotina, pasta plástica ou material granulado) e produzirá uma forma particular, com determinada composição e microestrutura.

A modelagem ou conformação é uma etapa fundamental na fabricação de qualquer artigo cerâmico. Não somente porque determina

a geometria final e, assim, sua função, mas também, e, sobretudo, porque a modelagem tem que combinar as propriedades das matérias-primas numa forma que permita que as fases subseqüentes do processo de produção sejam concluídas com êxito. A modelagem é correlacionada com o próprio conceito de cerâmica, a sua história e o seu desenvolvimento tecnológico. [Händle, 2007].

A extrusão é um processo de conformação muito utilizado nas indústrias de cerâmica vermelha na fabricação de telhas e tijolos. É uma técnica de produção associada a uma elevada produtividade.

Existem vários fatores que afetam o rendimento do processo e a qualidade dos produtos finais na extrusão, entre eles destacam-se: a composição e a preparação das massas cerâmicas, a plasticidade das massas, os moldes (boquilhas) usados, o tipo de extrusora e a qualidade do vácuo [Ribeiro et al., 2003]. Esta técnica de moldagem é utilizada principalmente para a fabricação de objetos cerâmicos com a área da seção transversal constante, e o comprimento dos elementos é estabelecido pelo corte do material extrudado perpendicularmente à direção do fluxo de extrusão [Händle, 2007].

As condições de fluxo do material argiloso através da extrusora dependem basicamente da sua plasticidade, por isso a necessidade de manter as características da massa (composição, grau de moagem, teor de umidade, etc.) o mais constante possível, para que o valor da plasticidade se mantenha [Ribeiro et al., 2003]. A consistência do material utilizado no processo de extrusão é completamente diferente da utilizada na prensagem: corpos extrudados prontos têm, de fato, um teor

de umidade superior a 14-15% e, dependendo das matérias-primas, esse valor pode ser superior a 20-22% [Händle, 2007].

Nas massas com elevados teores de umidade, perto do limite líquido, facilmente ocorre o deslizamento entre partículas, pelo que a massa argilosa tenderá a aderir às hélices da extrusora e fluir pelo centro da fieira com maior velocidade. Algo semelhante ocorrerá se diminuir o teor de umidade e trabalhar abaixo da zona de máxima plasticidade. O atrito nas paredes da extrusora aumenta e a massa argilosa tenderá também a fluir com maior velocidade no centro, enquanto que as forças de compressão desenvolvidas no interior da extrusora e o desgaste dos diversos componentes metálicos aumentam [Ribeiro et al., 2003].

Existem apenas algumas tecnologias que, no seu processo de desenvolvimento, tenham encontrado um leque tão vasto de aplicação, como a tecnologia de extrusão. Sua origem foi em cerâmica estrutural e, ainda hoje a extrusão é utilizada em indústrias tão diversas como a de plásticos, produtos químicos, alimentos, etc.

Relativamente aos outros processos de conformação, a extrusão apresenta as seguintes vantagens:

- Alta qualidade e uniformidade dos produtos,
- Versatilidade: pode-se produzir ampla variedade de produtos, mudando poucos ingredientes e as condições de operação da extrusora,
- Custos reduzidos: o processo tem baixos custos e alta produtividade em relação a outros processos,
- Alta velocidade de produção e
- Automação de processo, reduzindo mão de obra.

2.2.1. Plasticidade

O termo plasticidade se refere a um modo particular de comportamento mecânico, pelo qual um material apresenta deformação permanente sem ruptura em resposta a uma carga compressiva aplicada (tensão limite) do material [Reed, 1995].

A plasticidade é uma propriedade de difícil caracterização, uma vez que a maior ou menor plasticidade de uma massa depende de múltiplos aspectos, entre os quais se podem destacar: o teor de umidade da massa, os diferentes tipos de minerais argilosos existentes (a composição da massa) geometria dos cristais e ainda a própria distribuição de tamanho de partícula das partículas envolvidas. Há ainda o fato da determinação da plasticidade depender frequentemente da habilidade do operador, fornecendo, por isso mesmo, uma avaliação meramente qualitativa. Além disso, os valores obtidos para ensaios diferentes não são diretamente comparáveis [Ribeiro et al., 2003].

As partículas que apresentam plasticidade são, principalmente, os argilominerais. Os minerais como o quartzo e o feldspato não desenvolvem misturas plásticas. A argila é a fração do solo que em contato com a água, adquire plasticidade.

Os argilominerais são, fundamentalmente, silicatos hidratados de alumínio, que apresentam plasticidade, troca catiônica, dimensões geralmente submicrométricas e forma lamelar e alongada. Os argilominerais compreendem uma grande família de minerais, que podem ser classificados em diversos grupos, conforme a estrutura cristalina e as propriedades semelhantes. Os principais grupos de

argilominerais são os das caulinitas, ilitas e montmorilonitas [Ring, 1996].

No início do século XX, o químico sueco Albert Atterberg, realizou pesquisas sobre as propriedades dos solos finos (consistência). Segundo Atterberg, os solos finos apresentam variações de estado de consistência em função do teor de umidade. Isto é, os solos apresentam características de consistência diferentes conforme os teores de umidade que possuem. Há teores de umidade limite que foram definidos como limites de consistência ou limites de Atterberg. O termo consistência refere-se primariamente ao grau de resistência e plasticidade do solo que dependem das ligações internas entre as partículas do solo. Os solos ditos coesivos possuem uma consistência plástica entre certos teores limites de umidade. Abaixo destes teores eles apresentam uma consistência sólida e acima uma consistência líquida. Pode-se ainda distinguir entre os estados de consistência plástica e sólida, uma consistência semi-sólida [Mitchell, 1976].

A plasticidade de um solo argiloso está relacionada à forma de suas partículas, e que é característica do argilomineral existente no solo. Diversos autores vêm procurando correlacionar os limites de consistência com os aspectos mineralógicos das argilas. A Tabela 2.2 mostra os valores dos limites de consistência de alguns argilominerais.

Ainda que os limites de liquidez e de plasticidade possam ser obtidos através de ensaios bastante simples, a interpretação física e o relacionamento quantitativo dos seus valores, com os fatores de composição do solo, tipo e quantidade dos minerais, tipo de cátion

adsorvido, forma e tamanho das partículas; é difícil e complexo [Reed, 1995].

Tabela 2.2: Limites de consistência [Mitchell, 1976].

Argilo-minerais	Limite de Liquidez LL (%)	Limite de Plasticidade LP (%)	Limite de Concentração LC (%)
Montmorilonita	100-900	50-100	8,5-15
Ilita	60-120	35-60	15-17
Caulinita	30-110	25-40	25-29

Entre os métodos existentes de medição e caracterização da plasticidade pode-se citar o índice de plasticidade de Atterberg, o índice de plasticidade de Pfefferkorn e o índice de plasticidade através do aparelho de Casagrande.

2.2.1.1. Limite de Liquidez (LL)

No ensaio de limite de liquidez mede-se, indiretamente, a resistência ao cisalhamento do solo para um dado teor de umidade, através do número de golpes necessários ao deslizamento dos taludes da amostra; para um teor de umidade igual ao limite de liquidez foram encontrados valores iguais a 2,5 kPa, valores estes muito baixos, indicando a proximidade do estado líquido e sendo a maior parte desta resistência devida às forças atrativas entre as partículas que por sua vez estão relacionadas à atividade superficial dos argilominerais [Mitchell 1976].

O limite de liquidez de um solo é o teor de umidade que separa o estado de consistência líquido do plástico e para o qual o solo apresenta uma pequena resistência ao cisalhamento. O ensaio utiliza o aparelho de Casagrande, onde tanto o equipamento quanto o procedimento são normalizados pela ABNT/NBR 6459/84.

2.2.1.2. Limite de Plasticidade (LP)

O limite de plasticidade é o teor de umidade mínimo no qual a coesão é pequena para permitir deformação, porém suficientemente alta para garantir a manutenção da forma adquirida. Esse limite é o extremo inferior do intervalo de variação do teor de umidade no qual o solo apresenta comportamento plástico [Mitchell 1976].

Para a realização desse ensaio, necessita-se apenas de uma placa de vidro com uma face esmerilhada e um cilindro padrão com 3mm de diâmetro. O ensaio inicia-se rolando, sobre a face esmerilhada da placa, uma amostra de solo com um teor de umidade inicial próximo do limite de liquidez, até que, duas condições sejam, simultaneamente, alcançadas: o rolinho tenha um diâmetro igual ao do cilindro padrão e o aparecimento de fissuras (início da fragmentação). O teor de umidade do rolinho, nesta condição, representa o limite de plasticidade do solo. O ensaio é normalizado pela NBR 7180/84.

2.2.1.3. Índice de Plasticidade (IP)

Dos diversos índices, relacionando os limites de liquidez, de plasticidade e às vezes o teor de umidade do solo, o mais utilizado

atualmente é o índice de plasticidade. Fisicamente representaria a quantidade de água que seria necessária acrescentar a um solo, para que ele passasse do estado plástico ao líquido. É definido como a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade. Esse índice determina o caráter de plasticidade de um solo, assim, quanto maior o “IP”, tanto mais plástico será o solo. Sabe-se, ainda, que as argilas são tanto mais compressíveis quando maior for o “IP”. Segundo Caputo [1998], os solos podem ser classificados em:

- Fracamente plásticos $1 < IP \leq 7$
- Medianamente plásticos $7 < IP \leq 15$
- Altamente plásticos $IP > 15$

Resultados de pesquisas realizados por Arthur Casagrande permitiram a elaboração de um gráfico, Figura 2.1, que serve para a classificação de um solo segundo as suas propriedades plásticas.

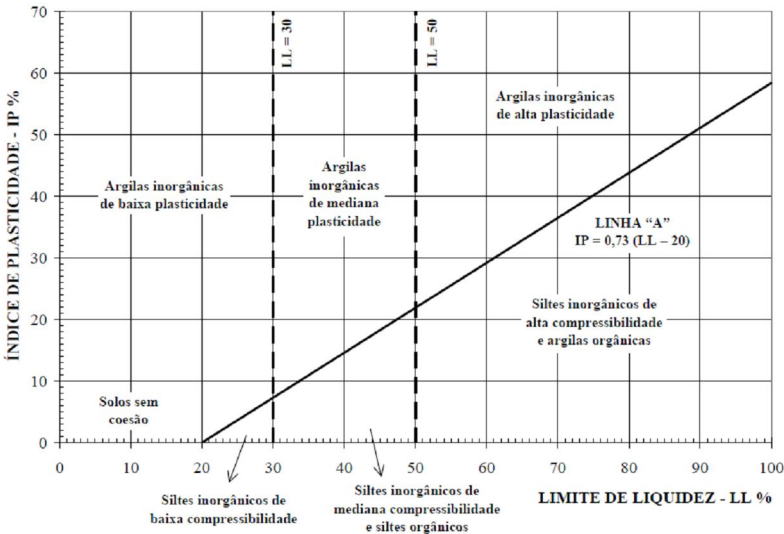


Figura 2.1: Gráfico de plasticidade [Holtz and Kovacs, 1981].

2.2.2. Secagem

A secagem é uma etapa principal do processo produtivo cerâmico. O tempo de perda de umidade para o ambiente não pode ser tão rápido a ponto de danificar o produto com trincas e empenamentos, decorrentes da variação de volume. Portanto, nos estágios iniciais do processo de secagem, as partículas de argilas estão virtualmente envolvidas e separadas umas das outras por uma fina película de água. Com o progresso da secagem e a remoção da água, a separação interpartículas diminuirá, manifestando-se na forma de contração de volume. A secagem nas regiões internas de um corpo de prova é realizada através da difusão das moléculas de água para a superfície por evaporação. Se a taxa de evaporação for maior que a taxa de difusão, a superfície irá secar mais rapidamente do que no interior, com uma grande probabilidade de haver defeitos formados, logo, deve-se diminuir a taxa de evaporação para que ocorra a difusão da água. A taxa de evaporação da água pode ser controlada pela temperatura, umidade e taxa de escoamento do ar [Callister, 1999].

2.2.3 Sinterização

A finalidade da etapa de sinterização é aglomerar as partículas, de forma a densificar o material e melhorar a resistência mecânica. Na etapa de sinterização é onde ocorrem as transformações necessárias, para que os produtos confeccionados alcancem as propriedades e a microestrutura finais adequadas, para o tipo de aplicação projetada.

Os parâmetros de processo; como temperatura, tempo, pressão, velocidade de aquecimento ou resfriamento e a natureza da atmosfera em que ocorre o tratamento térmico, influenciam diretamente as propriedades do produto final e a sua microestrutura.

No processo de sinterização pode ocorrer a formação da fase líquida, influenciando na coalescência entre as partículas dos argilominerais, preenchendo parte do volume dos poros. O grau de vitrificação depende da temperatura e do tempo de sinterização, bem como, da composição mineralógica da massa que compõe a peça. A fase fluida escoar ao redor das partículas não fundidas que permanecem no meio e preenchem os poros, como resultado de força de tensão superficial. Nesse processo, a coalescência das partículas influencia na redução de volume da peça cerâmica. Com o resfriamento, a fase fundida forma uma matriz vítrea que resulta em um corpo denso e resistente [Callister, 1999].

2.3. FORMULAÇÃO DO SISTEMA

Uma massa cerâmica deve possuir uma composição química e mineralógica adequada, de maneira que as transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima forneçam ao produto acabado as propriedades desejadas. Uma massa cerâmica pode ser considerada adequada quando a relação entre as matérias-primas plásticas e as não plásticas é tal que confira à peça conformada resistências mecânicas a verde e a seco suficientes.

Materiais cerâmicos são compostos inorgânicos contendo pelo menos dois, e muitas vezes mais, compostos constituintes. Em aplicações tecnológicas, estes são utilizados numa variedade de morfologias incluindo monólitos, pós, filmes finos ou espessos, e fibras longas ou curtas. Podem ser mono ou policristalinos, e podem incluir uma ou várias fases [Chiang et al., 1997].

Os diagramas de fases constituem um método claro e conciso de representar graficamente o estado de equilíbrio para uma dada composição, temperatura e pressão [Kingery et al., 1976]. A utilização dos diagramas de equilíbrio de fases no estudo dos materiais cerâmicos torna-se cada vez mais importante. Após a etapa de sinterização, em algumas áreas limitadas da estrutura surgirão novas fases cristalinas, em outras a fusão terá sido completa e, em outras, a matéria-prima inicial pode encontrar-se inalterada. Segadães [1987] cita algumas informações importantes que podem ser obtidas através de diagramas de fases, como:

- Temperatura de fusão de cada componente puro;
- Temperatura de fusão quando dois ou mais compostos são misturados;
- Quantidades e composição de fases líquidas e sólidas a uma específica temperatura e fração mássica dos componentes;
- Interação de dois compostos para formar um terceiro composto (ex.: SiO_2 e Al_2O_3 para formação da mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

2.3.1. Diagrama de Fases para Formulação de Cerâmicas a Partir de Resíduos

As matérias-primas para a indústria de materiais cerâmicos podem participar de um dos três grandes grupos, que irão ter papéis distintos durante o processamento: componentes plásticos (por ex.: argilas), componentes fundentes (por ex.: feldspatos) e componentes inertes ou dimensionais (por ex.: areias de quartzo). Visando a utilização como matérias-primas alternativas, os resíduos também podem ser classificados em três grupos: resíduos combustíveis, que contêm um alto teor de substâncias orgânicas ou ricas em carbono (alto valor calorífico); resíduos fundentes, que promovem uma melhor sinterabilidade dos corpos cerâmicos (formadores de fase vítrea); e resíduos controladores da plasticidade, que afetam na maioria das vezes a preparação do corpo a verde (controle dimensional, tanto durante a secagem, quanto durante a queima) [Dondi et al., 1997]. Cada resíduo terá um efeito dominante e específico no processo de fabricação, mas pode ainda contribuir para o papel desempenhado pelas outras matérias-primas. Os resíduos que podem ser facilmente elevados à categoria de matérias-primas alternativas para a indústria cerâmica, são aqueles considerados inertes, seguros e produzidos em grandes quantidades [Segadães et al., 2005].

Em relação à composição química, a grande maioria destes resíduos, bem como as matérias-primas naturais (plásticas, fundentes ou inertes) contêm, como componentes predominantes, sílica, alumina e cal. Todos contêm pequenas quantidades de outros componentes, que na maioria das vezes afetarão a cor do produto queimado (Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , Cr_2O_3) porém não terão papéis importantes durante o

processamento de cerâmicos ao ar em baixas temperaturas. Em todos os casos, os outros componentes em menor quantidade (MgO , K_2O , Na_2O) atuarão como fundentes e poderão ter um forte efeito durante a sinterização [Segadães, 2006].

Para avaliar a possibilidade de um dado resíduo ser utilizado diretamente como matéria-prima ou aditivo em processos cerâmicos, ou para prever quais passos de pré-tratamento serão necessários para um uso futuro, o resíduo selecionado deve ser caracterizado. Uma caracterização completa deve incluir a avaliação da composição química e mineralógica, distribuição de tamanho de partículas e comportamento térmico e dilatométrico. Para efeito de comparação, uma mistura típica de argila usada normalmente também deve ser investigada. Combinações selecionadas de tais materiais são então utilizadas para preparar amostras para testes, que serão secas e sinterizadas e também caracterizadas (retração, porosidade, densidade, resistência à flexão). A seleção da composição e do tratamento térmico é o estágio onde o uso do diagrama de fases pode ser muito interessante [Segadães, 2006].

A maioria dos textos sobre diagramas de equilíbrio não entra em detalhes suficientes para explicar a utilidade dos diagramas de fase para uma aplicação, ou como fazer uso prático das informações contidas nos diagramas. Frequentemente os diagramas são originalmente preparados usando tempos muito longos, a uma temperatura, e hoje em dia o ciclo de queima dos produtos cerâmicos é feito no menor tempo possível (em alguns produtos o ciclo de queima é de menos de 30 minutos de frio a frio), e, portanto, estão muito distantes das condições utilizadas para determinar o diagrama de fases.

Embora em condições normais de funcionamento industrial o equilíbrio termodinâmico geralmente não é alcançado, o diagrama de equilíbrio de fases do sistema relevante pode ser ainda utilizado para prever a tendência da reação se completar e será uma grande ajuda ao mesmo tempo em que se fazem escolhas adequadas das composições e dos parâmetros de processo [Raupp-Pereira et al., 2006]. Boa parte dos engenheiros cerâmicos talvez não precise saber como criar um diagrama de fases, ou a forma de calcular um a partir dos dados termodinâmicos relevantes, porém poderá ser muito útil saber como ler, interpretar e aplicar a um determinado processo as informações do diagrama relevante [Segadães, 2006].

Na indústria cerâmica, quando se substituem matérias-primas naturais por resíduos industriais, se for necessária uma previsão sobre o efeito e/ou o papel dos resíduos, isso pode ser observado dentro de um sistema relevante de um diagrama de fases. A primeira dificuldade é escolher um sistema relevante, que seria no mínimo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$. Porém, estes diagramas de sistemas contendo múltiplos componentes raramente estão disponíveis. Desta forma, um diagrama restrito, preferencialmente de sistema ternário, tem que ser selecionado, e não necessariamente será apenas definido pelos componentes majoritários da mistura. Uma vez encolhido o sistema relevante, surge a segunda dificuldade: o cálculo da composição equivalente das misturas, pois os outros componentes não devem ser simplesmente ignorados. Para ser capaz de tomar uma decisão adequada, um bom conhecimento sobre a ciência e o processamento de cerâmicas se faz necessário [Segadães, 2006].

O diagrama de fases do sistema relevante pode fornecer estimativas valiosas das proporções das fases presentes durante e depois da sinterização e também quanto à presença de fase líquida na temperatura de sinterização e as fases cristalinas resultantes [Raupp-Pereira et al., 2004].

O efeito fundente do K_2O e Na_2O é bastante semelhante, e os seus diagramas de fases com a alumina e sílica, são morfologicamente parecidos. O K_2O conduz à formação de fase líquida a temperaturas mais baixas e com baixa viscosidade, porém o efeito do Na_2O é ainda maior. Assim, será melhor discutir o efeito de alcalinos em termos de diagrama de equilíbrio de fase para o sistema $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$, usando a junção K_2O+Na_2O como equivalente ao K_2O . Para os óxidos alcalino-terrosos ($CaO+MgO$), sua contribuição pode ser ignorada ou adicionada aos óxidos alcalinos. Em outras palavras, o efeito de óxidos fundentes no sistema $Al_2O_3-SiO_2$ pode ser discutido em termos da junção dos componentes K_2O+Na_2O , ou melhor ainda, da junção de $CaO+MgO+K_2O+Na_2O$ [Segadães, 2006].

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Em uma análise preliminar foram selecionados resíduos minerais provenientes do estado de Santa Catarina, com potencialidade de serem valorizados através de sua utilização com matérias-primas alternativas na indústria cerâmica. Foram analisados apenas resíduos do estado de Santa Catarina devido ao custo de transporte envolvido, porém os resíduos selecionados são facilmente encontrados em outras regiões.

No município de Araquari (empresa Pedras Morro Grande), a partir do processo de britagem da rocha gnáissica é produzida uma lama. A lama do corte da rocha ornamental varvito, proveniente do município de Trombudo Central (empresa Ramos Universo), também foi um dos resíduos utilizados neste trabalho. Outro resíduo utilizado neste estudo, proveniente da estação de tratamento de água, foi o lodo de ETA (empresa SAMAE, Blumenau). A empresa Eliane, localizada no município de Cocal do Sul, cedeu uma argila que é considerada um rejeito devido ao alto teor de ferro. Os municípios onde se localizam as empresas fornecedoras dos resíduos estão indicados na Figura 3.1.

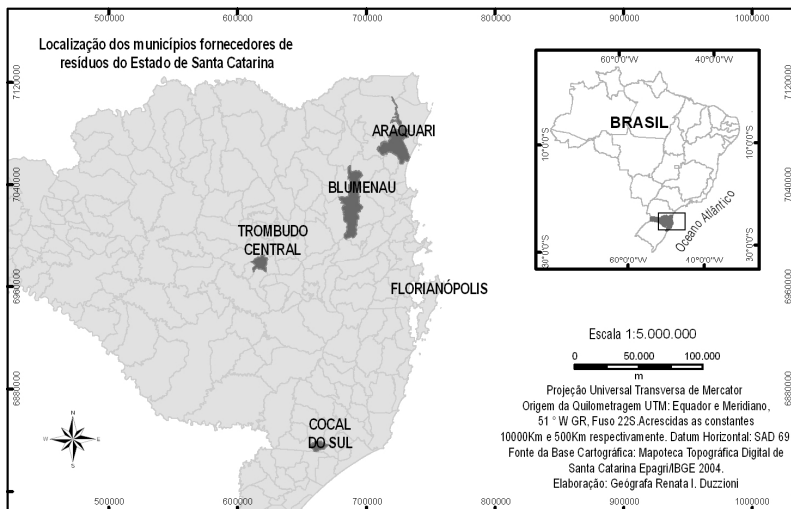


Figura 3.1: Municípios onde se localizam as empresas fornecedoras dos resíduos.

3.1.1. Gnaisse

Na empresa fornecedora (Pedras Morro Grande, Araquari, SC) desse resíduo, a lama de gnaisse é produzida durante o processo de britagem de rocha gnáissica. Esse processo inclui a quebra e o peneiramento das rochas, até que as mesmas atinjam as especificações do mercado. Esse circuito pode gerar britas com tamanhos que variam desde pedriscos até pedregulhos.

A britagem é o processo primário de cominuição. O número de estágios de britagem depende do tamanho do material na alimentação e da qualidade do produto final. O controle do tamanho de partículas e da morfologia da brita é realizado ao longo das etapas secundária, terciária e quaternária (fabricação de areia). Os resíduos gerados diretamente do processo de cominuição da rocha são direcionados para uma roda

d'água. Essa roda tem o intuito de separar as britas, que ainda podem ser comercializadas, dos finos do processo considerados resíduos.

Os finos em suspensão são separados do material que pode ser ainda aproveitado, através de uma chapa metálica com várias aberturas de 5 mm. A matéria-prima mais fina passa pela roda d'água que utiliza a gravidade para separar a matéria-prima dos finos em suspensão. O material retido na roda d'água possui valor comercial, e este é vendido pela empresa como brita para indústria de construção. Já os finos do processo, que não possuem valor comercial, são retirados da roda d'água através de uma tubulação, e são depositados em lagoas de decantação na própria planta da empresa, conforme mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.2: Lagoa de decantação de resíduo de gnaiss.

A produção deste resíduo chega a 700 m³/mês. Quando o volume máximo da lagoa de decantação é atingido, a mesma é limpa, ou seja, o resíduo é retirado da lagoa por uma retroescavadeira e, normalmente, é acumulado no terreno da própria empresa ou destinado para aterros industriais. O resíduo de gnaiss utilizado neste trabalho é proveniente da primeira lagoa de decantação.

3.1.2. Varvito

Em Trombudo Central, região da qual o resíduo em estudo é proveniente, o varvito é extraído desde a década de 60 na localidade de Bracatinga I, onde existem diversas jazidas. A exploração começou de maneira rudimentar, através de alavancas e cunhas de metal, auxiliadas por explosões de dinamite. As rochas extraídas eram aproveitadas sem qualquer beneficiamento, apresentando-se com simetria bastante regular [Cunha, 2007]. A denominação comercial na região para esse minério é ardósia (rocha metamórfica). Entretanto, a rocha encontrada nesta região é de fato de origem sedimentar, folhelho rítmico, conhecido como varvito. Uma das pedreiras de varvito encontrada em Trombudo Central é apresentada na Figura 3.3.



Figura 3.3: Pedreira de Trombudo Central.

Na mineração do varvito podem ser chamados de resíduos a borra, o pó ou finos provenientes do corte e do polimento das peças, e as placas que se quebram durante o corte e até mesmo após o polimento.

Grande parte das necessidades físicas da região é suprida pelo processo de mineração e extração do varvito como calçamentos, construção de muros, coberturas, construção de pontos de ônibus e estruturas decorativas relacionadas a entretenimento.

A empresa Ramos Universo, fornecedora do resíduo de varvito, tem a sua produção totalmente dedicada à exportação de placas empregadas na produção de tampos para mesa de bilhar. O processo começa com a retirada dos blocos de varvito das jazidas, Figura 3.4. Os blocos com tamanhos de $1,38 \times 0,88$ ou $1,58 \times 1$ m são cortados e retirados da pedreira por tratores, carregados em caminhões e levados para a empresa.

Na empresa, o processo de beneficiamento da rocha envolve 8 etapas. A primeira etapa corresponde ao desdobramento dos blocos, que consiste em dividir os blocos em placas menores. O desdobramento pode ser realizado manualmente, quando a rocha possui veios que possibilite este trabalho, ou através da máquina desbobreadeira, como mostrado na Figura 3.5.

A pré-calibragem, segunda etapa, é a responsável pela maior produção de resíduo, pois consiste no desgaste das placas, através do atrito com um anel diamantado, Figura 3.6. A empresa trabalha com duas espessuras de placas: 24 mm e 30 mm. A maioria das etapas de corte envolve o uso de água, gerando um fluxo de água e resíduo que

desce através de tubulação interna direto para a primeira lagoa de decantação.



Figura 3.4: Retirada dos blocos da pedreira.

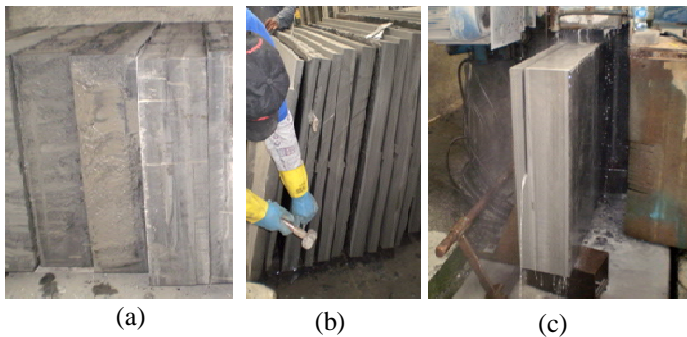


Figura 3.5: Desdobramento dos blocos (a) blocos, (b) desdobramento manual e (c) desdobramento mecânico.



Figura 3.6: Etapa de pré-calibragem.

Após a pré-calibragem, as placas seguem para a etapa de corte, onde as placas já são cortadas no comprimento final. A quarta etapa é a etapa de furação, tanto para as caçapas (6 furos) quanto para os pontos de fixação (30 furos). Após a furação, os jogos de três placas que compõem uma mesa de bilhar, seguem para a calibragem final (quinta etapa). Todo o resíduo gerado durante o processo é levado através de tubulação interna, para as lagoas de decantação. Existem seis lagoas de decantação, Figura 3.7. Na primeira lagoa, fica retida a maior

quantidade de material, Figura 3.8. O resíduo utilizado nesse trabalho é proveniente dessa primeira lagoa. As outras lagoas de decantação têm por função prover uma maior decantação do material, antes da água ser devolvida para o rio. Nas duas últimas lagoas, a água está com uma qualidade boa o bastante para permitir a criação de 1.200 peixes pelo proprietário.



Figura 3.7: Lagoas de decantação para o resíduo do varvito.

Como a maioria dos processos envolve a utilização de água, a sexta etapa consiste em deixar as placas por 72 h em estufa a aproximadamente 40°C. Após o período na estufa, as placas seguem para a sala de cura, onde permanecem por 30 dias para climatizar (umidade e temperatura) com o objetivo de não originar empenamentos no futuro. A última etapa consiste na colagem das placas de MDF com cura de 24 horas. A Figura 3.9 mostra a mesa de bilhar na fase final.



Figura 3.8: Primeira lagoa de decantação, provedora do resíduo utilizado nesta pesquisa.

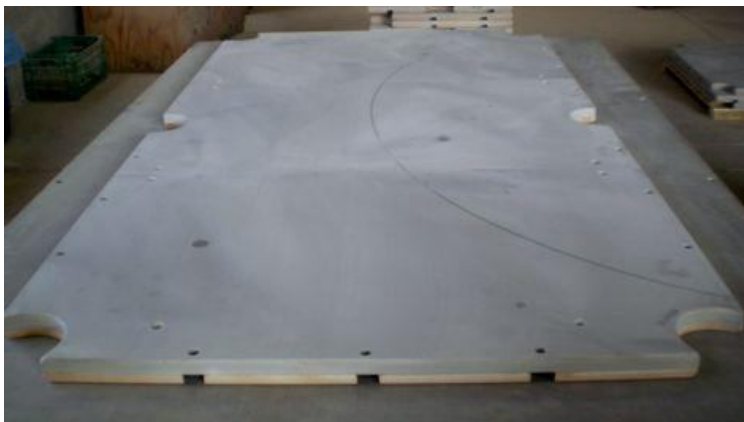


Figura 3.9: Placa para mesa de bilhar pronta para exportação.

A primeira lagoa de decantação possui aproximadamente 15 m de comprimento e 8 m de largura, com profundidade de 1,5 m. O resíduo é retirado da lagoa por uma retroscavadeira, e colocado na margem da mesma, para retirada do excesso de água. A lagoa é limpa de

10 em 10 dias e produz cerca de 250 m³ por mês de resíduo. A empresa Ramos Universo possui dois terrenos com licença ambiental para a disposição destes resíduos, porém se mostrou muito interessada em dar uma destinação ambientalmente correta para este resíduo.

3.1.3. Lodo de Estação de Tratamento de Água

O lodo resultante da limpeza da água potável também foi um dos resíduos utilizados neste trabalho. No Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (SAMAE) de Blumenau, o processo de purificação da água se inicia com a adição de sulfato de alumínio, quando a água bruta entra na estação de tratamento. A introdução do sulfato de alumínio tem como objetivo a aglomeração das partículas sólidas nas paredes dos tanques e também nas placas de contenção, para facilitar futura remoção. Na etapa seguinte do processo, a água segue por uma calha e entra no floculador, onde é agitada lentamente para que as partículas aumentem de tamanho, formando flocos.

A etapa seguinte é a decantação, na qual as impurezas que se aglutinaram e formaram os flocos vão se separar da água pela ação da gravidade, indo para o fundo dos tanques ou ficando presas em suas paredes. A próxima etapa é a filtração, onde a água passa por grandes filtros com camadas de seixos (pedra de rio) e de areia, com granulações diversas e carvão antracitoso (carvão mineral). No filtro ficarão retidas as impurezas que passaram pelas fases anteriores. A água nesse ponto já é potável, mas para maior proteção contra o risco de infecções de origem hídrica, é feito o processo de desinfecção.

A desinfecção, também conhecida como cloração, serve para eliminar germes nocivos à saúde e garantir a qualidade da água até a torneira do consumidor. Nesse processo, podem ser usados hipoclorito de sódio, cloro gasoso ou dióxido de cloro.

O passo seguinte é a fluoretação, onde será adicionado fluorsilicato de sódio ou ácido fluorsilícico em dosagens adequadas. A função do fluorsilicato é prevenir e reduzir a incidência de cárie dentária, especialmente nos consumidores de zero a 14 anos de idade, período de formação dos dentes.

A última ação neste processo de tratamento da água é a correção de pH, quando é adicionado cal hidratado ou barrilha leve (carbonato de sódio), para uma neutralização adequada à proteção da tubulação da rede e da residência dos usuários. Entre a entrada da água bruta na ETA e sua saída, já potável, decorrem cerca de 30 min, como mostra o esquema na Figura 3.10.

Durante o processo de decantação, é originado o lodo da estação de tratamento de água (lodo de ETA), pelas impurezas retidas no processo de potabilização das águas naturais e os produtos químicos utilizados no tratamento. No presente momento, a empresa SAMAE busca uma alternativa viável para o aproveitamento desse resíduo, para que o mesmo não seja mais enviado para aterros industriais, gerando custos para a empresa. Esse lodo contém matéria orgânica proveniente da água bruta e impurezas contidas nos produtos químicos usados no tratamento, tais como: alumínio, ferro, manganês e cromo, entre outros.

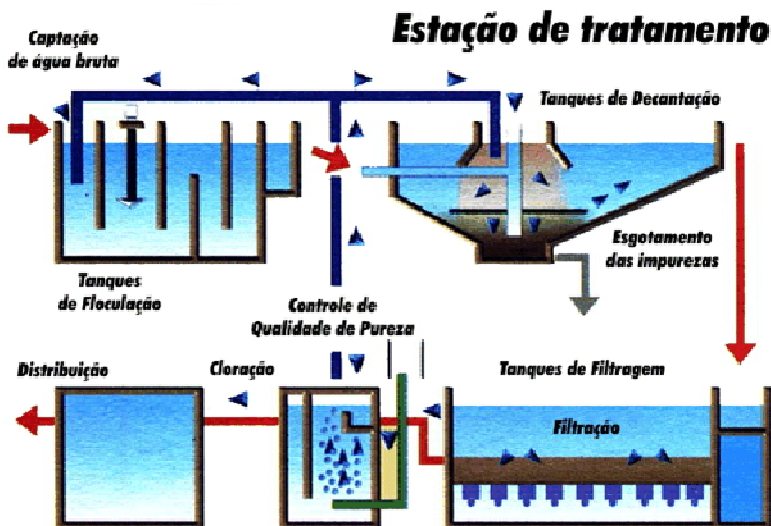


Figura 3.10: Processo de purificação da água da SAMAE [SAMAE, 2008].

A limpeza das placas e dos tanques ocorre uma vez por semana, e a quantidade de lodo retirada depende da turbidez da água. Em média são retirados dois galões de 300 l/semana, o que gera cerca de 2.400 l/mês (com percentual de água em torno dos 63%).

3.1.4. Argila Residual

O quarto resíduo selecionado para este estudo é uma argila considerada como resíduo pela empresa detentora da jazida (empresa Eliane, Cocal do Sul, SC) devido à sua queima avermelhada. As argilas amareladas e avermelhadas tanto podem ocorrer logo acima da jazida de argila clara como também abaixo e no interior da camada de argila clara, na forma de intercalações ou bolsões contaminados. Quando presentes

no mesmo nível estratigráfico das argilas claras, as argilas amareladas e avermelhadas são descartadas na própria seleção das argilas aproveitadas nos processos cerâmicos. Durante o processo de lavra, a escavadeira hidráulica vai selecionando as argilas claras na operação de desmonte das camadas de argila da jazida, jogando as argilas amarelas na cava lavrada, como aterro.

O resíduo utilizado neste trabalho, proveniente da extração de argila para a indústria cerâmica, faz parte da camada superior da jazida. Essa camada de argila possui teores de impurezas, que a torna indesejável no processo fabril. Por conter uma grande quantidade de óxido de ferro (Fe_2O_3) em sua composição e por apresentar coloração avermelhada após tratamento térmico, o que traria escurecimento na base das placas cerâmicas, essa argila é tratada como resíduo. A argila residual utilizada neste trabalho faz parte do grupo denominado “argila de terceira”, Figura 3.11.



Figura 3.11: Estoque de argila residual, de coloração amarelada.

A produção da argila amarela e formação de estoque só irão ocorrer por pedido de olarias, por exemplo, ou como resto do aproveitamento de uma jazida em exaustão, quando são admitidos teores mais elevados de ferro nas argilas de terceira.

A empresa Eliane possui jazida própria e a argila residual retirada das camadas superiores, como mencionado anteriormente, é apenas estocada, não sendo utilizada em nenhuma formulação de massa da empresa. Atualmente o estoque de argila amarela é de cerca de 3.000 toneladas, podendo ser aumentado mediante pedido.

3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais relacionados a este trabalho foram realizados na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, no Laboratório de Materiais (LABMAT) e Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica e no Centro de Tecnologia em Materiais (CTCMat), localizado em Criciúma, SC, bem como na Universidade de Aveiro (Portugal), junto ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (DECV)

O fluxograma apresentado na Figura 3.12 ilustra, de forma sucinta, a metodologia empregada na escolha das formulações utilizadas para a confecção de revestimentos cerâmicos. Cada item será abordado detalhadamente.

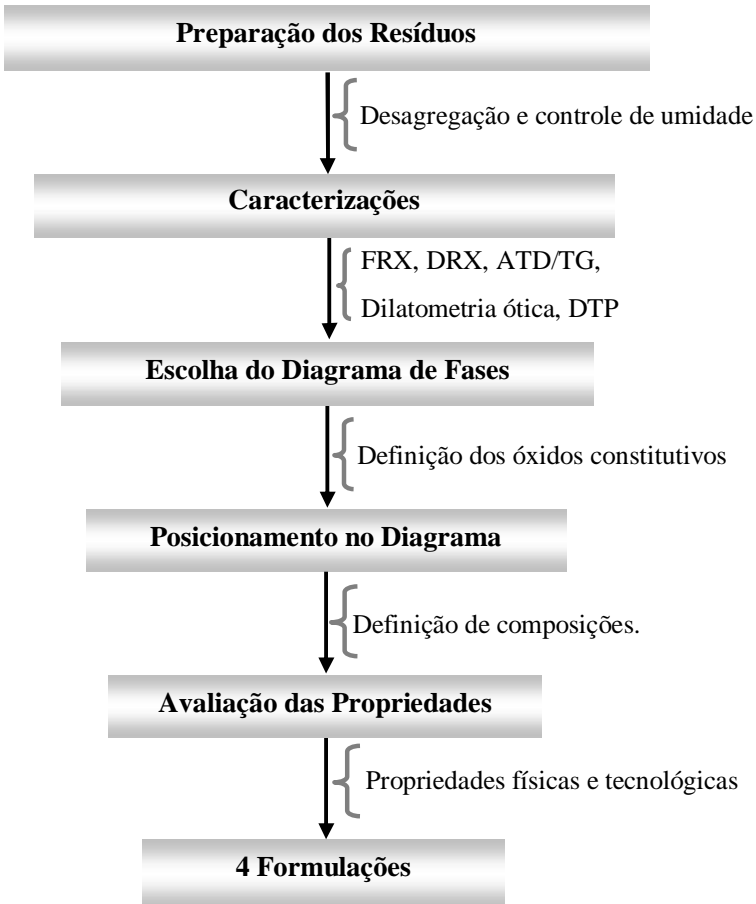


Figura 3.12: Fluxograma da metodologia adotada na preparação das formulações.

Os resíduos, por se tratarem de lodos em sua maioria, necessitaram de preparação prévia. Os resíduos de britagem e polimento das rochas gnáissicas e varvíticas foram secos em estufa à 110°C até

massas constantes, e então desagregados em moinho de bolas por 5 min. A argila residual foi submetida apenas a uma redução de umidade para facilitar a sua desagregação. O lodo de ETA, que contém mais de 50% de água, necessitou de filtro-prensagem. Essa operação foi realizada na empresa T-Cota, em Tijucas, SC.

A segunda etapa destinou-se à caracterização dos resíduos utilizados, com a finalidade de investigar o potencial e a limitação tecnológica do seu aproveitamento como matéria-prima na obtenção de cerâmicas de revestimento.

Através da análise química realizada por fluorescência de raios X, os percentuais de cada óxido constituinte dos resíduos foram determinados. A identificação das fases presentes foi realizada através da técnica de difratometria de raios X e, com o intuito de verificar o comportamento durante a queima, além de possíveis transformações de fase e perdas de massa, os resíduos foram caracterizados através de análise térmica diferencial e termogravimétrica. Para a determinação da distribuição de tamanho de partículas foi utilizada a técnica de difração a laser. As curvas de dilatação térmica foram obtidas através de dilatometria ótica.

Com os resultados das análises químicas, foi possível escolher o diagrama de fases pertinente para este trabalho. Para esta escolha, foram levados em consideração os componentes majoritários, como os óxidos de silício, alumínio e potássio. Esse último representa a junção dos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos ($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$).

Através do softer excel, as composições químicas dos resíduos foram posicionadas dentro do diagrama de fases escolhido. No campo

de trabalho limitado pela composição química de cada resíduo *in natura* foram selecionadas quatro formulações, no intuito de abranger a maior área possível de trabalho.

Com as composições químicas posicionadas no diagrama de fases, é possível prever as propriedades da cerâmica a ser obtida. Porém o diagrama de fases representa o equilíbrio termodinâmico, e em processos industriais, geralmente esse equilíbrio não é alcançado. Entretanto, o diagrama ainda pode ser utilizado para prever as propriedades do material confeccionado.

Após a preparação das formulações, o método de conformação adotado foi a extrusão. No entanto, para a realização de alguns testes preliminares foi utilizada a conformação por prensagem, por se tratar de um método simples e prático de se utilizar em escala laboratorial, necessitando de pouco material. O método de extrusão foi utilizado para os testes finais na fabricação de revestimentos cerâmicos totalmente a base de resíduos, por ser um método de baixo custo e alta produção.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

3.3.1. Análise Química (FRX)

As análises químicas quantitativas dos quatro resíduos foram realizadas por fluorescência de raios X (FRX), em um equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de ródio, no CTCMat, em Criciúma, SC.

Todas as amostras foram homogeneizadas com tetraborato de lítio, que atuou como fundente, e com nitrato de lítio que serviu para

reduzir possíveis metais que provocariam oxidação no cadinho de platina. Essas amostras foram fundidas a 1000°C na forma de pérolas com 40 mm de diâmetro, e ao final deste procedimento de preparo, foram levadas ao equipamento para serem realizadas as análises.

3.3.2. Análise Mineralógica (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) permite a identificação de materiais quanto às suas características cristalinas e a quantificação de elementos de constituição desde que em faixa adequada de concentração. Esse ensaio é aplicável a substâncias inorgânicas e principalmente minerais. Essa técnica foi empregada neste trabalho com o objetivo de identificar as fases mineralógicas presentes nas matérias-primas utilizadas, como também caracterizar os materiais cerâmicos desenvolvidos em termos quantitativos de fases cristalinas presentes.

Amostras dos resíduos a temperatura ambiente foram analisadas no LCM/UFSC. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA e fenda de divergência de 1°. A análise dos resíduos sinterizados a 1100 e 1150°C foi realizado na Universidade de Aveiro. As amostras em pó foram levemente compactadas numa lâmina de vidro e analisadas num difratômetro Rigaku Geigerflex D/max – C series, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre (comprimento de onda $\lambda = 1,541 \times 10^{-10} \text{ m}$), 40 kV / 30 mA, com uma velocidade de varrimento entre 4 e 80° 2 θ de 6°/min.

3.3.3. Análises Térmicas (ATD e TG)

O comportamento térmico das matérias-primas foi caracterizado através das técnicas termoanalíticas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG).

Essas análises foram realizadas na Universidade de Aveiro, Portugal, em um equipamento Netzsch 409 EP que utiliza termopar de Pt-PtRh. Os cadinhos utilizados foram de alumina, sendo as análises realizadas em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.4. Dilatometria Ótica

A curva de dilatação térmica das formulações foi obtida por meio de um dilatômetro ótico marca Misura, modelo 3.32, com a colaboração da Expert System Solutions (Modena, Itália). Esse instrumento pode fornecer dados de expansão térmica como um dilatômetro, mas tem o benefício adicional de utilizar técnicas ópticas em oposição à medição mecânica. O aparelho utiliza uma amostra de 50 mm de comprimento que pode ser prensada a partir de pó ou corte do material a ser analisado. A amostra é mantida no lugar por hastes refratárias e pode ser suportada por uma placa de alumina. A amostra é colocada horizontalmente sobre a placa de alumina ou diretamente sobre as duas hastes.

Os resíduos foram aquecidos até 1300°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Este ensaio mostra o comportamento dos materiais com o aumento da temperatura, porém sem a influência de patamares. Com os dados obtidos por esta curva, juntamente com as

informações obtidas pelo diagrama de fases foram determinadas as temperaturas de queima das amostras deste trabalho.

3.3.5. Distribuição de Tamanho de Partícula

Para a determinação da distribuição do tamanho de partículas (DTP) foi empregada a técnica de difração a laser. Para essa técnica foi utilizado um difratômetro a laser Cilas, modelo 1064L com faixa analítica de 0,04 a 500 μm , 64 detectores, 100 classificações de tamanho de partículas, e dois emissores de laser para uma melhor precisão na faixa submicrométrica. As amostras foram preparadas na forma de suspensão (amostra + água), com 10% em massa do teor de sólidos e submetida à agitação para completa desaglomeração das partículas. A suspensão é então inserida no equipamento e realizada a leitura da DTP.

3.4. FORMULAÇÕES E PROCESSAMENTO CERÂMICO

Para prever o efeito que a substituição de matérias-primas naturais por resíduos pode causar, um sistema ternário relevante foi escolhido para orientar a preparação das formulações.

Em termos de composição química, o óxido dominante na grande maioria dos resíduos é a sílica (SiO_2), seguido pela alumina (Al_2O_3) e o óxido de ferro (Fe_2O_3), além de óxidos fundentes (K_2O e Na_2O). Logo, baseado na composição química dos resíduos, o sistema escolhido foi o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. Nesse caso, considera-se o teor de óxido de potássio como sendo o total de óxidos alcalinos

($K_2O+Na_2O+MgO+CaO$), como descrito na revisão bibliográfica. Esse sistema está representado na Figura 3.13, e foi utilizado na formulação de composições adequadas para produtos cerâmicos.

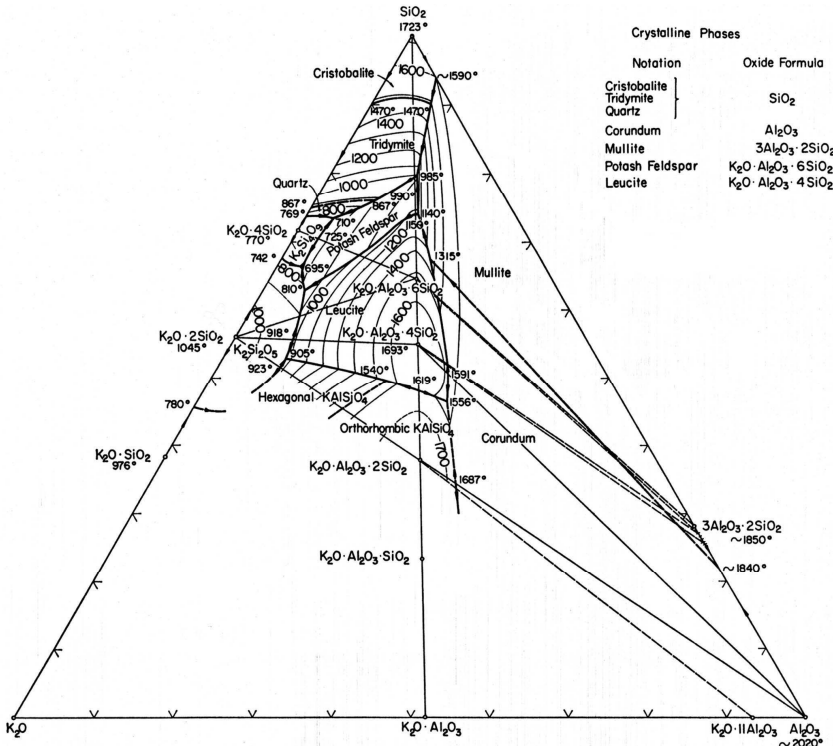


Figura 3.13: Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-K₂O [Levin, 1964].

As formulações foram preparadas com os resíduos da forma como recebidos, de acordo com o percentual pré-estabelecido. Para homogeneização das formulações, as mesmas foram processadas em um misturador (marca Gelenski, modelo LIG-05) por três vezes. A mistura

dos componentes constitui a etapa mais crítica do processo de preparação de uma massa para extrusão, pois uma mistura insuficiente dos diversos componentes gera dificuldades em todas as fases subsequentes como extrusão, manuseamento, secagem, sinterização e acabamento.

A parte experimental desse trabalho foi realizada na Universidade de Aveiro, Portugal, e para tanto, as formulações foram embaladas e transportadas até a universidade.

Devido à pequena quantidade de matéria-prima (transportada a Portugal) optou-se pela utilização de uma extrusora manual, que, além disso, é de fácil manuseio e possui molde para confecção de corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 10mm.

A extrusão laboratorial utilizada neste trabalho é apresentada na Figura 3.14. A máquina é composta por (1) sistema de compressão por pistão, que comprime a massa cerâmica e força-a através da boca de extrusão e (2) boca de extrusão, que constitui a abertura do molde que forma o material extrudado.

Com esse tipo de extrusora não é possível trabalhar continuamente. Além disso, há o inconveniente de não homogeneizar a massa, podendo aumentar assim a probabilidade de ocorrência de defeitos.



Figura 3.14: Extrusora manual.

Após a extrusão, as peças foram secas ao ar e sinterizadas a 1100 e 1150°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência em patamar de 40 min. Para a sinterização dos materiais foi utilizado um forno laboratorial Termolab, com temperatura máxima de trabalho de 1700 °C.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

3.5.1. Ensaios Preliminares

Ensaios preliminares foram realizados em pastilhas prensadas, com o intuito de verificar se as temperaturas de trabalho escolhidas através do diagrama de fases, realmente são as mais propícias. Para isto foram realizados ensaios de absorção de água e densidade em amostras sinterizadas a 900, 950, 1000, 1050 1100 e 1150°C. Foram confeccionados 5 corpos de prova para cada temperatura, via prensagem uniaxial, com 50 MPa de pressão. As formulações são compostas por quatro resíduos com tamanhos de partículas distintas, logo uma pressão elevada como 50MPa foi requerida para auxiliar no empacotamento durante a prensagem. As amostras foram sinterizados por 40 min. com taxa de aquecimento de 5°C/min.

3.5.1.1. Absorção de Água

A absorção de água de um material cerâmico sinterizado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material. Define-se como o ganho em massa, expresso em porcentagem, que as peças apresentam quando introduzidas em água em ebulição durante um período determinado.

A Tabela 3.1 apresenta a classificação dos revestimentos cerâmicos segundo a norma NBR 13818 (1997) em relação aos grupos de absorção de água.

Os ensaios de absorção de água nos corpos de prova sinterizados foram realizados de acordo com a norma NBR 13818, com imersão em água fervente durante 2 h.

Tabela 3.1: Classificação e definição dos revestimentos cerâmicos em relação aos grupos de absorção de água.

Grupos*		Absorção de Água (AA, %)	Definição do produto
AI	BIa	$0 < AA \leq 0,5$	Porcelanato
AI	BIb	$0,5 < AA \leq 3$	Grês
AIIa	BIIa	$3 < AA \leq 6$	Semi-grês
AIIb	BIIb	$6 < AA \leq 10$	Semi-poroso
AIII	BIII	$AA > 10$	Poroso

* A = extrudado; B = prensado.

Para a realização desse ensaio, foi necessário deixar os corpos de prova por no mínimo 2 h em estufa e após este período, resfriá-los em um dessecador. As mostras foram pesadas, identificadas e colocadas em água fervente. Essa condição foi mantida por 2 h. Os corpos de prova foram retirados da fervura e transferidos para uma cuba de resfriamento por 1 h. Após esse procedimento, um tecido absorvente foi umedecido e estendido em uma superfície plana para remoção da água superficial de cada face do corpo de prova. As amostras foram pressionadas sobre esse pano e em seguida pesadas.

Para o cálculo da absorção de água foi utilizado o seguinte cálculo:

$$AA = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100 \quad (\text{eq. 3.1})$$

onde:

AA = absorção de água (%)

M₀ = massa seca (g)

M = massa úmida (g).

3.5.1.2. Densidade

Nas pastilhas utilizadas nos testes preliminares, foram analisadas quatro densidades: geométrica, *bulk*, aparente e picnométrica. A densidade geométrica é medida a partir das dimensões e massa dos corpos de prova. Para esse procedimento, os corpos de prova foram colocados na estufa a 60°C por 2 h e após em um dessecador por 30 min, sendo medidos com o auxílio de um paquímetro.

Para o cálculo da densidade geométrica, foi aplicada a seguinte equação:

$$\rho_{geo} = \frac{m}{V} \quad (\text{eq. 3.2})$$

onde:

ρ_{geo} = densidade geométrica (g/cm³)

m = massa da amostra (g).

V = Volume da amostra (cm³)

Na definição de densidade *bulk* se enquadram as situações reais, nas quais as amostras são compostas por poros, trincas, defeitos cristalinos, fases amorfas, etc. A densidade *bulk* é simplesmente a razão entre a massa da amostra por seu volume total exterior. A densidade *bulk* foi calculada a partir dos valores de porosidade aberta e absorção de água.

Para determinação da densidade aparente pelo método de Arquimedes, a amostra foi pesada; em seguida, a amostra foi colocada em um porta-amostras e mergulhado em água, onde o peso da amostra suspensa e mergulhada é medido. A densidade é calculada pela expressão:

$$\rho = \frac{\rho_{ag} \cdot M_A}{M_A - M_I} \quad (\text{eq. 3.3})$$

onde:

ρ_{ag} = densidade da água (g/cm^3)

M_A = massa da amostra seca (g)

M_I = massa da amostra imersa (g)

Essa técnica permite avaliar a porosidade aberta, mas não a fechada.

Na técnica de densidade picnométrica, picnômetro Quantachrome (modelo Nova 1000), uma câmara de volume conhecido foi preenchida, a uma determinada temperatura, com certa massa de gás hélio, resultando em uma determinada pressão.

As formulações foram caracterizadas por análises como difratometria de raios X, análises térmicas, dilatométrica ótica, plasticidade, retração linear, absorção de água e resistência mecânica a flexão, além dos ensaios preliminares como explicado nas seções subsequentes.

3.5.2. Plasticidade

Para o cálculo do índice de plasticidade das formulações foi utilizado o método de Casagrande. Nesse método se determina o teor de umidade no qual se fecha uma ranhura feita na amostra disposta em uma concha metálica, por meio de 25 golpes a velocidade constante desta concha contra a base fixa, conforme NBR 6457.

Para determinação do limite líquido (LL), o procedimento foi dividido em etapas. A primeira etapa de execução desse ensaio consiste em preparar 400g de amostra passante em #80 mesh. Em seguida, hidrata-se essa amostra com uma quantidade suficiente para que esta não fique aderida nas mãos e após, coloca-se a amostra em repouso por no mínimo 8 h.

A segunda etapa consiste em colocar cerca de 200g da amostra hidratada em uma cápsula de porcelana, corrigindo a altura da queda da colher de Casagrande com o gabarito de verificação de altura.

A seguir (terceira etapa), deve-se homogeneizar a amostra com o auxílio de uma espátula para obter uma pasta homogênea de consistência plástica, e transferir parte da amostra para a colher de Casagrande moldando-a de forma que preencha toda a colher e que na

parte central a altura seja ajustada conforme o cinzel. Divide-se a massa no centro da colher em duas partes, passando a parte oposta do gabarito de verificação da altura da colher. O cinzel deve ser colocado perpendicularmente à superfície da colher conforme mostrado na Figura 3.15.

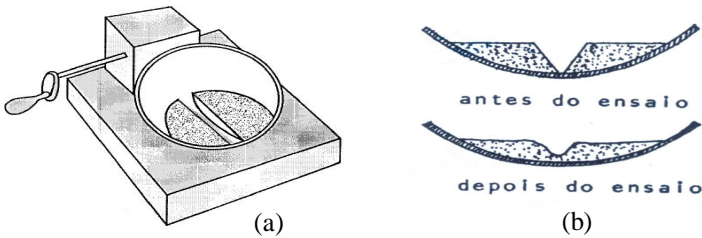


Figura 3.15: (a) Colher de Casagrande (b) aspecto da amostra antes e após ensaio.

Para a realização da quarta etapa, firma-se o aparelho na base e golpeia-se a colher a uma velocidade de aproximadamente duas voltas por segundo contra a base girando a manivela lateral deixando cair livremente a colher até que as bordas internas da ranhura unam-se ao longo de 13 mm de comprimento após completar (50 ± 3) golpes.

Retira-se então uma porção do local onde a amostra se uniu determina-se o teor de umidade, obtendo-se assim um par de valores, “teor de umidade x número de golpes”, que definirá um ponto no gráfico de fluência. A repetição deste procedimento para teores de umidade diversos (40, 30, 20 e 10 ± 3 golpes), permite a construção do gráfico. Convencionou-se, que no ensaio de Casagrande, o teor de umidade

correspondente a 25 golpes, necessários para fechar a ranhura, é o limite de liquidez.

Para calcular o limite de liquidez tomam-se os resultados obtidos com os cinco pontos (50, 40, 30, 20 e 10 golpes) e calcula-se o percentual de umidade de cada ponto da seguinte maneira:

$$LL = \frac{MU - MS}{MU} \times 100 \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde:

LL = limite de liquidez (%)

MU = massa úmida (g)

MS = massa seca (g).

O limite de plasticidade (LP) é determinado pela porcentagem de umidade para a qual uma amostra começa a se fraturar quando se tenta moldar um cilindro de 3 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento. Para a determinação do LP é necessário rolar cerca de 10 g da amostra na placa de vidro esmerilhado com o auxílio da palma da mão para que se tenha um formato cilíndrico similar ao do gabarito para comparação até que o mesmo fragmente-se. Em seguida, deve-se transferir as partes do corpo de prova quebrado para um recipiente codificado e pesado e anotar a massa (e repetir essa etapa mais duas vezes).

Após esse procedimento, coloca-se a amostra na estufa e deixa-se por no mínimo 2h. Porém, se o corpo de prova fragmentar antes de atingir o diâmetro de 3 mm e comprimento de 10 cm, deve-se retornar o

mesmo à cápsula de porcelana e repetir. Após retirar os recipientes da estufa é necessário que os mesmos permaneçam em um dessecador para esfriar até temperatura ambiente, para que posteriormente sejam anotados os valores e realizados os cálculos.

Para calcular o LP, devem-se tomar os resultados obtidos com os três roletes e calcular o percentual de umidade de cada rolete da seguinte forma:

$$LP = \frac{MU - MS}{MU} \times 100 \quad (\text{eq. 3.5})$$

onde:

LP = limite de plasticidade (%)

MU = massa úmida (g)

MS = massa seca (g).

Define-se o índice de plasticidade (IP) de um material, como sendo a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade da amostra. Para o cálculo do IP se utiliza a seguinte equação:

$$IP (\%) = LL - LP \quad (\text{eq. 3.6})$$

A amostra é caracterizada como “não plástica” quando tiver um teor mínimo de umidade, e mesmo assim obtém-se um ponto inferior ao de 50 golpes. Assim, não é possível retirar mais umidade para se obter o ponto de maior valor; e quando mesmo retirado o ponto de 50 golpes

não é possível moldar o rolete no ponto mínimo de umidade que é o de 50 golpes.

Os resultados obtidos pelo aparelho de Casagrande podem ser analisados segundo critérios utilizados por Caputo [1998]: fracamente plástico ($1 < IP < 7$), medianamente plástico ($7 < IP < 15$) e altamente plástico ($15 < IP$).

3.5.3. Análise Mineralógica (DRX)

A análise mineralógica das formulações sinterizadas a 1100 e 1150°C foi realizada no LCM/UFSC. O equipamento utilizado foi um difrâtometro Philips, modelo Xpert., com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA e fenda de divergência de 1°. Em todas as leituras usou-se um rotacionador de amostras, com rotação de 1 rpm, com o objetivo de minimizar efeitos de orientação preferencial. Para a caracterização dos materiais, as amostras em pó, com tamanho de partícula inferior a 45 μm , foram compactadas em um porta-amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação. As condições de análise foram: passo de 0,02°, tempo de passo de 2 s e intervalo de medida, em 2θ , de 10 a 90°. Para identificação das fases presentes utilizaram-se os bancos de dados ICSD e JCPDS.

Para as análises realizadas nas formulações após a sinterização, foi necessário moer em almofariz um pedaço de cada amostra, até alcançar frações de tamanho de partículas inferiores a 44 μm . As condições de análise foram: passo de 0,02°, tempo de passo de 2 s e

intervalo de medida, em 2θ , de 10 a 90°. Para identificação das fases presentes, utilizou-se o banco de dados JCPDS.

3.5.4. Análise de Área de Superfície Específica

O valor da área de superfície específica das formulações foi avaliado através do método de BET, no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro. O método elaborado por Brunauer, Emmett e Teller em 1938, mais conhecido por BET [Gregg e Sing, 1982] permite determinar a superfície específica de uma amostra usando a técnica de adsorção isotérmica de um gás, quando um fluxo de uma mistura gás adsorvível, mais gás não adsorvível (de arraste) passa sobre a amostra.

Para a determinação da área superficial específica foi utilizado um aparelho Micromeritics – Gemini, que utiliza o método multipoint (medida de 5 pontos), com degaseificação da amostra a 200°C durante 2 h e resfriamento até à temperatura ambiente. O método utilizado é o das isotérmicas de adsorção, usando nitrogênio como gás adsorvido e hélio como gás de arraste.

3.5.5. Análises Térmicas

Idem item 3.3.3.

3.5.6. Dilatometria Ótica

Idem item 3.3.4.

3.5.7. Retração Linear de Queima

A retração linear ocorre devido a uma densificação do material, em decorrência do coalescimento das partículas e da formação de fase líquida durante a sinterização. A fase líquida, formada durante a sinterização, diminui sua viscosidade à medida que aumenta a temperatura, preenchendo os vazios entre as partículas, permitindo uma diminuição da porosidade e uma maior densificação da peça.

O ensaio de retração linear (RL) se determina com base na variação do comprimento dos corpos de prova secos e depois de submetidos ao ciclo de sinterização. As medidas de RL foram realizadas utilizando um paquímetro, cuja resolução é de 0,01 mm. Para o cálculo da RL utilizou-se a equação:

$$RL = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100 \quad (\text{eq. 3.7})$$

onde:

RL = retração linear (%)

L_0 = comprimento da peça seca (mm)

L_1 = comprimento da peça queimada (mm)

Esse ensaio mostra o comportamento dos materiais com o aumento da temperatura, levando em consideração o patamar utilizado, dando tempo para as transformações ocorrerem.

3.5.8. Absorção de Água

Idem item 3.5.1.1.

3.5.9. Resistência Mecânica à Flexão

A resistência mecânica de um material determina as limitações do mesmo para aplicações onde o material suporta esforços mecânicos [Acchar, 2000]. No caso de materiais cerâmicos tradicionais, a medida da resistência mecânica é realizada geralmente por flexão. Segundo Padilha [1997], a presença de porosidade e de fase vítrea na estrutura dos materiais cerâmicos tradicionais tem um efeito de redução da resistência mecânica. O ensaio de resistência a flexão foi realizado em um equipamento de ensaio universal Shimadzu AG-25TA com uma velocidade de 0,5 mm/min, na Universidade de Aveiro.

3.5.10. Análise das Microestruturas das Superfícies de Fratura

A caracterização microestrutural das superfícies de fraturas das formulações foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro, DECV. Foi utilizado um microscópio Hitachi SU-70, a 15 kV, após deposição de carbono, e a análise qualitativa de fases observadas foi efectuada por EDS Bruker, Quantax 400.

Capítulo 4

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo será abordado a análise dos resultados das caracterizações dos resíduos e de suas formulações. Um estudo preliminar sobre a viabilidade econômica dos produtos resultantes desta pesquisa foi elaborado e está presente no final deste capítulo.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

4.1.1. Análise Química (FRX)

As composições químicas, em óxidos, dos quatro resíduos *in natura* investigados neste trabalho encontram-se na Tabela 4.1. A partir da análise da FRX, pode-se verificar que os resíduos são constituídos predominantemente por sílica e alumina. O resíduo de varvito apresenta o maior percentual de sílica (74,32%) e, o lodo de ETA, a maior quantidade de Al_2O_3 (22,10%), juntamente com outros óxidos em menores quantidades.

O resíduo que apresentou maior percentual de perda ao fogo, relacionada nesse caso à água de constituição e/ou matéria orgânica presentes, foi o lodo de ETA com 12,76%. Já o maior percentual de fundentes (Na_2O e K_2O) é encontrado no resíduo proveniente da britagem da rocha gnáissica (8,79%). A maior quantidade de óxido de

ferro é encontrada no lodo de ETA e na argila residual com respectivos 7,02% e 6,51%.

Tabela 4.1: Composição química, em óxidos, dos resíduos (em massa).

Óxidos	Gnaisse	Varvito	Lodo de ETA	Argila Residual
SiO ₂	59,22	74,32	53,30	63,01
Al ₂ O ₃	16,75	8,79	22,10	19,55
Na ₂ O	4,48	3,12	0,24	0,05
K ₂ O	4,31	1,48	2,11	2,83
CaO	5,98	2,68	0,12	0,04
MgO	1,63	1,74	1,20	0,77
Fe ₂ O ₃	4,56	2,43	7,02	6,51
MnO	0,14	0,16	0,09	0,02
TiO ₂	0,43	0,51	0,83	0,91
P ₂ O ₅	0,75	0,18	0,24	0,07
Perda ao fogo	1,74	4,59	12,76	6,30

De acordo com os óxidos encontrados nas análises químicas dos resíduos, um sistema foi escolhido para auxiliar a prever as fases presentes bem como auxiliar na escolha dos parâmetros de processo. Esse sistema foi o SiO₂-Al₂O₃-K₂O, Figura 4.1, e o efeito de óxidos fundentes no sistema Al₂O₃-SiO₂ foi discutido em termos da junção dos componentes CaO+MgO+K₂O+Na₂O.

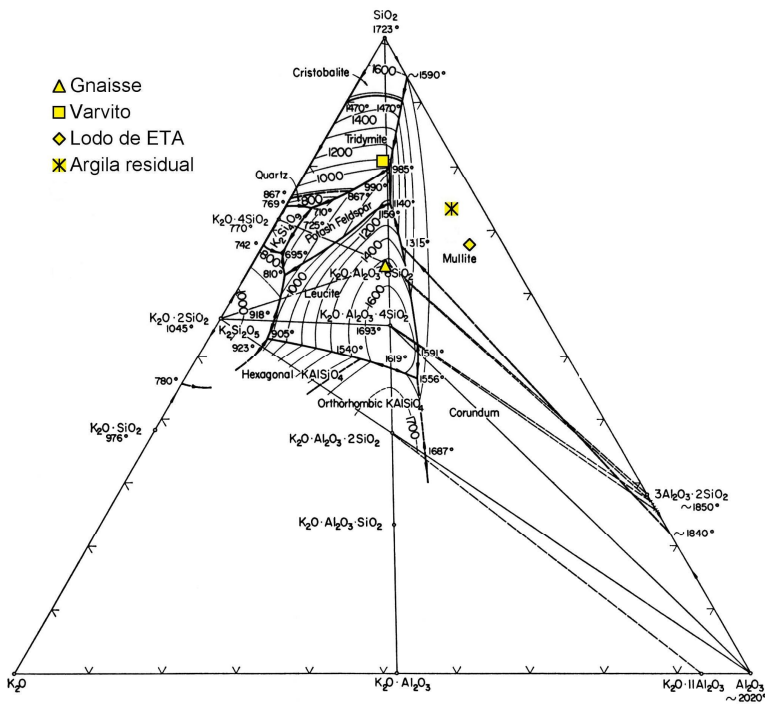


Figura 4.1: Diagrama de fases mostrando o posicionamento dos resíduos in natura.

Um ponto correspondente a cada resíduo in natura foi marcado dentro do diagrama de fases. Pode-se observar que qualquer formulação confeccionada com esses quatro resíduos irá obrigatoriamente pertencer ao campo da mullita, o que seria interessante para produtos cerâmicos, pois, a mullita apresenta baixo coeficiente de expansão térmica entre 20 e 100°C de $5,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, além de baixa taxa de fluência, boa estabilidade térmica e química e boa resistência mecânica. Portanto, pode-se afirmar que esses resíduos são interessantes para confecção de produtos cerâmicos.

Para a determinação dos parâmetros de processos, o diagrama de fases escolhido foi analisado. Dentro da área delimitada pelos resíduos *in natura* no diagrama, são encontradas três temperaturas: 985, 1140 e 1315°C. Geralmente nas indústrias cerâmicas de produtos tradicionais, não são utilizadas temperaturas superiores a 1200°C, pois quanto maior a temperatura, maior o gasto energético e conseqüentemente maior o custo. Logo, com base nas temperaturas encontradas no diagrama de fases, optou-se pelas temperaturas de 1100 e 1150°C para a sinterização dos produtos. Em relação à escolha do patamar, deve ser levado em consideração que, tempos mais longos favorecem o equilíbrio, porém a indústria cerâmica atualmente utiliza ciclos cada vez mais rápidos. Assim, com base nesses fatores optou-se por um patamar de 40 minutos.

4.1.2. Análise Mineralógica (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi empregada nos resíduos utilizados neste trabalho com o intuito de identificar as fases mineralógicas presentes nas matérias-primas.

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam os difratogramas de raios X dos quatro resíduos utilizados como matérias-primas (gnaisse, varvito, lodo de ETA e argila). As análises foram realizadas nos resíduos *in natura* (à temperatura ambiente), e sinterizados a 1100 e 1150°C. Nesses difratogramas, a intensidade dos picos mais intensos foi cortada para melhor visualização, evitando sobreposição de picos.

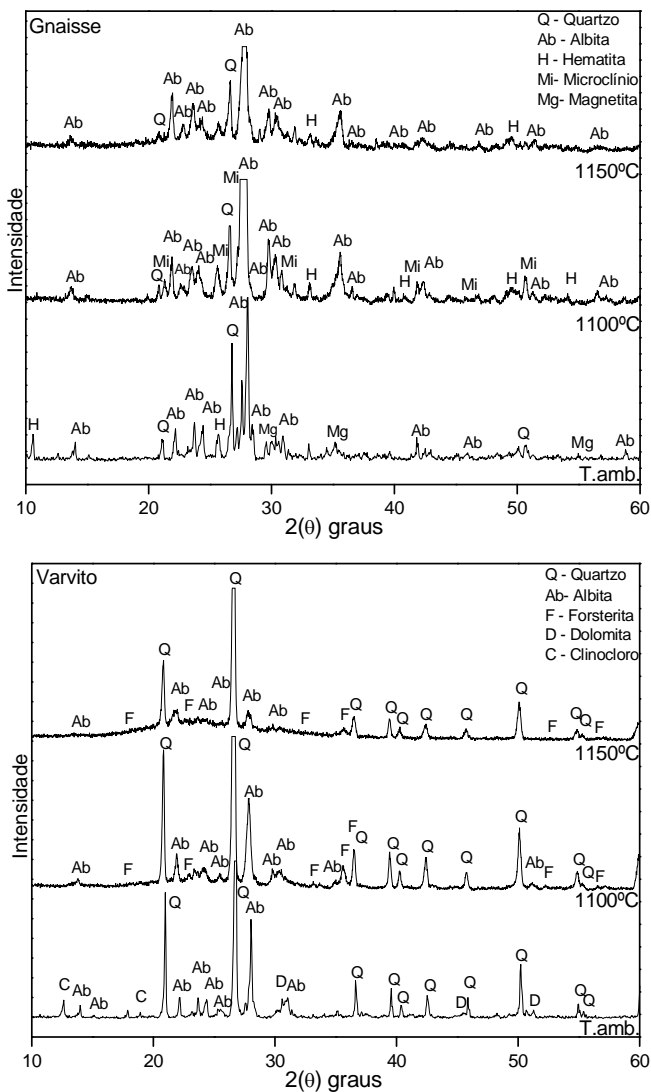


Figura 4.2: DRX do gnaiss e do varvito.

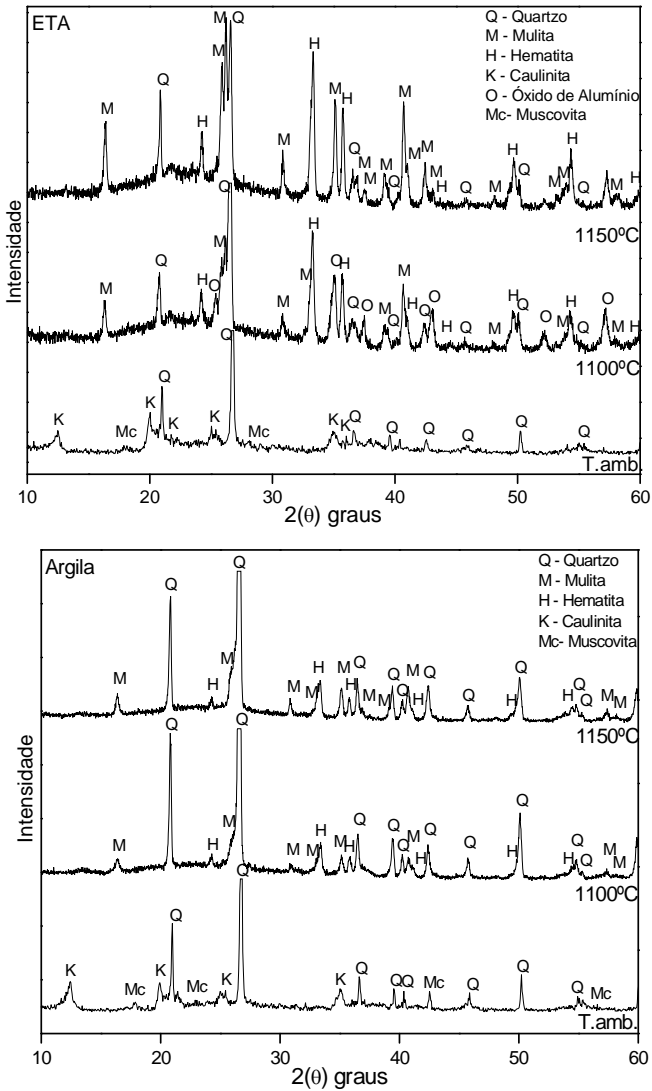


Figura 4.3: DRX do lodo de ETA e da argila.

O gnaisse é uma rocha que apresenta em sua composição mineralógica predominância de quartzo, feldspatos e mica. O difratograma dessa rocha mostra que ela é rica em quartzo (SiO_2), feldspato potássico (KAlSi_3O_8 , microclínio) e feldspato sódico ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, albita). Além desses minerais, há indícios da presença de hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4). As fases cristalinas detectadas por DRX na amostra de varvito foram quartzo e albita além de vestígios de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), clinocloro ($(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e forsterita (Mg_2SiO_4).

Os espectros do lodo de ETA e da argila nas diferentes temperaturas foram semelhantes, visto que o lodo de ETA é proveniente de rios, possuindo grande quantidade de matéria orgânica e de origem argilosa. Esses dois resíduos apresentaram à temperatura ambiente picos de quartzo, muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$) e caulinita ($\text{Al}_4(\text{SiO}_{10})(\text{OH})_8$) que é o principal constituinte do caulim ou argila. A medida que a temperatura aumenta, picos de mulita são formados pela transformação da caulinita. A composição química desses dois resíduos é bem próxima. Logo, a 1100 e 1150°C ambos apresentaram picos similares, como quartzo, mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e hematita. Além disso, os espectros do lodo de ETA apresentaram picos mais intensos de hematita.

4.1.3. Análises Térmicas

O comportamento térmico dos resíduos foi analisado através das curvas de DTA/TG mostradas na Figura 4.4. Estas análises foram

realizadas somente até a temperatura de 1000°C para que as amostras não aderissem ao cadinho. A análise de DTA do lodo de ETA mostrou um pico endotérmico a aproximadamente 120°C referente à perda de umidade. Observa-se também a liberação de matéria orgânica em aproximadamente 240 a 500°C (exotérmico), seguido de um pico endotérmico a 560°C referente à desidroxilação da caulinita e um pico exotérmico a cerca de 620°C correspondente à decomposição de sulfatos (introduzidos na estação de tratamento de água com o objetivo de floculação das partículas). A análise de TG revela uma perda de massa total deste resíduo de aproximadamente 20%.

Pode-se observar no gráfico de DTA do varvito o pico de perda de umidade a 60°C. A decomposição térmica do clinocloro é vista durante a saída de água das folhas octaédricas que origina um pico endotérmico a $\approx 580^\circ\text{C}$ e, a saída da água entre as camadas 2:1 origina o segundo pico endotérmico a cerca de 850°C seguido da subida exotérmica a aproximadamente 870°C correspondente à transformação de fase originando espinélio, forsterita e enstatita [Villieras et al., 1994]. Uma perda de massa total de 5,8% foi detectada na curva de TG da amostra do varvito.

A análise térmica DTA realizada no resíduo de britagem da rocha gnáissica revelou dois picos endotérmicos um à aproximadamente 100°C, que está relacionado com a eliminação da umidade e, a 808°C, relacionado com a decomposição dos carbonatos, esta análise também mostrou um pico exotérmico a cerca de 480°C referente à provável combustão de material orgânico. A perda de massa detectada pela análise de TG foi de 3%.

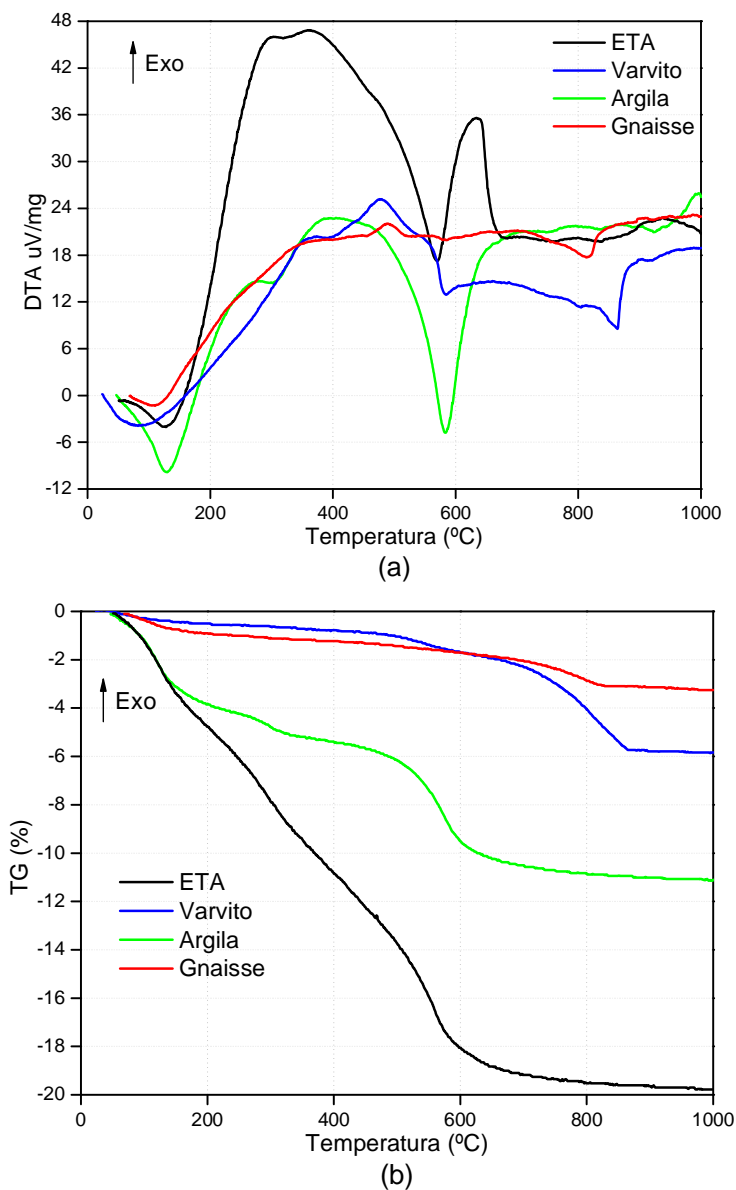


Figura 4.4: Análises térmicas dos resíduos em estudo (a) DTA e (b) TG.

4.1.4. Dilatometria Ótica

Para o conhecimento do comportamento térmico dos resíduos, a técnica de dilatometria ótica foi empregada. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 4.5.

Analisando a curva obtida, verifica-se que o resíduo que apresentou maior retração (expansão negativa) foi o lodo de ETA seguido pela argila. Essa observação pode ser melhor visualizada na Figura 4.5b, onde as temperaturas utilizadas, 1100 e 1150°C estão em destaque. O lodo de ETA apresentou 6% de retração a 1100°C e 10,2% de retração a 1150°C, enquanto a argila apresentou cerca de 1,3% de retração a 1100°C e 2,2% de retração a 1150°C. A maior retração do Lodo de ETA é justificada, pela sua perda ao fogo de 12%, mostrada na análise de FRX. Os resíduos varvito e gnaïsse apresentam respectivamente 1,3% e 1,2% de retração a 1100°C e 1,0% e 1,1% de retração a 1150°C. Porém estes resultados são obtidos sem a presença de um patamar de sinterização o que mudaria os resultados. Porém esta análise foi importante para a identificação da temperatura máxima de trabalho dos resíduos que é de 1150°C. O ensaio de dilatometria ótica foi empregado até a fusão completa dos resíduos.

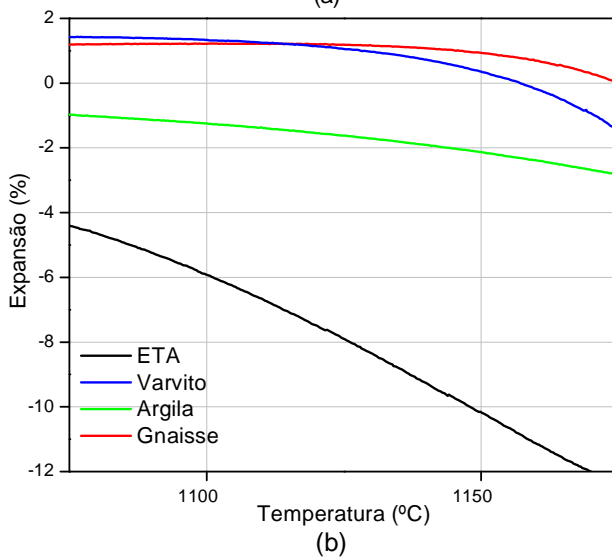
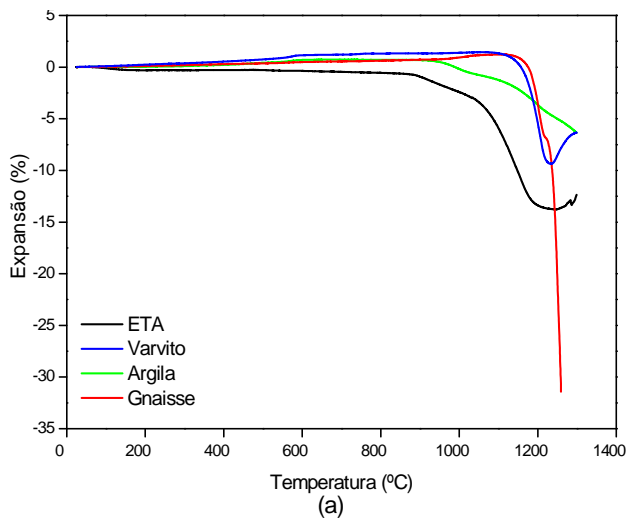


Figura 4.5: Curva de dilatação térmica dos resíduos obtida por dilatometria ótica (a) toda a curva e (b) detalhe da área de estudo (1100 e 1150°C).

4.1.5. Distribuição de Tamanho de Partículas

A determinação da distribuição do tamanho de partícula das amostras foi realizada nas amostras como recebido, sem nenhum processo de prévio de cominuição. Os resultados mostrados na Tabela 4.2, mostram que 100% das partículas de todos os resíduos encontram-se abaixo de 71 μm e 90% de todos os resíduos abaixo de 42 μm .

Tabela 4.2: Distribuição de tamanho de partículas por difração a laser.

Resíduos	Faixas de distribuição de partículas (μm)			
	10% abaixo de (μm)	50% abaixo de (μm)	90% abaixo de (μm)	100% abaixo de (μm)
Gnaisse	1,37	13,37	42,10	71,00
Varvito	1,04	7,87	21,53	36,00
Lodo de ETA	0,87	4,37	17,67	36,00
Argila residual	0,86	5,30	21,03	45,00

Esta análise mostrou que os resíduos estão numa faixa fina (50% encontra-se entre 4 e 13 μm) e estreita de tamanho de partículas, o que favorece a obtenção de uma boa homogeneização e um melhor empacotamento durante a conformação. Essa fina distribuição de tamanho de partícula traz a vantagem da não necessidade de processos de cominuição, conseqüentemente barateando o processo.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Utilizando os pontos marcados dentro do diagrama de fases, que correspondem aos resíduos *in natura*, foram selecionadas quatro formulações, Figura 4.6.

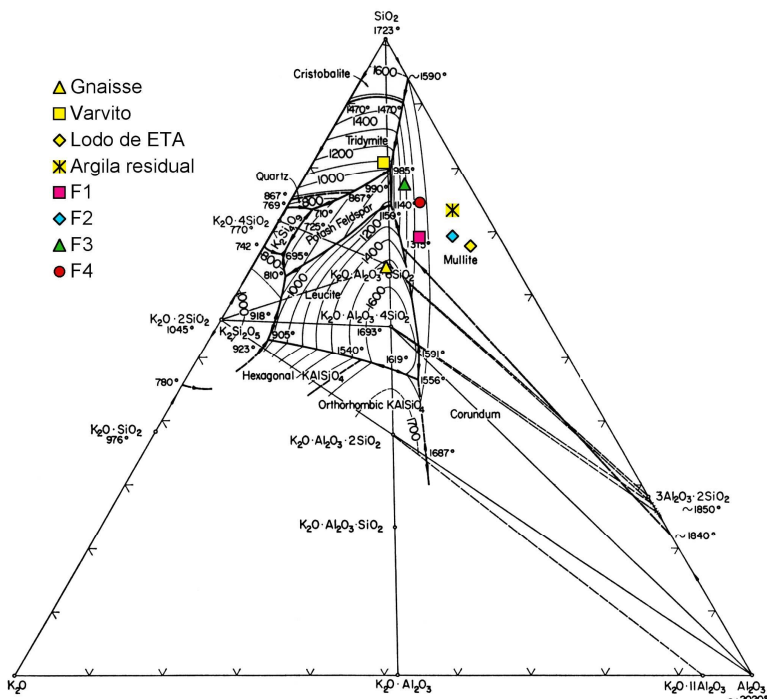


Figura 4.6: Diagrama de fases mostrando o posicionamento das formulações estabelecidas e dos resíduos *in natura*.

A escolha dos percentuais dos quatro resíduos presentes em uma dada formulação foi estabelecida, através da posição em que a formulação se encontra dentro do diagrama de fases, buscando abranger

a maior área possível dentro do espaço delimitado. O percentual de cada resíduo presente nas formulações está descrito na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Formulações estabelecidas.

Resíduos	Formulações (%)			
	F1	F2	F3	F4
Gnaisse	45	10	5	10
Varvito	5	5	65	40
ETA	10	65	10	20
Argila residual	40	20	20	30

Após escolhidas as formulações, corpos de prova das mesmas foram avaliados quanto à absorção de água e à densidade em testes preliminares por prensagem. Estes testes foram efetuados para determinar se os parâmetros de processo escolhidos através do diagrama de fases realmente são os mais propícios. Na etapa final, na qual as amostras foram conformadas por extrusão, as amostras foram analisadas através de técnicas como DRX, dilatometria ótica, plasticidade, retração linear, absorção de água, resistência mecânica à flexão (3 pontos).

4.2.1. Ensaio Preliminares

Com o objetivo de verificar se as temperaturas de trabalhos escolhidas através do diagrama de fases (1100 e 1150°C) são as mais propícias para o trabalho, alguns testes preliminares foram realizados. Nesses ensaios foram utilizadas pastilhas prensadas. Processos de conformação distintos conferem diferentes propriedades aos materiais,

porém estes ensaios foram realizados com o intuito de se obter uma previsão do comportamento do material. Os ensaios realizados foram absorção de água, densidades geométrica, *bulk*, picnométrica e aparente (calculada pelo método de Arquimedes em água) para amostras sinterizadas a 900, 950, 1000, 1050, 1100 e 1150°C. Os corpos de prova foram confeccionados via prensagem uniaxial, com 50 MPa de pressão e sinterizados por 40 min com taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.2.1.1. Absorção de Água

Para o ensaio de absorção de água foram utilizadas 5 amostras prensadas para cada temperatura e formulação. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.4. Conforme a temperatura de sinterização aumenta, o valor de absorção de água obtido diminui. O material se torna mais compacto, com menos porosidade aberta.

Tabela 4.4: Absorção de água das formulações em diferentes temperaturas obtidas por prensagem

Temp (°C)	F1		F2		F3		F4	
	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.
900	16,22	0,49	21,44	0,85	21,48	0,96	20,26	0,36
950	15,24	0,25	20,08	0,72	21,48	0,34	19,34	0,78
1000	14,17	0,46	14,28	0,85	20,68	0,81	18,46	0,98
1050	13,50	0,93	8,62	0,50	20,85	0,69	17,85	0,62
1100	9,58	1,10	4,49	0,43	6,62	1,30	8,19	1,07
1150	0,91	0,21	0,75	0,31	0,99	0,45	0,82	0,46

σ - Média; D.P. - Desvio Padrão.

Podem ser observados que a partir da temperatura de sinterização de 1100°C, todas as formulações apresentam absorção de água dentro das especificações normalmente utilizadas em cerâmicas de revestimento (até 10%). Todas as amostras apresentaram a 1150°C absorção de água menor que 3%, podendo ser enquadrada na categoria de grés. A Figura 4.7 mostra o decréscimo da absorção de água com o aumento da temperatura.

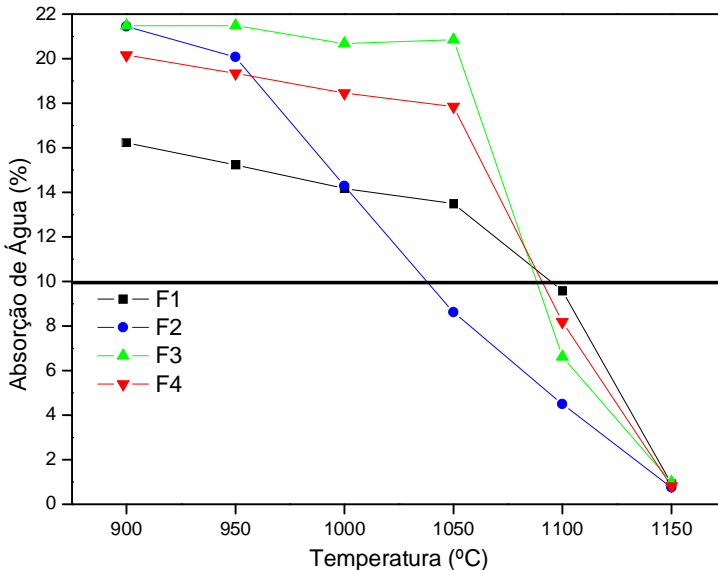


Figura 4.7: Absorção de água das amostras prensadas e sinterizadas de 900 a 1150°C.

Apesar da conformação por prensagem conferir propriedades diferentes aos materiais, esse ensaio pode mostrar que as temperaturas mais propícias para o estudo são as de 1100 e 1150°C. Nessas temperaturas, o baixo valor da absorção de água das amostras significa

uma maior consolidação do material, que reflete conseqüentemente em uma maior resistência mecânica.

4.2.1.2. Densidade

Foram medidas as densidades picnométrica, de Arquimedes, *bulk* e geométrica, Figura 4.8 e 4.9.

A densidade picnométrica é obtida utilizando o pó das amostras moídas, não levando em consideração os poros. A densidade de Arquimedes inclui apenas a porosidade aberta, mas não a fechada. O cálculo da densidade *bulk* considera todos os tipos de porosidade presentes na amostra. A densidade geométrica é medida a partir das dimensões e massa dos corpos de prova.

Em todas as formulações, as densidades das amostras se comportaram de forma análoga. A densidade picnométrica e de Arquimedes foram diminuindo à medida que a temperatura de sinterização aumentava, enquanto a densidade geométrica e *bulk* aumentaram com o aumento da temperatura de sinterização.

A densidade picnométrica diminuiu com o aumento da temperatura, pois corresponde apenas à densidade do sólido. Com o aumento da temperatura, pode ocorrer mudança de fase e a amostra pode cristalizar, se tornando mais densa.

A densidade de Arquimedes diminuiu devido à mudança de fase cristalina, aliada ao aumento da porosidade fechada, resultando numa densidade menor que a obtida por picnometria. De acordo com os gráficos, até 1100°C a densidade do sólido está diminuindo, e acima de

1100°C, o aumento da porosidade fechada tem maior influência na queda da densidade.

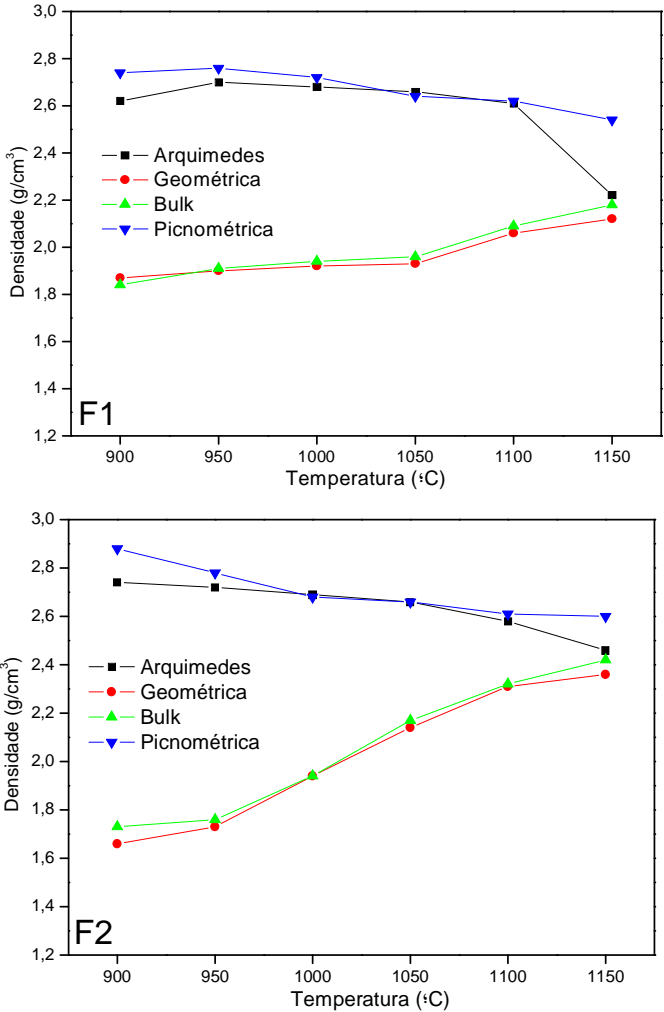


Figura 4.8: Densidade das amostras F1 e F2 sinterizadas de 900 a 1150°C.

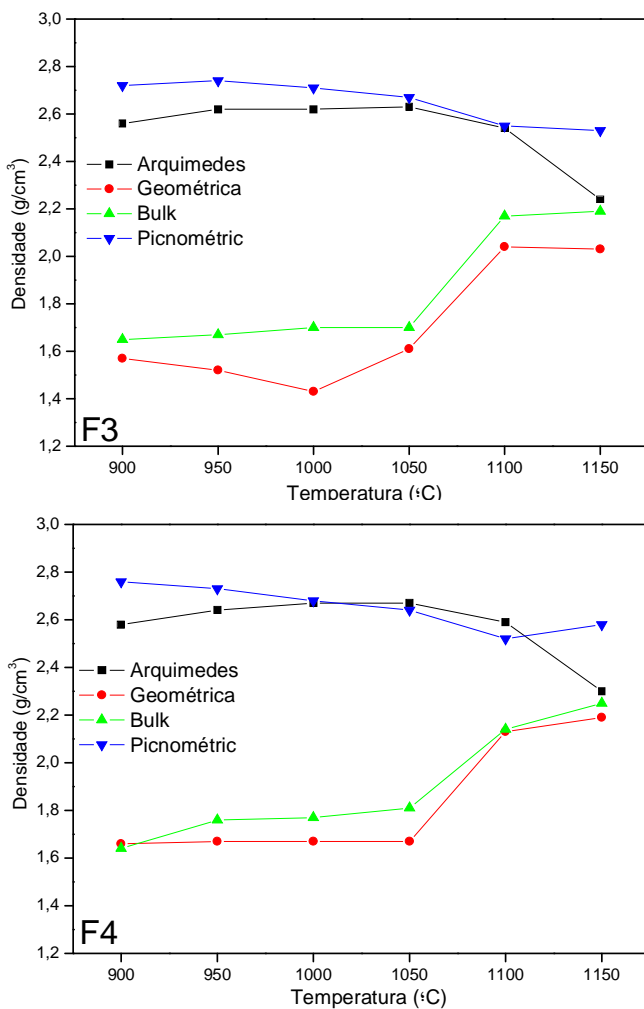


Figura 4.9: Densidade das amostras F3 e F4 sinterizadas de 900 a 1150°C.

Os resultados das densidades *bulk* e geométrica podem ser analisados conjuntamente. As densidades levam em consideração os

poros abertos e fechados das amostras. Essas densidades aumentaram gradualmente até 1150°C, pois a quantidade de poros abertos diminui, o que pode ser confirmado pela absorção de água das amostras. Porém, acima de 1100°C, o material forma fase líquida fazendo com que os poros fiquem aprisionados dentro na amostra, acarretando em um aumento na porosidade fechada, como pode ser verificado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figuras 4.19 a 4.22.

Através dessas análises, verificou-se que a densidade das amostras encontra-se entre 2,03 e 2,61 g/cm³ para temperaturas de 1100 e 1150°C, sendo valores normalmente encontrados em cerâmicas de revestimentos.

4.2.2. Plasticidade

No ensaio de limite de liquidez mede-se, indiretamente, a resistência ao cisalhamento da amostra para um dado teor de umidade, através do número de golpes necessários para o deslizamento da amostra. Através do método Casagrande foi possível determinar o teor de umidade, obtendo-se assim um par de valores, “teor de umidade x número de golpes”, que definirá um ponto no gráfico de fluência. A repetição desse procedimento para teores de umidade diversos (40, 30, 20 e 10 ± 3 golpes), permitiu a construção dos gráficos mostrados nas Figuras 4.10 e 4.11.

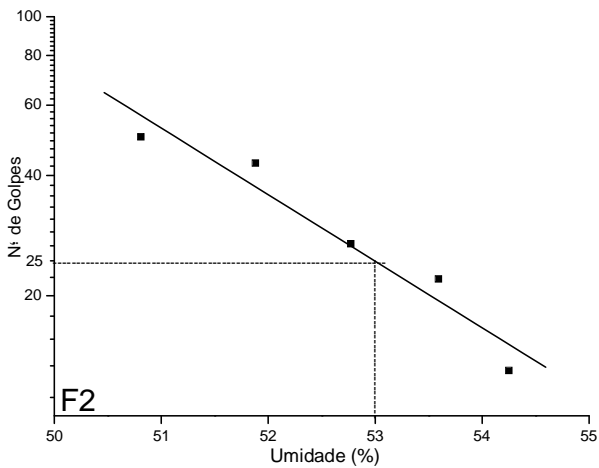
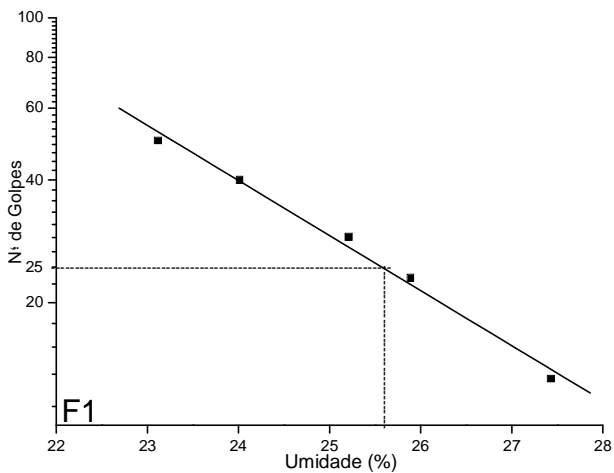


Figura 4.10: Limite de liquidez das formulações através do método Casagrande para F1 e F2.

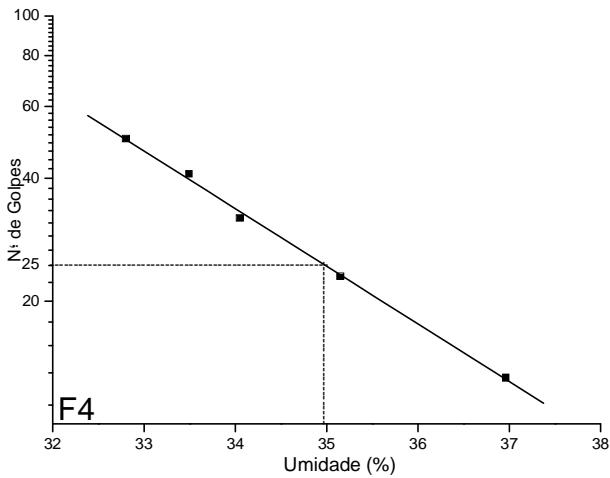
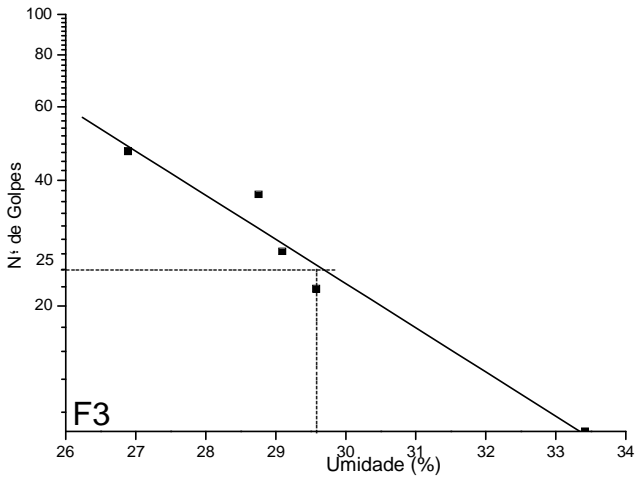


Figura 4.11: Limite de liquidez das formulações através do método Casagrande para F3 e F4.

Convencionou-se que, no ensaio de Casagrande, o teor de umidade correspondente a 25 golpes, necessários para fechar a ranhura,

é o limite de liquidez. O limite de liquidez de uma amostra é o teor de umidade que separa o estado de consistência líquido do plástico e para o qual a amostra apresenta uma pequena resistência ao cisalhamento.

Os resultados obtidos para as características de plasticidade pelo uso do aparelho de Casagrande para encontrar o limite líquido e do método do rolete para encontrar o limite plástico estão na Tabela 4.5. Para os valores de LL obtidos, verifica-se que estes variam de 25,7% a 53,2% de água adicionada, enquanto o LP obteve índices de 9,1% a 30,3%. O IP é encontrado através da subtração do LP do LL.

Tabela 4.5: Características de plasticidade das formulações estabelecidas.

Amostras	Índices de Plasticidade (%)		
	LL	LP	IP
F1	25,7	9,1	16,6
F2	53,2	30,3	22,9
F3	29,6	15,2	14,4
F4	35,0	15,6	19,4

O índice de plasticidade - IP determina o caráter de plasticidade de uma amostra, assim, quando maior o “IP”, tanto mais plástico será o material. Segundo a classificação de Caputo [1998] citada no item 2.2.1.3., com exceção da amostra F3, que apresentou índice de 14,4% sendo classificada como mediamente plástica; todas as formulações

podem ser classificadas como altamente plásticas, pois apresentaram IP > 15.

4.2.3. Análise Mineralógica (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi empregada neste trabalho com o objetivo de identificar as fases mineralógicas das formulações e caracterizar os materiais cerâmicos desenvolvidos em termos quantitativos de fases presentes.

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam os difratogramas de raios X das formulações (F1, F2, F3 e F4) sinterizadas a 1100°C e 1150°C, com patamar de 40 min. As variações ocorridas com o aumento da temperatura de sinterização podem ser observadas com a sobreposição dos difratogramas.

Por serem produzidas a partir de resíduos e não com componentes puros, as formulações desenvolvidas apresentaram vários padrões diferentes de raios X.

A formulação F1 é composta predominantemente de gnaiss (45%) e argila (40%). O gnaiss é uma rocha que apresenta em sua composição mineralógica predominância de quartzo, feldspatos e mica. No difratograma, Figura 4.12, podem ser observados picos dos feldspatos mais comuns como a albita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e o ortoclásio (KAlSi_3O_8). O microclínio (KAlSi_3O_8) também é um feldspato potássico que difere do ortoclásio pela cristalografia triclinica e pinacoidal, enquanto o ortoclásio possui cristalografia monoclinica e prismática.

Como todos os resíduos possuem quartzo como componente predominante em sua composição, picos de quartzo já eram esperados. Os picos de mulita se formaram como resultado da calcinação da argila e do lodo de ETA presente na formulação por transformação da caulinita.

Quando a formulação F1 é sinterizada a 1150°C, picos de quartzo, albita, mulita e hematita são evidenciados. Pode ser observado que à 1150°C o quartzo diminuiu a intensidade de seus picos principais. Picos correspondentes à hematita também apareceram no difratograma da formulação F1 a 1150 °C. A hematita é um mineral amplamente distribuído em rochas de todas as idades e forma o minério de ferro mais abundante, ocorrendo em depósitos de rochas metamórficas, como o gnaisse. A formulação F1 contém cerca de 5% Fe_2O_3 em sua composição proveniente dos resíduos que a compõem. A hematita, Fe_2O_3 , é um componente considerado como impureza que confere à massa cores vermelhas, marrons e amarelas.

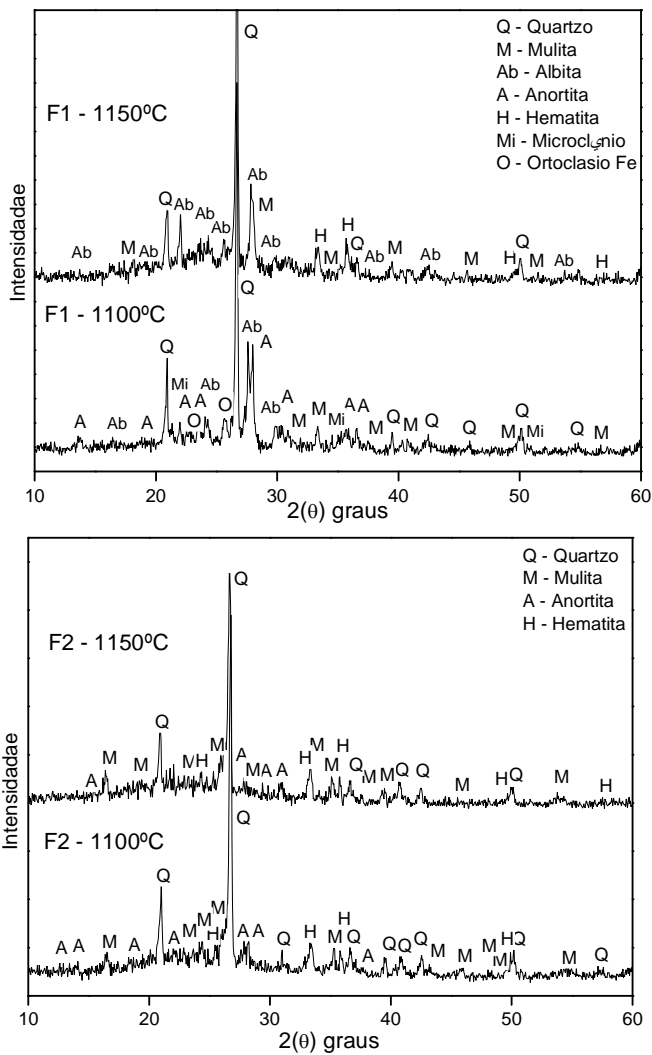


Figura 4.12: Difratogramas das formulações F1 e F2 a 1100°C e 1150°C.

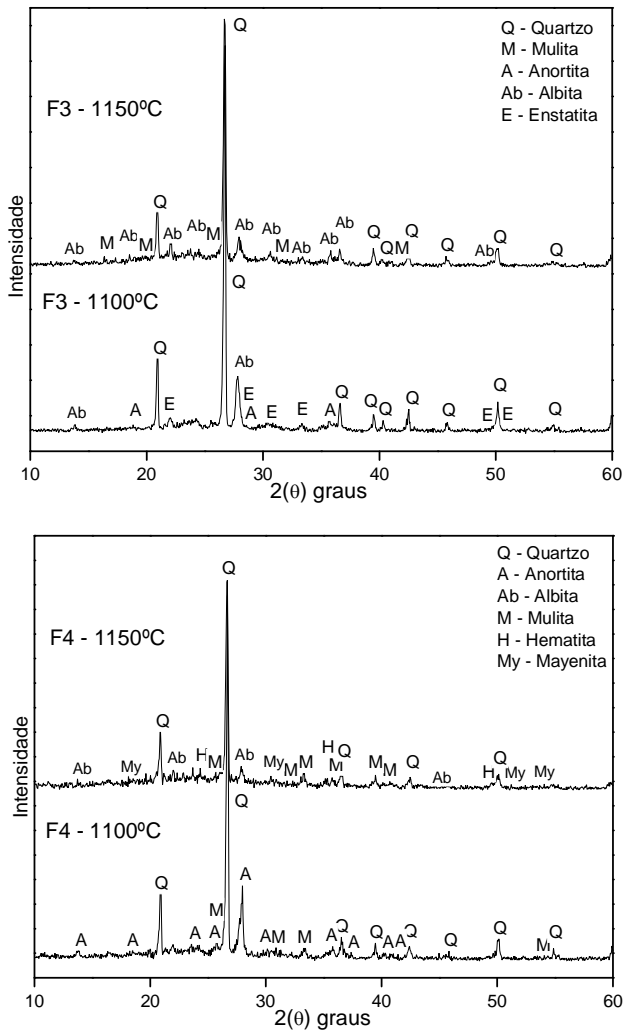


Figura 4.13: Difratomogramas das formulações F3 e F4 a 1100°C e 1150°C.

A formulação F3 é composta predominantemente de varvito (65%) e argila (20%). No difratograma dessa formulação, além dos

picos do quartzo, podem ser observados picos dos feldspatos albita e anortita. Foram identificados, também, picos do silicato de magnésio conhecido como enstatita ($Mg_2(Si_2O_6)$). Esse silicato pode ter se formado, pois dentre os resíduos o varvito é o que possui maior quantidade de magnésio com 1,74% e existe quartzo em abundância na composição para essa combinação.

Quando a formulação F3 é sinterizada a 1150°C, apenas picos de quartzo, albita e mulita são observados. Mais uma vez, a intensidade dos picos do quartzo diminuiu com o aumento da temperatura, o que também aconteceu com os picos correspondentes à albita.

Na formulação F4, os resíduos majoritários são o varvito (40%) e a argila (30%). Essa possui os mesmos constituintes majoritários da formulação F3, porém com menor percentual de resíduo de varvito e um maior percentual de argila. No difratograma da formulação F4 a 1100°C foram observados picos de quartzo, anortita e mulita.

Quando a formulação F4 é sinterizada a 1150°C, picos de quartzo, mulita, albita, um aluminato de cálcio ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) conhecido por mayenita e hematita são observados. Novamente, a intensidade dos picos do quartzo diminuiu com o aumento da temperatura.

Os difratogramas das quatro formulações apresentaram picos de mulita, de acordo com o previsto pelo diagrama de fases, porém devido à quantidade de componentes presentes nesses quatro resíduos individualmente, também houve picos de outras fases.

4.2.4. Análise de Área de Superfície Específica

O valor obtido para as amostras cruas do material, através da técnica de BET, foi de 18,6 m²/g para a formulação F1. A amostra F2 apresentou a maior área de superfície específica entre as amostras, 24,9 m²/g. A amostra F3 e F4 obtiveram respectivamente 11,4 e 16,4 m²/g. As formulações apresentaram área de superfície específica relativamente alta devido à baixa distribuição de tamanho de partícula dos resíduos que compõem as formulações.

4.2.5. Análises Térmicas

O comportamento térmico das formulações foi analisado através das curvas de DTA/TG, apresentadas na Figura 4.14. Na curva de DTA da formulação F1 é possível observar a 110°C a liberação de água livre, a perda de matéria orgânica de aproximadamente 280 a 500°C, um pico endotérmico a 570°C correspondente à liberação de água de constituição das argilas e um leve pico exotérmico a cerca de 982°C (sem perda de massa) que corresponde ao início de formação de mulita (conforme identificado por DRX). As correspondentes perdas de massa são visíveis na curva de TG, com perda de massa total de 8%.

Na análise de DTA realizada na formulação F2, identificaram-se os mesmos picos encontrados na formulação F1 (perda de água a 110°C, de matéria orgânica a aproximadamente 250 a 520°C e de água de constituição das argilas a 570°C). Porém, como essa formulação possui 65% de lodo de ETA, houve um pico exotérmico a cerca de 610°C correspondente à decomposição de sulfatos (introduzidos na estação de

tratamento de água com o objetivo de floculação das partículas). Apesar de se identificar mulita no DRX correspondente, não houve pico de formação da mulita. A perda de massa total detectada pela curva de TG dessa formulação foi de 16%.

Os mesmos três primeiros picos da formulação F3 também são identificados aos detectados na formulação F1 e F2. Além desses três, foi identificado também um pico endotérmico a aproximadamente 820°C correspondente provavelmente à decomposição de carbonatos (dolomita) presentes no varvito que participa dessa formulação com 65%.

Também é possível observar na curva da formulação F3 um leve pico exotérmico a cerca de 980°C (sem perda de massa) que corresponde ao início de formação de mulita (conforme identificado por DRX). Esta formulação apresentou perda de massa total detectada pela curva de TG de 8%.

A análise efetuada na formulação F4 é muito semelhante à efetuada na formulação F3. No entanto, o pico correspondente à decomposição de carbonatos a aproximadamente 800°C é menos pronunciado, pois a quantidade de varvito diminuiu de 65% para 40%, diminuindo assim a quantidade de carbonatos presentes na formulação. Apesar de haver mulita em seu correspondente DRX, também não é visível um pico de formação da mulita. A perda de massa total detectada pela curva de TG dessa formulação foi de 10%.

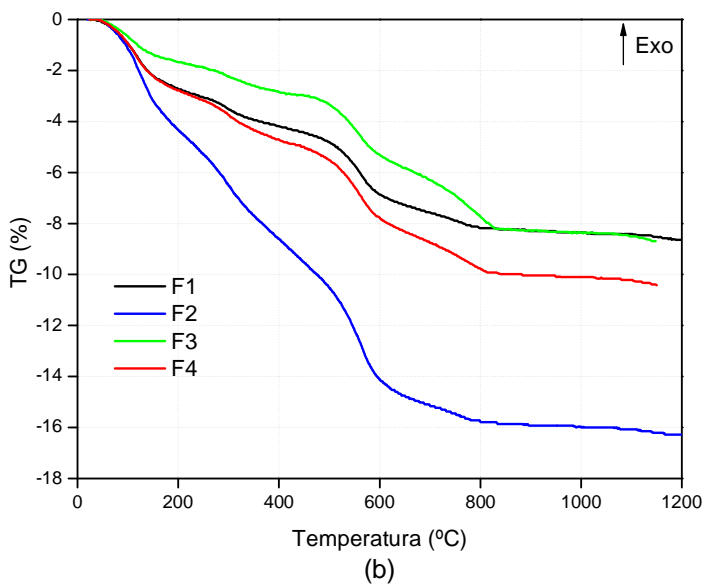
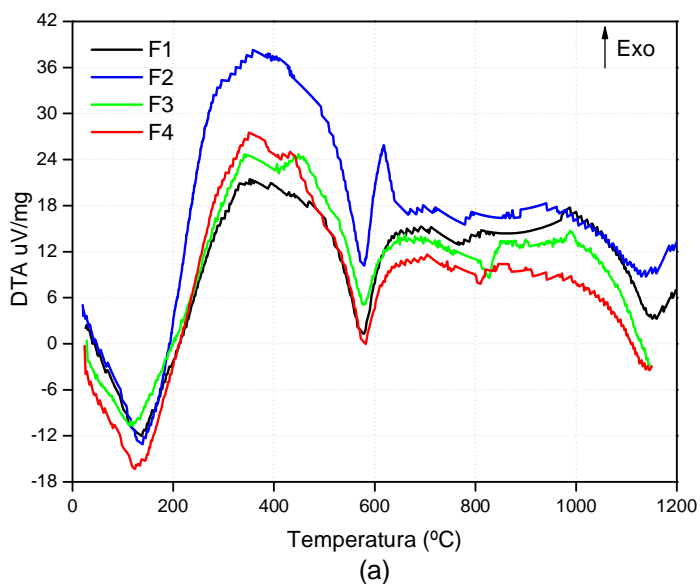


Figura 4.14: Análises térmicas das formulações (a) DTA e (b) TG.

4.2.6. Dilatometria Ótica

Para um estudo mais detalhado da dilatação térmica das formulações, a técnica de dilatometria ótica foi empregada. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 4.15.

Pode-se observar através da curva de expansão que a maior retração encontra-se em F2. Essa formulação apresentou 7,5% de retração a 1150°C e 4% de retração a 1100°C. A formulação F2 é a amostra que possui a maior quantidade de lodo de ETA, que, por sua vez, apresenta cerca de 12% de perda ao fogo como mostrado na análise química. As outras formulações apresentam de 1 a 2% de retração a 1150°C e de 0 a 0,6% de retração a 1100°C.

Entretanto, nessa análise não se aplicaram patamares, e o comportamento térmico dos materiais são diferentes quando um ciclo térmico apresenta patamares. Essa análise é importante, no entanto, para se estimar a temperatura máxima de trabalho dos materiais.

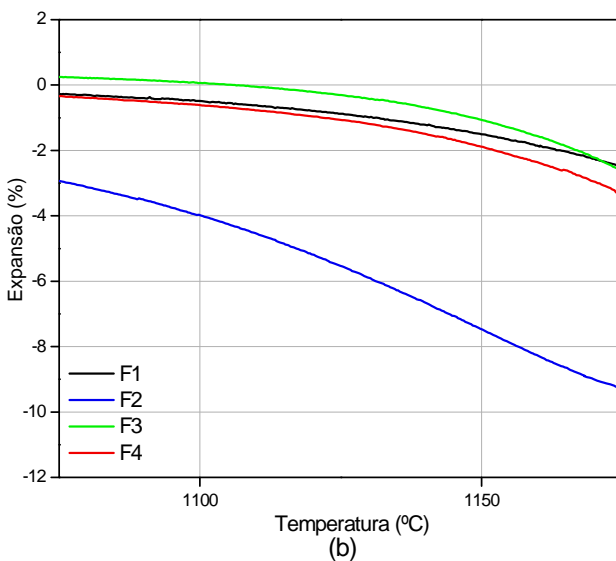
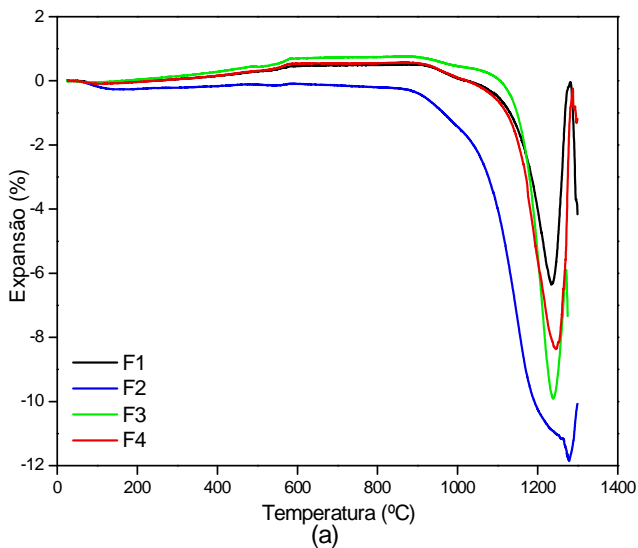


Figura 4.15: Curva de dilatação térmica das formulações obtida por dilatometria ótica (a) toda a curva e (b) detalhe da área de estudo (1100 e 1150°C).

4.2.7. Retração Linear de Queima

As amostras da formulação F1 apresentaram retração de 4,61 e 6,16% a 1100°C e 1150°C respectivamente. As amostras F2 apresentaram maior retração tanto a 1100 quanto a 1150°C devido a maior concentração de matéria orgânica proveniente do lodo de ETA. Os resultados obtidos dos ensaios de retração linear encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Retração linear das diferentes formulações extrudadas e sinterizadas.

Temp (°C)	F1		F2		F3		F4	
	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.
1100	4,61	0,50	14,01	0,38	10,41	0,28	10,84	0,54
1150	6,16	0,21	13,19	0,79	2,51	0,81	6,00	1,19

σ - Média; D.P. - Desvio Padrão.

A formulação F3 apresentou de 10,41% a 1100°C e de 2,51% a 1150°C. Geralmente, quanto maior a temperatura, maior a retração linear a queima, porém a formulação F3 apresentou resultados opostos. Isso pode ser explicado pela deformação ocorrida nas amostras sinterizadas a 1150°C. Essas amostras apresentaram inchamento, distorção e uma grande quantidade de porosidade em toda a sua extensão, dando a aparência de material fervido, mascarando assim o resultado da análise. Esse efeito pode ainda ser observado na absorção de água e na resistência mecânica dessas amostras.

A Figura 4.16, que apresenta o gráfico das retrações com seus respectivos desvios padrões, mostra que as amostras F4 sinterizadas a 1150°C também sofreram o mesmo efeito apresentado pelas amostras F3 a 1150°C, porém em menor grau. Essas amostras não apresentaram poros em toda extensão como ocorreu com as amostras da formulação F3, porém a retração dessa formulação a 1150°C também foi mascarada devido ao inchaço dos corpos de prova.

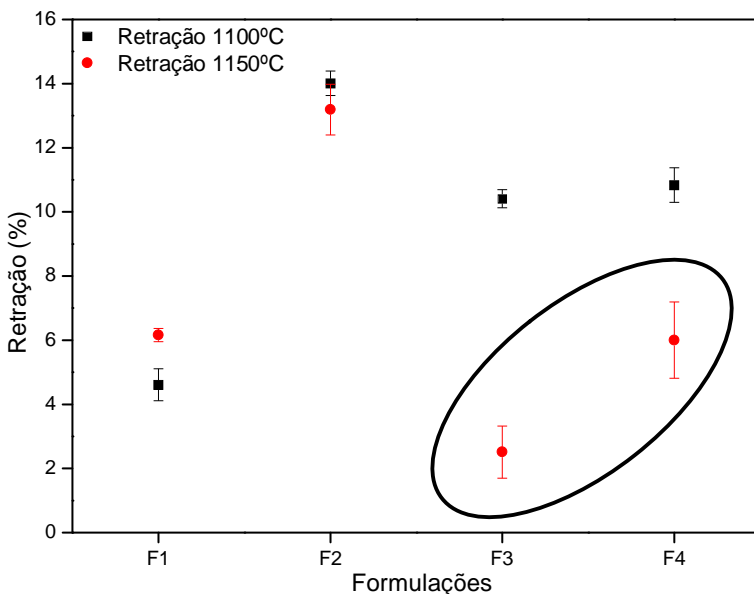


Figura 4.16: Retração linear de queima das amostras extrudadas.

A formação de um grande número de poros durante a sinterização das formulações F3 e F4 a 1150°C, pode ser proveniente da liberação de gases durante a redução da hematita (Fe_2O_3) em monóxido de ferro.

4.2.8. Absorção de Água

Os resultados da absorção de água das amostras extrudadas encontram-se na Tabela 4.7. O ensaio de absorção de água foi aplicado em dez amostras sinterizadas a 1100 e 1150°C.

A formulação F1 apresentou absorção de água de 9,28% a 1100°C e as amostras sinterizadas a 1150°C apresentaram 0,56% de absorção. As amostras F2, apresentaram absorção de água muito próximas, tanto a 1100 quanto a 1150°C.

Tabela 4.7: Absorção de água das formulações extrudadas e sinterizadas a 1100 e 1150°C.

Temp (°C)	F1		F2		F3		F4	
	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.	σ (%)	D.P.
1100	9,28	0,96	0,74	0,22	0,46	0,13	1,95	0,63
1150	0,56	0,17	0,84	0,13	1,27	0,46	5,24	1,43

σ - Média; D.P. - Desvio Padrão.

O resultado de absorção de água obtido pela formulação F3 foi de 0,46% a 1100°C. Quando F3 foi sinterizada a 1150°C, as amostras incharam e apresentaram porosidade em toda sua extensão, mascarando assim o resultado de absorção de água para essas amostras. O mesmo ocorreu com as amostras F4 sinterizadas a 1150°C, apesar da distorção e porosidade desenvolvida com a temperatura serem menores nestas amostras.

A absorção de água de todas as amostras encontra-se abaixo de 10%, o que é compatível com a faixa utilizada em cerâmica de revestimento. Com exceção de F1, todas as formulações sinterizadas a 1100°C estão dentro da faixa de trabalho especificado em norma para produção de grês e semi-grês (grês: $0,5 < AA \leq 3$ e semi-gres: $3 < AA \leq 6$). Os resultados obtidos podem ser melhor visualizados através da Figura 4.17, que apresenta o gráfico das absorções de água com seus respectivos desvios padrão.

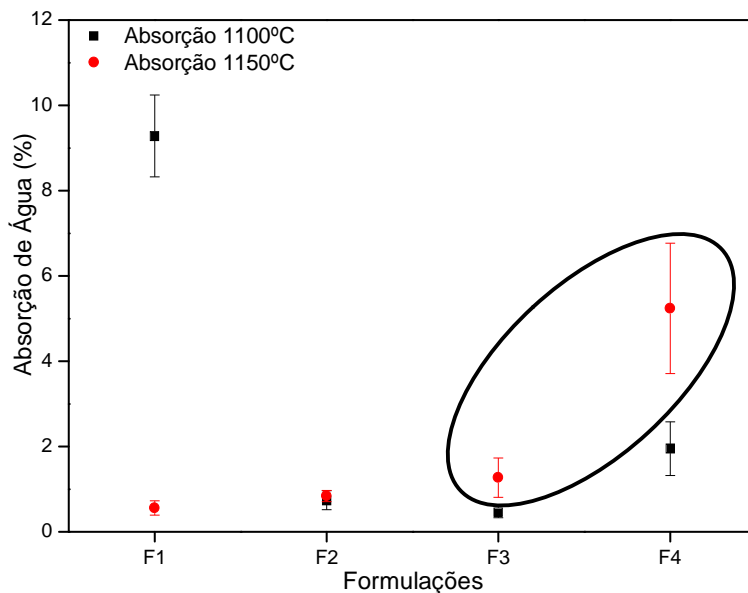


Figura 4.17: Absorção de água das amostras extrudadas e sinterizadas a 1100 e 1150°C.

Pelo gráfico é possível observar que a maior diferença entre as absorções de água nas diferentes temperaturas é encontrada na formulação F1, e que os resultados de absorção encontrados para as

amostras F2 são tão próximas que se sobrepõem na figura. F3 também possui os valores de absorção para as amostras sinterizadas a 1100 e 1150°C muito próximos e as amostras F4 sinterizadas a 1150°C, possuem o maior desvio padrão.

4.2.9. Resistência Mecânica à Flexão

Para os revestimentos cerâmicos, o ensaio mais largamente utilizado para medir a resistência mecânica é o ensaio de flexão. A resistência à flexão (RMF) é definida como a tensão máxima de tração na ruptura.

A temperatura de sinterização utilizada tem influência significativa sobre a resistência mecânica das formulações, como pode ser observado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Resistência mecânica à flexão das formulações obtidas por extrusão.

Temp (°C)	F1		F2		F3		F4	
	σ MPa	D.P.	σ MPa	D.P.	σ MPa	D.P.	σ MPa	D.P.
1100	27,08	3,71	46,90	4,48	58,32	5,11	40,88	5,21
1150	37,23	4,82	55,02	2,54	21,32	2,66	26,26	3,24

σ - Média; D.P. - Desvio Padrão.

Os resultados mostraram que o tratamento térmico efetuado a 1150°C provocou o aparecimento fissuras e porosidade interna, devido à formação de fase líquida, fazendo com que a resistência mecânica

diminuísse nas amostras confeccionadas com as formulações F3 e F4. A ação da temperatura de queima na resistência mecânica à flexão das amostras pode ser melhor visualizada na Figura 4.18.

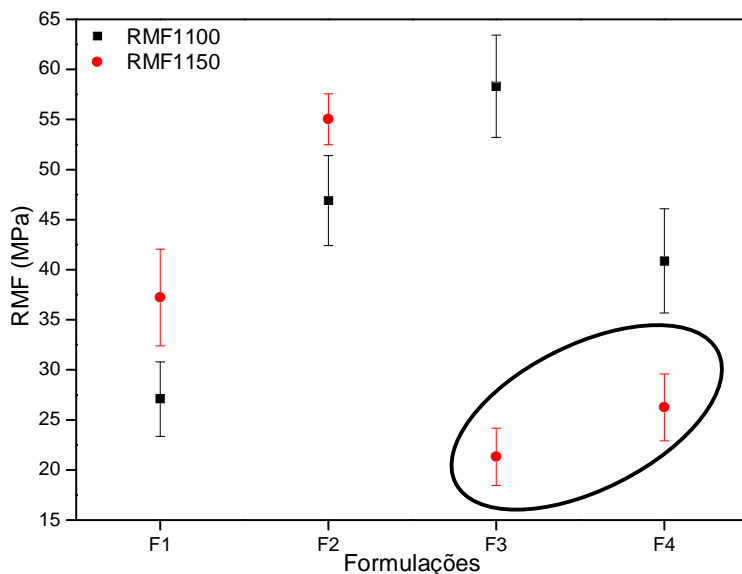


Figura 4.18: RMF das amostras extrudadas e sinterizadas a 1100 e 1150°C.

As amostras confeccionadas com as formulações F1 e F2, também sofreram alterações com a alta temperatura, porém em menor grau. As amostras da formulação F1 apresentaram formação de um pouco de porosidade interna e as amostras F2 continuaram compactas, porém ocorreu o aparecimento de fissuras internas. F1 e F2 correspondem a resistências mecânicas à flexão maiores a 1150°C do que a 1100°C.

A RMF de todas as amostras ensaiadas se encontra na faixa de 21,32 a 58,32 MPa, que está dentro do requerido pela Norma ISO 13006 para a confecção de semi-grés (22 a 35 MPa) e com exceção da formulação F1, até mesmo a confecção de grés (35 a 45 MPa).

4.2.10. Análise das Microestruturas das Superfícies de Fratura

A caracterização morfológica das formulações foi realizada por microscopia eletrônica de varredura nas superfícies de fratura das amostras submetidas a ensaio mecânico de flexão. A Figura 4.19 apresenta as micrografias de duas regiões distintas com aumento de 50 e 500 vezes da formulação F1, sinterizada a 1100 e 1150°C; e a análise química qualitativa de uma região selecionada obtida através de microanálise por energia dispersiva (EDS).

Uma característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter um mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a microscopia eletrônica com informações sobre a composição detalhada. No mapa composicional a cor vermelha corresponde à presença de sílica e as cores verde e azul correspondem respectivamente a presença de alumina e potássio. Através da composição química de uma região da formulação, constata-se que a amostra está homogênea, não havendo concentração de elementos em uma determinada parte.

Pode-se observar que a amostra F1 sinterizada a 1100°C está mais compacta, apresentando menos porosidade e irregularidade que a amostra sinterizada a 1150°C.

A formulação F2 apresentou uma grande retração linear em suas amostras acarretando em formação de trincas e micro trincas que são visíveis nas micrografias mostradas na Figura 4.20.

A formulação F3 está bem consolidada a 1100°C, porém a 1150°C esta formulação desenvolveu uma grande quantidade de porosidades e micro-porosidades visíveis até mesmo a olho nu, Figura 4.21.

A formulação F4 a 1100°C está bem consolidada e apresenta uma pequena quantidade de micro-poros enquanto a 1150°C esta formulação desenvolveu uma grande quantidade de porosidade afetando suas propriedades mecânicas e sua característica visual, Figura 4.22.

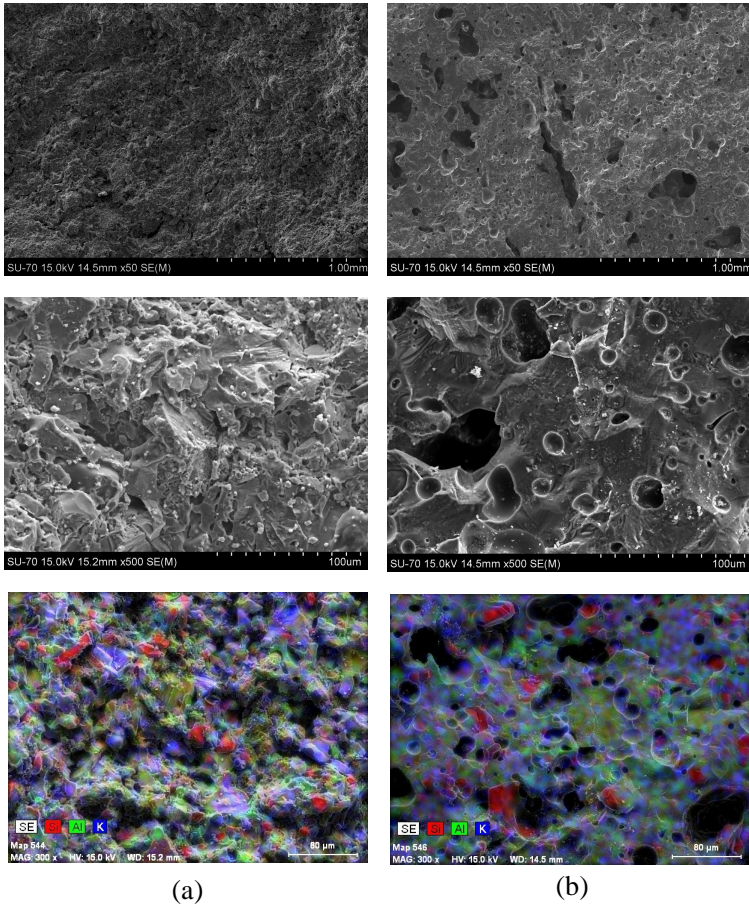


Figura 4.19: Superfícies de fratura da formulação F1 (a) 1100°C e (b) 1150°C.

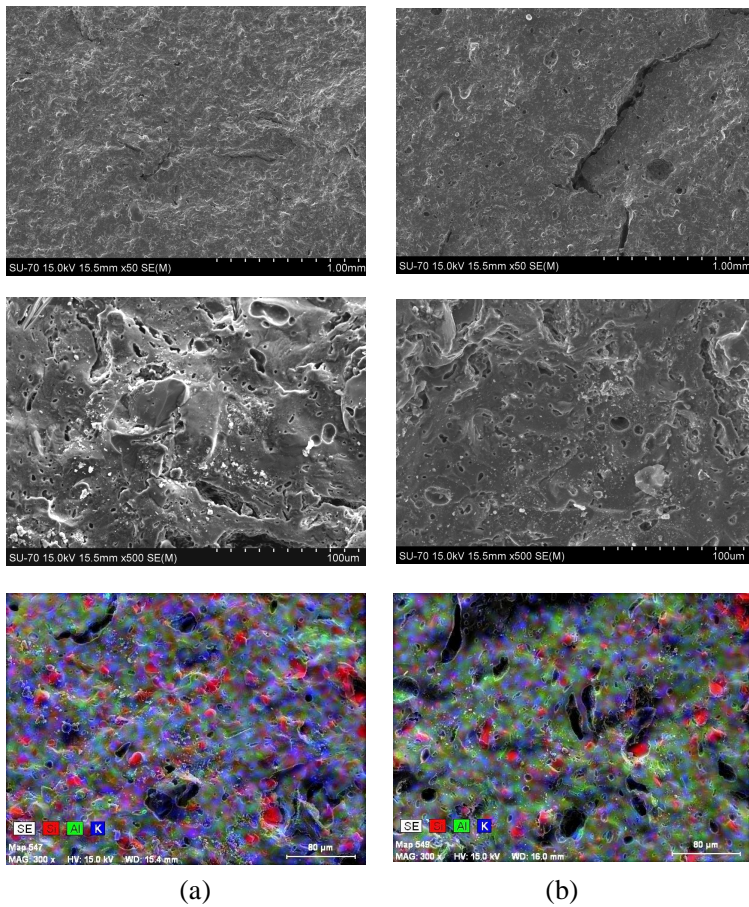


Figura 4.20: Superfícies de fratura da formulação F2 (a) 1100°C e (b) 1150°C.

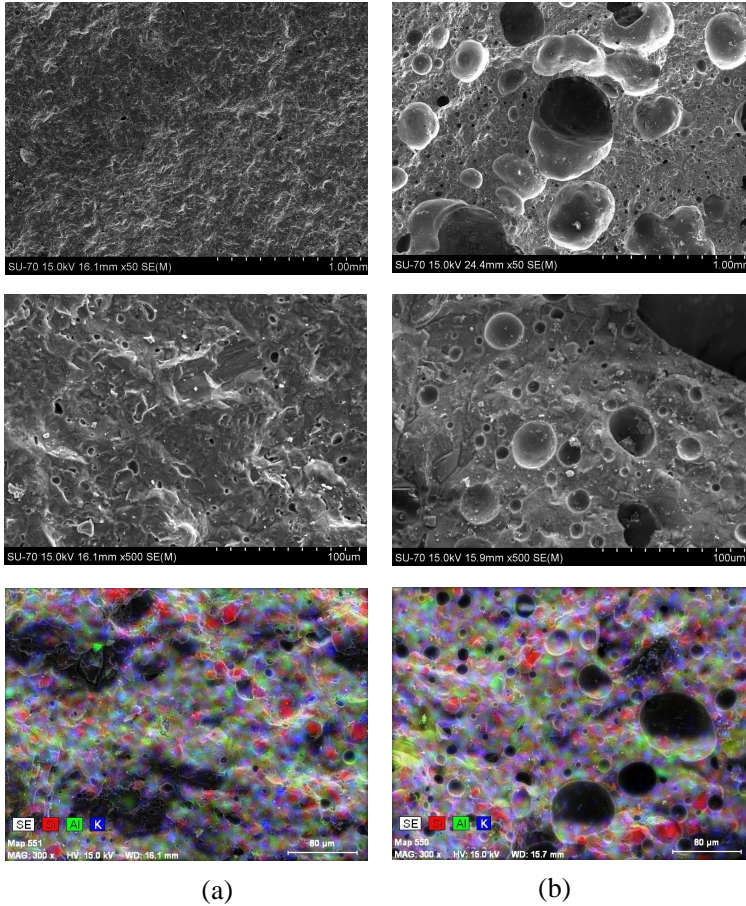


Figura 4.21: Superfícies de fratura da formulação F3 (a) 1100°C e (b) 1150°C.

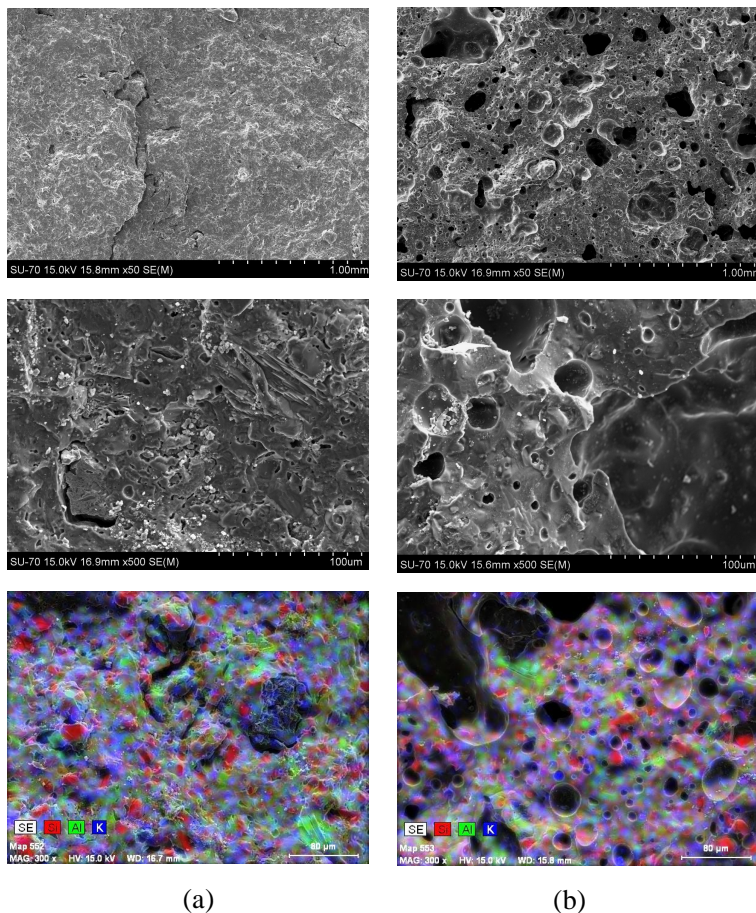


Figura 4.22: Superfícies de fratura da formulação F4 (a) 1100°C e (b) 1150°C.

A superfície de fratura das amostras pode ser visualizada também na Figura 4.23, onde é possível observar a porosidade desenvolvida nas amostras F1, F3 e F4 e as fissuras provocadas nas amostras F2 a 1150°C. Observa-se também que F1 e F2 apresentaram alguns pontos de agregados em suas amostras, proveniente da má

homogeneização das matérias-primas devido à utilização de uma extrusora de pistão.

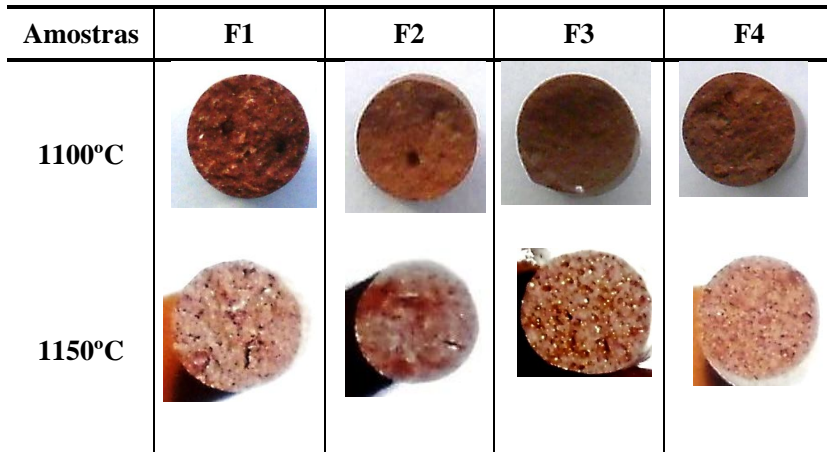


Figura 4.23: Superfície de fratura das amostras extrudadas e sinterizadas a 1100 e 1150°C.

No entanto, a alta temperatura afetou as amostras na sua aparência, distorcendo e deixando as amostras irregulares e deformadas. No mercado da indústria cerâmica a aparência estética de um revestimento é o primeiro quesito a ser analisado em caso de compra. Por essa razão, mesmo tendo alcançado as especificações de mercado, algumas das formulações foram descartadas para fins de processamento, mostradas na Figura 4.24.

Quando comparados os resultados obtidos pela formulação F1 a 1100°C e 1150°C, pode-se notar que a 1150°C, obteve-se um decréscimo significativo na absorção de água (de 9,28% para 0,56%), um aumento na

retração na ordem de 2% e um aumento na resistência de 27,08 MPa para 37,23 MPa. Esses dados comprovam que a formulação F1 quando sinterizada a 1100°C não obteve uma consolidação completa, necessitando de maior temperatura, o que pode ser comprovado a olho nu. Por essa razão, a formulação F1 sinterizada a 1100°C foi descartada como não propícia para a formulação de revestimentos cerâmicos.

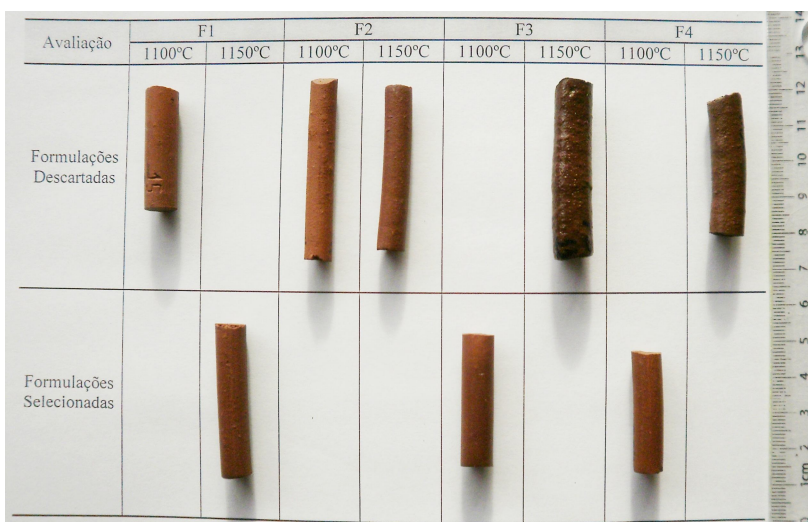


Figura 4.24: Avaliação das formulações mais propícias.

Os resultados obtidos de absorção de água e resistência mecânica à flexão em ambas as temperaturas estudadas na formulação F2, foram muito positivos. Entretanto, o alto percentual de retração linear dessas amostras (14,01% a 1100°C e 13,19% a 1150°C) além de proporcionar formação de trincas, torna difícil o controle dimensional das mesmas, o que seria um problema em uma produção em série, sendo

então descartada a formulação F2 para confecção de revestimentos cerâmicos.

A formulação F3 a 1100°C apresentou resultados adequados de absorção de água (0,46%), retração linear (10,41%) e resistência mecânica à flexão (58,32 MPa), além de uma aparência visual compatível, sendo esta formulação propícia na produção de revestimentos cerâmicos. No entanto, a 1150°C essa mesma formulação apresentou deformação severa de seus corpos de prova, como observado na Figura 4.24, sendo esta temperatura descartada para fins de processamento.

Os resultados apresentados pela formulação F4 a 1100°C também foram dentro das normas vigentes obtendo 1,95% de absorção de água, 10,84% retração linear e 40,88 MPa de resistência mecânica à flexão, além de uma boa aparência visual, sendo esta formulação propícia na produção de revestimentos cerâmicos. Entretanto, a 1150°C essa formulação apresentou aumento na porosidade e deformação das amostras o que acarretou na diminuição das propriedades mecânicas, e consequentemente fazendo com que esta temperatura fosse descartada.

4.3. VIABILIDADE ECONÔMICA PRELIMINAR

O primeiro item a ser verificado, quando se pensa na fabricação de um produto em escala industrial, é a quantidade de matéria-prima disponível, ou seja, se a quantidade de resíduos obtida é o suficiente para suprir a necessidade de uma empresa cerâmica mensalmente.

Para se estimar a quantidade de material necessário, se supõe a seguinte situação:

- Peças com formato 240 x 115 x 10mm com aproximadamente 600 gramas de peso, como as mostradas na Figura 4.25.
- Capacidade de produção de 30 peças extrudadas por minuto;
- Funcionamento da empresa por oito 8 horas diária.
- Produção mensal de +/- ~500 mil peças.

Como cada formulação apresenta um percentual diferente dos quatro resíduos utilizados em sua composição, foi tomada como base a maior quantidade do resíduo utilizado, independente da composição. O maior percentual de varvito utilizado se encontra na formulação F3 (65%), e de acordo com a condição acima, serão necessários 170 toneladas/mês deste material. O mesmo ocorre com o lodo de ETA, cuja formulação F2 é responsável por 65% da composição. De acordo com a condição imposta, seriam necessárias 170 toneladas/mês desse resíduo também. Para o gnaiss, o maior percentual utilizado deste material é de 45% na formulação F1, ou seja, são necessários 117 toneladas/mês desse resíduo.

A quantidade de resíduos disponível de argila residual, apenas do estoque da Eliane sozinha, já é suficiente para 28 meses de trabalho. As argilas amareladas e avermelhadas tanto podem ocorrer logo acima da jazida de argila clara como também abaixo e no interior da camada de argila clara, na forma de intercalações ou bolsões contaminados.

Assim, essa argila pode ser encontrada em muitas outras jazidas da região.

O lodo de ETA é outro resíduo com quantidade suficiente, pois existem várias outras estações de tratamento de água nos municípios ao em torno de Blumenau, que possui quatro estações.

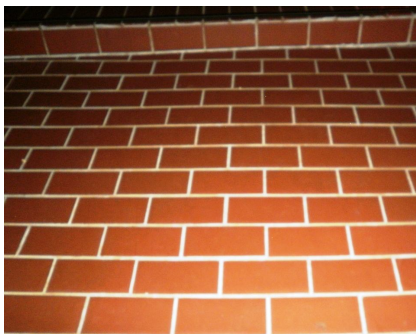


Figura 4.25: Exemplo de placa cerâmica a ser fabricada.

No caso do varvito, a quantidade de resíduos proveniente de apenas uma empresa, não seria suficiente para produção em escala industrial. Porém, a região de Trombudo Central possui várias outras empresas do mesmo ramo que poderiam suprir a necessidade mensal de consumo.

Para o resíduo de gnaïsse, seria necessário fazer um estoque prévio do material antes de começar a produção, pois este resíduo provém de apenas uma empresa da região. Entretanto, se for necessária a busca por outra fonte deste resíduo, existem outras empresas de beneficiamento de gnaïsse no estado de Minas Gerais.

De um modo geral, se houver planejamento e tempo para estoque antes do início da produção, todos os resíduos utilizados nas formulações possuem quantidades suficientes para a produção em escala industrial, unicamente utilizando resíduos como fonte de matérias-primas.

Os municípios fornecedores dos resíduos se encontram num pólo cerâmico, o que poderia viabilizar a implantação de uma planta piloto deste projeto. O município escolhido para esta implantação seria o de Rio do Sul, devido à sua localização, apresentada na Figura 4.26, mostrando a proximidade aos municípios fornecedores de resíduos.

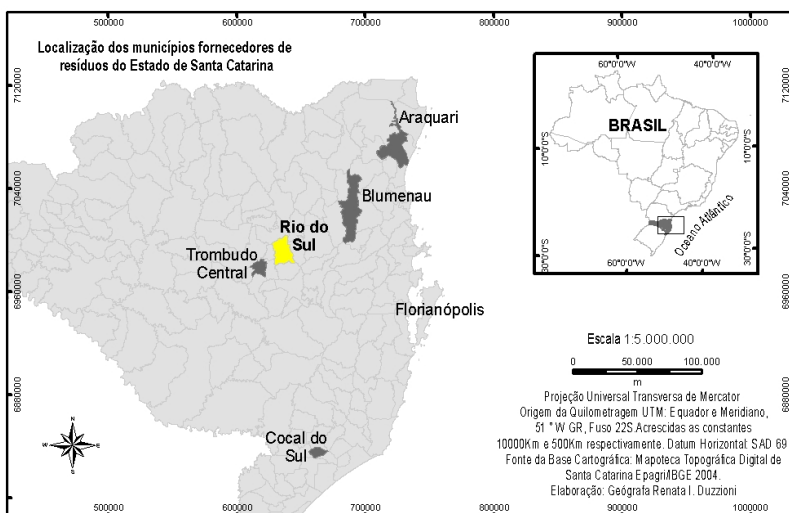


Figura 4.26: Municípios onde se localizam as empresas fornecedoras dos resíduos e a localização de uma possível planta-piloto.

A utilização de resíduos provenientes de lagoas de decantação pode trazer uma vantagem ao processo por extrusão. Se os resíduos forem misturados na forma como recebidos, principalmente o lodo de ETA, não seria necessária a adição de água ao processamento, tornando-o assim mais econômico. Os materiais seriam homogeneizados, se necessário filtro-prensados e extrudados a seguir.

Outra economia no processo viria da não necessidade de esmaltação, pois estes produtos seriam classificados como produtos naturais, onde a cor dos resíduos determinaria a cor do produto acabado. As possíveis aplicações destes revestimentos podem ser em pisos e paredes de ambientes internos e externos de instalações comerciais e residenciais.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos confirmaram a possibilidade de valorização e reciclagem dos resíduos minerais provenientes do estado de Santa Catarina, como fontes alternativas de matérias-primas para a indústria cerâmica de revestimento. Esses resíduos podem ser utilizados como produtos com um alto valor agregado com reflexos positivos em termos ambientais e econômicos. O produto gerado pode ser considerado “environment friendly”, e esta informação pode até mesmo ser utilizada como estratégia de marketing para a venda desses produtos.

Após o desenvolvimento desse trabalho e a partir da análise dos resultados obtidos durante cada etapa do procedimento experimental, podem-se tecer as seguintes considerações finais.

- Os quatro resíduos estudados constituem uma fonte alternativa atraente e renovável de matérias-primas cerâmicas.
- Esses resíduos utilizados como matérias-primas alternativas possuem a vantagem de não necessitarem de processos de cominuição, pois da forma como são recebidos apresentam

90% de suas partículas abaixo de 42 μm , com tamanho médio de 13 μm , gerando economia ao processo.

- Outra economia no processo viria da não necessidade de esmaltação, pois estes produtos seriam classificados como produtos naturais, sendo a cor dos resíduos determinante para a cor do produto acabado.
- O diagrama de fases foi utilizado com sucesso para guiar a escolha das formulações ao mesmo tempo em que auxiliou a escolha dos parâmetros de processo. Em todos os casos o diagrama proveu bases para fazer predições do comportamento do material sob várias condições de serviço e processamento.
- Os experimentos de retração, absorção de água e resistência mecânica à flexão indicaram que o melhor ciclo de queima a ser utilizado para essas matérias-primas alternativas é o de 1100°C com 40 min de patamar.
- A conformação por extrusão mostrou-se viável para processar esses materiais, pois apresentaram plasticidade suficiente, com índices de plasticidade superior a 15, o que é considerado como altamente plástico, não necessitando de aditivos, mais uma vez barateando o processo.
- O resultado obtido através da análise de absorção de água demonstrou que as formulações F2, F3 e F4 apresentaram a 1100°C, absorção menor que 2%, se enquadrando na norma para produção de grés e semi-grés.

- A resistência mecânica à flexão das formulações se encontra na faixa de 21 a 58 MPa, que está dentro do requerido pela Norma ISO 13006 para semi-grés e com exceção da formulação F1, até mesmo para a grés.
- As possíveis aplicações desses revestimentos podem ser em pisos e paredes de ambientes internos e externos de instalações comerciais e residenciais.

5.2. SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, alguns caminhos podem ser identificados para sua continuidade:

- Desenvolver um sistema de qualidade e controle do tamanho de partícula nos resíduos gerados nos diferentes processos diretamente na planta da empresa.
- Otimizar o processo de mistura e extrusão das formulações.
- Empregar os resíduos caracterizados em usos de maior valor agregado.
- Testar outros tempos e temperaturas no processo de sinterização acompanhando a evolução através de DRX.
- A utilização de uma extrusora contínua (de rosca) pode prover uma melhora na homogeneidade da massa e com isso diminuir os defeitos e agregados nos produtos obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCERAM – **Associação Brasileira de Cerâmica** (Documento eletrônico) acesso em dezembro de 2010.
<http://www.abceram.org.br>

Acchar, W. **Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia**. Natal: EDUFRN, 2000.

Acchar, W.; Ramalho, G.; Fonseca, Y.A.; Hotza, D.; Segadães, A.M. “Using granite rejects to aid densification and improve mechanical properties of alumina bodies.” **Journal of Materials Science**, v. 40, 3905-3909, 2005.

Acchar, W.; Vieira, F.A.; Hotza, D. “Effect of marble and granite sludge in clay materials.” **Materials Science and Engineering A**, v. 419, 306-309, 2006a.

Acchar, W.; Vieira, F.A.; Segadães, A.M. “Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: Properties and microstructure development.” **Materials Science and Engineering A**, v. 435-436, 606–610, 2006b.

Andreola, F.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I.; Manfredini, T. “The possibility to recycle solid residues of the municipal waste

incineration into a ceramic tile body.” **Journal of Materials Science**, v. 36, 4869-4873, 2001.

Appendino, P.; Ferraris, M.; Matekovits, I.; Salvo, M. “Production of glassceramics bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators.” **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, 803-810, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10004 – **Resíduos Sólidos**: Classificação, 1987.

Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 13818 - **Placas cerâmicas para revestimento**: Especificação e métodos de ensaio, 1997.

Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6457 - **Amostras de Solo**: Preparação para Ensaio de Compactação e Ensaio de Caracterização, 1986.

Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6459 - **Amostras de Solo**: Determinação do Limite de Liquidez, 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7180 - **Amostras de Solo**: Determinação do Limite de Plasticidade, 1984.

Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, T.; Manfredini, T. “Use of municipal incinerator bottom ash as sintering promoter in industrial ceramics.” **Waste Management**, v.22, 859-863, 2002.

Bergeron, C.G.; Risbud, S.H. **Introduction to Phase Equilibria in Ceramics**. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, , 1984.

Boraschi, E.; Cunha J.V.; Vivona, D. Engobes: Características e Aplicações. Parte 1 - Um método para avaliar a variação do grau de impermeabilização de engobes com a temperatura de queima. **Cerâmica Industrial**, v.1, n.1, 31-33, 1996.

Callister Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

Campos, M.; Velasco, F.; Martínez, M.A.; Torralba, J.M. “Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles” **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, 811–819, 2004.

Caputo, H.P. **Mecânica dos Solos e suas Aplicações**. v.1, 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

Catarino, L.; Sousa, J.; Martins, I.M.; Vieira, M.T.; Oliveira, M.M. “Ceramic products obtained from rock wastes.” **Journal of Materials Processing Technology**, v.143–144, 843–845, 2003.

Chiang, Y.M.; Birnie III, D.; Kingery, W.D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: Wiley, 1997.

Colombo, P.; Brusatin, G.; Bernardo, E.; Scarinci, G. “Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-

based products.” **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.7, 225–239, 2003.

Conner, J.R. **Environmental Engineering in the Process Plan**. New York: McGraw-Hill, 1992.

Cunha, J.P. “**Desenvolvimento de um novo material a partir da composição dos resíduos da mineração de varvito e da produção de cal.**” Dissertação [Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais], Universidade Federal do Paraná, 2007.

Cunha, Y.M. “**Aspectos da paisagem oleira de morro da fumaça (SC).**” Dissertação [Mestrado em Geografia], Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

D’Agostino, L.Z.; Soares, L. “O uso de finos de pedreira de rocha granítico-gnáissica em substituição às areias naturais na elaboração de argamassa.” **Geociências**, v. 22, 65-73, 2003.

Della, V.P.; Hotza, D.; Kuhn, I. “Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica.” **Química Nova**, v. 24, 778-782, 2001.

Della, V.P.; Kuhn, I.; Hotza, D. “Rice husk ash as an alternate source for active silica production.” **Materials Letters**, v. 57, 818-821, 2002.

Della, V.P.; Kuhn, I.; Hotza, D. "Processing and characterization of active silica obtained from rice husk ash." **Materials Science Forum**, v. 416-418, 531-536, 2003.

Della, V.P.; Kuhn, I.; Hotza, D. "Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica." **Cerâmica Industrial**, v. 10, 22-25, 2005.

Della, V.P.; Junkes J.A.; Montedo, O.R.K.; Oliveira, A.P.N.; Rambo C.R.; Hotza, D. "Synthesis of Hematite from Steel Scrap to Produce Ceramic Pigments." **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, 9101-9105, 2007.

Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A Review. **Tile & Brick International**, v. 13, 218-225, 1997.

DRM - **Departamento de Recursos Minerais – RJ** (Documento Eletrônico) acesso em setembro de 2009.
<http://www.drm.rj.gov.br>

Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. "**Adsorption, Surface Area and Porosity.**" Academic Press; London, 1982.

Gonçalves, E.G. **Diagramas de equilíbrio aplicados à cerâmica.** Apostila de curso oferecido pela Associação Brasileira de Metais – ABM, São Paulo, 1987.

Händle, F. **Extrusion in Ceramics.** Berlin: Springer, , 2007.

- Holtz, R.D.; Kovacs, W.D. **An Introduction to Geotechnical Engineering**. New York: Prentice Hall, 1981.
- Hoppen, C.; Portella, K.F.; Joukoski, A.; Baron, O.; Franck, R.; Sales, A.; Andreoli, C.V.; Paulon, V.A. “Co-disposição de lodo centrifugado de Estação de Tratamento de Água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental.” **Cerâmica**, v.51, 85-95, 2005.
- Junior, V.M.T.; Mymrine, V.; Ribeiro, R.A.C.; Ponte, H.A. “Utilização de lodo de ETA no desenvolvimento de novos compostos cerâmicos.” **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu – PR, 2006.
- Junkes, J.A.; Della, V.P.; Acchar W.; Oliveira, A.P.N.; Hotza, D. “Obtaining amorphous silica from acid-leached, calcined rice husk.” **Industrial Ceramics**, v. 1, 11-15, 2006.
- Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. **Introduction to Ceramics**. 2ª edição. New York: Wiley, 1976.
- LaGrega, M.D.; Buckingham, P.L.; Evans, J.C. **Hazardous Waste Management**. New York: McGraw-Hill, 1994.
- Levin, E.M., Robbins, C.R., McMurdie, H.F. (editores). **Phase Diagrams for Ceramists**. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1964, Fig. 407.

Legislação – Presidência da República: Casa Civil - Subchefia para Assuntos Jurídicos (Documento Eletrônico) acesso em dezembro de 2010. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm

Mansur, A.A.P.; Peres, A.E.C.; Palhares, L.; Mansur H.S. “Study of pore size distribution of slate ceramic pieces produced by slip casting of waste powders.” **Minerals Engineering**, v.19, 525–527, 2006.

Menezes, R.R.; Neves, G.A.; Ferreira, H.C. “Mapeamento de argilas do Estado da Paraíba.” **Cerâmica**, v. 47, 77-81, 2001.

Mitchell, J.K. **Fundamentals of Soil Behavior**. New York: Wiley, 1976.

Modesto, C.; Bristot, V.; Menegali, G.; Brida, M. De; Mazzucco, M.; Mazona, A.; Borba, G.; Virtuoso, J.; Gastaldon, M.; Novaes de Oliveira, A.P. “Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais.” **Cerâmica Industrial**, v.8 n.4, 14-18, 2003.

Monteiro, S.N.; Alexandre, J.; Margem, J.I.; Sánchez, R.; Vieira, C.M.F. “Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic.” **Construction and Building Materials**, v.22, 1281-1287, 2007.

Moreira, J.M.S.; Manhães, J.P.V.T.; Holanda, J.N.F. “Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste

Fluminense em cerâmica vermelha.” **Cerâmica**, v.51, 180-186, 2005.

Moreira, J.M.S.; Manhães, J.P.V.T; Holanda, J.N.F. “Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste.” **Journal of Materials Processing Technology**, v.196, 88–93, 2008.

Oliveira, E.M.S.; Machado, S.Q.; Holanda, J.N.F. “Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha.” **Cerâmica**, v.50, 324-330, 2004.

Padilha, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997.

Paixão, L.C.C. “**Aproveitamento de lodo de estação de tratamento de água em cerâmica vermelha.**” Dissertação [Mestrado em Engenharia de Materiais] Universidade Federal de Ouro Preto, 2005.

Pinto, F.A.R. “**Resíduos sólidos industriais: caracterização e gestão. O caso do estado do Ceará.**” Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil]. Universidade Federal do Ceará, 2004.

Pires, J.L. “**O planejamento das atividades de mineração para a área conurbada de Florianópolis.**” Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil], Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

Popp, J.H. **Geologia Geral**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

Química Ambiental – **Laboratório de Química Ambiental**,
(Documento Eletrônico) acesso em março de 2010.
<http://www.usp.br/qambiental/tratamentoAgua.html#tratamento>

Raupp-Pereira, F.; Hotza, D.; Segadães, A.M.; Labrincha, J.A.
“Ceramic formulations prepared with industrial wastes and
natural sub-products.” **Ceramics International**, v.32, 173-179,
2006.

Raupp-Pereira, F.; Nunes, A.F.; Segadães, A.M.; Labrincha, J.A.
“Refractory formulations made of different wastes and natural
sub-products.” **Key Engineering Materials**, v.264-268, 1743-
1746, 2004.

Raupp-Pereira, F.; Silva, L.; Segadães, A.M.; Paiva, H.; Labrincha, J.A.
“Effects of potable water filtration sludge on the rheological
behaviour of one-coat plastering mortars.” **Journal of Materials
Processing Technology**, v.190, 12–17, 2007.

Reed, J. S. **Principles of Ceramic Processing**. 2ª edição. New York:
Wiley, 1995.

Ribeiro, M.J.; Ferreira, A.A.L.; Labrincha, J.A. “Aspectos fundamentais
sobre a extrusão de massas de cerâmicas vermelhas.” **Cerâmica
Industrial**, v.8, 37-42, 2003.

Ring, T.A. **Fundamentals of Ceramic Powder Processing and
Synthesis**. New York: Academic Press, 1996.

Rocha, J.C.; John, V.M. **Coletânea Habitar: Utilização de Resíduo na Construção Habitacional**, v.4, Porto Alegre: ANTAC, 2003.

SAMAE - Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto (Documento Eletrônico) acesso em junho de 2008. <http://www.samae.com.br>

Santos, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v.1. São Paulo: Edgard Blücher, 1997.

Segadães, A.M. **Diagrama de Fases – Teoria e Aplicação em Cerâmica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1987.

Segadães, A.M. “Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes.” **Advances in Applied Ceramics**, v.105, 46-54, 2006.

Segadães, A.M.; Carvalho, M.A.; Acchar, W. “Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products.” **Applied Clay Science**, v.30, 42-52, 2005.

Silva, M.E.M.C.; Peres, A.E.C. “Thermal expansion of slate wastes.” **Minerals Engineering** v.19, 518–520, 2006.

Silveira, F.G. **Investigação do comportamento mecânico de um solo residual de gnaiss da cidade de Porto Alegre**. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

- Souza, A.J.; Pinheiro, B.C.A.; Holanda, J.N.F. “Recycling of gneiss rock waste in the manufacture of vitrified floor tiles.” **Journal of Environmental Management**, v.91 685–689, 2010.
- Souza, L.P. de F.; Mansur, H.S. “Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes.” **Journal of Materials Processing Technology**, v.145, 14–20, 2004.
- Souza, J.S. “**Museu e desenvolvimento econômico: o caso do Parque do Varvito (Itu, SP, Brasil).**” Museu Paulista – USP. Brasil - Porto Feliz, SP (Documento Eletrônico) acesso em junho de 2008. http://www.naya.org.ar/turismo_cultural/congreso/ponencias/jonas_soares_de_souza.htm
- Teixeira, W.; Toledo, M.C.M.; Fairchild, T.R.; Taioli, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000.
- Teixeira, S.R.; Souza, S.A.; Souza, N.R. “Viabilidade da utilização de resíduos de estação de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE) pela indústria cerâmica.” **In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, 2002a.
- Teixeira, S.R.; Souza, S.A.; Souza, N.R.; Job, A.E.; Gomes, H.M.; Heitzmann Neto, J.F. “Caracterização de resíduos de estações de tratamento de água (ETA) e de esgoto (ETE) e o estudo da viabilidade de seu uso pela indústria cerâmica.” **In: XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**, Cancun, 2002b.

- Teixeira, S.R.; Souza, S.A; Souza, N.R.; Aléssio, P.; Santos, G.T.A. “Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural.” **Cerâmica**, v.52, 215-220, 2006.
- Tomi, G.; Senhorinho, N.C.; Figueiredo Filho, P.M.; Ferrari, K.R.; Chausson, D. “Diagnóstico e Ações para Aprimorar as Atividades de Mineração de Matérias-Primas para Indústria Cerâmica.” **Cerâmica Industrial**, v.6, 34-36, 2000.
- Valente, A.M. e Barbosa, L.M. “A vulnerabilidade de uso ao redor das pedreiras mecanizadas em Feira de Santana, Ba: um modelo.” **X Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada**, Rio de Janeiro, 2003.
- Van Vlack, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher 1973.
- Vieira, J.B. “**Avaliação econômico financeira da implantação de um consórcio para exploração de argilas: estudo de caso na cadeia produtiva cerâmica de Rondônia.**” Dissertação [Mestrado em Engenharia de Produção], Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- Vieira, C.M.F.; Henriques, D.N.; Peiter, C.C.; Carvalho, E.A.; Monteiro, S.N. “Utilização de gnaiss fino em massa cerâmica para telhas.” **Revista Matéria**, v.11, 211-216, 2006a.

Vieira, C.M.F.; Teixeira, S.S.; Toledo, R.; Souza, S.D.C.; Monteiro, S.N. “Porcelana elétrica com resíduo da serragem de rocha ornamental, parte 1: evolução microestrutural, propriedades físicas e mecânicas.” **Revista Matéria**, v.11, 427- 434, 2006b.

Villieras, F.; Yvon, J.; Cases, J.M.; Donato, P.De; Lhote, F.; Baeza, R. “Development of microporosity in clinocllore upon heating.” **Clays and Clay Minerals**, v.42, 679-688, 1994.