

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

**Paula Simone Soares de Medeiros**

**EFEITO DO RESÍDUO DE QUARTZITO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS  
DE PEÇAS CERÂMICAS OBTIDAS A PARTIR DE MASSAS PARA FABRICAÇÃO  
DE GRÉS SANITÁRIOS**

Campina Grande – PB

2019

**Paula Simone Soares de Medeiros**

**EFEITO DO RESÍDUO DE QUARTZITO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS  
DE PEÇAS CERÂMICAS OBTIDAS A PARTIR DE MASSAS PARA FABRICAÇÃO  
DE GRÉS SANITÁRIOS**

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

**Orientador:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana

**Orientador:** Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Colaborador: Prof. Dr. Miguel Angel Rodríguez Barrero

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

M488u

Medeiros, Paula Simone Soares de.

Efeito do resíduo de quartzito nas propriedades tecnológicas de peças cerâmicas obtidas a partir de massas para fabricação de grés sanitários / Paula Simone Soares de Medeiros. – Campina Grande, 2019.

111 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".

Referências.

1. Cerâmica Tradicional. 2. Resíduo de Quartzito. 3. Louça Sanitária. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 666.3(043)

## **VITAE**

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2012).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2015).

Paula Simone Soares de Medeiros

**EFEITO DO RESÍDUO DE QUARTZITO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS  
DE PEÇAS CERÂMICAS OBTIDAS A PARTIR DE MASSAS PARA FABRICAÇÃO  
DE GRÉS SANITÁRIOS**

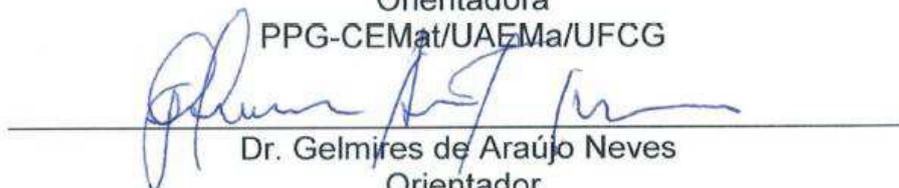
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 15/03/2019



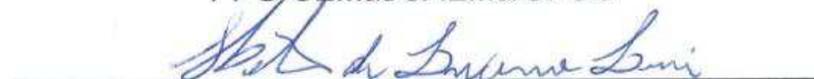
Dr.<sup>a</sup> Lisiane Navarro de Lima Santana  
Orientadora

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Orientador

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



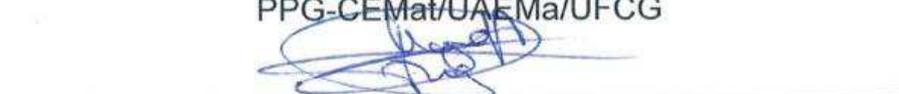
Dr. Helio de Lucena Lira  
Examinador Interno

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



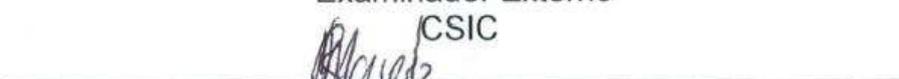
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
Examinador Interno

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Miguel Angel Rodriguez Barbero  
Examinador Externo

CSIC



Reginaldo Severo de Macedo  
Examinador Externo

UAEMa/UFCG

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por teu amor e tua fidelidade, por ser Luz em meu caminho, por toda força e motivação que me fizeram chegar até aqui.

A minha família, especialmente a minha mãe, que sempre priorizou pela educação na minha vida e na vida das minhas irmãs, Lidiane e Pauliane, como o único caminho transformador para o nosso desenvolvimento. Obrigada pelos princípios e ensinamentos que me foram passados ao longo de todos esses anos. Obrigada pela presença constante em minha vida, me apoiando em todas as horas, mesmo não estando fisicamente presente.

Sou grata aos meus professores orientadores, Dra. Lisiane Navarro, sempre solícita e disposta a ajudar-me e, Dr. Gelmires de Araújo. Obrigada por me guiarem e terem me proporcionado um feliz aprendizado com a pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat) e ao seu competente corpo docente pelos ensinamentos passados até aqui.

Aos Professores Dr. Hélio de Lucena, Dr. Reginaldo Severo, Dr. Romualdo Menezes e Dr. Miguel Angel por aceitarem participar da banca examinadora. Agradeço também à Dra. Maria do Socorro Lopes, pela contribuição durante avaliações das outras etapas (seminário e qualificação) deste trabalho.

Agradeço, carinhosamente, ao professor Dr. Miguel Angel por ter aceitado ser meu supervisor no Instituto de Cerâmica y Vidrio – ICV, Madrid-ES, pelos ensinamentos transmitidos, por todo apoio e confiança.

Aos Laboratórios de Tecnologia de Materiais (LTM) e de Caracterização de Materiais (LCM) da UFCG pela disponibilidade para a realização dos ensaios e das análises.

Ao Instituto de Cerâmica y Vidrio – ICV, Madrid-ES, especialmente aos técnicos José Jiménez, David Soriano, Luis Contreras, Pedro Luque, Carlos Berlanga e Eva Peiteado pela disponibilidade para realização de ensaios e análises durante o período de doutorado sanduíche.

Sou muito grata a indústria de louças sanitárias que fez a doação das matérias-primas e por todo apoio dado para o desenvolvimento desta pesquisa. Como, também, a empresa de beneficiamento do quartzito, que forneceu o resíduo para o estudo.

A Robson Lino e Ricardo Henrique, pela troca de conhecimentos e suporte dado sempre que precisei. Obrigada meus amigos!

Aos amigos (irmãos) encontrados na longa história que foi até aqui, vivida em catorze anos longe de casa. Karine Castro, Akidauana Brito, Tiago Tibério, Elieber Barros, Marcel Wanderley, Ivna Daniele e Isabelle Albuquerque, foram tantos momentos, tantas palavras, tanto afeto, companheirismo, amizade, cumplicidade, que é difícil sintetizar em agradecimentos. Vocês foram a minha família, o amor e gratidão que sinto não é possível descrever aqui.

À Luanna Vilela e Naryelle Rocha, vocês foram o presente que a vida me deu em 2018, obrigada por dividirem o apto. 102 e a vida comigo, nesse ano tão importante para nossa formação.

Aos amigos do LTM, obrigada por terem tornado os dias de trabalho mais leves, pelos almoços e todas as conversas que me renderam boas gargalhadas. Especialmente aos queridos Valmir José e Mykaell Yan, sempre muito prestativos.

Aos amigos que conheci em Madri, Pedro Santos, Ana Paula Lock, Maryella Sobrinho, Claudia Bartoloto, Ângela Casa Nova, obrigada pela harmoniosa convivência no piso 5D em Almendrales. Iolanda Dechandt, Diva dos Santos e Bianca Fook, nossos caminhos se encontraram quando tinha que acontecer.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro e por ter me contemplado com o Doutorado Sanduíche no Exterior, do PDSE 2017.

## RESUMO

Durante a extração e o beneficiamento de quartzito grandes quantidades de resíduo são produzidos, o qual apresenta óxidos que estão presentes nas principais matérias-primas utilizadas em massas da cerâmica tradicional. Dentro desse contexto, este trabalho objetiva avaliar as propriedades tecnológicas de peças cerâmicas obtidas por massas utilizadas na produção de grés sanitárias, contendo resíduo de quartzito, pela substituição parcial do feldspato. Inicialmente foi realizado um estudo de caracterização físico-mineralógica do resíduo e das matérias-primas convencionais que fazem parte da composição da massa, que são: argila, feldspato, quartzo e caulim. As caracterizações foram realizadas através das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração a laser, difração de raios X, fluorescência de raios X, análise térmica. Foram formuladas composições variando-se a quantidade do resíduo, substituindo o feldspato em 10, 15, 20 e 25% em peso. As propriedades reológicas das barbotinas foram analisadas, enfatizando também o pH. O processo de colagem foi empregado na etapa de conformação, após secagem (110°C), foi realizado o tratamento térmico na temperatura de 1200°C, em dois ciclos de queima. Para caracterização foram realizados os seguintes testes: análise visual de cor após queima, fusibilidade, absorção de água, perda ao fogo, porosidade, massa específica aparente, retração de queima, coeficiente de expansão térmica, resistência à flexão, dureza vickers e módulo de elasticidade. A microestrutura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e análise por difração de raios X. Os resultados mostraram que as características reológicas das suspensões foram adequadas, quando da substituição parcial do feldspato pelo resíduo de quartzito em até 25% em peso, para o processo de colagem. Os espécimes produzidos a partir de composições contendo resíduo de quartzito, na faixa de 10 - 25%, apresentaram valores de resistência à flexão superiores a 35MPa, absorção de água de aproximadamente 0,5% e retração linear após queima abaixo de 12%, valores dentro da faixa recomendada para a fabricação de grés sanitários. A presença do resíduo de quartzito não alterou as fases cristalinas presentes nas peças sinterizadas, foi observado a presença de quartzo e mulita.

**Palavras-chave:** Cerâmica Tradicional. Resíduo de Quartzito. Louça Sanitária.

## ABSTRACT

During the extraction and processing of quartzite large amounts of waste are produced, which presents oxides that are present in the main raw materials used in traditional ceramic masses. In this context, this work investigated the technological properties of ceramic pieces obtained by masses used in the production of sanitary stoneware, containing quartzite residue, by the partial replacement of feldspar. Initially, a study of the physical and mineralogical characterization of the residue and of the conventional raw materials, clay, feldspar, quartz and kaolin, of the composition of the mass were carried out. The characterization was carried out using the following techniques: granulometric analysis by laser diffraction, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, thermal analysis. Compositions have been formulated by varying the amount of the residue, replacing the feldspar at 10, 15, 20 and 25% by weight. The rheological properties of the slips were analyzed, emphasizing also the pH. The slip casting process was used in the conformation, the specimens were dry (110<sup>o</sup>) and sintered at the temperature of 1200 ° C, in two firing cycles. For characterization the following tests were performed: color variation after firing, fusibility, water absorption, loss on ignition, porosity, apparent specific mass, firing retraction, coefficient of thermal expansion, flexural strength, vickers hardness and modulus of elasticity. The microstructure was evaluated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The results showed that the rheological characteristics of the suspensions were adequate when the partial replacement of the feldspar by the quartzite residue was used for the bonding process. The specimens produced from compositions containing quartzite residue, in the range of 10 – 25%, presented the flexural strength values were greater than 35MPa, water absorption nearly 0.5% and linear retraction after burning below 12%, values within the range required for the manufacture of sanitary products. The presence of the quartzite residue did not alter the crystalline phases in the sintered pieces, was observed only the presence of quartz and mullite.

**Key words:** Traditional Ceramics. Residue of Quartzite. Sanitary ware.

## TRABALHO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

MEDEIROS, P. S. S.; LIRA, H. L.; RODRIGUEZ, M. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. SANTANA, L. N. L. Incorporation of Quartzite Waste in Mixtures Used to Prepare Sanitary Ware. **Journal of Materials Research and Technology**, xxxx, 2019.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Fluxograma das etapas metodológicas.....  | 33 |
| Figura 2 - Medição da densidade por meio de um densímetro. ....  | 37 |
| Figura 3 - Processo de velocidade de deposição: (a) preenchimento, (b) drenagem, (c) secagem (d) destacamento.....   | 38 |
| Figura 4 - Processo de colagem em molde de gesso (a); corpos de prova (b). ....  | 39 |
| Figura 5 – Curva de queima que simula o processo industrial. ....  | 40 |
| Figura 6 – Curva de queima elaborada de acordo com as características das massas.....  | 42 |
| Figura 7 - Durômetro utilizado no ensaio de microdureza.....   | 45 |
| Figura 8 - Padrões de DRX das matérias-primas: (a) argila plástica, (b) caulim, (c) feldspato, (d) quartzo e (e) resíduo de quartzito; (E: esmectita, C: caulinita, Q: quartzo, F: feldspato, Mi: microclina, M: mica). .... | 48 |
| Figura 9 – Análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) das matérias-primas: (a) argila plástica, (b) caulim, (c) feldspato, (d) quartzo e (e) resíduo de quartzito.....  | 54 |
| Figura 10 - Cones de fusibilidade do feldspato (a) e do resíduo de quartzito (b). ....   | 55 |
| Figura 11 - Padrões de raios X das massas cerâmicas: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20, (e) M25.....   | 57 |
| Figura 12 - Distribuição do tamanho de partículas das massas: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20, (e) M25.....  | 60 |
| Figura 13 – Área de evolução das massas durante o aquecimento.....   | 62 |
| Figura 14 – Curvas dilatométricas das massas.....  | 64 |
| Figura 15 - Viscosidade em função da quantidade de dispersante das formulações: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20 e (e) M25.....   | 66 |
| Figura 16 - Viscosidade das suspensões em função do pH: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20 e (e) M25.....   | 70 |
| Figura 17 - Curva de dilatação térmica que relaciona a variação dimensional em função da temperatura: (a) MP; (b) M15; (c) M25. [temperatura de transição vítrea (Tg) está indicada].....                                    | 73 |
| Figura 18 - Tonalidade dos corpos de prova após queima: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20 e (e) M25.....   | 74 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 19 – Padrões de DRX dos espécimes produzidos com as composições MP, M10, M15, M20 e M25 sinterizadas à 1200°C com patamar de 40min: (Q: quartzo, M: mulita). .....                                 | 75 |
| Figura 20 - Caracterização tecnológica das peças: (a) MEA - Massa Específica Aparente; (b) PF - Perda ao Fogo; (c) RQ - Retração de Queima; (d) PA – Porosidade Aparente; (e) AA - Absorção de Água. .... | 77 |
| Figura 21 - Micrografias das superfícies polidas das peças sinterizadas com o ciclo de queima industrial: (a) MP; (b) M10; (c) M15; (d) M20 e (e) M25.....  | 82 |
| Figura 22 - Superfície esmaltada dos corpos de prova, após queima: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20 e (e) M25.....   | 83 |
| Figura 23 - Caracterização tecnológica das peças: (a) MEA - Massa Específica Aparente; (b) RQ - Retração de Queima; (c) PA – Porosidade Aparente; (d) AA - Absorção de Água.....                          | 85 |
| Figura 24 - Micrografias da seção transversal na interface esmalte/suporte das amostras com ampliação de 1000 vezes: (a) MP; (b) M15 e (c) M25. ....  | 88 |
| Figura 25 – Padrões de DRX das composições MP, M10, M15, M20 e M25 sinterizadas à 1200°C com patamar de 60min: (Q: quartzo, M: mulita). ....  | 89 |
| Figura 26 - Caracterização tecnológica das peças: (a) MEA - Massa Específica Aparente; (b) PF - Perda ao Fogo; (c) RQ - Retração de Queima; (d) PA – Porosidade Aparente; (e) AA - Absorção de Água.....  | 91 |
| Figura 27 - Micrografias das superfícies polidas das peças sinterizadas à 1200°C com patamar de 60 min.: (a) MP; (b) M10; (c) M15; (d) M20 e (e) M25. ....  | 95 |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....   | 12 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....   | 14 |
| 2.1.1 Resíduos Sólidos .....  | 14 |
| 2.1.2 Impactos Ambientais Gerados pela Indústria de Rochas Ornamentais .....                                | 16 |
| 2.1.3 Reaproveitamento de Resíduos Sólidos.....   | 16 |
| 2.2 Cerâmica Branca - Louça Sanitária .....   | 17 |
| 2.3 Reologia de Suspensão (Barbotina) .....   | 22 |
| 2.4 Quartzito .....   | 25 |
| 2.5 Reaproveitamento de Resíduos na Indústria de Cerâmica Branca .....                                      | 26 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 32 |
| 3.1 Materiais.....  | 32 |
| 3.2 Metodologia .....   | 32 |
| 3.2.1 Beneficiamento das Matérias-Primas.....   | 33 |
| 3.2.2 Ensaio de Caracterização das Matérias-Primas.....   | 34 |
| 3.2.3 Formulação e Preparação das Barbotinas Cerâmicas .....  | 35 |
| 3.2.4 Avaliação das Características das Barbotinas .....  | 36 |
| 3.2.5 Ensaio de Caracterização das Massas .....   | 38 |
| 3.2.6 Conformação dos Corpos de Prova .....   | 39 |
| 3.2.7 Etapa de Queima (sinterização).....   | 40 |
| 3.2.8 Determinação das Propriedades Físico-Mecânicas .....  | 42 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 47 |
| 4.1 Caracterização das Matérias-Primas.....   | 47 |
| 4.2 Caracterização das Massas Cerâmicas.....  | 56 |
| 4.3 Propriedades Reológicas das Barbotinas Formuladas .....   | 65 |
| 4.4 Comportamento Reológico das Barbotinas sobre os Parâmetros de Colagem .....                             | 71 |
| 4.5 Coeficiente Linear de Expansão Térmica ( $\alpha$ ) dos espécimes sinterizados.....                     | 72 |
| 4.6 Caracterização dos Corpos Cerâmicos Sinterizados de Acordo com Parâmetros Utilizados na Indústria ..... | 74 |
| 4.6.3 Corpos Cerâmicos Não Esmaltados.....  | 76 |
| 4.6.4 Corpos Cerâmicos Esmaltados .....   | 83 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.7 Caracterização dos Corpos Cerâmicos Sinterizados com Parâmetros Estabelecidos de Acordo com as Características Térmicas da Massa..... | 89  |
| 5. CONCLUSÕES .....   | 97  |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....   | 99  |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 100 |

## 1. INTRODUÇÃO

O consumo de recursos naturais e de energia tem aumentado proporcionalmente com o crescimento da população mundial e seu nível econômico (Farinha *et al.*, 2015). Em virtude desse crescimento, nas últimas décadas, a geração e disposição de resíduos industriais no meio ambiente tem sido motivo de preocupação para a humanidade (Chinnam *et al.*, 2013). Pesquisas no mundo todo vêm sendo realizadas buscando minimizar o impacto ambiental causado pelos resíduos industriais.

O setor industrial tem otimizado seus processos a fim de reduzir a quantidade de resíduos que produzem e o impacto ambiental negativo correspondente, (Junkes *et al.*, 2012). Métodos alternativos como soluções para a disposição ou a reciclagem de resíduos vêm sendo objetivo de estudo de várias indústrias, levando em consideração a legislação ambiental (Chinnam *et al.*, 2013; Nirmala e Viruthagiri, 2015).

O crescimento do setor industrial, sobretudo da construção civil, tem crescido com o desenvolvimento da economia, o que leva a um grande consumo de recurso mineral não-renovável. Por essa razão, estudos (Wannagon *et al.*, 2012, Marinoni *et al.*, 2013, Filho *et al.*, 2014, Carreiro *et al.*, 2016) de composições contendo resíduos em substituição as matérias-primas tradicionais, para produção de materiais cerâmicos têm recebido atenção. Muitos destes já comprovaram a viabilidade da utilização de resíduos industriais em massas cerâmicas, já que foram alcançadas características da produção de cerâmica em conformidade com os requisitos técnicos.

A indústria cerâmica tem se destacado pelo seu potencial em absorver alguns resíduos, em razão da semelhança com as características físico-químicas das matérias-primas convencionais empregadas nas massas deste setor e muitas investigações (He *et al.*, 2012; Viera *et al.*, 2013; Zanata e Nandi, 2014; Kim *et al.*, 2015; Sirilar *et al.*, 2017; Belhouchet *et al.*, 2018), abordando essa perspectiva estão sendo realizadas.

Louças sanitárias são classificadas como produtos da cerâmica branca, da cerâmica tradicional, por serem fabricadas utilizando uma argila com baixa quantidade de óxido de ferro, o qual contribuirá para uma tonalidade clara ao produto após a sinterização. Essas cerâmicas são produzidas com massas triaxiais,

compostas por argilas, quartzo e feldspato. Este último é o agente fundente mais importante para a densificação, promovendo a formação de uma fase líquida que reage com outros constituintes do corpo e gradualmente permeia a microestrutura, de modo a produzir um material cerâmico com baixa porosidade e um grande conteúdo amorfo (Iqbal e Lee, 2000).

O uso de uma infinidade de materiais, não tradicionais, de origens diferentes, como fundentes alternativos, tem sido amplamente discutido na literatura (Serra *et al.*, 2012; Serra *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2015).

O quartzito é uma rocha ornamental, classificado geologicamente como uma rocha metamórfica, composto quase que inteiramente de grãos de quartzo (Santos *et al.*, 2014) e, por apresentar características antiderrapante e de refratariedade, geralmente é utilizado como revestimentos de parede e piso, em escadas e calçadas. Durante a transformação de rochas ornamentais, como quartzito, são produzidos grandes quantidades de resíduos, os quais são lançados diretamente no meio ambiente sem nenhum tratamento prévio. No entanto, muitos destes apresentam composição mineralógica semelhante a das matérias-primas naturais utilizadas na indústria cerâmica tradicional.

O desenvolvimento de estudos voltados à utilização de resíduo de quartzito para uso como matéria-prima cerâmica se apresenta como uma realidade imprescindível e econômica, apresentando um duplo benefício ambiental, uma vez que preserva os recursos naturais e reduz o volume de materiais descartados no meio ambiente. Estudos já foram realizados visando seu uso como matéria prima alternativa na produção de cerâmica vermelha (Babisk *et al.*, 2012, Carreiro *et al.*, 2016), no entanto, pouco se conhece da sua aplicação na produção de cerâmica branca.

Neste trabalho se objetiva avaliar as propriedades tecnológicas de peças produzidas a partir de massas cerâmicas para aplicação em louças sanitárias, obtidas com resíduo de quartzito, pela substituição parcial do feldspato.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Resíduos

#### 2.1.1 Resíduos Sólidos

A expansão da civilização moderna junto ao crescimento exponencial da população do mundo, industrial e uma economia em desenvolvimento levaram a uma intensa geração de resíduos e continuam a gerar grandes quantidades, principalmente em áreas urbanas e regiões industriais (Lucas *et al.*, 2016). As consequências do aumento da produção de resíduos são graves não só do ponto de vista econômico e financeiro, mas, sobretudo relacionadas com a saúde pública (Almeida *et al.*, 2016).

Fatores como ambiente, economia, superfície do solo e nenhuma disponibilidade de materiais de alta qualidade, exigem a necessidade de desenvolver métodos que permitam a utilização de resíduos. Logo, torna-se necessário e relevante pesquisar e explorar todas as possibilidades de reutilização e recuperação de resíduos e produtos industriais (Hebhoub *et al.*, 2011).

Os resíduos que têm valor econômico, como cerâmica, vidro, plástico, papel e metal devem ser reciclados e recuperados na economia. A reciclagem é muito importante em termos de economia de recursos naturais, evitando o rápido consumo de recurso e estabelecendo uma taxa de consumo e equilíbrio saudável e aceitável. Além disso, a poluição causada pelos resíduos acima mencionados é inegável, assim, através da reciclagem os recursos naturais são protegidos e a quantidade de resíduos e seus efeitos negativos sobre os ambientes são reduzidos (Cuhadaroglu e Kara, 2016).

O descarte dos resíduos no ar, na água ou no solo geralmente produz efeitos prejudiciais ao meio ambiente e ao próprio homem. Esta problemática torna-se mais visível quando se trata de resíduos sólidos, pelo fato de seu grau de dispersão ser bem menor que dos líquidos ou gases (Garcia *et al.*, 2012).

A estratégia das empresas para melhorar o seu desempenho ambiental é uma parte essencial de sua função social, uma vez que não só satisfaz os desejos de seus clientes, mas também melhora seus relacionamentos com órgãos de controle ambiental e com a sociedade em geral (Mymrin *et al.*, 2015).

A Lei nº 12.305/2010 da Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, (2012), orienta acerca de conceitos, classificações e destinação dos resíduos sólidos, determina que resíduos industriais são os gerados nos processos produtivos e instalações industriais. Classifica resíduos sólidos como materiais, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semi-sólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Nos últimos anos as atividades industriais, os hábitos de consumo do ser humano, e os sistemas de processos lineares estão gerando uma crescente quantidade de resíduos e subprodutos. A regulamentação ambiental e os custos de eliminação têm impulsionado o uso destes materiais como insumos para outras indústrias (Santurde *et al.*, 2012).

De acordo com a norma NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2004) os resíduos sólidos podem ser considerados em sólidos e semi-sólidos, que são gerados a partir das atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição (coleta de resíduos). Nesta categoria (resíduos sólidos) estão os lodos industriais, cujas propriedades de seus componentes inviabilizam o seu descarte nas redes pluviais.

Os resíduos sólidos são classificados da seguinte maneira:

- Classe I – Perigosos: possuem características de corrosividade, inflamabilidade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, periculosidade. Apresentam riscos à saúde pública e precisam de tratamento e disposição especiais;
- Classe II – Não inertes: Estes resíduos não apresentam periculosidade, mas não são inertes. O lixo doméstico pertence a essa classe, e resíduos não-inertes podem apresentar combustibilidade, biodegradabilidade e solubilidade em água.
- Classe III – Inertes: Esse tipo de resíduo, quando em contato com água potável, não a polui, e esta permanece potável. Esse tipo de resíduo não se degrada facilmente. São exemplos de resíduos inertes pedras, areias de escavações e entulho de demolição.

### **2.1.2 Impactos Ambientais Gerados pela Indústria de Rochas Ornamentais**

A indústria de rocha ornamental é uma das principais fontes de obtenção de insumos para a vida do homem, apresentando-se como atividade intrinsecamente ligada aos anseios da humanidade (Santos *et al.*, 2014). No entanto, durante os processos de extração e beneficiamento de minérios, há perdas significativas de material e geração de resíduos, que frequentemente levam a impactos ambientais significativos (Babisk *et al.*, 2012).

Os resíduos produzidos durante o processo de extração podem constituir tanto quanto 80% do volume total da pedra extraída (Hebhoub *et al.*, 2011). Este fato acaba se agravando quando o descarte destes resíduos ocorre de forma descontrolada, geralmente ocupando grandes áreas. A problemática da destinação correta do resíduo gerado durante as práticas extrativistas e de beneficiamento, hoje é o principal desafio das indústrias de rochas ornamentais.

No Brasil, o setor mineral tem grande importância social e econômica para o país. Sendo um dos maiores produtores e exportadores de rochas ornamentais do mundo, através da exportação, gerou uma receita de aproximadamente US \$ 1,10 bilhão em 2017 (Amaral *et al.*, 2018). Segundo o informe da ABIROCHAS, (2019) as exportações brasileiras de rochas ornamentais somaram US\$ 992,5 milhões e 2,20 Mt em 2018, com principal destaque das chapas de quartzito, que participou com 12,6% no total exportado. No entanto, em todo país existe diversos tipos de rejeitos e efluentes originários da atividade de lavra e beneficiamento de minerais e carvões que não foram tratados ou que estão sendo descartados sem serem aproveitados. Geralmente, esses rejeitos deixam de originar novos produtos e produzem impactos ambientais pela deposição inadequada, pelo risco de contaminação de lençóis freáticos e pelas perdas de água de processo por falta do seu tratamento e do seu reuso (Moraes, 2006).

### **2.1.3 Reaproveitamento de Resíduos Sólidos**

O consumo de recursos naturais não renováveis que são importantes para as atividades humanas e desenvolvimento da civilização se expandiram rapidamente na última década. No entanto, o possível esgotamento desses recursos é perigoso

para o futuro no ponto de vista da estabilidade ambiental e econômica (Boryczko *et al.*, 2014).

O destino final de resíduos industriais tem se tornado crítico uma vez que as restrições da legislação e ambientais são mais graves. Esses aspectos devem ser ligados com os vetores econômicos a fim de alcançar soluções viáveis para a reciclagem de resíduos (Buruberry *et al.*, 2015). Por sua vez, a reciclagem tem sido estimulada em relação a razões econômicas, políticas ou ecológicas em todo o mundo. Certamente é a melhor alternativa para diminuir o impacto ambiental e preservação de matérias-primas naturais, recursos minerais não renováveis (Pelisser *et al.*, 2011).

Um dos maiores problemas ambientais encontra-se nas atividades industriais, através principalmente da produção de resíduos, que são lançados diretamente em sistemas naturais, com grande potencial poluidor do solo, águas subterrâneas e superficiais e conseqüentemente queda na qualidade de vida da população (Costa *et al.*, 2010).

Diante da problemática de alcance mundial, diversas alternativas científicas e tecnológicas têm sido utilizadas buscando uma solução para a preservação ambiental, devido ao crescente impacto causado pelos resíduos industriais no meio ambiente. Muitos estudos com uso de resíduos sólidos, sobretudo oriundos da indústria mineral, em processos de cerâmica tradicional na busca de matérias-primas alternativas, e também buscando uma destinação ambientalmente correta aos resíduos têm sido desenvolvidos pela comunidade acadêmica, conforme podem ser encontrados na literatura (Bilgin *et al.*, 2012; Babisk, 2012; Vieira *et al.*, 2013; André *et al.*, 2014; Nandi *et al.*, 2014; Nirmala e Viruthagiri, 2015; Farinha *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2015, Siqueira *et al.*, 2016; Mendes *et al.*, 2016).

## **2.2 Cerâmica Branca - Louça Sanitária**

A cerâmica branca é constituída por matérias-primas com baixa quantidade de óxido de ferro, aproximadamente 3% em peso, o qual contribuirá para uma tonalidade clara ao produto cerâmico após a sinterização, com variação tonal entre o bege e o branco (Guimarães *et al.*, 2015). As louças sanitárias são classificadas como produtos de cerâmica branca, da cerâmica tradicional, contendo na sua composição os seguintes constituintes: argila, caulinita, feldspato, quartzo, que

resultam de tratamentos de alta temperatura, compreendida entre aproximadamente 1200 - 1250°C (Oliveira, 2006; Medina *et al.*, 2012; Marinoni *et al.*, 2013).

As propriedades das louças cerâmicas sanitárias são dependentes de uma variedade de parâmetros, desde as propriedades fundamentais dos componentes da massa, tais como tamanho de partículas, distribuição granulométrica das partículas, morfologia, assim como dos minerais e das impurezas presentes. Estes apresentam influência na reologia da barbotina, processo de conformação e reações que ocorrem durante a queima (Conceição *et al.*, 2003; Pagani *et al.*, 2010).

Os minerais de alumino-silicatos hidratados, tais como a caulinita, contribuem para a consistência (suspensão) adequada para a etapa de conformação e durante a queima são submetidos a transformações de fases que favorecem a resistência mecânica. Quartzo desempenha um papel de agente de enchimento que minimiza a contração e garante a integridade estrutural da peça durante a sinterização. Por outro lado, o feldspato alcalino de alumino-silicato, chamado o agente fundente, desempenha um papel diferente do que as outras matérias-primas. Em geral, a fusão do feldspato ocorre durante a sinterização do corpo verde e a quantidade de fase líquida formada depende do tipo de feldspato (Suvaci e Tamsu, 2010; Bernasconi *et al.*, 2014) bem como do tipo de argila (Kim *et al.*, 2015).

De um modo geral, o processo de fabricação de louças cerâmicas sanitárias compreendem as etapas de preparação da massa (suspensão estabilizada), conformação das peças, secagem, acabamento, esmaltação e tratamento térmico (sinterização), sendo essa última uma das mais importantes do processo, pois eventuais defeitos, sejam superficiais ou microestruturais, são originados provenientes de etapas anteriores do processo produtivo, como a moagem, conformação, secagem e esmaltação.

Um dos aspectos fundamentais no processamento de louças cerâmicas é a interação entre o suporte e o esmalte, pela formação de uma interface entre os dois materiais, que ocorre durante a sinterização.

Conforme a literatura (Nghah *et al.*, 2016), o esmalte tem influência direta sobre a resistência mecânica do corpo cerâmico que é vitrificado. O efeito do mesmo pode ser considerado por fatores relacionados à composição química do esmalte e do corpo; e físicos, pelo efeito dos coeficientes térmicos do esmalte e do corpo, que representam o grau em que o material expande e se contrai no processo de queima. Em um estado ideal, se o esmalte e o corpo tiverem coeficiente igual de expansão

térmica, ambos terão a mesma quantidade de expansão. No entanto, se ocorrer expansão devido à penetração de umidade no corpo poroso, o esmalte acabará por gretar (trincar).

De acordo com outros autores (Boch e Nièpce, 2007), quando o coeficiente de expansão do suporte é menor que o do esmalte, este é sujeito a tensões de tração no resfriamento. O esmalte retrai mais que o corpo, causando fissuras no esmalte e redução da resistência mecânica. Isto é tanto mais importante, quanto maior a diferença dos coeficientes de expansão e módulo de elasticidade do vidrado. Por outro lado, a retração do corpo cerâmico é maior no resfriamento, com isso o vidrado contrai menos que o corpo, é colocado em compressão e a sua resistência mecânica é reforçada.

Estudos mais aprofundados sobre o comportamento do acoplamento entre esmaltes e suportes cerâmicos têm sido bastante explorados (Amorós *et al.*, 1996; Amorós *et al.*, 1997; Partyka e Lis, 2011; Bó *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2014; Boudeghdegh *et al.*, 2015; Knies *et al.*, 2016).

As matérias-primas necessárias à fabricação dos produtos originam-se na natureza e algumas delas são incorporadas aos produtos em sua forma natural, outras são previamente beneficiadas por processos físicos.

Fazem parte da composição da massa para produção de louças sanitárias, fundamentalmente: argilas, feldspatos, quartzo e caulins.

### **Argilas**

As argilas são as principais matérias-primas nas indústrias de cerâmicas tradicionais e de alguns produtos cerâmicos avançados. Durante o tratamento térmico, passam por uma série de mudanças físicas e químicas que determinam predominantemente suas propriedades cerâmicas. Estas alterações variam significativamente de acordo com o tipo de argila. Podem ser classificadas com base na sua composição química, ponto de amolecimento, comportamento de fusão, composição mineralógica e plasticidade. Uma vez que as argilas são produzidas a partir de depósitos naturais formados durante vários longos processos geológicos, são misturas complexas de diferentes minerais. Além de caulinita, eles geralmente contêm algumas quantidades de quartzo, illita, feldspatos, esmectitas, micas, etc (Bakr, 2011).

As características reológicas das argilas comumente utilizadas em cerâmica estão relacionadas diretamente com o tipo e a quantidade dos argilominerais presentes, assim como os minerais acessórios (Rocha *et al.*, 2008).

O uso de argilas na fabricação de cerâmica depende dos requisitos tecnológicos e da aparência de cada tipo de corpo cerâmico: em primeiro lugar, a cor após a queima e em segundo lugar o comportamento durante o processo de fabricação. Argilas de queima clara englobam vários tipos comerciais, como caulim e argila plástica, referindo-se a uma vasta gama de características mineralógicas e granulométricas. Do ponto de vista mineralógico, eles consistem basicamente de filossilicatos (principalmente caulinita) e fases de sílica (quartzo e excepcionalmente cristobalita, tridimita e opala), embora outros componentes (feldspato, hidróxidos de ferro e alumínio, matéria orgânica) podem estar presentes. Entre os minerais de argila, juntamente com caulinita, também illita, halloysite, esmectita, pirofillita, sericita, dickite, vermiculita e clorita podem ser encontradas em ordem decrescente de frequência (Dondi *et al.*, 2014).

As argilas apresentam uma grande variedade de composições e são formadas principalmente por uma mistura de argilominerais (partículas cristalinas extremamente finas, com diâmetro geralmente inferior a 2,0  $\mu\text{m}$ ), quando em presença de água apresentam plasticidade, podem ser compactadas, assim como, apresentar tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas, propriedades que explicam a grande variedade de aplicações tecnológicas (Santos, 1992).

A função das argilas é atuar como um ligante para outros constituintes do corpo no estado verde e conferir plasticidade ao sistema (Lee *et al.*, 2008). Elas contribuem com a resistência mecânica antes da queima e vitrificação do corpo durante a queima. Argilas com composições mineralógicas diferentes possuem plasticidades diferentes, mesmo com quantidades de água semelhantes. Após a determinação da proporção das argilas na massa é preciso garantir que mesmo, assim como as demais variáveis de preparação e também o teor de umidade, sofram a menor variação possível (Wieck e Fh, 2013).

### **Caulim**

O caulim é uma argila composta essencialmente por caulinita com fórmula estrutural  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . A caulinita é um silicato de camada simples, do tipo 1:1,

consistindo de camadas alternadas de sílica e alumina, em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente (Baccour, 2014; Tchakoute *et al.*, 2015). Com exceção da caulinita, o caulim contém impurezas como quartzo, ilita, hematita, goethita, gibsitita, halosita, anatase, etc (Tchakoute *et al.*, 2015).

O caulim é comumente identificado como argila branca que exibe plasticidade com a composição de partículas semelhantes a placas de grãos finos (Wong, 2013). É uma importante matéria-prima para diversos setores industriais, sendo a caulinita o mineral de argila mais utilizado na fabricação de produtos cerâmicos tradicionais (Adamo *et al.*, 2013), pois possuem baixa viscosidade, boa fluidez, dispersibilidade, além de boa plasticidade e outras propriedades físicas e químicas (Wu, 2013). Contribuem em cerca de 25% nas misturas cerâmicas e, assim como as argilas, conferem a plasticidade e a trabalhabilidade necessárias à massa cerâmica para conformação do corpo verde (Emmerich e Steudel, 2016). No entanto, os caulins aumentam a brancura dos corpos, a taxa de alumina e, portanto, melhora a resistência à deformação em altas temperaturas (Sheppardson, 2011), além de contribuir com a formação de mulita e fase vítrea durante a sinterização.

### **Feldspato**

Feldspato é o grupo mineral mais abundante, constituído por silicato de alumínio que contém proporções variadas de potássio, sódio, cálcio e ocasionalmente bário. São encontrados em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo que pegmatito granítico é uma das principais fontes.

Os feldspatos possuem altos teores de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) e são considerados os agentes fundentes mais importantes para a densificação: eles favorecem a formação de uma fase líquida, que conduz a uma redução da porosidade e conseqüentemente aumento da resistência mecânica, dureza, resistência química e resistência a manchas do material. O tamanho de partículas e composição de fundentes (proporção comumente  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ) são parâmetros que afetam as características microestrutural do corpo cerâmico (Márquez *et al.*, 2008; Suvaci e Tamsu, 2010; Alves *et al.*, 2012), alterando a cinética da reação e a viscosidade da fase líquida que se desenvolve após a queima (Bernasconi *et al.*, 2014). Além disso, o feldspato promove através da interação com argila o crescimento de cristais de mulita em forma de agulhas, chamados de mulita

secundária que desempenha um papel no reforço do corpo cerâmico final, por um mecanismo de bloqueio (Lee *et al.*, 2008).

### **Quartzo**

O quartzo é um material não plástico de importância primordial; é uma das fontes de introdução da sílica, que é o elemento imprescindível em uma massa; é, principalmente, um material de enchimento de baixo custo que permanece não reativo à baixas temperaturas de queima e forma um líquido altamente viscoso à temperaturas mais altas. Como em todas as cerâmicas tradicionais, a presença de quartzo é necessária para diminuir a retração (Kitouni e Harabi, 2011; Márquez *et al.*, 2010). Ele age sobre os corpos sanitários da seguinte forma: reduz a plasticidade; aumenta a brancura do produto acabado, por conter apenas pequenas quantidades de ferro e / ou titânio; torna possível variar o coeficiente de expansão do corpo; aumenta a temperatura de vitrificação do corpo; por sua combinação, em parte com vidro feldspático, forma mulita que, juntamente com o quartzo residual, compõe a estrutura do corpo cerâmico que restringe sua deformação durante a queima.

### **2.3 Reologia de Suspensão (Barbotina)**

O processamento cerâmico por colagem é realizada por via úmida, o que torna necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões e a interação das partículas sólidas com a água, sendo necessário avaliar a resistência dessas suspensões ao escoamento quando submetidas à força de cisalhamento ou pressão, ou seja, determinar a viscosidade da suspensão é de fundamental importância no processamento (Ferreira *et al.*, 2005).

Para controlar o processo, é necessário manter os valores de viscosidade, tixotropia e densidade das suspensões dentro de limites estabelecidos para cada suspensão, com o intuito de se obter uma maior homogeneização, redução de defeitos no produto acabado, melhor controle das propriedades cerâmicas e a redução dos custos (Carús *et al.*, 2014).

A viscosidade de um fluido foi inicialmente definida por Isaac Newton, em 1687, como a resistência ao deslizamento de suas moléculas devido à fricção

interna e, quanto maior o grau de fricção interna de um fluido, maior é a sua viscosidade (Ferreira *et al.*, 2005).

Uma barbotina com boas características reológicas deve ter baixa viscosidade para facilitar o processo de colagem. Além da viscosidade, pH e dispersante, outros fatores afetam a moldagem, tais como: a concentração de sólidos e as condições de moldagem. Controlando estes fatores se obtém os melhores compactos a verde (Keller *et al.*, 1997).

### **Estabilização das Barbotinas**

A estabilidade de uma suspensão é determinada pelas forças de atração e repulsão entre as partículas, o que depende de suas características físico-químicas e da interface partícula-solvente. A estabilidade da suspensão é atingida quando as forças repulsivas são suficientemente grandes para superar as forças de atração, que por sua vez, estão sempre presentes, devido à tendência das partículas de estarem em contato umas com as outras através da força de van der Waals, que é função basicamente das propriedades dielétricas das partículas e do solvente (Hotza, 1997).

Para se obter uma barbotina estável são usados dispersantes (defloculantes) que, adsorvidos pelas partículas, aumentam a magnitude da repulsão. A interação repulsiva é fundamentalmente produzida por dois mecanismos diferentes. Um é a repulsão eletrostática, como resultado da formação de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula de pó disperso em um líquido polar. Um outro mecanismo é a estabilização estérica, na qual polímeros de cadeias longas adicionados à barbotina são adsorvidos sobre a superfície da partícula (Hotza, 1997).

### **Aditivos**

Os aditivos adicionados, como um percentual dos sólidos presentes na suspensão, modificam e controlam as propriedades de interface e as interações entre o meio líquido e o meio sólido, assim como também alteram as propriedades reológicas da suspensão (Dinger, 2002).

A barbotina para grés sanitários é obtida pela mistura das matérias primas, por uma adequada etapa de homogeneização por moagem em moinho de bolas via úmido. Em suspensões aquosas, usadas na colagem, a aglomeração e a decantação são evitadas com o uso de dispersantes ou defloculantes (Keller *et al.*, 1997).

Para que a dispersão ocorra, é necessário que seja alcançada uma condição de equilíbrio entre as forças de atração e repulsão entre as partículas e a força de gravidade. A função do dispersante é evitar aglomerações de partículas, o que pode ser conseguido tornando-as eletricamente carregadas. Para isso modifica-se o pH da suspensão adicionando-se uma base (OH<sup>-</sup>) ou um ácido (H<sup>+</sup>). Quando as cargas das partículas são idênticas, há uma repulsão eletrostática entre elas. Se estas forças são suficientes para superar a atração de van der Waals, o sistema ficará bem disperso. Este estado de dispersão não é único, pois existem vários graus de dispersão, dependendo da magnitude das forças repulsivas (Catafesta *et al.*, 2007).

Os dispersantes (defloculantes) cobrem as partículas cerâmicas e as mantêm numa suspensão estável na barbotina. A interação repulsiva entre as partículas é provida por meio de mecanismos eletrostáticos e/ou estéricos, dependendo das características físico-químicas dos dispersantes adicionados (Hotza, 1997).

Existe uma quantidade ideal de dispersante. Dispersante em excesso pode se comportar como aglutinante e com isso as peças aderem ao molde e não se consegue extraí-las. Pode-se adotar um valor um pouco abaixo do ideal por razões de cinética de formação de parede (Kingery, 1976). Por exemplo, uma suspensão totalmente defloculada tende a formar uma parede com menor permeabilidade do que uma parcialmente dispersa (Keller *et al.*, 1997).

Na indústria cerâmica, os defloculantes do tipo silicato de sódio são largamente os mais utilizados com o objetivo de controlar a viscosidade aparente de barbotinas no processo de fabricação por colagem a fim de conferir fluidez às suspensões, mesmo com alta concentração de sólidos. Eles atuam através de um mecanismo eletrostático (Link *et al.*, 2013) e estérico (Funk, 2006).

O comportamento reológico de suspensões pode ser descrito por vários modelos. De um modo abrangente, as suspensões de partículas podem ser classificadas reologicamente quanto à relação entre a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) e a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), em: fluidos newtonianos e fluidos não-newtonianos.

## 2.4 Quartzito

O quartzito é uma rocha metamórfica constituída majoritariamente por quartzo, mais de 80%, podendo esse teor variar com o tipo de formação geológica em que ocorre. A interpenetração dos grãos confere à rocha uma grande tenacidade. É uma rocha dura e compacta, antiderrapante, tem baixa absorção de água e brilho semelhante ao quartzo. Os quartzitos contêm, além do quartzo, proporções variáveis de outros minerais, principalmente feldspato, muscovita e biotita. Quando puro é geralmente branco ou cinza, podendo apresentar coloração rosa ou vermelho devido a quantidades variáveis de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). É tradicionalmente considerado uma matéria-prima secundária em comparação com matérias-primas de alta qualidade (Chen *et al.*, 2017a; Chen *et al.*, 2017b).

O quartzito apresenta várias qualidades estéticas, provindas de suas propriedades físico-químicas, cuja principal característica é a clivagem, que favorecem as diversas aplicações ornamentais. Normalmente, é utilizado como rocha ornamental, de uso interno e externo. Pode-se citar como exemplos a confecção de mesas e balcões, decoração de pilares e colunas, soleiras e tampos. Também pode ser utilizado em escadas, fachadas, praças, jardins, enfim; em qualquer aplicação em que seja necessário um revestimento resistente, além do emprego da rocha bruta como decoração (Santos *et al.*, 2014). De acordo com a literatura (Chen *et al.*, 2017b), em muitos sítios paleolíticos da China, o quartzito foi uma matéria-prima amplamente utilizada pelos primeiros humanos, devido à sua alta dureza, boa rigidez e textura de grão médio, tornando-o adequado para produção de artefatos arqueológicos.

As técnicas adotadas na extração e no setor de beneficiamento (serrarias) do quartzito resultam em uma grande quantidade de resíduos (grossos e finos). Os resíduos grossos são constituídos de pequenas placas (resíduos da extração) e aparas, que são geradas pelas serrarias, quando do esquadrejamento dos ladrilhos. O resíduo fino é proveniente do corte da rocha com máquinas de disco ou multidisco diamantado, que é descartado em forma de efluente (pó de rocha + água). Esses resíduos, geralmente, são dispostos de forma inadequada no meio ambiente, formando grandes volumes nas frentes de extração e nas proximidades das próprias serrarias, até então, sem nenhuma utilização, prejudicando o desenvolvimento

sustentável na região, causando problemas com a comunidade e órgãos ambientais (Vidal *et al.*, 2015).

## **2.5 Reaproveitamento de Resíduos na Indústria de Cerâmica Branca**

Processos cerâmicos têm sido considerados como ideal para absorver resíduos industriais, dadas as semelhanças entre a composição de alguns resíduos e matérias-primas naturais utilizadas na fabricação de cerâmica.

A valorização de resíduos industriais como materiais alternativos podem apresentar várias vantagens quando comparada com o uso de recursos naturais primários, a saber, a redução do volume na extração de matérias-primas naturais (preservação de recursos), menor consumo de energia durante o processamento subsequente (custos reduzidos) e menores níveis de emissão de poluentes (melhoria da saúde e segurança da população) (Junkes *et al.*, 2012; Segadães, 2006; Vieira e Monteiro, 2009).

As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes (Menezes *et al.*, 2002).

A heterogeneidade já característica dos produtos cerâmicos admitem a incorporação de uma quantidade razoável de rejeitos sem que haja prejuízos das propriedades do produto final. Por esta razão, atualmente, existem diversos trabalhos que descrevem a utilização de rejeitos de variados setores em massas argilosas.

Souza *et al.*, (2010) investigaram a reutilização de resíduos de corte de rocha ornamental para produzir revestimento de piso para a construção civil. Os resultados revelaram que a substituição gradual do feldspato sódico por resíduo de corte de rocha acelerou a formação de fase líquida e, assim, a sinterização, resultando em microestruturas densas. As propriedades tecnológicas encontradas foram fortemente influenciadas pela adição de resíduo. Constatou-se também claramente a possibilidade de substituição parcial e/ou total de feldspato sódico natural por resíduo de corte de rocha tipo gnaiss, de modo que permitiu a produção de ladrilhos melhorados a temperaturas de queima mais baixas.

Guerino *et al.*, (2010) avaliaram a potencialidade do uso de resíduos, gerado na fabricação de peças metálicas pelo processo de fundição, em formulações de cerâmicas triaxiais. Para tanto, utilizaram uma argila plástica de queima branca e dois resíduos, um de silicatos alcalinos em lugar do feldspato e outro de areia de fundição de moldes de ferro fundido em substituição a sílica. Os resultados mostraram a possibilidade de obtenção de cerâmicas brancas triaxiais a partir destas matérias-primas alternativas, uma vez que os corpos cerâmicos conformados apresentaram propriedades adequadas para a produção de grés, faiança e porcelanas.

Hojamberdiev *et al.*, (2011) investigaram o efeito do resíduo de granito moscovita nas propriedades físico-mecânicas de revestimentos. Uma série de azulejos cerâmicos de piso e de frente foram preparadas pela adição de 20, 25, e 30% em peso de resíduo de granito moscovita nas composições de lotes. Comportamentos de sinterização e caracterização microestrutural dos azulejos cerâmicos de piso e de frente foram avaliados. Os autores constataram que as temperaturas de queima mais baixas não podem acelerar a fusão completa dos resíduos de granito, que se comportam como um material não plástico inerte semelhante ao quartzo. Os revestimentos cerâmicos elaborados, utilizando resíduos de granito moscovita satisfaziam os requisitos da norma. Portanto, pode ser eficazmente utilizado na indústria de revestimentos cerâmicos como um baixo custo de matéria-prima.

Porto *et al.*, (2012) estudaram a possibilidade da incorporação de resíduos de vidro plano em massas cerâmicas para grés sanitário, em substituição parcial ao feldspato. Foram formuladas massas cerâmicas sem e com resíduos de vidro plano nos percentuais de 5%, 7% e 10%. Os autores evidenciaram que os corpos cerâmicos obtidos com resíduos de vidro plano apresentaram propriedades físico-mecânicas que atendem os padrões recomendados para uso em grés sanitários, sendo tecnologicamente viável a sua utilização.

Wannagon *et al.*, (2012) modificaram corpos de grés cerâmicos com resíduos industriais de cerâmica (lodo de esmalte) e vidro. Os corpos de teste foram preparados por substituição do feldspato de potássio, no corpo grés de referência, em 25, 50, 75 e 100% de lama de esmalte. Após as propriedades serem avaliadas, a fórmula adequada foi selecionada e modificada novamente pela adição de 5, 10, 15 e 20% de pó de vidro soda-cal a fim de melhorar as propriedades e conseguir

temperatura de queima mais baixa. Concluiu-se que as lamelas de esmalte cerâmico podem ser utilizadas para substituir o feldspato em corpo de grés em até 100%. Incorporação adicional com 15-20% de soda-cal de sucata de vidro, reduziu a temperatura de queima para valores inferiores ao utilizado para o corpo de grés de referência, demonstrando que têm as propriedades necessárias e capacidade para ser transformado em produtos de grés comerciais.

Silva *et al.*, (2012) estudaram a incorporação de resíduo do processo de serragem e beneficiamento de rochas ornamentais em substituição do feldspato sódico, que é uma matéria-prima natural, na formulação de uma massa cerâmica para fabricação de porcelana elétrica aluminosa. Os resultados obtidos nos diversos experimentos realizados indicaram que o resíduo de rocha ornamental utilizado, apresentou potencial para substituição parcial do feldspato sódico numa massa cerâmica para fabricação de porcelana elétrica.

Marinoni *et al.*, (2013) avaliaram os efeitos de resíduos de vidro (soda-cal-silica) sobre a cinética de formação de mulita e desenvolvimento macroestrutural em cerâmicas vítreas, a partir da substituição parcial do feldspato sódico na produção de louça sanitária cerâmica. Os autores evidenciaram que o vidro substituindo o feldspato de 30 a 50% em peso permite acelerar a cinética da reação de crescimento de mulita, e alcançar características macroscópicas da produção de cerâmica em conformidade com os mais recentes requisitos técnicos. A introdução de resíduos de vidro leva a uma economia de combustível e a redução das emissões de CO<sub>2</sub> durante a fase de queima.

Carús *et al.*, (2014) avaliaram a utilização de um resíduo de embalagens de vidro em porcelana de ossos. Especificamente, foi analisado o comportamento reológico de formulações de porcelana de ossos, nas quais o fundente feldspato foi parcialmente substituído por vidro reciclado. Obteve-se uma barbotina, com vidro, com características de comportamento reológico próximas das obtidas pela barbotina contendo apenas o feldspato.

Kim *et al.*, (2015) investigaram o efeito da substituição do feldspato por resíduo de vidro LCD de alumino-borosilicato, com propriedades diferentes dos vidros tradicionais de soda-cal-silica, como feldspato em certas propriedades do corpo sinterizado de artigos sanitários de porcelana. Os autores avaliaram que as propriedades eram dependentes do conteúdo de resíduo e temperatura de sinterização. Analisaram que conforme aumenta a quantidade de resíduo de vidro, o

corpo sinterizado apresenta uma microestrutura densa devido à rica fase líquida. A substituição completa do feldspato por vidro era possível, dependendo da temperatura de sinterização.

Guimarães *et al.*, (2015) realizaram uma análise da absorção de água, porosidade, massa aparente específica, perda ao fogo, retração linear após secagem e após a queima, de uma cerâmica branca triaxial tradicional, produzida com adição de ossos bovino, em até 55% em peso. Os resultados mostraram que a composição com 30% de resíduo apresentou os melhores resultados, seguidos das misturas com 35% e 55% de ossos. Conforme características finais, o material se mostrou indicado para uso em objetos planos e em utilitários domésticos, sobretudo quando a cor branca for inerente ao produto.

Sirilar *et al.*, (2017) determinaram as propriedades de retração de queima, resistência à flexão e absorção de água de corpos cerâmicos de acordo com a produção de uma indústria cerâmica de louça sanitária. Neste estudo, o resíduo eliminado da mineração de caulim, contendo uma combinação de caulinita-feldspato-quartzo, foi usado substituindo o caulim, o feldspato e o quartzo, em uma formulação cerâmica comercial de corpos de louça sanitária. Os resultados mostraram a possibilidade de substituir o quartzo na produção, resultando em vitrificação precoce, melhoria nas propriedades físico-mecânicas e economia de combustível para produção de louças sanitárias vítreas, quando comparado com a formulação comercial.

Marinoni *et al.*, (2017) investigaram o efeito combinado do vidro de soda-lima-sílica (SLS) em substituição parcial do feldspato, o tamanho de partícula do quartzo e o tempo de queima sobre as reações cerâmicas e propriedades macroscópicas (absorção de água, expansão térmica linear e retração linear) de utensílios sanitários. Os resultados mostraram que se pode ajustar as propriedades macroscópicas analisadas, como função do tamanho de partícula de vidro SLS/quartzo e ciclo de tempo de queima; obter uma redução das temperaturas de disparo (reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>), assim, possibilitando adaptar a reutilização do vidro SLS em cerâmicas sanitárias.

Martini *et al.*, (2017) em estudo para reduzir a temperatura de queima de louça sanitária, prepararam uma massa de louça sanitária inovadora, na qual o feldspato e o quartzo foram substituídos por uma mistura de resíduo de vidro, granito e cerâmicas sanitárias quebradas após queima, em uma fração de cerca de 43,6%

em peso da formulação. Os testes realizados nas peças obtidas com a massa inovadora apresentaram melhores características mecânicas, provavelmente devido à maior homogeneidade microestrutural, de modo que pode ser utilizada na produção de artigos sanitários. A temperatura de queima do corpo cerâmico foi reduzida significativamente com uma suposta diminuição das emissões de CO<sub>2</sub>, sem comprometer as propriedades normalmente desejadas em artigos sanitários.

Owoeye *et al.*, (2018) investigaram o efeito de resíduos de vidros de soda-cal e borossilicato, nas propriedades físico-mecânicas de porcelana. Os resultados mostraram melhorias na densificação, absorção de água e porosidade, assim como em termos de perda de desgaste e propriedades de resistência quando as amostras foram submetidas à temperatura de 1200 °C, atribuídas a uma melhor formação de fase vítrea e ao crescimento de mulita a essa temperatura.

Belhouchet *et al.*, (2018), estudaram o desenvolvimento de porcelana a partir de matérias-primas disponíveis localmente (caulim, quartzo, feldspato e resíduos de vidro). Neste trabalho, o feldspato potássico foi substituído parcialmente por resíduos de vidro. Resultados experimentais mostraram efeitos significativos da substituição e da temperatura de sinterização nas propriedades físicas. Foi possível reduzir a temperatura de queima pela adição de 30% em peso de resíduo de vidro. Além disso, foram alcançadas excelentes propriedades mecânicas (microdureza) e isolantes (resistência dielétrica) da porcelana preparada quando em comparação com os isoladores de porcelana tradicionais.

Analisando os trabalhos anteriormente citados, é possível observar o grande potencial de alguns resíduos quando aplicados em substituição total ou parcial dos materiais convencionais utilizados na indústria da cerâmica tradicional, uma vez que as propriedades do produto final não foram comprometidas, permanecendo em conformidade com a faixa recomendada pelas normativas que regem cada segmento de estudo. No entanto, nota-se uma escassez de trabalhos na literatura relativos ao uso de resíduos de minérios aplicados em massas para produção de louças sanitárias, sendo esta a relevância científica do presente estudo. Nessa perspectiva, há potencial de inovação neste trabalho é muito promissor, pois o reaproveitamento do resíduo de quartzito atende não só ao apelo ecológico, por evitar que o mesmo seja descartado de forma inadequada, mas também ao enfoque

econômico, já que sua utilização poderá contribuir para agregar valor ao produto final, com diminuição nos custos da produção.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

Para a realização deste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas: argila, caulim, feldspato e quartzo, assim como o defloculante (silicato de sódio); fornecidos por uma indústria de louça sanitária. O resíduo foi fornecido por uma empresa de beneficiamento de quartzito, localizada na cidade de Várzea no estado da Paraíba, o qual é gerado pelo corte da rocha e descartado na forma de efluentes, que são conduzidos a tanques de decantação da serraria, para separação dos finos da rocha, depois de secos apresentam-se como resíduo sólido em forma de pó fino. Segundo Carreiro *et al.*, (2016) esse resíduo de quartzito não apresenta características de toxicidade, sendo classificado como não inerte e pertencente à Classe II A (não perigosos e não inertes), conforme a normatização brasileira - ABNT. NBR 10004:2004.

#### **3.2 Metodologia**

O procedimento experimental para o desenvolvimento desta pesquisa se deu em três etapas, como descritas no Fluxograma da Figura 1. A primeira corresponde à caracterização das matérias-primas. A segunda compreende a preparação da barbotina padrão e barbotinas com resíduo, seguido do estudo reológico e dos parâmetros de colagem, caracterização das massas e conformação dos corpos de prova. A terceira etapa envolve a queima dos corpos de prova e a caracterização das peças cerâmicas obtidas. A primeira etapa foi realizada no Laboratório de Caracterização dos Materiais – LCM, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A segunda etapa, no laboratório de preparação de massa da indústria de louça sanitária que forneceu a matéria-prima. Enquanto que a terceira foi executada no Instituto de Cerámica Y Vidrio - CSIC, em Madrid na Espanha.

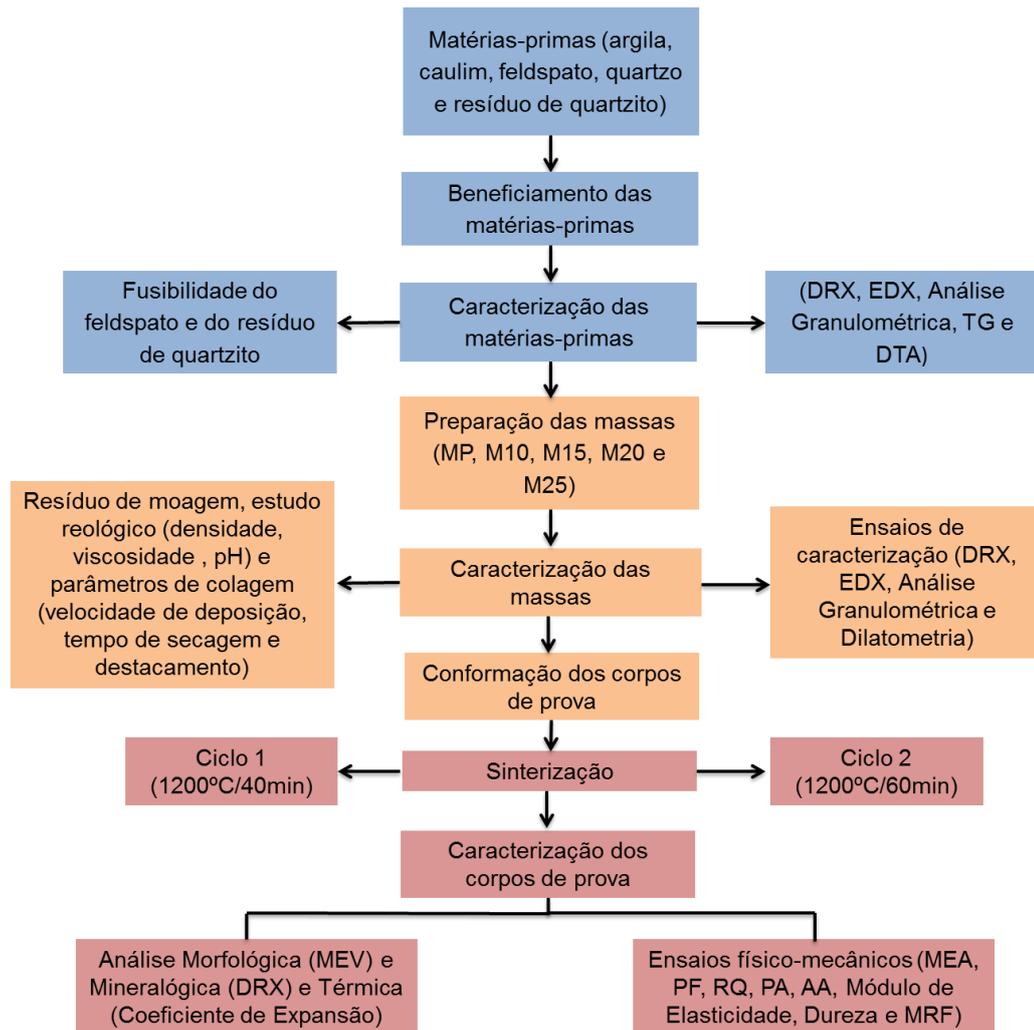


Figura 1 - Fluxograma das etapas metodológicas.  
Fonte: Própria autora, 2018.

### 3.2.1 Beneficiamento das Matérias-Primas

As matérias-primas tradicionais não-plásticas foram fornecidas beneficiadas em peneira ABNT N°200 (abertura 74 $\mu$ m). Para a preparação das massas, as matérias-primas plásticas foram inicialmente secas a temperatura ambiente e em seguida, desaglomeradas em almofariz. Enquanto que o resíduo de quartzito foi utilizado da forma que foi fornecido (pó fino).

### **3.2.2 Ensaio de Caracterização das Matérias-Primas**

Todas as caracterizações das matérias-primas foram realizadas nos laboratórios pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Para isso, todas as matérias-primas foram beneficiadas em peneira ABNT N° 200 (abertura 74 µm).

#### **Difração de Raios X (DRX)**

Para o DRX, as matérias-primas foram acondicionadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, conduzidas em um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação K $\alpha$  do Cobre ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV e 30 mA, varredura entre 2 a 60° e velocidade de varredura de 2°/min.

#### **Fluorescência de Raios X (FRX)**

As análises químicas por fluorescências de raios-X das matérias-primas foram realizadas com corpos de prova na forma de pastilhas, em um equipamento EDX 720 da Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

#### **Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG)**

A determinação da distribuição granulométrica por difração de laser foi realizada em um granulômetro a laser Cilas 1064 LD. A técnica utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para a realização desta caracterização, as matérias-primas foram dispersas em 250 mL de água destilada em um agitador Hamilton beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min. Posteriormente, a dispersão foi colocada no granulômetro, em modo úmido, até atingir a concentração ideal, que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

### **Análise Térmica (TG e DTA)**

As análises foram conduzidas em equipamento modelo DTG – 60H. Quanto aos parâmetros utilizados, comumente foram: atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), razão de aquecimento de 12,5°C/min, e aquecimento variando da temperatura ambiente até 1000°C. O padrão utilizado nos ensaios de DTA foi o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### **Ensaio de Fusibilidade**

Foi realizado o ensaio de fusibilidade (cone de fusão), no feldspato e no resíduo de quartzito. Os cones foram preparados com dimensões de 40 mm de altura e 40 mm de diâmetro e posteriormente foram sinterizados em uma indústria cerâmica de louças sanitárias, à 1200°C. Após resfriamento foram medidas as variações dimensionais dos cones quanto à altura e diâmetro.

### **3.2.3 Formulação e Preparação das Barbotinas Cerâmicas**

As formulações apresentadas na Tabela 1 foram utilizadas para preparar as suspensões (barbotinas), tomando como base uma formulação padrão da indústria que forneceu as matérias-primas, denominada de MP. O resíduo foi adicionado, em substituição do feldspato, nas proporções de 10, 15, 20, 25%, definidas após avaliação das características químicas e mineralógicas apresentadas pelo mesmo, referidas como: M10, M15, M20 e M25, respectivamente. A massa padrão, fornecida pela indústria, consiste de 48,72% da mistura de caulim e argila, 6,28% de quartzo e 45% em peso de feldspato.

Tabela 1 – Composições experimentais de grés sanitários (% em peso).

| Materiais     | Formulação |            |            |            |            |
|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|               | MP         | M10        | M15        | M20        | M25        |
| Argila+Caulim | 48,72      | 48,72      | 48,72      | 48,72      | 48,72      |
| Quartzo       | 6,28       | 6,28       | 6,28       | 6,28       | 6,28       |
| Feldspato     | 45         | 35         | 30         | 25         | 20         |
| Resíduo       | 0          | 10         | 15         | 20         | 25         |
| <b>TOTAL</b>  | <b>100</b> | <b>100</b> | <b>100</b> | <b>100</b> | <b>100</b> |

As suspensões foram preparadas com uma concentração de aproximadamente 70% de sólidos em massa. Foram homogeneizadas em moinho de bolas, com corpo moedor de alta alumina, com concentrações iniciais de dispersante (0,46% em peso), inferior ao necessário para atingir o ponto mínimo da curva de viscosidade, mas suficiente para otimizar a homogeneização, pois o teor ideal de dispersante foi analisado para cada uma das composições, através da curva de defloculação. A etapa de moagem foi realizada até a obtenção de resíduo de moagem entre 7,0 e 9,0% de retenção na peneira ABNT nº 325 (0,045mm), utilizando o volume de 100 ml em massa da barbotina. Após moagem, todas as massas cerâmicas foram beneficiadas em peneira ABNT nº 60 (0,250 mm). Inicialmente o tempo de moagem foi fixado em 1h e 30 min, no entanto, as formulações contendo resíduo necessitaram de um acréscimo de 15 min para obtenção de resíduo desejado e ajustes de viscosidade.

### **3.2.4 Avaliação das Características das Barbotinas**

#### **3.2.4.1 Resíduo de Moagem**

A determinação do resíduo de moagem seguiu o método utilizado pela indústria de louça sanitária onde foram preparadas as barbotinas, que consistiu em interromper a moagem da barbotina quando o teor de resíduo apresentou faixa de 7,0 a 9,0% de retenção em peneira ABNT nº 325 (0,044mm). Estes valores foram obtidos com o volume de 100 ml em massa da barbotina. Em seguida, determinou-se a porcentagem de material retido na malha ABNT nº 325 (0,044mm), expressando-o como resíduo de moagem.

#### **3.2.4.2 Estudo Reológico**

##### **Determinação da Densidade ( $\rho$ )**

A densidade da barbotina foi medida por meio de um densímetro, fabricado em aço inoxidável pela Servitech (Figura 2), com capacidade volumétrica de 100 ml que, foi pesado em uma balança com exatidão de 0,01g, de modo que o quociente entre a massa e o volume ocupado pela barbotina foi a determinação da densidade.



Figura 2 - Medição da densidade por meio de um densímetro.  
Fonte: Própria autora, (2016).

### **Determinação da Viscosidade ( $\mu$ )**

O comportamento reológico das suspensões foi analisado em função da adição de defloculante (% em massa seca), até atingir o ponto de viscosidade mínima aparente, para tanto foi empregada a metodologia proposta por Moreli e Baldo, (2004) e também utilizada por Link *et al.*, (2013).

O ensaio iniciou-se com a dispersão da suspensão em agitador de laboratório, com rotação controlada de 300 RPM, durante 2 minutos. Posteriormente, foi determinada a viscosidade, utilizando um viscosímetro Brookfield modelo LTV. Utilizo-se um sensor de cisalhamento (spindle) número 2 a uma taxa de cisalhamento de 20 RPM durante 1 minuto.

### **Avaliação do pH das Barbotinas**

O pH das barbotinas foi avaliado nos seguinte pontos: inicial, ótimo, mínimo de viscosidade e de sobredefloculação. Para tanto, foi utilizado um pHmetro digital, modelo AK90 – AKSO.

### **3.2.4.3 Estudo dos Parâmetros de Colagem**

#### **Velocidade de Deposição (VD), Tempo de secagem (Ts) e Destacamento**

A qualidade das peças coladas foi avaliada pelo tempo de formação de parede (velocidade de deposição), tempo de secagem e destacamento, conforme indicação da literatura (Santos, 1992) para massas industriais e metodologia aplicada pela

indústria que forneceu a massa utilizada neste trabalho. Utilizou-se molde de gesso confeccionado em laboratório, com as mesmas características de porosidade de moldes usados comercialmente para produção de grés sanitários, nas dimensões (95,15 X 52,46) mm e capacidade de cerca de 200 ml. A determinação das velocidades de deposição deu-se em um tempo de permanência de 2 minutos, logo após o molde de gesso foi drenado durante 1 minuto, quando em seguida foi determinado o tempo de secagem, que se deu até que a superfície depositada no molde se apresentasse sem brilho, com aparência fosca. A característica de destacamento foi avaliada através da estimativa da maior ou menor facilidade de destacamento da peça formada do molde, conforme mostra a Figura 3.

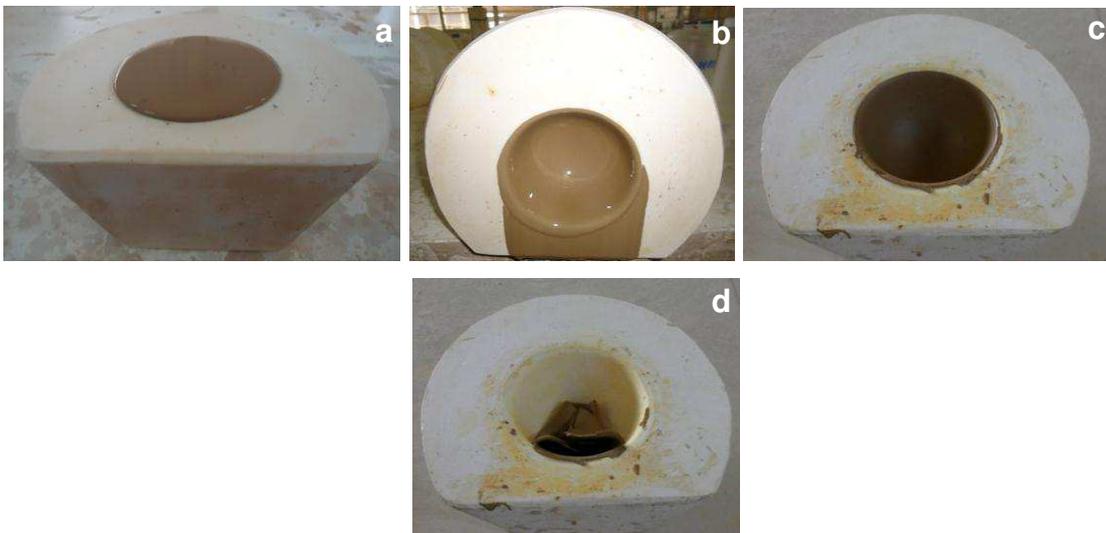


Figura 3 - Processo de velocidade de deposição: (a) preenchimento, (b) drenagem, (c) secagem (d) destacamento.  
Fonte: Própria autora, (2016).

### 3.2.5 Ensaios de Caracterização das Massas

As massas foram submetidas aos seguintes ensaios: difração de raios x, fluorescência de raios x e análise granulométrica, nas mesmas condições de ensaios apresentadas anteriormente, realizados nos laboratórios pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Para isso, todas as massas foram beneficiadas em peneira ABNT N° 200 (abertura 74  $\mu\text{m}$ ).

Uma caracterização das massas foi realizada em corpos de prova verdes, por dilatométrica, para avaliar as alterações dimensionais durante o aquecimento, usando

um dilatômetro, modelo Setsys 16/18 da SETARAM Instrumentation (França) e microscopia de alta temperatura (microscopia de calefação), para avaliar a evolução da área de superfície externa das amostras, conduzida em um equipamento Hesse Instruments (Alemanha), utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min; realizada em laboratórios pertencentes ao Instituto de Cerâmica y Vidrio de Madrid – Espanha.

### 3.2.6 Conformação dos Corpos de Prova

Com as barbotinas que apresentaram as melhores propriedades reológicas foram confeccionados 45 corpos de prova de cada composição estudada, através do processo de colagem, nas dimensões (6,0 X 2,0 X 0,5) cm<sup>3</sup>, conforme recomendado por Santos (1992). Foram utilizados moldes de gesso, como mostra a Figura 4. Após a barbotina ser vertida nos moldes, estas permaneceram durante 24 horas, para ocorrer a absorção da água. Posteriormente, os corpos de prova foram destacados e submetidos a secagem em temperatura ambiente por um período de 24 horas. Após esse tempo, permaneceram em estufa, à 110 °C, por um período de 24 horas.



(a)

(b)

Figura 4 - Processo de colagem em molde de gesso (a); corpos de prova (b).  
Fonte: Própria autora, (2016).

### 3.2.7 Etapa de Queima (sinterização)

Os corpos de prova foram submetidos ao processo de sinterização em forno elétrico intermitente, utilizando-se dois ciclos de queima.

Essa etapa e as demais, após a queima, foram realizadas em laboratórios pertencentes ao Instituto de Cerâmica y Vidrio de Madrid - Espanha.

#### Ciclo de Queima Industrial – (ciclo 1)

A curva de queima foi definida buscando simular o processo de uma queima industrial, sendo utilizado os seguinte parâmetros: 2°C/min até 600°C, 3°C/min até 900 °C, 4°C/min até 1000°C, 5°C/min até 1200°C, temperatura de patamar, com tempo de permanência de 40 min. Para o resfriamento foram utilizados 6°C/min até 850°C, 2 °C/min até 600°C, 1°C/min até 500°C e 2°C/min até a temperatura ambiente, representado na Figura 5.

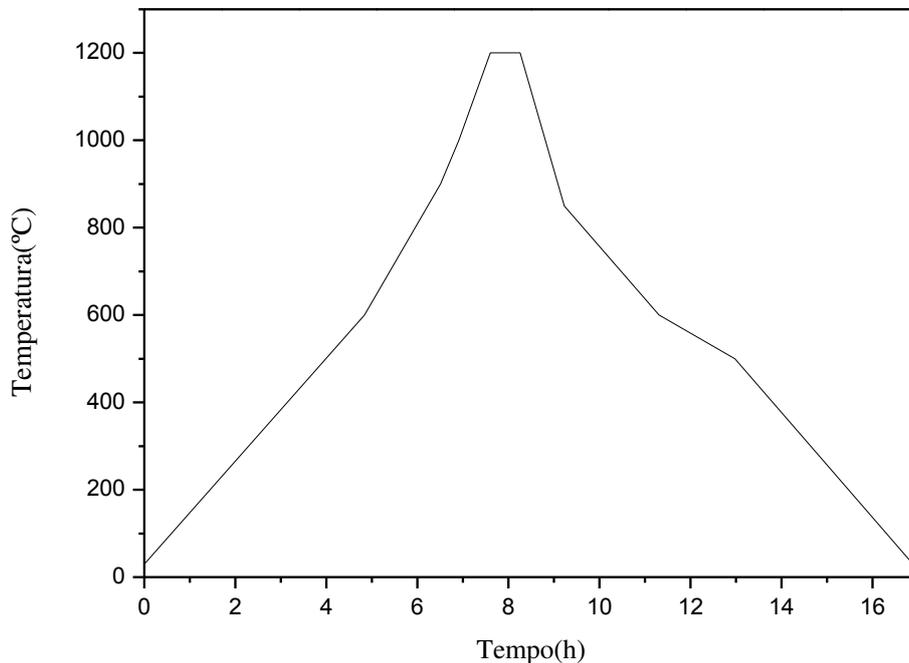


Figura 5 – Curva de queima que simula o processo industrial.

Foram utilizados vinte corpos de prova de cada composição, de modo que dez foram sinterizados sem esmalte e outros dez com esmalte (fornecido por uma

indústria de louça sanitária), visando observar a incompatibilidade entre o esmalte e o suporte cerâmico após a queima.

**Ciclo de Queima com Parâmetros Selecionados de Acordo com as Características das Massas – (ciclo 2)**

Nesse ciclo, foram aplicados parâmetros escolhidos com base nos resultados obtidos por microscopia de alta temperatura (microscopia de calefação) e dilatometria das massas.

A temperatura máxima ( $T_{max}$ ) de sinterização dos corpos verdes (sem deposição de esmalte) de cada composição foi escolhida de acordo com a densidade aparente ( $d_{ap}$ ) (Tabela 2), determinada pelo princípio de Arquimedes, apresentada a três temperaturas diferentes selecionadas anteriormente (1180, 1200 e 1220°C), para identificar o tratamento térmico ideal, com um tempo de permanência fixado em 60min na temperatura máxima, como utilizado pelos autores Kim *et al.*, (2015) e Bernasconi *et al.*, (2014).

Tabela 2 – Valores de densidade aparente para cada  $T_{max}$  de sinterização.

| Composição | 1180°C/60min     | 1200°C/60min     | 1220°C/60min     |
|------------|------------------|------------------|------------------|
|            | $d_{ap}(g/cm^3)$ | $d_{ap}(g/cm^3)$ | $d_{ap}(g/cm^3)$ |
| MP         | 2,38             | 2,39             | 2,31             |
| M10        | 2,42             | 2,42             | 2,43             |
| M15        | 2,38             | 2,44             | 2,43             |
| M20        | 2,39             | 2,43             | 2,43             |
| M25        | 2,39             | 2,42             | 2,37             |

Os resultados mostraram que os espécimes sinterizados a 1200 °C atingiram valores ligeiramente maiores, indicando um maior grau de densificação. Desta forma, a curva de queima foi definida com base nas características da massa e os seguintes parâmetros foram utilizados: 5°C/min até 600°C, 2°C/min até 800 °C, 4°C/min até 1000°C, 2°C/min até 1200°C, temperatura de patamar, com tempo de permanência de 60 min. Para o resfriamento foram utilizados 3°C/min até 850°C, 2

°C/min até 600°C, 1°C/min até 500°C e 5°C/min até a temperatura ambiente, representado na Figura 6.

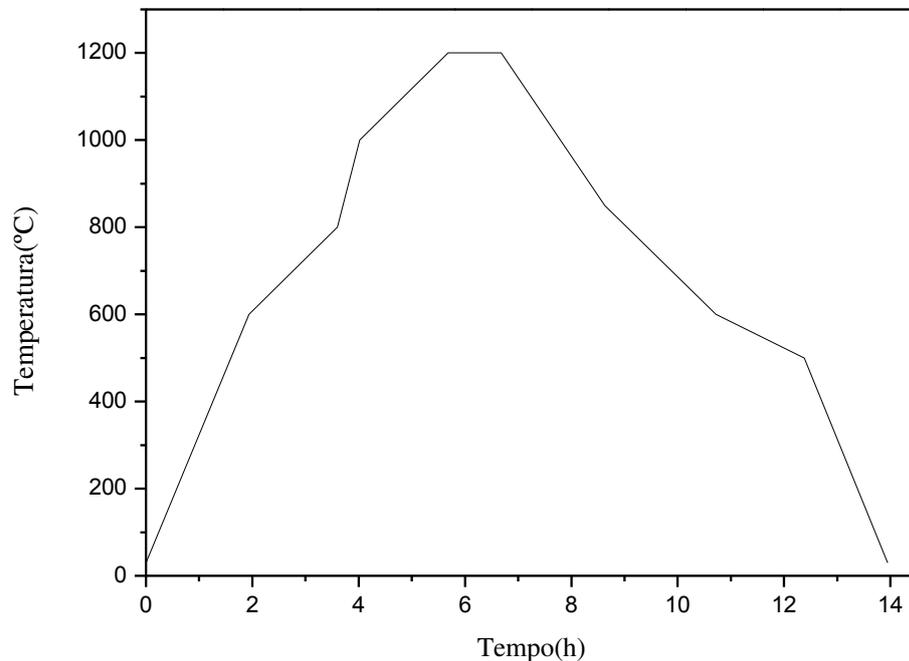


Figura 6 – Curva de queima elaborada de acordo com as características das massas.

### 3.2.8 Determinação das Propriedades Físico-Mecânicas

Para obtenção de um valor médio, foram utilizados dez corpos de prova para cada composição estudada. A análise estatística foi realizada utilizando o Teste t de Student para análise das médias e Teste F para comparação de variância.

#### **Análise Visual de Cor Após Queima**

Este ensaio consistiu numa avaliação visual da tonalidade dos corpos de prova após tratamento térmico.

#### **Massa Específica Aparente (MEA)**

O ensaio de massa específica aparente foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011), sendo seus valores determinados pela equação 1:

$$MEA\%=[Ps/(Ps-Pi)] \times 100 \quad (1)$$

onde: MEA é a massa específica aparente (%); Ps é o peso do corpo de prova seco (g) e Pi é o peso do corpo de prova imerso(g).

### **Perda ao Fogo (PF)**

O ensaio para determinação da perda ao fogo dos espécimes produzidos se deu até 1000°C. Para as peças após secagem e queima à  $T_{max}$  de 1200°C, foi realizada a pesagem e a perda ao fogo foi determinada pela equação 2:

$$PF\%=[(Ps-Pq)/ Ps] \times 100 \quad (2)$$

Onde: PF= Perda ao fogo; Pq = peso após queima (g); Ps = peso seco (g).

### **Retração após Queima (RQ)**

Para a determinação da retração de queima, utilizou-se a equação 3, segundo a norma da ABNT/ NBR 15097-1 (2011).

$$RQ (\%)= [(Ls - Lq) / Ls ] \times 100 \quad (3)$$

Onde: Lq = Comprimento do corpo de prova após queima (mm)

Ls = Comprimento do corpo de prova após secagem (mm)

### **Porosidade Aparente (PA)**

O ensaio de porosidade aparente foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011). Para a determinação da porosidade aparente utilizou-se a seguinte equação 4:

$$PA (\%) = [(Pu - Ps)/ (Pu - Pi)] \times 100 \quad (4)$$

onde: Pu = peso do corpo de prova úmido (g); Ps = peso do corpo de prova seco (g); Pi = peso do corpo de prova imerso (g).

### **Absorção de Água (AA)**

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT/NBR 15097-1 (2011). Após a etapa de queima, os corpos de prova foram pesados e em seguida submersos em água, onde permaneceram sob aquecimento à 100C por 2 horas e posteriormente pesados, sendo o percentual de absorção de água determinado pela equação 5:

$$AA (\%) = [(P_u - P_s)/P_s] \times 100 \quad (5)$$

Onde:  $P_u$  = peso do corpo de prova úmido (g)

$P_s$  = peso do corpo de prova seco (g)

### **Módulo de Elasticidade**

Para as medidas de módulo de elasticidade (módulo de Young) utilizou-se um equipamento que mede as frequências naturais de vibração (Grindosonic J.W. Lemmens). A caracterização do módulo de Young dinâmico foi realizada pelo método de Excitação por Impulso, em que o corpo de prova sofre um impacto de curta duração e responde com vibrações em suas frequências naturais de vibração de acordo com as condições de contorno impostas. O modo de vibração empregado foi o flexional.

### **Microdureza**

Os testes de microdureza foram conduzidos usando um durômetro LECO Hardness Tester (Figura 7), equipado com penetrador de diamante Vickers na forma de uma pirâmide reta de base quadrada e um ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas. A carga de teste aplicada foi de 0,5kgf durante um tempo de 10 segundos.



Figura 7 - Durômetro utilizado no ensaio de microdureza.  
Fonte: Própria autora, (2017).

O valor de microdureza Vickers (HV) foi dado pelo quociente da carga aplicada (F), na superfície polida da amostra, pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado, expressa de acordo com a equação 6:

$$HV = [1,854 \times (F/d^2)] \quad (6)$$

Onde: F= é a carga em kgf

d = é a média aritmética entre as duas diagonais,  $d_1$  e  $d_2$  em mm

HV = é a dureza Vickers

Para obtenção de um valor médio, aproximadamente 5 – 10 indentações foram realizadas. Apenas a dureza dos corpos de prova sinterizados sem a deposição de esmalte foi medida. A preparação das amostras para esse experimento envolveu polimento com spray de diamante e embutimento em resina acrílica.

### **Módulo de Ruptura à Flexão (MRF)**

A análise foi realizada em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron, Reino Unido - 50KN), com taxa de carregamento (velocidade) de 0,5 mm/min. Os valores foram calculados a partir da equação 7:

$$\text{TRF} = [(3PL)/(2ah^2)] \quad (7)$$

Onde: P = carga atingida no momento de ruptura (N); L = distância entre os apoios (mm); a = largura do corpo-de-prova; h = altura do corpo de prova.

### **3.2.9 Coeficiente Linear de Expansão Térmica ( $\alpha$ )**

As medidas de dilatação térmica foram realizadas em corpos de prova sinterizados, utilizando um dilatômetro modelo Dil 402 PC da Netzsch Gerätebau, no intervalo de 30-900°C, com velocidade de aquecimento ajustada em 5°C/min.

### **3.2.10 Caracterização Mineralógica e Morfológica**

As análises de DRX foram conduzidas em um difratômetro de pó Bruker D8 Advance, radiação Cu-K $\alpha$  operando a 40kV, intervalo de medição 2 $\theta$  entre 10 e 70° e velocidade de varredura de 0,02°/s.

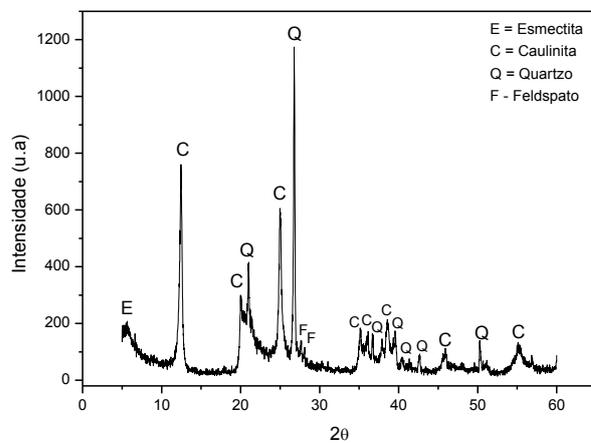
A análise morfológica foi avaliada usando um microscópio eletrônico de varredura (Hitachi TM 1000, Japão), operando a 15kV. Para a caracterização da superfície externa, as amostras foram embutidas em resina acrílica, polidas com spray de diamante e atacadas com uma solução de ácido fluorídrico (HF) durante 1 min. Para análise da interface na superfície de fratura (amostras com esmalte) foram recobertas com metalização utilizando ouro.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

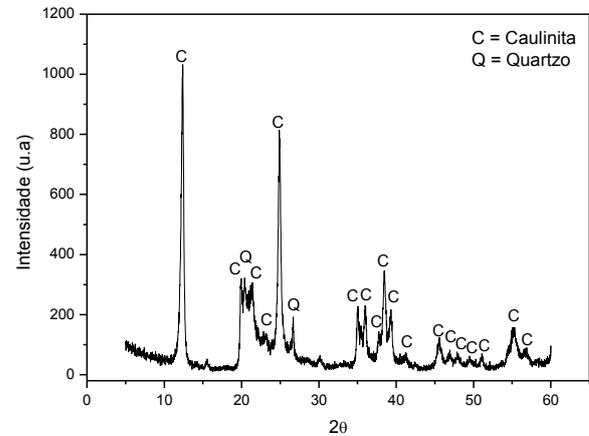
### 4.1 Caracterização das Matérias-Primas

#### Difração de Raios X

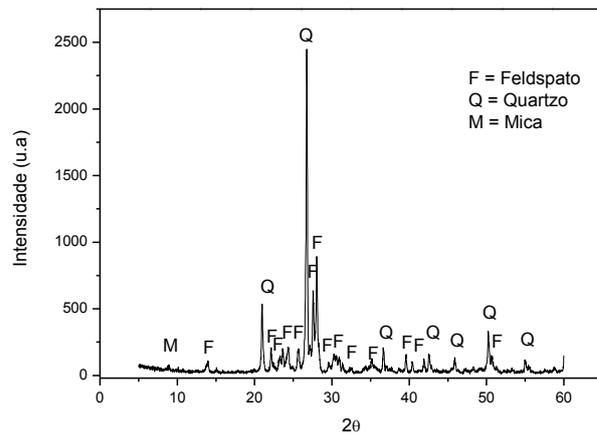
Os padrões de difração de raios X correspondentes às matérias-primas são mostrados na Figura 8(a-e).



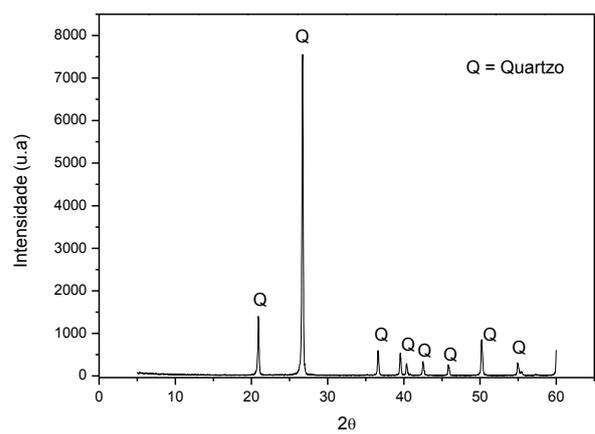
(a)



(b)



(c)



(d)

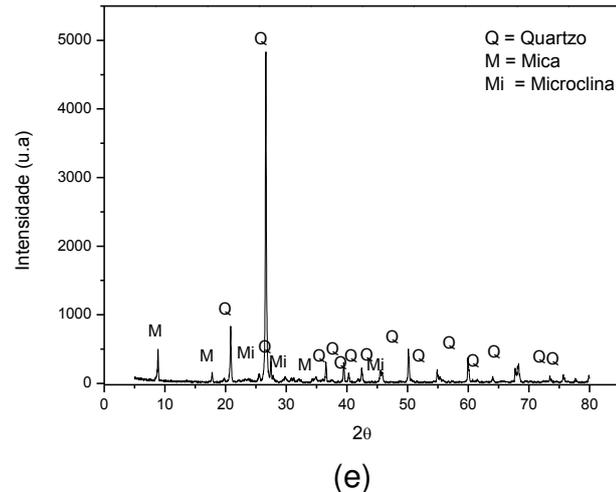


Figura 8 - Padrões de DRX das matérias-primas: (a) argila plástica, (b) caulim, (c) feldspato, (d) quartzo e (e) resíduo de quartzito; (E: esmectita, C: caulinita, Q: quartzo, F: feldspato, Mi: microclina, M: mica).

Analisando o padrão de raios X da argila (Figura 8a), observa-se que a amostra apresentou picos característicos dos argilominerais esmectita (JCPDS:10-0357), caulinita (JCPDS: 89-6538), quartzo (JCPDS:46-1045), identificados pelas distâncias interplanares basais em aproximadamente 15,69; 7,11; 4,41 e 3,56; 4,23 e 3,32, respectivamente. Ainda foram detectados picos de pouca intensidade característicos do feldspato (JCPDS: 84-0710), com distâncias interplanares de 3,28 e 3,23Å. O argilomineral predominante é a caulinita, evidenciado pelos seus picos característicos bastante intensos e de forma bem definida. A caulinita é um importante componente de uma massa cerâmica, pois atua na conformação favorecendo a trabalhabilidade do material. A presença de esmectita pode comprometer a aplicabilidade da argila no setor da cerâmica branca, por alterar as características reológicas das composições cerâmicas e por introduzir ferro no sistema, escurecendo a cor de queima (Menezes *et al.*, 2014), quando presente em teor superior a 3%. O feldspato atua como fundente, contribuindo para a formação da fase vítrea (Carreiro *et al.*, 2016).

No padrão de DRX do caulim (Figura 8b) é possível observar a presença das fases cristalinas caulinita (JCPDS: 89-6538) e quartzo (JCPDS:46-1045). Os picos de maior intensidade estão relacionados a caulinita, principal argilomineral constituinte do caulim, com distâncias interplanares de 7,16, 3,57 e 2,33Å. Picos de quartzo são identificados com distância interplanar de 4,35 e 3,34Å, respectivamente.

O padrão de raios X do feldspato (Figura 8c) possibilitou identificar picos característicos do feldspato, sendo constituído basicamente de sanidina, que é um feldspato potássico (JCPDS: 84-0708) e uma quantidade relativa quartzo (JCPDS:46-1045), que é um mineral acessório no feldspato, com um pico intenso característico de distância interplanar basal de 3,33 Å; como também uma pequena quantidade de mica moscovita (JCPDS: 83:1803), possivelmente devido à presença de K<sub>2</sub>O.

Analisando o padrão de raios X do quartzo (Figura 8d), observam-se picos predominantemente intensos de quartzo com distâncias interplanares de 4,24; 3,33 e 1,81Å. Pode-se dizer que o quartzo analisado possui um alto grau de pureza, uma vez que não foram identificados picos característicos de outros minerais como indícios de impurezas.

No padrão de raios X do resíduo de quartzito (Figura 8e), observaram-se as seguintes fases mineralógicas: quartzo (JCPDS:46-1045), com distâncias interplanares basais de 4,26 e 3,34Å e ainda picos de intensidades menores de mica, 9,98 Å, e também da microclina (JCPDS: 84:0708), 3,24 Å, que é um feldspato alcalino. Este resultado está de acordo com o apresentado por Babisk *et al.*, (2012), que utilizou resíduos finos de quartzitos provenientes da mesma empresa que doou o resíduo para esse estudo. Foi possível constatar que, todos os minerais detectados no resíduo estão geralmente presentes nas matérias-primas utilizadas para fabricação das cerâmicas tradicionais, tornando possível a sua incorporação.

### **Fluorescência de Raios X**

Os dados de composição química e perda ao fogo das matérias-primas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Composições químicas e perdas ao fogo das matérias-primas dadas em percentual (%).

| Materiais | Óxidos/PF*       |                                |                                |                  |                  |      |      |                   |        |       |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|-------------------|--------|-------|
|           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | Outros | PF    |
| Argila    | 47,07            | 31,47                          | 3,02                           | 0,68             | 0,95             | 0,05 | 0,89 | nd                | 0,21   | 15,66 |
| Caulim    | 41,90            | 34,96                          | 2,15                           | 0,17             | 0,46             | 0,91 | 0,73 | nd                | 0,46   | 18,26 |
| Feldspato | 72,18            | 16,13                          | 0,21                           | 6,76             | nd               | 0,41 | nd   | 3,14              | 0,32   | 0,85  |
| quartzo   | 96,07            | 2,35                           | 0,03                           | 0,09             | nd               | 0,08 | nd   | nd                | 0,29   | 1,09  |
| RQ*       | 77,11            | 11,24                          | 1,40                           | 5,04             | 0,11             | 0,89 | 0,85 | nd                | 0,52   | 2,84  |

RQ\* - Resíduo de Quartzito; PF\* – Perda ao Fogo; nd – não determinado

Por meio dos resultados (Tabela 3) pode ser observado que o óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) é predominante, seguido por óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na argila e no caulim com percentuais de 47,07% e 41,90% de SiO<sub>2</sub> e teores de 31,47% e 34,96% para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. A sílica é comumente encontrada em diversas fases mineralógicas (argilosas e não argilosas), dentre elas destacam-se: caulinita, mica, feldspato e quartzo, que é sua forma natural mais pura. A alumina também tem associação com as fases mineralógicas referidas anteriormente (Carreiro *et al.*, 2016). A sílica presente nas argilas é oriunda dos argilominerais caulinita e esmectita, como também do quartzo livre e mica presente nas amostras, como verificado nos difratogramas de raios X da Figura 8(a-b). Os teores de óxido de alumínio podem está relacionados à presença da camada octaédrica do argilomineral esmectita e caulinita, também dos minerais acessórios da mica.

A elevada perda ao fogo (15,66 e 18,26%) está associada à presença da caulinita, conforme visto na Figura 8(a-b) e também reportado por Queiroz *et al.*, (2010) e Tchakoute *et al.*, (2015). De acordo com Menezes *et al.*, (2009) está relacionada a perdas de água livre e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais e queima da matéria orgânica.

O óxido de ferro (F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), presente na argila e no caulim, além de ser um material fundente, pode conferir aos produtos sinterizados a cor avermelhada característica (Torres *et al.*, 2007). No entanto, segundo Babisk *et al.*, (2012) teores abaixo de 3% são indicados para a fabricação de produtos de coloração clara. Os percentuais de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) podem estar associados à presença de esmectita.

A composição do quartzo indicou um teor de 96,07% de  $\text{SiO}_2$ , sendo este valor próximo ao característico deste material, pois este possui um teor entre 98,70 e 99,50% de  $\text{SiO}_2$  (Soares *et al.*, 2012). Para o feldspato o  $\text{SiO}_2$  se apresentou como componente majoritário com o percentual de 72,18%, seguido de 16,13% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Um percentual de 6,76% de  $\text{K}_2\text{O}$  e 3,14% de  $\text{Na}_2\text{O}$  é observado, típico de feldspatos usados para grés sanitários (Norton, 1973), podendo-se, classificá-lo como um feldspato potássico-sódico. Os óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e cálcio ( $\text{CaO}$ ), são provavelmente oriundos dos minerais acessórios calcita e feldspato.

O resíduo de quartzito apresentou a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) como principal constituinte, com 77,11%, como também verificado em pesquisa realizada por Torres *et al.*, (2007), demonstrando um caráter essencialmente quartzoso da amostra, segundo os resultados obtidos na composição mineralógica. Em seguida os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  com teores de 11,24% e 5,04% respectivamente, sendo o  $\text{K}_2\text{O}$  um elemento alcalino que forma eutético a baixas temperaturas durante a queima, reduzindo assim a temperatura de maturação das argilas. A presença desses óxidos no resíduo, são oriundos provavelmente do feldspato e da mica, corroborando com os resultados apresentados por Babisk *et al.*, (2012) e Júnior *et al.*, (2007).

Comparando-se a composição do resíduo de quartzito com a dos materiais não plásticos, quartzo e feldspato, foi possível observar que o resíduo apresenta uma composição química semelhante à destes materiais, sobretudo à apresentada pelo feldspato. Considerando as enormes quantidades de recursos minerais não renováveis que a indústria cerâmica consome, esta semelhança se torna mais importante.

A composição química das matérias-primas utilizadas nesse estudo apresenta óxidos similares e teores de óxidos que se aproximam de estudos da literatura (Pagani *et al.*, 2010; Bernasconi *et al.*, 2011; Marinoni *et al.*, 2011; Bernasconi *et al.*, 2014) que tratam de massas cerâmicas para obtenção de louça sanitária.

### **Análise Granulométrica**

As principais características granulométricas das matérias-primas, como tamanho médio de partículas e a fração volumétrica das amostras para o diâmetros abaixo de  $2,0\mu\text{m}$ , entre  $2,0\mu\text{m} < D < 20,0\mu\text{m}$  e acima de  $20,0\mu\text{m}$  estão apresentadas nas Tabela 4.

Tabela 4 – Composição granulométrica das curvas de fração acumulada das matérias-primas.

| Matérias-primas | (D<2 $\mu$ m) (%) | (2 $\mu$ m<D<20 $\mu$ m) (%) | (D>20 $\mu$ m) (%) | D <sub>M</sub> *( $\mu$ m) |
|-----------------|-------------------|------------------------------|--------------------|----------------------------|
| Argila          | 42                | 57                           | 1                  | 4                          |
| Caulim          | 43                | 57                           | 0                  | 3                          |
| Feldspato       | 6                 | 38                           | 56                 | 27                         |
| Quartzo         | 20                | 58                           | 22                 | 12                         |
| RQ              | 11                | 43                           | 46                 | 23                         |

D<sub>M</sub>\* é o diâmetro médio das partículas.

Em termos de tamanho médio de partícula (D<sub>M</sub>), a argila e o caulim apresentaram os menores valores, 4 e 3 $\mu$ m, respectivamente, o que já era esperado, pois possuem maior percentual de massa acumulada para o diâmetro abaixo de <2 $\mu$ m, evidenciando elevado teor de fração argila.

Para o feldspato pode-se observar uma maior fração acumulada para diâmetro acima de 20  $\mu$ m e para o quartzo entre 2 $\mu$ m<D<20 $\mu$ m, valores de D<sub>M</sub> de 27 e 12 $\mu$ m, respectivamente.

Stathis *et al.*, (2004), em uma investigação dentro de uma faixa estreita de valores utilizados pela prática industrial, estudaram o efeito do tamanho de grão do quartzo, entre outros parâmetros, sobre as propriedades físicas e mecânicas de uma porcelana sanitária, concluindo que o tamanho ótimo de grão do quartzo foi de 5-20 $\mu$ m. Dentro das condições estudadas pelos autores, o tamanho do grão de quartzo foi fator mais importante em relação às propriedades físicas e este domina a força de flexão de duas maneiras, diretamente induzindo tensões compressivas na fase vítrea e indiretamente através do desenvolvimento de uma microestrutura favorável. Os autores relataram que o teor de quartzo residual diminui à medida que a distribuição de tamanho de partícula diminui, indicando que os grãos de quartzo finos são mais propensos à fusão do que os grãos mais grossos.

Outros pesquisadores (Bernasconi *et al.*, 2011; Bernasconi *et al.*, 2014) que avaliavam a influencia do tamanho médio de partículas do quartzo e feldspato na formação de fases minerais, dilatação térmica e absorção de água em corpos vítreos sanitários, determinaram que, em geral, o menor tamanho de partícula do quartzo e do feldspato exibiu uma maior taxa de transformação de fase, como também afetou o coeficiente de absorção de água, promovendo sua diminuição que implicou em uma maior densificação do produto final. Ainda, o tamanho médio de partícula do

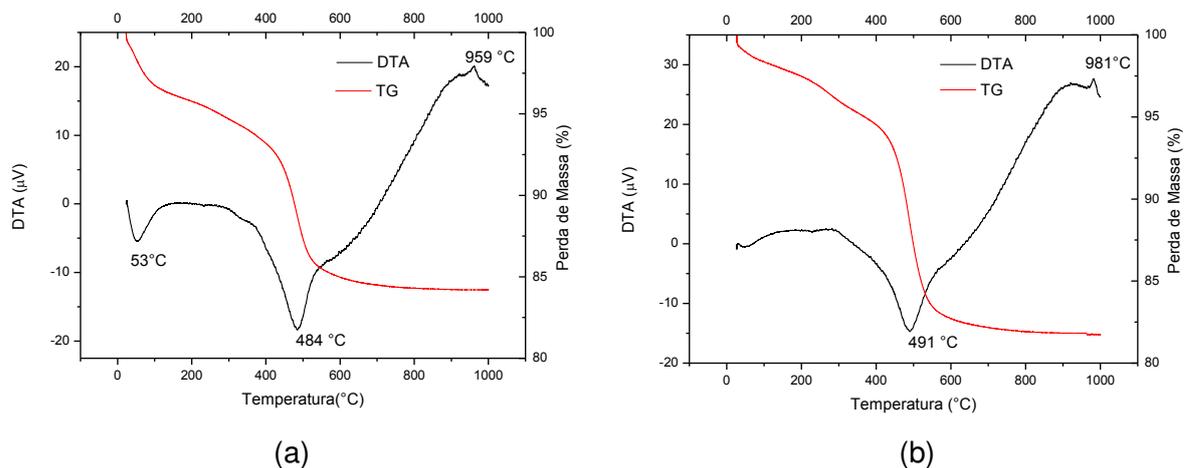
quartzo mostrou ser o parâmetro do processo que mais eficazmente co-relacionou com a expansão térmica da matriz vítrea.

Comparando os aspectos granulométricos dos materiais não plásticos, quartzo e feldspato, com o do resíduo, verificou-se que o resíduo apresentou características granulométricas intermediárias, destacando que o diâmetro médio ( $23\mu\text{m}$ ) foi próximo ao do feldspato ( $27\mu\text{m}$ ).

Como nesta investigação o objetivo é adicionar o resíduo para substituir o feldspato, provavelmente a interferência deste sobre o empacotamento das partículas não será prejudicado, pois quanto mais larga a distribuição do tamanho das partículas, presença de partículas finas, médias e grandes, melhor será a acomodação das partículas. Esse aspecto também poderá contribuir para a obtenção de uma barbotina com as condições reológicas adequadas, adicionando-se uma menor quantidade de água.

### **Análise Térmica (TG e DTA)**

A Figura 9(a-e) mostra as curvas de análise termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTA) das matérias-primas.



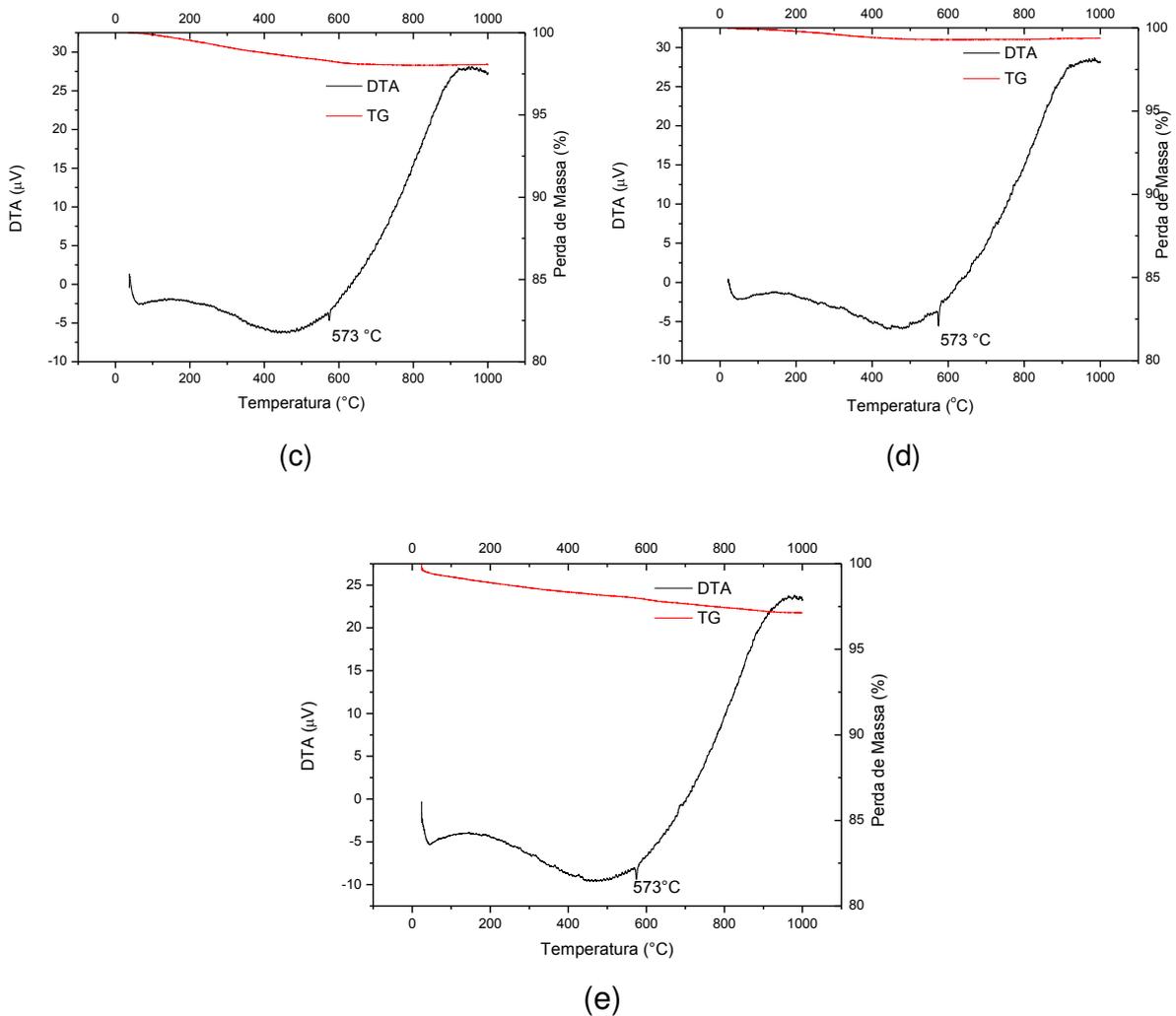


Figura 9 – Análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) das matérias-primas: (a) argila plástica, (b) caulim, (c) feldspato, (d) quartzo e (e) resíduo de quartzito.

Na curva de DTA da argila, Figura 9a, observou-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico com máximo em 53°C, característico da presença de água livre e da água adsorvida na superfície das partículas; um pico endotérmico com máximo em 484 °C referente, provavelmente a desidroxilação dos argilominerais presentes na amostra e um pico exotérmico com máximo em 959 °C, típico do surgimento da nucleação da mulita. Com relação à análise gravimétrica observou-se entre as temperaturas de 25°C e 258°C uma perda de massa de 5,36%, característica da perda de água livre e adsorvida, e de 9,4% referente desidroxilação dos argilominerais entre 332°C e 692°C, observando-se, portanto, uma perda total de 15,66%.

Na Figura 9b há um perfil típico de transformação térmica da caulinita. Podem-se observar as seguintes inflexões: primeiro foi observado um pequeno pico

endotérmico com máximo em 53°C característico da perda de água livre, outro pico endotérmico foi detectado na faixa de temperaturas entre 430 a 550 °C, com máximo a 491°C, característico da transformação da caulinita para metacaulinita, proveniente da desidroxilação; um pico exotérmico com temperatura máxima em 981 °C, associado com o surgimento de espinélio e/ou a nucleação de mulita, como relatado em trabalhos anteriores (Franco *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2016; Dellisanti e Valdrè, 2008). Estas observações são consistentes com as descritas em estudo envolvendo caulin, realizado por Mitrović e Zdujić, (2014). Através da análise gravimétrica observou-se uma perda de massa total de 18,27%.

Foi possível verificar nas curvas TG do feldspato, quartzo e do resíduo de quartzito, Figura 9(c-e) que praticamente não houve ocorrência de perda de massa. Para as curvas DTA, observaram-se picos endotérmicos a 573°C e 574 °C, devido à transformação polimórfica do quartzo  $\alpha$  (alfa) em quartzo  $\beta$  (beta) (Santos, 1992).

### **Fusibilidade do Feldspato e do Resíduo de Quartzito**

A Figura 10(a-b) mostra os cones de fusibilidade do feldspato e do resíduo de quartzito, sinterizados a temperatura de 1200°C.



Figura 10 - Cones de fusibilidade do feldspato (a) e do resíduo de quartzito (b).

O feldspato apresentou coloração branca rosada, enquanto que o resíduo cor mais escura, devido o maior teor de óxido de ferro presente no mesmo, no entanto, apropriado para ser utilizado na fabricação de produtos de cerâmicas brancas,

conforme a literatura (Guimarães *et al.*, 2015; Dondi *et al.*, 2016). Ambos com aspecto de textura da superfície áspera.

As variações dimensionais dos cones de fusibilidade, antes e após sinterização estão contidas na Tabela 5. Observou-se que o resíduo de quartzito apresenta maior grau de fusibilidade, o que está relacionado à presença de uma elevada quantidade de óxidos fundentes ( $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ), como verificado na composição química do mesmo (Tabela 3), como também a menor granulometria do mesmo.

Tabela 5 – Variações dimensionais dos cones de fusibilidade.

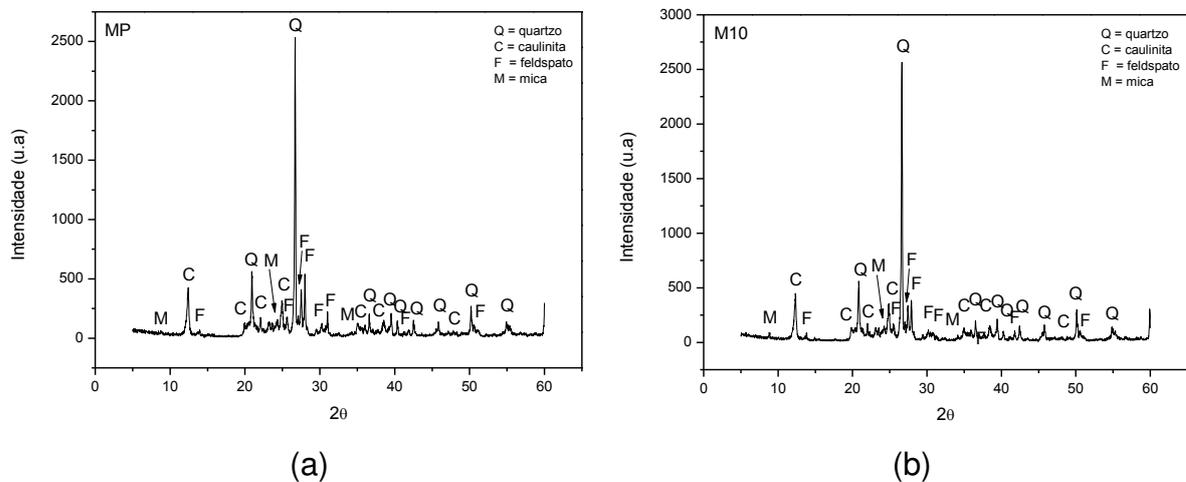
| Matérias-primas | Inicial (mm) | Final (mm) | Varição dimensional (mm) |
|-----------------|--------------|------------|--------------------------|
| Feldspato (d*)  | 40,0         | 32,3       | 7,7 (19,2%)              |
| RQ (d)          | 40,0         | 30,0       | 10,0 (25,0%)             |
| Feldspato (h*)  | 40,0         | 31,0       | 9,0 (22,5%)              |
| RQ (h)          | 40,0         | 26,0       | 14,0 (35,0%)             |

d\* é o diâmetro; h\* é a altura.

## 4.2 Caracterização das Massas Cerâmicas

### Difração de Raios X

A Figura 11(a-e) mostra os padrões de DRX correspondentes às massas cerâmicas.



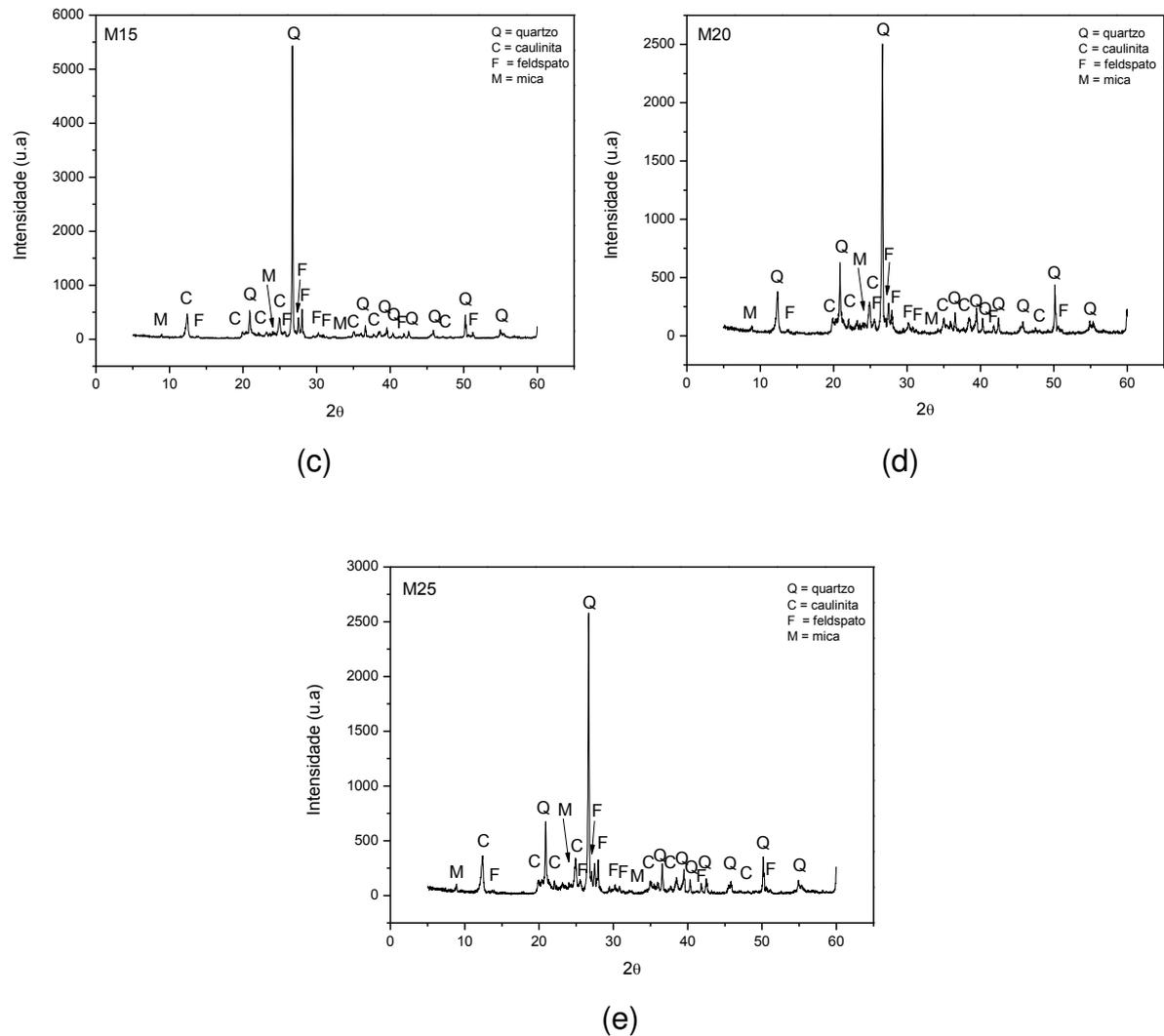


Figura 11 - Padrões de raios X das massas cerâmicas: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20, (e) M25.

Os principais constituintes identificados nas massas cerâmicas, por intermédio da análise por difração de raios X, foram: quartzo, caulinite, feldspato, que fazem parte de sistemas precursores de composições utilizadas em práticas industriais para artigos sanitários. Também é observada a presença de mica. A caulinite como componente de argila, quartzo agente de enchimento, mica e feldspato agentes fundentes. Sendo este último o mais importante para a densificação, pois durante a sinterização ele leva à formação de uma fase líquida que contribui com a redução da porosidade e um consequente aprimoramento da resistência mecânica, dureza e resistência química do material (Alves *et al.*, 2012; Bernasconi *et al.*, 2014).

### **Fluorescência de Raios X**

Na Tabela 6 estão contidos os valores da composição química semi-quantitativa das massas estudadas.

Tabela 6 – Composição química das massas, distribuição dos óxidos (%).

| Amostras | Óxidos           |                                |                                |                  |                  |     |     |        |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----|-----|--------|
|          | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CaO | MgO | Outros |
| MP       | 66,2             | 26,4                           | 1,5                            | 3,5              | 0,3              | 0,8 | 0,9 | 0,4    |
| M10      | 66,4             | 26,7                           | 1,7                            | 3,4              | 0,3              | 0,4 | 0,7 | 0,4    |
| M15      | 65,9             | 27,2                           | 1,7                            | 3,3              | 0,3              | 0,4 | 0,8 | 0,4    |
| M20      | 65,6             | 27,4                           | 1,8                            | 3,0              | 0,4              | 0,4 | 0,8 | 0,6    |
| M25      | 66,8             | 26,1                           | 1,9                            | 3,1              | 0,4              | 0,4 | 0,8 | 0,5    |

Analisando as composições contidas na Tabela 6, pode-se constatar que os percentuais de óxido que compõem as massas cerâmicas são semelhantes.

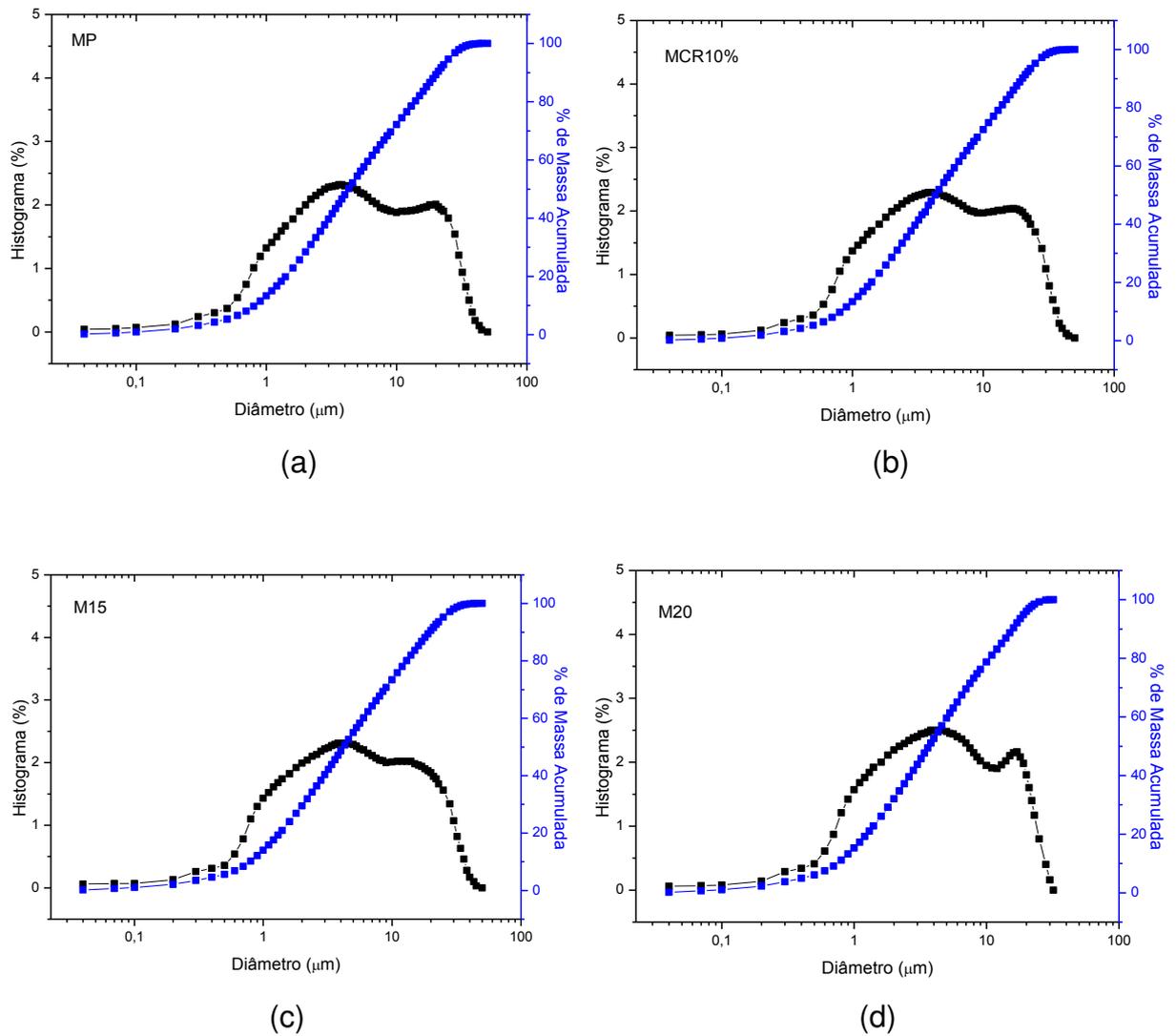
As massas possuem como principais constituintes a sílica e a alumina em conteúdos aproximados, com variações de 65,6 a 66,8% e 26,1 a 27,4%, respectivamente, e óxidos fundentes (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO e MgO). Resultados similares foram encontrados por Marinoni *et al.*, (2013) em estudo que avaliaram o efeito da substituição parcial do feldspato por resíduo de vidro para produção de cerâmica sanitária. Óxidos fundentes são significativos para o processo de síntese da mulita, pois irão favorecer o processo de difusão devido à formação da fase líquida, conduzindo a uma redução da porosidade e consequente aumento da resistência mecânica (Bernasconi *et al.*, 2014). A sílica geralmente é encontrada em diversas fases mineralógicas (argilosas e não argilosas), podendo-se destacar: o quartzo, que é sua forma natural mais pura, caulinita, mica e feldspato. A alumina também tem associação com as fases mineralógicas mencionadas (Carreiro *et al.*, 2016)

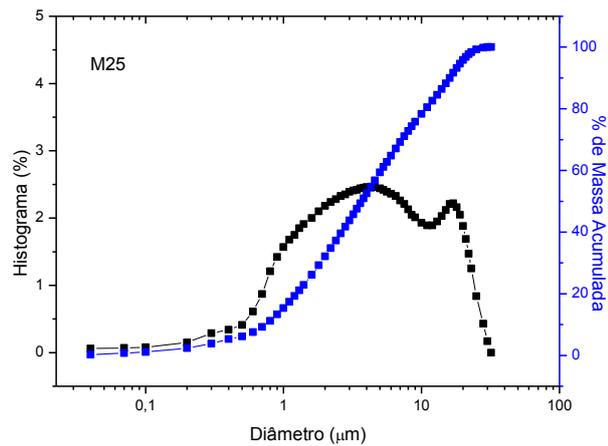
Observou-se também a presença de baixos teores de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que atua como redutor da refratariedade, formador de fase vítrea (Castro *et al.*, 2015), e dá ao corpo cerâmico uma cor vermelha quando o teor for acima de 3% (Dondi *et al.*, 2014; Babisk *et al.*, 2012), logo, as massas apresentaram teores de

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  dentro da faixa observada na literatura para a fabricação de produtos de coloração clara.

### **Análise Granulométrica**

A Figura 12(a-e) mostra as curvas de distribuição granulométrica das massas.





(e)

Figura 12 - Distribuição do tamanho de partículas das massas: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20, (e) M25.

Dentre os fatores determinantes para boa qualidade no processo de colagem de barbotinas destaca-se a distribuição granulométrica. Na Figura 12, nota-se que as respectivas distribuições apresentam uma similaridade. Todas as massas apresentaram curva de distribuição com aspecto bimodal e mesmo para as massas contendo resíduo pode-se observar uma fração elevada para as partículas abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , que pode ser atribuído a maior quantidade de partículas finas do resíduo e menor diâmetro médio de partículas, conforme a Tabela 4.

As principais características granulométricas das massas, como tamanho médio de partícula e frações granulométricas por tamanho de partículas, estão contidas nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7 – Características granulométricas das massas.

| Massas | $D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $D_M^*$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| MP     | 0,8                        | 4,3                        | 20,6                       | 7,7                       |
| M10    | 0,8                        | 4,3                        | 19,9                       | 7,6                       |
| M15    | 0,8                        | 4,2                        | 19,5                       | 7,4                       |
| M20    | 0,7                        | 3,7                        | 15,7                       | 6,0                       |
| M25    | 0,7                        | 3,7                        | 16,0                       | 6,1                       |

$D_M^*$  - Diâmetro médio das partículas

Tabela 8 - Frações granulométricas por tamanho de partículas das massas.

| Massas | (D<2µm) (%) | (2µm<D<20µm) (%) | (D>20µm) (%) |
|--------|-------------|------------------|--------------|
| MP     | 28,4        | 60,8             | 10,8         |
| M10    | 28,8        | 61,8             | 9,4          |
| M15    | 29,5        | 61,1             | 9,4          |
| M20    | 32,0        | 64,0             | 4,0          |
| M25    | 32,1        | 63,7             | 4,2          |

Conforme as Tabelas 7 e 8, as massas cerâmicas apresentaram características de distribuição granulométrica semelhantes, porém observa-se uma diminuição do diâmetro médio das partículas e da fração acumulada para partículas com  $D > 20 \mu\text{m}$  para as massas contendo resíduo, sendo mais acentuada nas massas com 20 e 25% de resíduo, o que pode estar relacionado a maior contribuição do resíduo, o qual apresentou granulometria mais fina que o feldspato.

Verifica-se que os resultados da distribuição granulométrica da massa padrão e das massas com até 15% de resíduo são similares, as quais apresentam diâmetro médio variando de 7,4 a  $7,7 \mu\text{m}$ . Com a adição de teores acima de 15% a concentração aumenta para as faixas granulométricas mais finas, provavelmente, devido a maior contribuição do resíduo, o qual apresenta granulometria mais fina que o feldspato, como verificado anteriormente na Tabela 4. A distribuição granulométrica das massas influencia desde a etapa de conformação até a etapa de queima. Para o processo de colagem, as massas com maior teor de finos provavelmente, irão demandar de maior quantidade de aditivos de processamento.

Como pode ser observado na Tabela 7, todas as massas apresentaram 50% de massa acumulada para partículas apresentando diâmetros menores que  $5 \mu\text{m}$ . Conforme Castro *et al.*, (2015) o fato das massas apresentarem baixa granulometria é do ponto de vista tecnológico bastante favorável, pois quanto menor o tamanho de partícula de uma massa, mais rápidas ocorrem as reações de sinterização, podendo diminuir tanto o tempo quanto a temperatura de sinterização, proporcionando menores custos, aumentando a produtividade, melhorando a plasticidade da massa e aumentando a resistência mecânica dos corpos a verde.

### Microscopia de Alta Temperatura (microscopia de calefação)

A Figura 13 mostra as curvas de microscopia de calefação das amostras MP, M10, M15, M20 e M25.

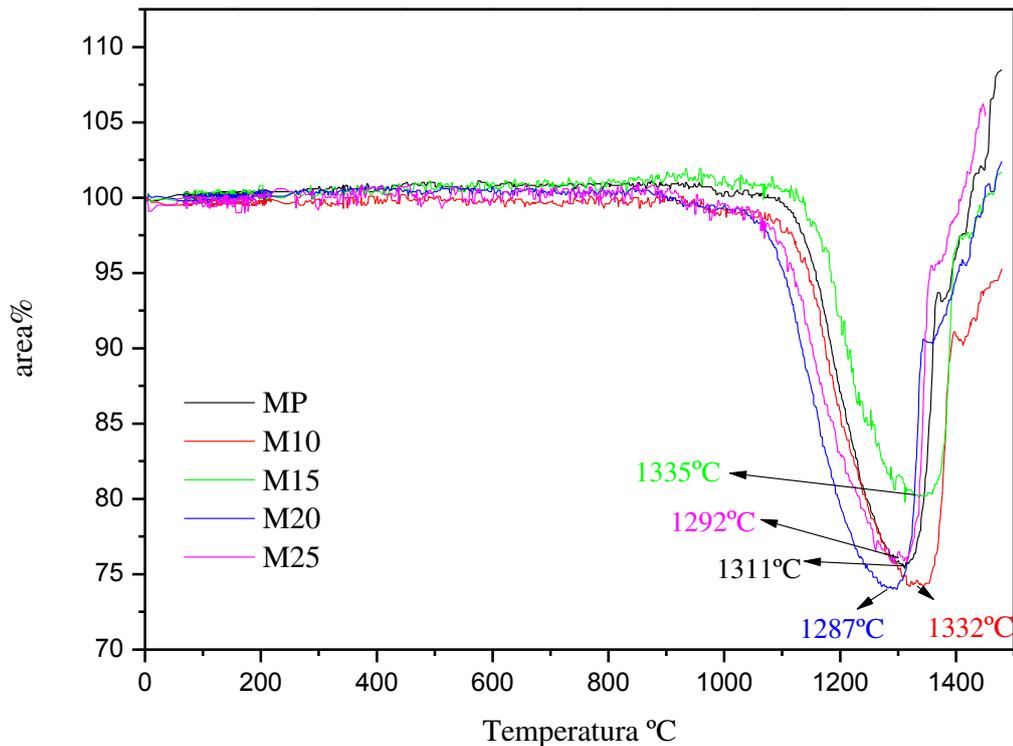


Figura 13 – Área de evolução das massas durante o aquecimento.

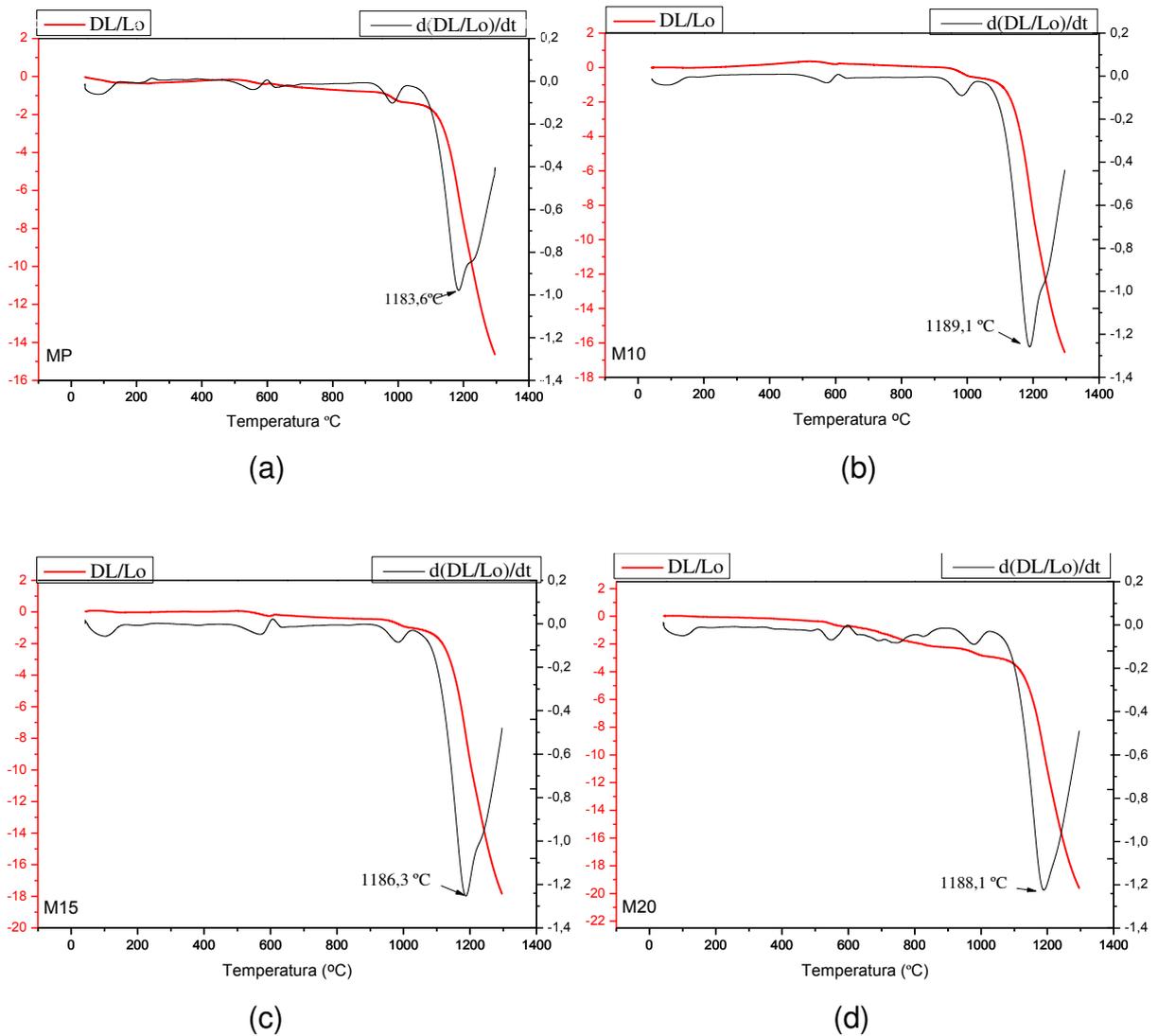
A microscopia de calefação é um caminho complementar à dilatométrica para melhor entender o comportamento térmico das massas. Observou-se na Figura 13 que, as massas com 10 e 15% de resíduo, a retração iniciou em temperaturas de aproximadamente 1080 e 1100°C, respectivamente, comportamento semelhante ao da massa padrão (aproximadamente 1000°C), porém, a expansão iniciou em temperaturas mais alta, 1332 e 1335°C, respectivamente; enquanto que a massa padrão teve início a 1311°C. Para as massas com 20 e 25% de resíduo, a retração teve início em aproximadamente 1040°C e atinge seu máximo a 1287 e 1292°C, respectivamente, temperatura na qual começa a expansão.

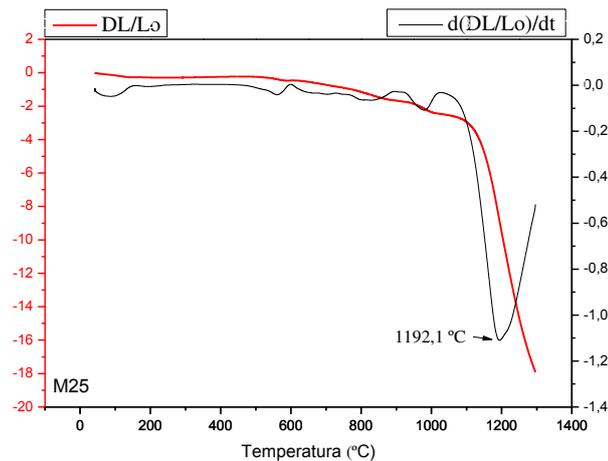
Provavelmente, a incorporação do resíduo em até 15% atuou aumentando a refratariedade das massas, porém, para 20 e 25% do resíduo a refratariedade diminuiu, a expansão iniciou em temperaturas mais baixas, o que pode ser atribuído a maior quantidade de finos nas massas, melhorando o empacotamento, assim

como, a maior quantidade de óxidos fundentes, os quais favorecem a formação de fase líquida e o preenchimento dos poros.

### **Dilatometria**

A Figura 14 mostra as curvas resultantes do ensaio de dilatometria e sua derivada das amostras MP, M10, M15, M20 e M25.





(e)

Figura 14 – Curvas dilatométricas das massas.

As composições com até 20% de resíduo exibiram variações dimensionais semelhantes. Todas as composições revelaram uma pequena retração inicial, provavelmente devido à liberação de água adsorvida.

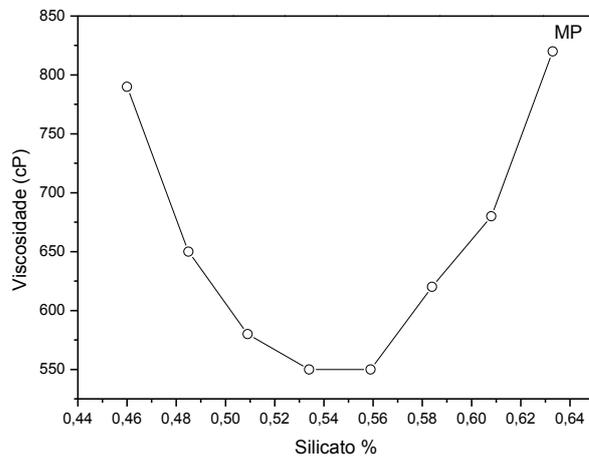
Foi observado uma retração associada à desidroxilação dos argilominerais, com início em aproximadamente 510°C; uma dilatação mais evidente devido à transformação polimórfica do quartzo alfa em beta, que ocorre tipicamente na faixa de 573-575°C. A retração observada entre 890 e 920°C, provavelmente está relacionada à formação de fases cristalinas, e acima de 1030°C os fenômenos de sinterização são então acelerados, o que pode ser atribuído a densificação das amostras, região onde ocorre o fluxo viscoso decorrente da formação das fases líquidas durante a queima.

Verificou-se que as amostras contendo resíduo apresentaram maiores taxas de retração/densificação que a amostra padrão, o que pode ser justificado devido a adição do resíduo favorecer o melhor empacotamento das partículas. A adição do resíduo provocou um aumento na temperatura de máxima taxa de densificação, passando de 1183°C da MP para 1192°C quando adicionado 25% de resíduo, comportamento que pode ser atribuído a maior refratariedade do resíduo.

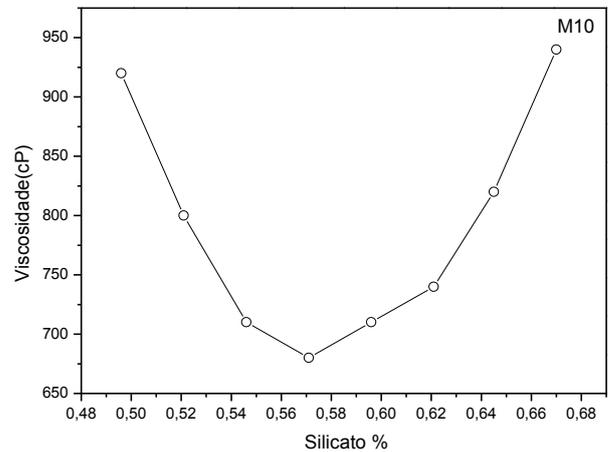
### 4.3 Propriedades Reológicas das Barbotinas Formuladas

#### Análise das Curvas de Defloculação

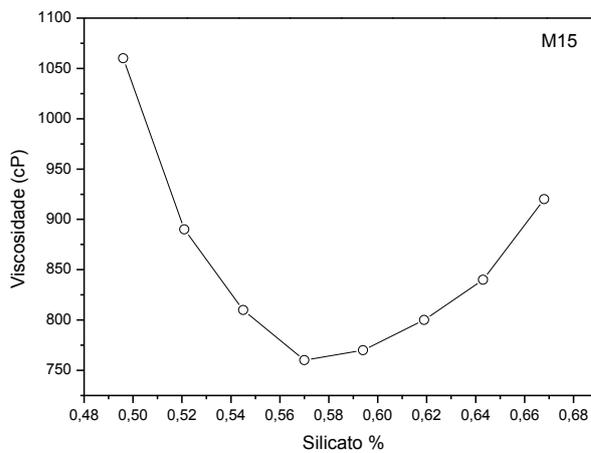
A Figura 15(a-e) ilustra a influência da adição do defloculante silicato de sódio sobre a viscosidade aparente das suspensões. Através das curvas foram determinados os pontos: inicial; o ponto mínimo de viscosidade, que corresponde a máxima dispersão dos agregados e o ponto ótimo, acima do ponto mínimo de viscosidade, que esteja em conformidade com as condições de processo, conforme estabelecido por Santos, (1992).



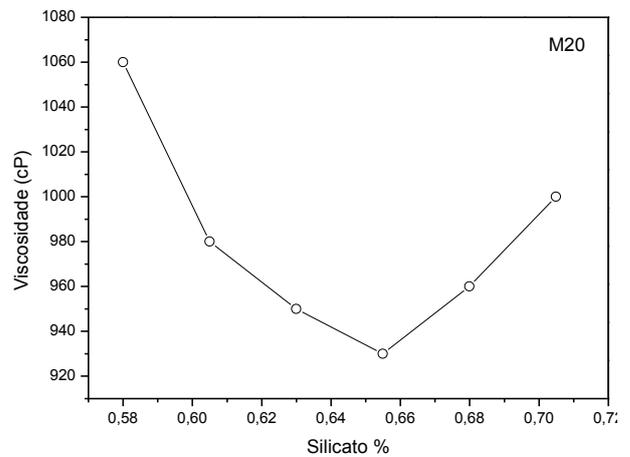
(a)



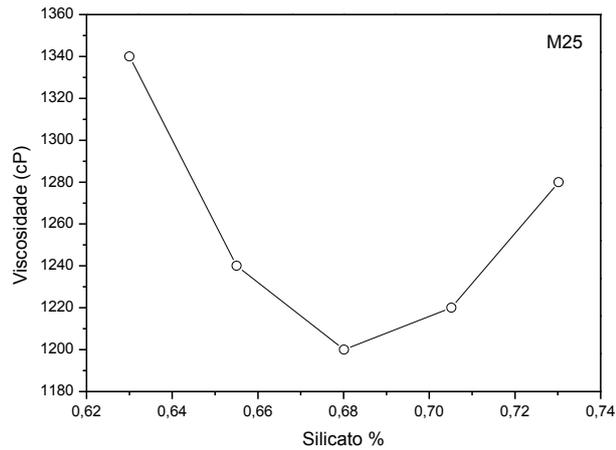
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 15 - Viscosidade em função da quantidade de dispersante das formulações: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20 e (e) M25.

A Tabela 9 apresenta os valores de viscosidade nos pontos inicial, ótimo e mínimo de defloculação das formulações MP, M10, M15, M20 e M25.

Tabela 9 - Valores de viscosidade nos pontos inicial, ótimo e mínimo da curva de defloculação (cP).

| Composição | $\mu(\text{cP})_{\text{Inicial}}$ | $\mu(\text{cP})_{\text{Mínimo}}$ | $\mu(\text{cP})_{\text{Ótimo}}$ |
|------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| MP         | 790                               | 550                              | 650                             |
| M10        | 920                               | 680                              | 800                             |
| M15        | 1060                              | 760                              | 810                             |
| M20        | 1060                              | 930                              | 980                             |
| M25        | 1340                              | 1200                             | 1240                            |

As curvas de defloculação servem de modelo para determinação de quantidades ideais de defloculante empregado nas barbotinas.

Por meio da Figura 15 observam-se curvas de defloculação com comportamentos semelhantes, mas viscosidades distintas. Analisando as curvas ficou evidenciado a diminuição da viscosidade aparente das suspensões de forma acentuada à medida que aumenta a quantidade de silicato de sódio. Após atingir o ponto mínimo, a viscosidade tende a aumentar para todas as formulações. De acordo com a literatura (Papo *et al.*, 2002; Cesconeto *et al.*, 2014), acima do limite de saturação de adsorção, ou seja, do valor mínimo de viscosidade, um adicional de dispersante leva a excesso de concentração na solução, que não é adsorvido na

superfície das partículas em suspensão produzindo reaglomeração das partículas devido à interação do dispersante com a água e interações interfaciais, causando desestabilização, floculação e aumento de viscosidade. Isto é atribuído à quantidade excessiva de cátions  $\text{Na}^+$  no meio, permanecendo livres na suspensão, o que atrapalha o fluxo e faz com que a viscosidade aumente. A quantidade excessiva de cátions  $\text{Na}^+$  reduz a espessura da camada de difusão do sistema. Assim, o valor do potencial zeta diminui e induz a floculação da suspensão (Ortega *et al.*, 1997; Evcin, 2011).

Portanto, é possível concluir que, em altas concentrações de silicato de sódio, a aglomeração começa devido a uma quantidade excessiva de eletrólito, conforme verificado por Deliormanli e Yayla (2004) em estudo que analisaram o efeito do hidróxido de cálcio em barbotina para obtenção de louça sanitária contendo silicato de sódio como agente dispersante.

O silicato de sódio, utilizado como defloculante neste trabalho, promove a dispersão da suspensão pelo mecanismo de estabilização eletrostática, através do desenvolvimento de cargas elétricas negativa na superfície das partículas. Ele causa uma repulsão entre as mesmas evitando que estas formem agregados. Assim, as partículas são afastadas uma das outras, diminuindo a força de atração e a desaglomeração das estruturas formadas, diminuindo a viscosidade aparente. Além de introduzir íons de sódio à suspensão, a sua presença faz com que ocorra a precipitação dos íons de cálcio em forma de silicato cálcico, aumenta o pH e forma um coloide protetor sobre as partículas. Este defloculante pode reagir com a matéria orgânica presente na suspensão formando um coloide protetor atuando como defloculante (Castro e Pandolfelli, 2009; Nikumbh e Adhyapak, 2012; Cesconeto *et al.*, 2014). Por ser de natureza polimérica, o silicato de sódio também gera repulsão estérica (Funk, 2006). No entanto, a polimerização devida a reticulação de moléculas de silicato por cátions multivalentes, deve ser necessária para aumentar a repulsão estérica do defloculante.

A Figura 15a ilustra que inicialmente um teor de 0,46% de silicato produziu uma viscosidade de 790cP para a massa sem resíduo (MP), sendo necessário uma concentração de 0,53% para a obtenção do menor valor de viscosidade (550cP), com a possibilidade de se utilizar concentrações maiores sem que a viscosidade aumente, pois a mesma manteve-se constante no intervalo de 0,53 a 0,56% de defloculante.

Fazendo-se uma análise conjunta das massas, Figura 15(a-e), pode-se observar que houve um aumento gradual da viscosidade, considerando-se a massa de referencia (MP), provavelmente atribuído a adição do resíduo, que por sua vez apresenta granulometria mais fina que o feldspato. A viscosidade mínima é encontrada para conteúdos de dispersante de 0,57% em peso nas composições M10 e M15 (Figura 15b e 15c) e de 0,65% e 0,68% para M20 e M25, (Figura 15d e 15e), respectivamente. Esse acréscimo devido, possivelmente, a distribuição granulométrica com uma maior quantidade de finos apresentada por essas composições, conforme sugere a literatura (Garcia *et al.*, 2003). Portanto, um maior teor de defloculante torna-se necessário para dispersar as partículas.

Estudos recentes (Tunçel e Özel, 2012; Bernasconi *et al.*, 2014; Issi *et al.*, 2017) indicam que o uso de eletrólitos de até 0,8% (em peso) em escala industrial pode fornecer propriedades ótimas de fundição para concentração de 70% em peso de sólidos no processo de conformação por colagem.

O efeito do dispersante no comportamento reológico foi mais intenso na M20 e M25, Figura 15d e 15e respectivamente, provavelmente devido a maiores interações entre as partículas, considerando-se uma maior fração acumulada de partículas com diâmetros abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , conforme verificado na Tabela 8, que favorece o aumento da área de contato entre sólido e líquido. De acordo com outros autores (Carús *et al.*, 2014) a variação do teor de dispersante pode estar relacionada a menor granulometria da suspensão que leva ao aumento na área superficial das partículas.

Neste trabalho, as formulações contendo resíduo, praticamente, apresentaram a mesma distribuição granulométrica para teores de até 15%, já um comportamento diferente pode ser verificado acima desse teor. O menor diâmetro de partículas e maior fração de finos das composições M20 e M25, provavelmente, favoreceu os maiores valores de viscosidades das mesmas.

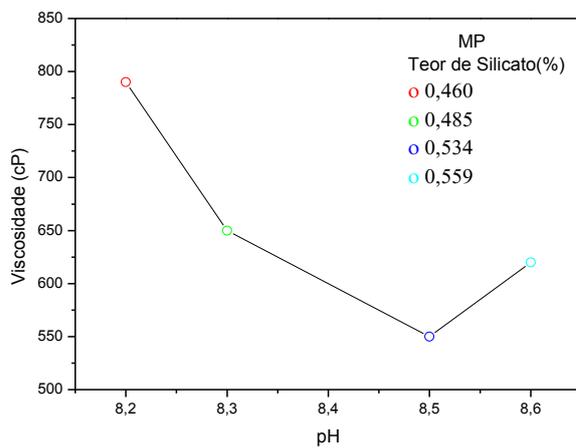
De acordo com Menezes *et al.*, (2014) ao se adicionar o defloculante se estabelece um potencial zeta acima do crítico e as interações face-face e aresta-aresta são destruídas com a repulsão entre as partículas, e a quebra dos agregados e aglomerados resulta na diminuição da viscosidade (há “liberação” da água presente nos poros dos aglomerados, promovendo a diminuição da viscosidade). Com mais eletrólito o sistema se torna instável, o potencial zeta se aproxima do

crítico e há nova agregação/aglomeração entre as partículas, aumentando a viscosidade da barbotina.

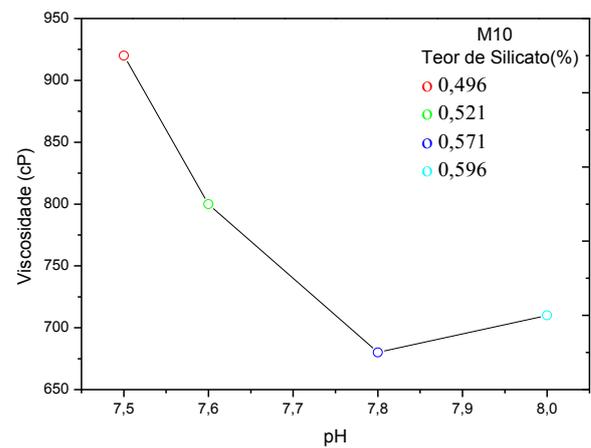
Ficou constatado que as massas formuladas podem ser facilmente defloculadas. Boas características de fluidez foram alcançadas com concentrações ideais de dispersantes, relativamente baixas, em conformidade com o parâmetro utilizado na indústria para o processo de conformação por colagem.

### **Variação do pH na Defloculação das Barbotinas**

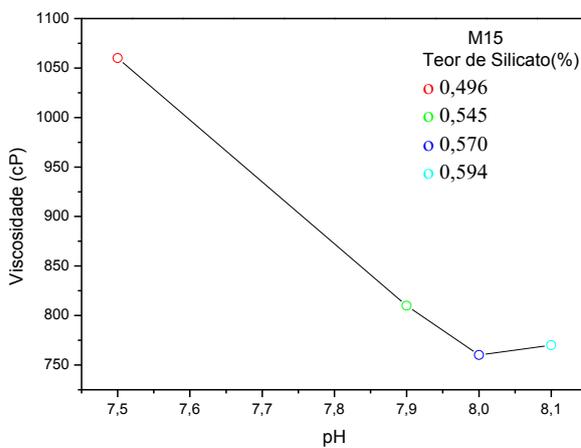
A Figura 16(a-e) representa a viscosidade em função do pH pela adição de silicato de sódio, na curva de defloculação.



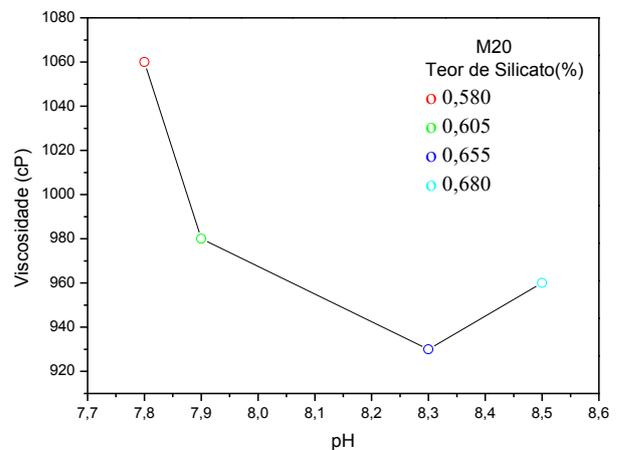
(a)



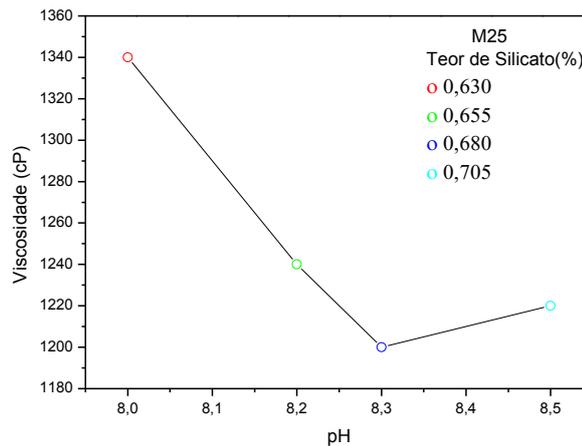
(b)



(b)



(d)



(e)

Figura 16 - Viscosidade das suspensões em função do pH: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20 e (e) M25.

O pH das suspensões é importante no estudo reológico, porque cada material tem um ponto isoelétrico em um pH controlado pela composição da massa. O ponto isoelétrico é o pH no qual o potencial zeta ( $\zeta$ ) é nulo, ou seja, as cargas na superfície do pó são nulas (Dinger, 2002). Neste pH a repulsão entre as partículas é mínima e a suspensão floccula resultando em uma suspensão muito viscosa (Lewis, 2000). Suspensões muito viscosas formam peças com paredes irregulares (Reed, 1995), mas se o pH da suspensão estiver suficientemente distante do ponto isoelétrico a mesma poderá se manter dispersa.

Segundo Andreola *et al.*, (2007) com o aumento da concentração de silicato de sódio em uma suspensão, ocorre gradualmente a redução da tensão de escoamento e um aumento do pH. Com base no que foi apresentado na Figura 16 foi possível constatar uma correlação direta entre a redução da viscosidade mínima aparente com o aumento do pH para todas as suspensões avaliadas, à medida que foi adicionado o silicato de sódio.

Pode-se observar que um valor de viscosidade mínimo foi alcançado na faixa de pH entre 7,5 a 8,5, acima dela, a viscosidade aumentou lentamente. Possivelmente nessa faixa de pH exista uma maior estabilidade do sistema. De acordo com a literatura, o pH de caulins varia normalmente entre 5 e 6, e entre o pH de 7 a 9 uma suspensão contendo caulim encontra-se defloculada, quando se utiliza silicato de sódio ou carbonato de sódio (Minardi e Boscardin, 2006).

De acordo com Nikumbh e Adhyapak (2012), em estudo com barbotinas cerâmicas, sugerem que altas densidades de empacotamento e valores de baixa

viscosidade tendem a formar bons corpos verdes. Normalmente, as suspensões básicas são preferidas para evitar a formação rápida de uma ligação forte entre as suspensões particuladas concentradas e o molde durante o processo de colagem.

#### 4.4 Comportamento Reológico das Barbotinas sobre os Parâmetros de Colagem

Na Tabela estão contidos os resultados referentes à caracterização das barbotinas.

Tabela 10 – Propriedades das Barbotinas.

| Parâmetros                           | MP    | M10  | M15  | M20  | M25  |
|--------------------------------------|-------|------|------|------|------|
| Densidade (g/mL)                     | 1,74  | 1,74 | 1,75 | 1,74 | 1,74 |
| Resíduo <sub>M</sub> #325(%)         | 8,0   | 6,5  | 6,4  | 8,6  | 8,0  |
| Viscosidade (cP)                     | 650   | 800  | 810  | 980  | 1240 |
| Velocidade de Deposição - VD (g/min) | 55,0  | 55,0 | 54,5 | 63,0 | 64,5 |
| Tempo de Secagem (s)                 | 75    | 70   | 69   | 60   | 60   |
| Destacamento                         | Ótimo | Bom  | Bom  | Bom  | Bom  |

Analisando a Tabela 10, observa-se que as massas contendo resíduo apresentaram características reológicas que se aproximam da massa padrão, com valores de densidade variando entre 1,74 a 1,75 g/mL, estando dentro da faixa recomendada na indústria de louças sanitárias, que é de 1,73 a 1,75 g/mL. No entanto, de um modo geral, ao comparar entre si, os resultados das formulações, percebe-se um comportamento diferente de M20 e M25 entre as demais composições.

Para o resíduo de moagem, verifica-se uma pequena variação nos valores das composições contendo resíduo de quartzito, considerando-se que não houve variação no tempo de moagem dessas composições. Pode-se observar que as composições M10 e M15 apresentaram um menor percentual de resíduo de moagem, quando comparadas com as demais; possivelmente, pelo melhor empacotamento das partículas que favoreceu uma maior eficiência na cominuição (Alves *et al.*, 2012). Por outro lado, os resultados indicam que teores acima de 15% de resíduo promoveram um aumento no resíduo de moagem, entretanto com

menores diâmetros de partículas, apresentados na Tabela 7, que por sua vez, pode ter influenciado no aumento da viscosidade e velocidade de deposição (VD) das formulações M20 e M25. Alguns autores (Garcia *et al.*, 2003) relataram que a viscosidade aumenta conforme o tamanho de partícula diminui e que numa dada concentração da fase dispersa, a diminuição de tamanho de partícula resulta na redução da distância entre elas. Carús *et al.*, (2014) sugerem que a menor granulometria produz uma maior quantidade de íons lixiviáveis e ao mesmo tempo, sua maior área superficial das partículas aumenta a área reativa com os íons em suspensão, o que torna o comportamento reológico bastante complexo.

Com relação à velocidade de deposição, provavelmente, os maiores teores de finos do sistema das formulações M20 e M25, promoveram um melhor empacotamento das partículas e conseqüentemente a formação da parede e menor tempo de secagem. A colagem das suspensões não foi alterada, foi observada possível uma fácil desmoldagem e boa qualidade para as peças obtidas com as diferentes suspensões. De acordo com Catafesta *et al.*, (2007), velocidades de deposição mais lentas produzem melhor empacotamento das partículas e melhor densidade a verde. Deste modo, uma barbotina deve ter valores de viscosidade adequados, para que ocorra a velocidade de deposição apropriada, uma melhor formação de camada e para evitar o aparecimento de bolhas.

Os parâmetros avaliados alcançaram resultados próximos aos utilizados pela indústria de louça sanitária que forneceu a composição padrão para realização desse trabalho.

#### **4.5 Coeficiente Linear de Expansão Térmica ( $\alpha$ ) dos espécimes sinterizados**

Para o estudo de expansão/dilatação térmica foram selecionadas apenas as composições MP, M15 e M25, Figura 17(a-c). Na avaliação dos resultados foi dado ênfase ao coeficiente de expansão térmica linear entre 30 e 550°C ( $\alpha_{30-550}$ ). Segundo alguns pesquisadores (Bernasconi *et al.* 2011), a faixa de temperatura 25 a 550°C é a mais significativa em termos de contração, durante o resfriamento, para massas utilizadas em louça sanitária.

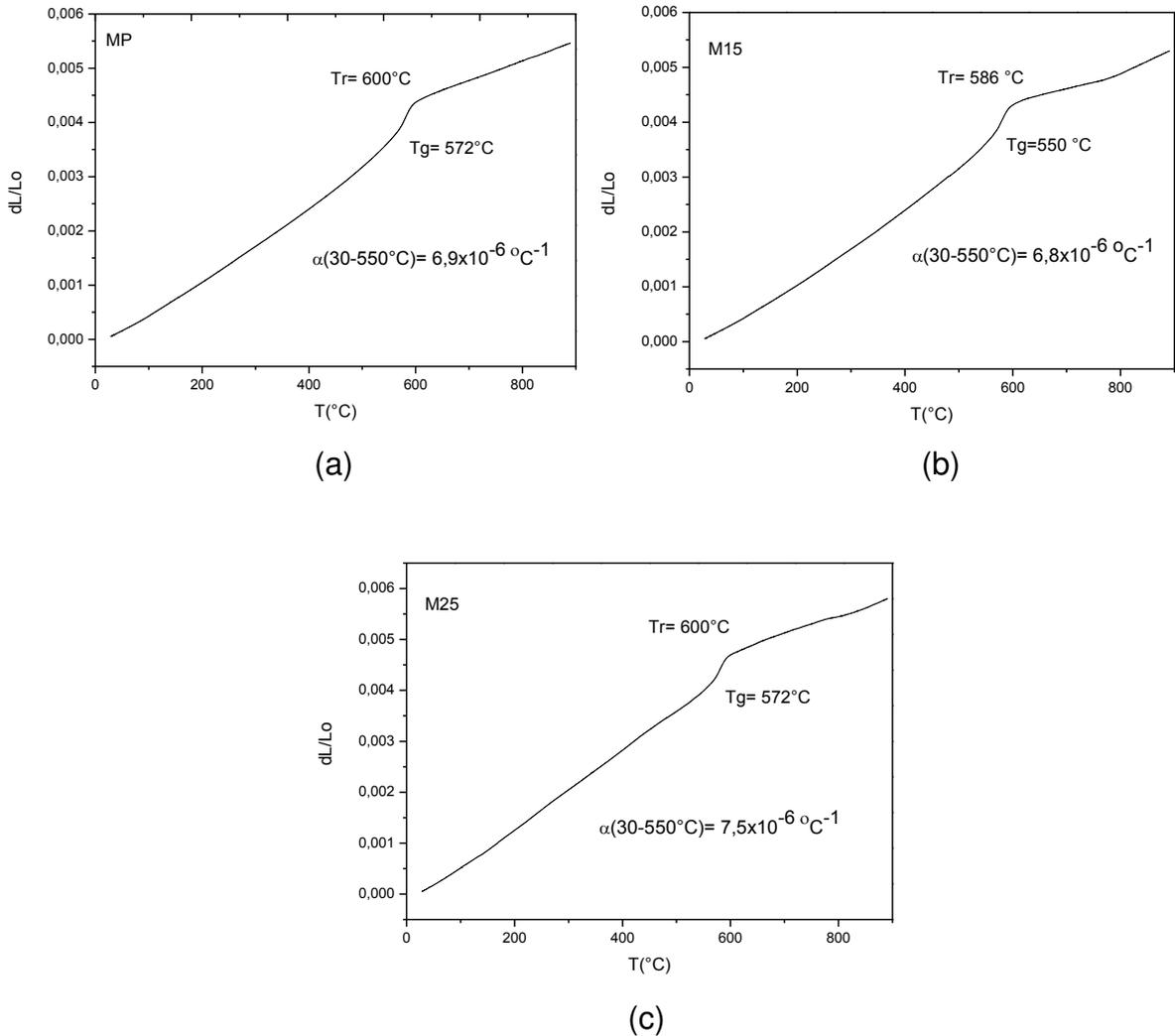


Figura 17 - Curva de dilatação térmica que relaciona a variação dimensional em função da temperatura: (a) MP; (b) M15; (c) M25. [temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) está indicada].

As curvas podem ser divididas em três intervalos de temperatura: o primeiro segmento da curva é praticamente linear, mantendo-se assim até aproximadamente  $572^\circ\text{C}$  para as composições MP e M25, e  $550^\circ\text{C}$  para M15, indicando que não ocorreram mudanças estruturais nessa faixa. A partir destas temperaturas, observa-se uma mudança abrupta do coeficiente angular até aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ , temperatura de expansão máxima, devido a transição de fase  $\alpha$ - $\beta$  que o quartzo sofre à  $573^\circ\text{C}$  provocando aumento de volume. O último, acima de  $600^\circ\text{C}$ , reflete uma variedade de transformações envolvendo a fase vítrea, estando de acordo com a literatura (Bernasconi *et al.*, 2011).

A Figura 17(a-c) mostra uma curva de dilatação térmica típica para um corpo de cerâmica sanitária, conforme Bernasconi *et al.*, (2011). É possível observar um comportamento similar para todas as massas, a massa padrão apresentou

coeficiente de dilatação de  $6,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , já as massas contendo resíduo (M15 e M25) apresentaram coeficientes de  $6,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $7,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente. De acordo com outros autores (Mariononi *et al.*, 2017), em se tratando de cerâmica vítrea, uma expansão linear de aproximadamente  $6,8 - 7,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  garante o acoplamento entre o suporte cerâmico e os vidrados convencionais, que por sua vez, segundo Boudeghdegh *et al.*, (2015), deve ser próximo ao do suporte (na maioria dos casos,  $7,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) para evitar deformações sobre o mesmo.

Em suma, os resultados obtidos são importantes para satisfazer os requisitos dimensionais e de deformação, indicando que podem ser obtidos produtos finais com alta estabilidade dimensional e propriedades de deformação adequadas, de acordo com a literatura (Tarhan *et al.*, 2017).

#### 4.6 Caracterização dos Corpos Cerâmicos Sinterizados de Acordo com Parâmetros Utilizados na Indústria

##### Análise visual da cor após queima

A Figura 18 mostra os resultados quanto à tonalidade dos corpos de prova após queima.

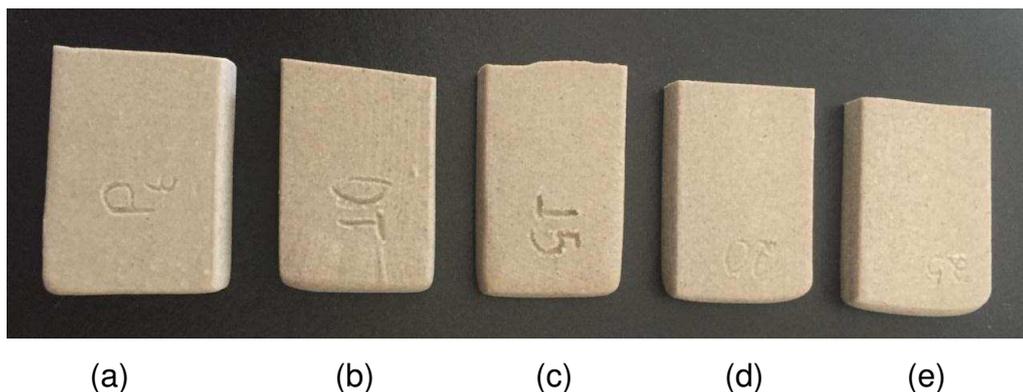


Figura 18 - Tonalidade dos corpos de prova após queima: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20 e (e) M25.

Pode-se observar que não ocorreu variação da cor entre os corpos de prova obtidos com a massa padrão e as massas contendo resíduo, devido à presença de baixas quantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  presentes nas massas, confirmados pela análise química.

## Difração de Raios X

Na Figura 19 são ilustrados os padrões de DRX das amostras sinterizadas à 1200°C com patamar de 40min.

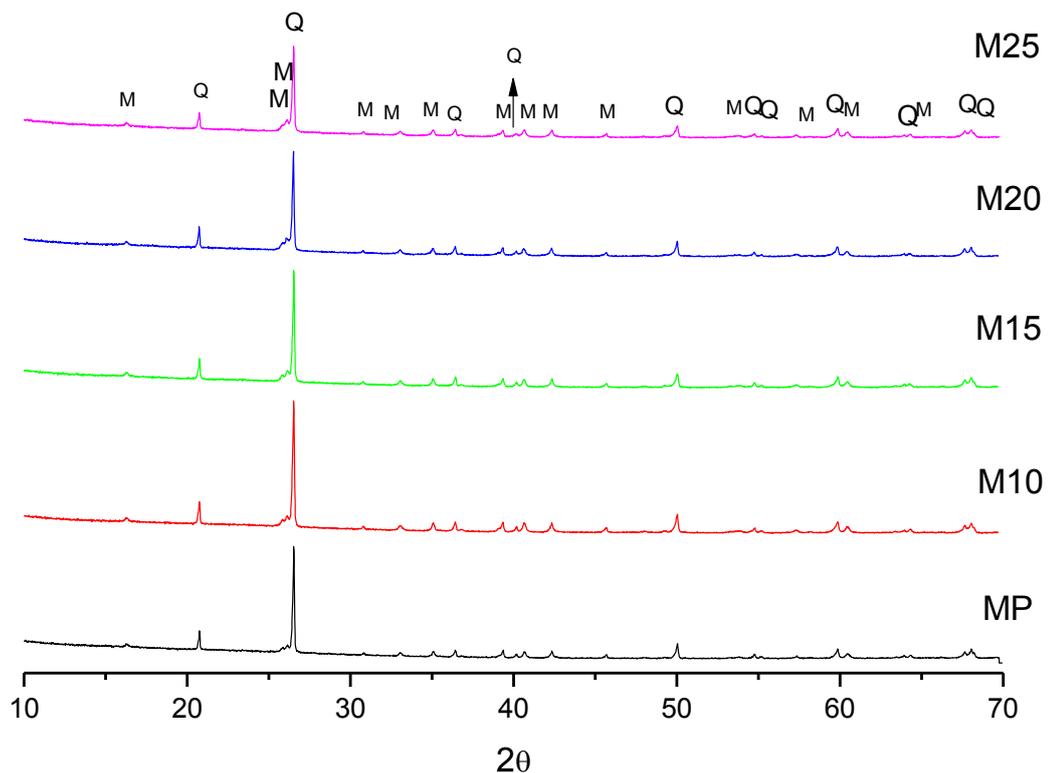


Figura 19 – Padrões de DRX dos espécimes produzidos com as composições MP, M10, M15, M20 e M25 sinterizadas à 1200°C com patamar de 40min: (Q: quartzo, M: mulita).

Para todas as amostras, observa-se a presença de picos característicos de quartzo (JCPDS: 46-1045) e mulita (JCPDS: 15-0776). Outros autores (Pagani *et al.*, 2010; Bernasconi *et al.*, 2011; Mariononi *et al.*, 2011; Bernasconi *et al.*, 2014) que estudaram formulações cerâmicas para produção de louça sanitária, contendo as mesmas matérias-primas utilizadas na formulação padrão deste trabalho, obtiveram composição mineralógica semelhante. De acordo com Bernasconi *et al.*, (2011), os minerais de argila e caulinita desaparecem após o tratamento térmico, pois as suas reações de decomposição ocorrem a uma temperatura mais baixa promovendo a formação de mulita e fase vítrea rica em Si-Al.

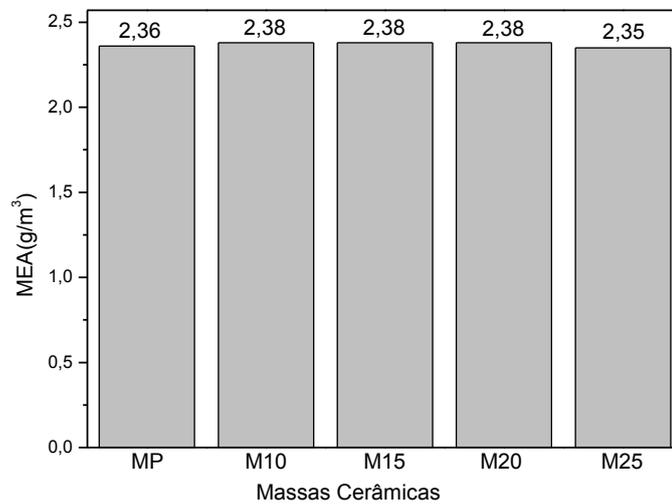
É possível observar que não foi encontrada nenhuma outra fase nova. Neste sentido, pode-se constatar que a presença do resíduo não alterou as fases

cristalinas presentes nas peças sinterizadas. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Li *et al.*, 2015).

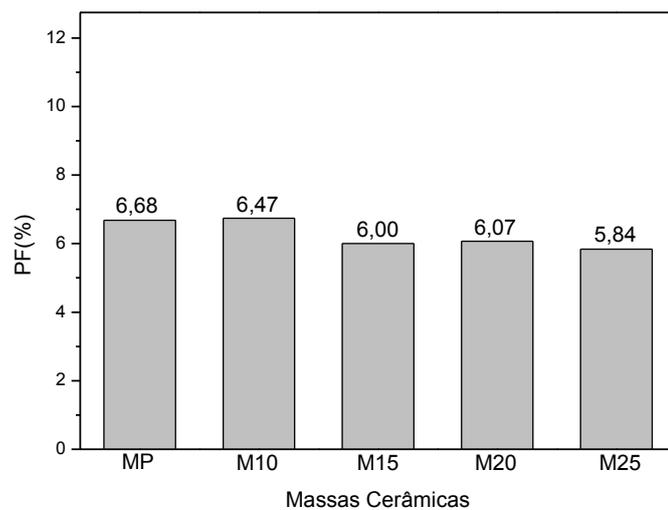
### 4.6.3 Corpos Cerâmicos Não Esmaltados

#### Propriedades Físico-Mecânicas

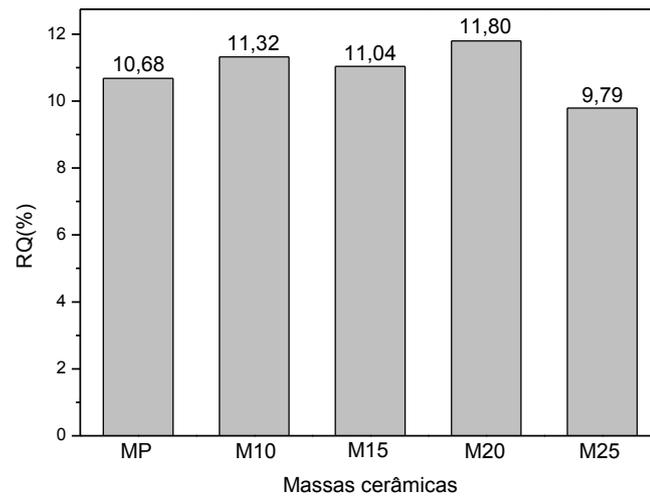
A Figura 20(a-e) mostra as características tecnológicas das peças sinterizadas à  $T_{max}$  de 1200 °C com tempo de permanência de 40min na  $T_{max}$ .



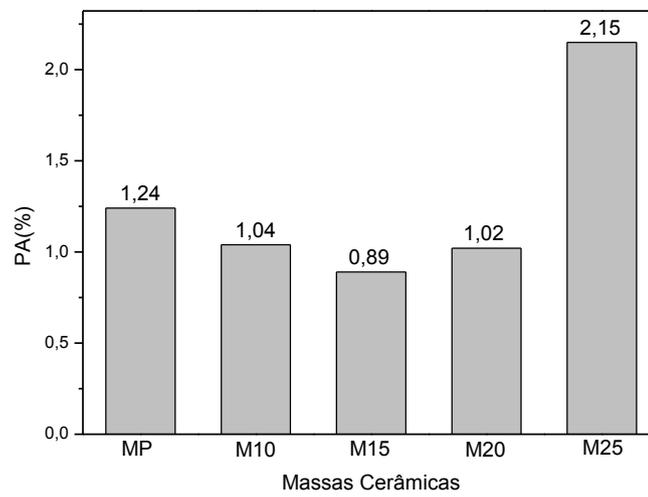
(a)



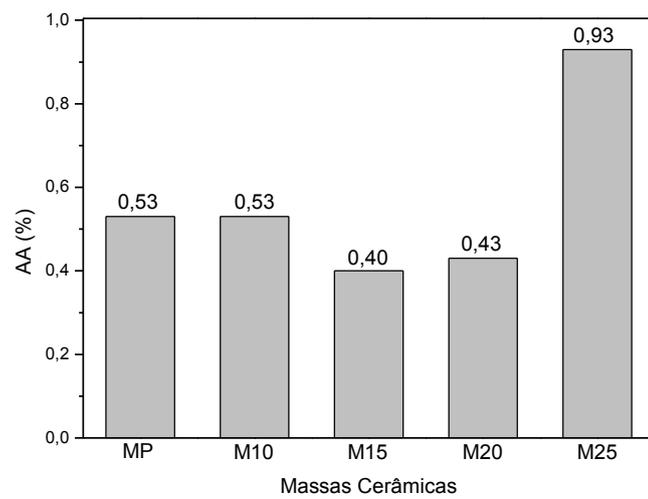
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 20 - Caracterização tecnológica das peças: (a) MEA - Massa Específica Aparente; (b) PF - Perda ao Fogo; (c) RQ - Retração de Queima; (d) PA – Porosidade Aparente; (e) AA - Absorção de Água.

É possível observar na Figura 20(a-e), de um modo geral, que as composições contendo resíduo (M10, M15, M20, M25) apresentam características que se aproximam da padrão de referência (MP).

Conforme a Figura 20a, pode-se verificar que a densidade aparente das amostras contendo resíduo não apresentaram diferenças estatisticamente significativas (teste t, valor  $p > 0,05$ ) em relação à massa padrão, mantendo-se na faixa de 2,3 e 2,4 g/cm<sup>3</sup>.

A perda ao fogo das amostras na Figura 20b, apresentou um comportamento semelhante (5,4 a 6,7%), não há diferenças estatisticamente significativas (teste t, valor  $p > 0,05$ ), que pode ser explicada pela perda de água associada a estrutura dos argilominerais e matéria orgânica eliminada durante o processo de queima. Os argilominerais quando aquecidos até 150°C perdem água dos poros e a água adsorvida, e entre 400°C e 900°C ocorre a expulsão da água ligada estruturalmente sob forma de grupos OH- (Zaccaron *et al.*, 2014).

Os resultados de retração de queima exibiram valores entre 9,8 e 11,8%, que estão em conformidade com a faixa recomendada para grés cerâmicos sanitários, de acordo com a norma da ABNT/ NBR 15097-1 (2011) e também com a literatura (Martini *et al.*, 2017), que recomenda uma retração final inferior a 12%, pois valores mais elevados significariam uma deformação inaceitável. Observou-se que para adições de até 20% em peso de resíduo, houve um aumento quando comparada a massa padrão e, para além deste, a retração diminuiu (teste t, valor  $p < 0,05$ ). Esse comportamento corrobora com o observado na dilatométrica (Figura 14), em virtude das maiores taxas de retração, das amostras contendo resíduo, sendo que a amostra M25 apresentou uma menor taxa de retração quando comparada entre elas, mas não apresentou diferenças em relação a M10 e M15. Durante o processo de sinterização a ocorrência de retração no produto é consequência da grande quantidade de fase líquida formada, promovida pela presença de materiais fundentes na massa (Diella *et al.*, 2015). Provavelmente, além do K<sub>2</sub>O, CaO e MgO, o ferro presente no resíduo atuou como agente fundente diminuindo o ponto de fusão das amostras, e, portanto, a produção de fase líquida (QI *et al.*, 2009). Resultados similares foram observados por Silva *et al.*, (2011), os quais sugeriram que esse comportamento pode estar relacionado a dois outros efeitos combinados: (i) incorporação de maior quantidade de partículas de quartzo na formulação, tendo em vista o alto teor de sílica na composição química do resíduo; e (ii) formação de

porosidade fechada que caracteriza a sobre queima, resultando em expansão da estrutura.

No que se refere à absorção de água e porosidade aparente, Figura 20c e 20d, respectivamente, não houve diferença estatisticamente significativa com a amostra padrão (teste t, valor  $p > 0,05$ ) ao se comparar com os valores das amostras M10 à M20. No entanto, observou-se um acréscimo dessas propriedades quando se utilizou 25% de resíduo (teste t, valor  $p < 0,05$ ). Foi observada uma variação entre 0,89 e 2,15% na porosidade aparente e entre 0,40 e 0,93% de absorção de água, sendo que apenas as massas cerâmicas com até 20% de resíduo podem ser recomendadas por apresentarem valores de aproximadamente 0,5% de absorção, corroborando com outros autores (Bernasconi *et al.*, 2011) que investigaram a absorção de água em louças sanitárias. As peças obtidas pela composição M25 apresentaram valores de absorção de água inadequados para aplicação em louça sanitária, conforme a norma ABNT/NBR 15097-1(2017), que preconiza o valor máximo de absorção em até 0,5%.

De acordo com a literatura, (Weizenmann *et al.*, 2013) a absorção de água tende a diminuir quando a densificação de um material aumenta. Isto ocorre porque a absorção de água está diretamente ligada à porosidade aparente, ou seja, quanto mais porosa é a peça, maior a absorção de água. Nesse estudo, o resíduo de quartzito, além do seu poder fundente, apresentou uma granulometria mais fina que a do feldspato, o que também pode ter contribuído com a redução desses parâmetros, pois o menor tamanho de partícula do resíduo pode ter facilitado no processo de densificação, seja favorecendo a formação de fase líquida, a cinética de reações do processo de difusão ou um melhor empacotamento das partículas, implicando em uma maior densificação, aumento da retração e diminuição da absorção de água (He *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2015). Por outro lado, a presença de um maior teor de resíduo nas composições M20 e M25, provavelmente prejudicou o empacotamento das partículas durante a sinterização, haja vista a sua granulometria diferenciada, conduzindo a uma menor taxa de densificação, como verificado na análise dilatométrica.

As características físicas dos corpos produzidos com as formulações contendo resíduo de quartzito não são prejudicadas quando da substituição parcial do feldspato em até 20% na massa. As mesmas se mantiveram dentro da faixa

aceitável para a comercialização de grés cerâmicos, segundo a norma ABNT/NBR 15097-1 (2017).

Na Tabela 11 estão contidos os valores das propriedades mecânicas das peças.

Tabela 11 – Caracterização das propriedades mecânicas dos espécimes sem esmalte.

| Propriedades                     | Espécimes |      |      |      |      |
|----------------------------------|-----------|------|------|------|------|
|                                  | MP        | M10  | M15  | M20  | M25  |
| Módulo de elasticidade (GPa)     | 57,0      | 58,0 | 57,0 | 59,0 | 34,6 |
| Microdureza Vickers (GPa)        | 4,5       | 6,0  | 6,4  | 6,0  | 5,4  |
| Módulo de ruptura à flexão (MPa) | 41,0      | 44,0 | 42,0 | 40,5 | 28,0 |

Conforme os resultados contidos na Tabela 11, constatou-se que adições de até 20% de resíduo, promoveu uma melhoria na dureza dos corpos cerâmicos, com valores superiores (teste t, valor  $p < 0,05$ ) aos obtidos pela composição de referência MP, atribuído, provavelmente, a menor quantidade de fase vítrea, que favoreceu a melhoria na dureza, conforme observado por outros pesquisadores (Ustundag *et al.*, 2006; Tarhan *et al.*, 2017). Nesse estudo, observou-se que, a adição de até 15% de resíduo tem favorecido a refratariedade das massas.

Os valores do módulo de elasticidade mantiveram-se praticamente constantes e o módulo de ruptura à flexão não apresentou diferença estatisticamente significativa entre os valores (teste t, valor  $p > 0,05$ ) quando foi adicionado até 20% de resíduo, para além deste teor houve uma diminuição do módulo (teste t, valor  $p < 0,05$ ), o que está relacionado à maior temperatura de máxima retração e menor velocidade de retração da amostra M25, verificadas anteriormente.

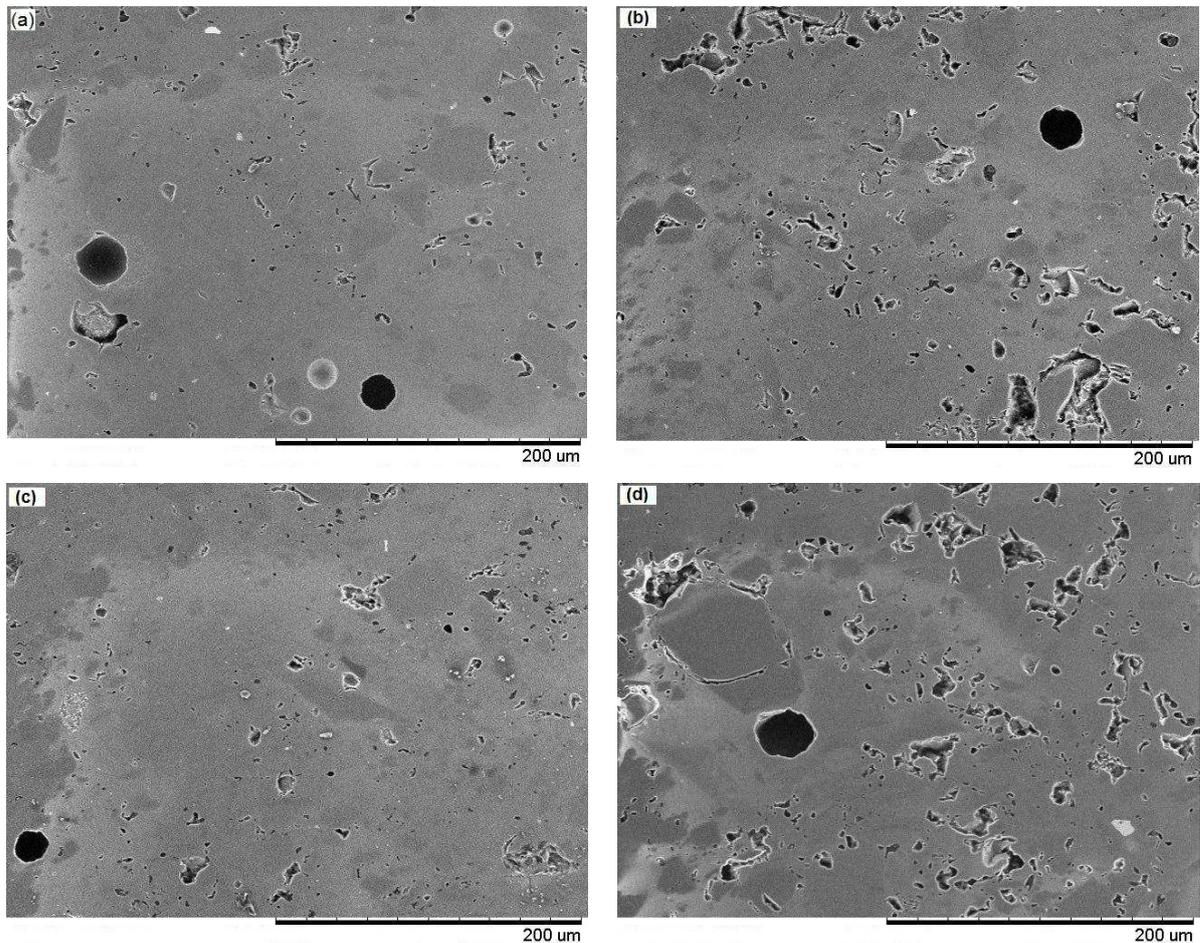
Foi observada que a adição de 25% de resíduo de quartzito, implicou numa redução significativa das propriedades das peças produzidas, o que pode estar associado, além da maior porosidade aparente verificada na Figura 20d, à alta viscosidade da suspensão preparada a partir da composição M25, como verificado na Figura 15e. Ochoa *et al.* (2017) sugerem que viscosidades excessivamente altas podem gerar defeitos que interferem nas propriedades devido ao aprisionamento de bolhas de ar na suspensão. Alguns autores (Takao *et al.*, 2000) que avaliaram

propriedades de peças cerâmicas obtidas a partir de barbotinas contendo alumina, observaram que a viscosidade da barbotina influencia na eliminação das bolhas durante o processo de colagem, de modo que as peças obtidas com as barbotinas apresentando maior viscosidade apresentaram menor resistência mecânica.

Em referência a resistência à flexão, a extrema compactação dos corpos cerâmicos obtidos com até 20% em peso de resíduo pode ser confirmada pelo alto valor desse parâmetro, a qual deve ser em média 35 MPa, de acordo com a literatura (Iqbal e Lee, 2000). É interessante destacar que o comportamento das propriedades mecânicas é consistente com as tecnológicas.

### **Análise da Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Figura 21(a-e) mostra as imagens obtidas por MEV da superfície polida das composições estudadas, com ampliação de 500 vezes.



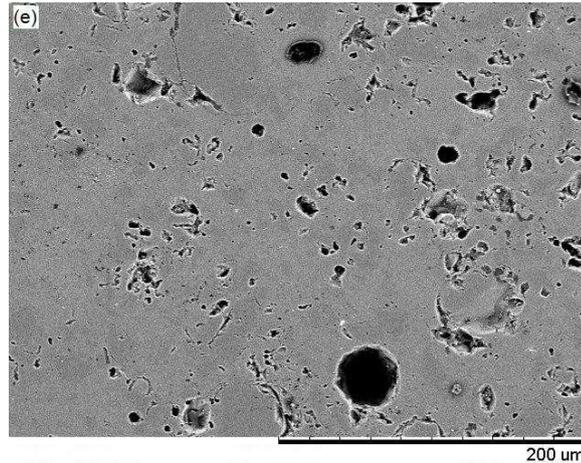


Figura 21 - Micrografias das superfícies polidas das peças sinterizadas com o ciclo de queima industrial: (a) MP; (b) M10; (c) M15; (d) M20 e (e) M25.

Pode-se observar, de um modo geral, a presença de poros fechados e isolados que se apresentam de dois tipos: poros não esféricos, característico de um processo de densificação incompleta; e poros que estão rodeados de zonas densas e com formato essencialmente esférico, devido a uma sinterização completa dos corpos. Em processos de conformação por colagem, poros esféricos podem ainda ser originados por problemas durante o processamento, devido o aprisionamento de bolhas de ar, conforme sugere a literatura (Takao *et al.*, 2000).

Comparando as micrografias dos corpos cerâmicos, é possível verificar que as peças obtidas pelas formulações M10 e M15, Figura 21b e 21c, respectivamente, apresentaram uma morfologia similar à exibida pela MP, Figura 21a, com poucos poros arredondados e isolados, que indicam o desenvolvimento consistente da fase líquida durante a sinterização (Kim *et al.*, 2015). Nas amostras M20 e M25, Figura 21d e 21e, respectivamente, observa-se uma morfologia que difere das demais, pois uma superfície mais porosa pode ser observada, o que contribuiu para a diminuição da resistência mecânica dos corpos cerâmicos produzidos, como também verificado na literatura (Takao *et al.*, 2000).

Os aspectos observados nas microestruturas corroboram com os resultados das propriedades tecnológicas.

#### 4.6.4 Corpos Cerâmicos Esmaltados

Os resultados apresentados a partir desse tópico são referentes aos corpos de prova esmaltados e sinterizados nas mesmas condições do ciclo de queima industrial ( $T_{\max}$  de 1200°C com tempo de permanência de 40min na  $T_{\max}$ ).

##### Propriedades Físico-Mecânicas

A Figura 22(a-e) mostra a superfície esmaltada dos corpos de prova, após queima.

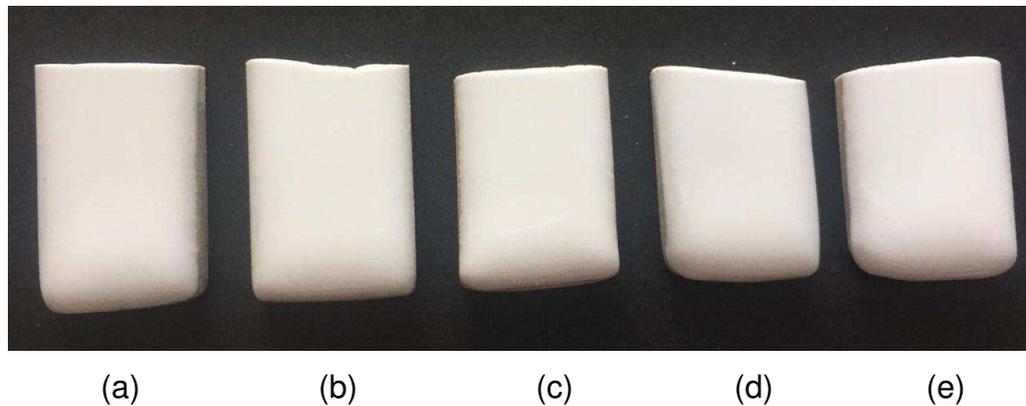
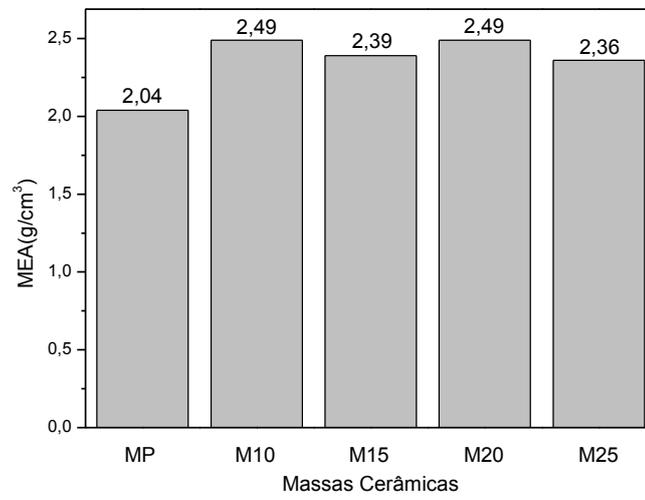


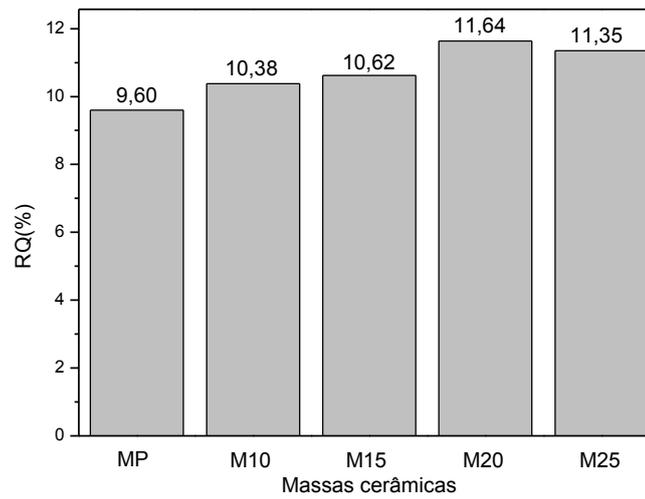
Figura 22 - Superfície esmaltada dos corpos de prova, após queima: (a) MP, (b) M10, (c) M15, (d) M20 e (e) M25.

Fazendo-se uma análise visual da superfície esmaltada, observou-se que os corpos de prova à base de resíduo de quartzito apresentaram aparência similar à da massa padrão. Não ocorreram problemas de gretamento do esmalte (trincas superficiais) implicando que houve compatibilidade quanto ao coeficiente de expansão térmica, entre o esmalte e o suporte cerâmico. Alguns furos foram observados, mas, em síntese, foram obtidas peças cerâmicas com uma boa aparência superficial; lisa e brilhante. Resultados similares foram obtidos por Nghah *et al.*, (2016).

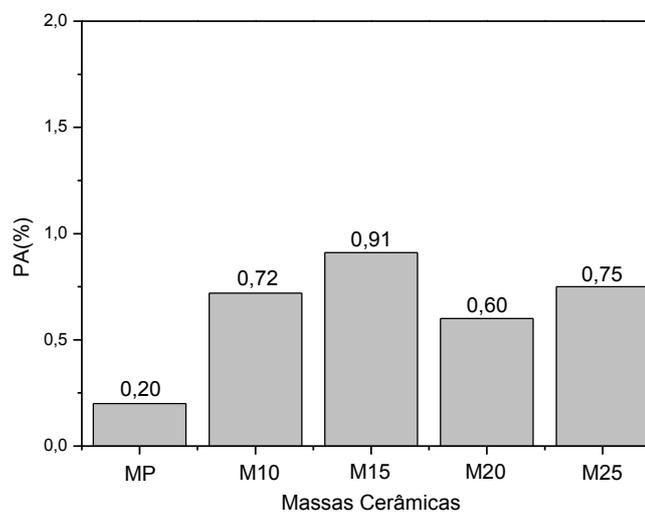
A Figura 23(a-d) mostra as características tecnológicas dos corpos de prova.



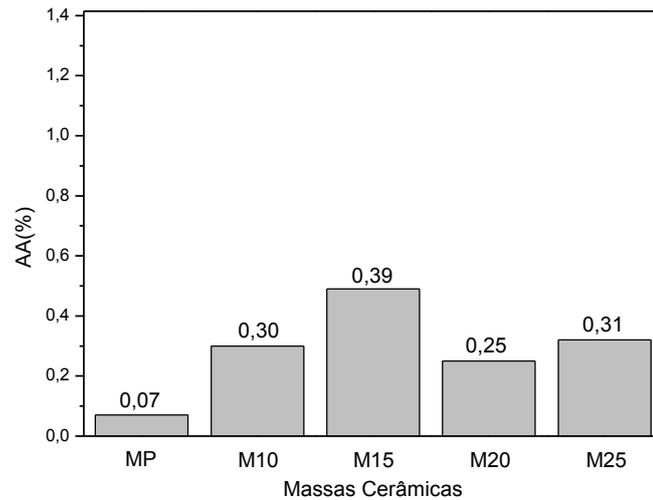
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 23 - Caracterização tecnológica das peças: (a) MEA - Massa Específica Aparente; (b) RQ - Retração de Queima; (c) PA – Porosidade Aparente; (d) AA - Absorção de Água.

Em termos de massa específica aparente, Figura 23a, observou-se que todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, pois não houve diferença significativa (teste  $t$ , valor  $p > 0,05$ ) entre os maiores valores apresentados pelas amostras contendo resíduo e a padrão, mantendo-se na faixa de 2,04 e 2,49 g/cm<sup>3</sup>. Por outro lado, ocorreu um incremento na retração de queima, porosidade aparente e absorção de água (teste  $t$ , valor  $p < 0,05$ ), para todas as amostras contendo resíduo. No entanto, mantiveram-se dentro da faixa adequada para produtos de louça sanitária, conforme a norma ABNT/NBR 15097 (2017). Porém, quando se comparou às amostras sinterizadas sem esmalte, foi observada uma diminuição dessas propriedades (teste  $t$ , valor  $p < 0,05$ ), como esperado, mesmo havendo similaridade entre as massas específicas aparente (teste  $t$ , valor  $p > 0,05$ ).

A retração de queima estimada na Figura 23b mostra uma tendência semelhante à observada na Figura 23c, na qual as amostras contendo resíduo exibiram maior retração que à amostra padrão, um incremento de aproximadamente 2%. Este resultado vai ao encontro do que foi observado na dilatometria (Figura 14), como já mencionado neste trabalho, em que foi verificada uma maior taxa de retração/densificação dessas amostras do que a apresentada pela padrão. Em suma, a elevada retração no produto durante a sinterização, está relacionada a maior densificação, conforme Martini *et al.*, (2017), que estudaram composições de louças sanitária à base de resíduo de vidro e materiais reciclados.

No que se refere à porosidade aparente e a absorção de água, estas exibiram comportamento similar, mantendo-se na faixa 0,20 - 0,91% e 0,07 - 0,39%, respectivamente. A capacidade de absorção de água para os corpos cerâmicos foram inferior a 0,5%, conforme preconiza a norma brasileira para Aparelhos Sanitários, ABNT/ NBR 15097-1 (2017).

Para outros autores (Bernasconi *et al.*, 2011), os baixos valores de absorção de água e porosidade refletem um alto grau de densificação, decorrente da formação da fase vítrea e vedação dos poros, como afirmado por Boussak *et al.*, (2015) e também verificado por Owoeye *et al.*, (2018), que estudaram o efeito de resíduos de vidros nas propriedades físico-mecânicas de porcelanas triaxiais. Durante o processo de sinterização, a porosidade do corpo cerâmico é reduzida devido a grande quantidade de fase líquida formada, que preenche os poros, promovida pela presença de materiais fundentes na massa (Diella *et al.*, 2015).

De um modo geral, as amostras cerâmicas à base de resíduo de quartzito mostraram resultados promissores, visto que o mesmo não interferiu sobre o acordo entre o esmalte e o suporte, pois os valores das propriedades tecnológicas coincidem com os da amostra padrão. Em síntese, estes resultados tornam-se importantes, uma vez que, satisfazem os requisitos da norma brasileira para aparelhos sanitários, indicando que produtos finais com propriedades tecnológicas adequadas podem ser obtidos com a incorporação de resíduo de quartzito em formulações para grés sanitários.

As propriedades mecânicas dos espécimes são dadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Caracterização das propriedades mecânicas dos espécimes com esmalte.

| Propriedades                     | Espécimes |      |      |      |      |
|----------------------------------|-----------|------|------|------|------|
|                                  | MP        | M10  | M15  | M20  | M25  |
| Módulo de elasticidade (GPa)     | 67,0      | 67,0 | 58,0 | 57,0 | 57,0 |
| Módulo de ruptura à flexão (MPa) | 41,5      | 42,0 | 40,0 | 41,5 | 43,6 |

É possível observar que, as amostras contendo resíduo apresentaram resultados próximos ao da massa padrão. A incorporação crescente do mesmo não interferiu sobre os valores das propriedades investigadas, pois não houve variação significativa quando comparadas entre elas e em relação a padrão (teste t, valor  $p >$

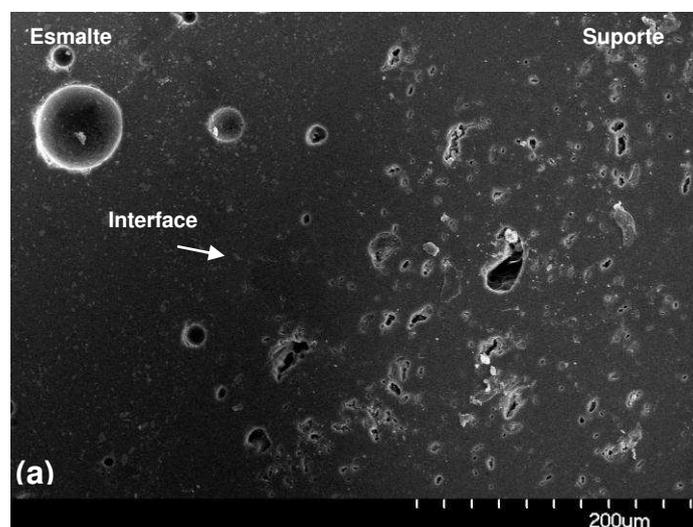
0,05), mesmo sendo observada uma redução dos valores do módulo de elasticidade (de 67,0 para 57,0 GPa), já o módulo de ruptura manteve-se na faixa de 40,0 a 43,6Mpa).

Comparativamente às amostras sem esmalte (Tabela 11), observou-se que os valores mantiveram-se praticamente constantes, não houve variações significativas (teste t, valor  $p > 0,05$ ), com exceção da amostra M25, que apresentou uma melhoria (teste t, valor  $p < 0,05$ ), um incremento de 35 para 58GPa no módulo de elasticidade e de 28 para 44MPa no módulo de ruptura, atribuído, provavelmente, a penetração do esmalte nos poros do suporte cerâmico.

Sabendo-se da existência de uma dependência linear inversa entre o módulo de elasticidade e porosidade, assim como, entre essa e a resistência à flexão (Maity e SarKar, 1996), constatou-se que, embora tenha ocorrido uma redução da porosidade aparente e absorção de água, não houve variação nas propriedades mecânicas investigada, uma relação nítida entre as propriedades não foi confirmada neste estudo, resultados similares foram encontrados na literatura (Stathis *et al.*, 2004). Provavelmente, este fato pode ser atribuído a espessura do esmalte formada, ou ainda, pode ser explicado em termos de características microestruturais, como sugere a literatura (Amorós *et al.*, 1996).

### **Análise da Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Figura 24(a-c) mostra as imagens obtidas por MEV da seção transversal na interface suporte/esmalte, com ampliação de 250 vezes.



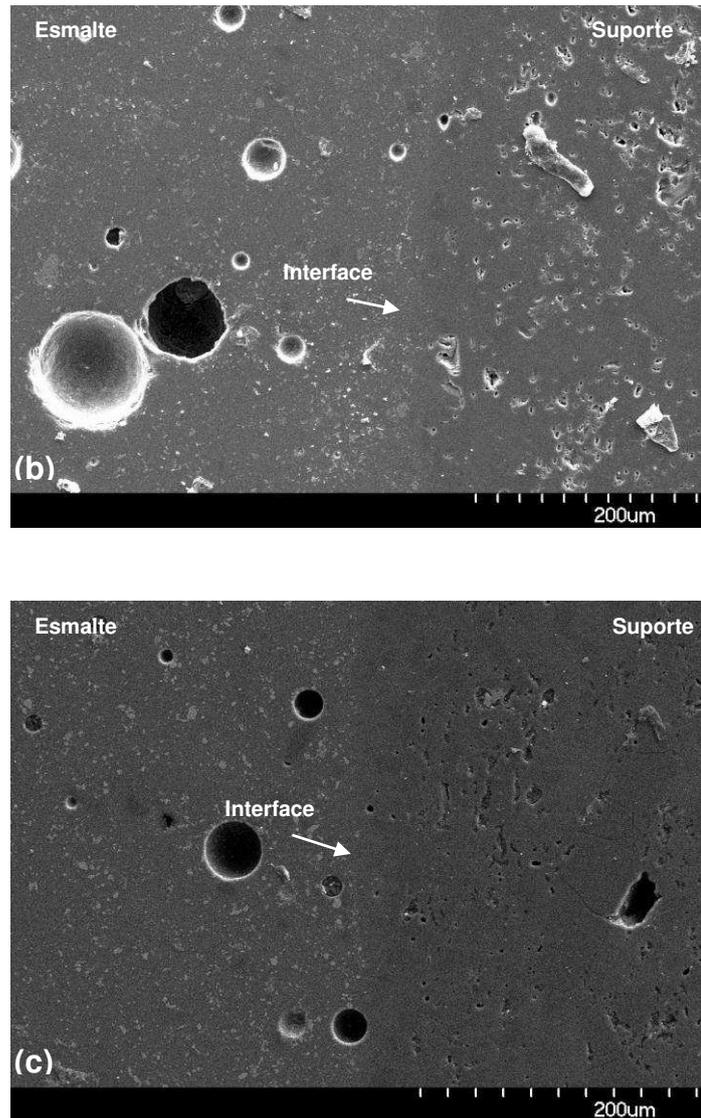


Figura 24 - Micrografias da seção transversal na interface esmalte/suporte das amostras com ampliação de 1000 vezes: (a) MP; (b) M15 e (c) M25.

De uma forma geral, as amostras apresentaram características morfológicas semelhantes, caracterizada pela presença de poros esféricos e interface bem definida entre o suporte a camada de esmalte, evidenciando que ocorreu uma boa interação entre o esmalte e o suporte, durante a queima.

Fazendo-se uma comparação com à morfologia apresentada pelas amostras sinterizadas sem esmalte, Figura 21(a-e), verificou-se que, nas amostras esmaltadas, o suporte é caracterizado, aparentemente, pela formação de uma superfície mais densa, com poros menores e bem distribuídos.

#### 4.7 Caracterização dos Corpos Cerâmicos Sinterizados com Parâmetros Estabelecidos de Acordo com as Características Térmicas da Massa

Os resultados apresentados nessa seção fazem referência aos corpos de prova sinterizados à 1200°C com tempo de permanência de 60min na  $T_{max}$ .

##### Difração de Raios X

Na Figura 25 são ilustrados os padrões de DRX das amostras.

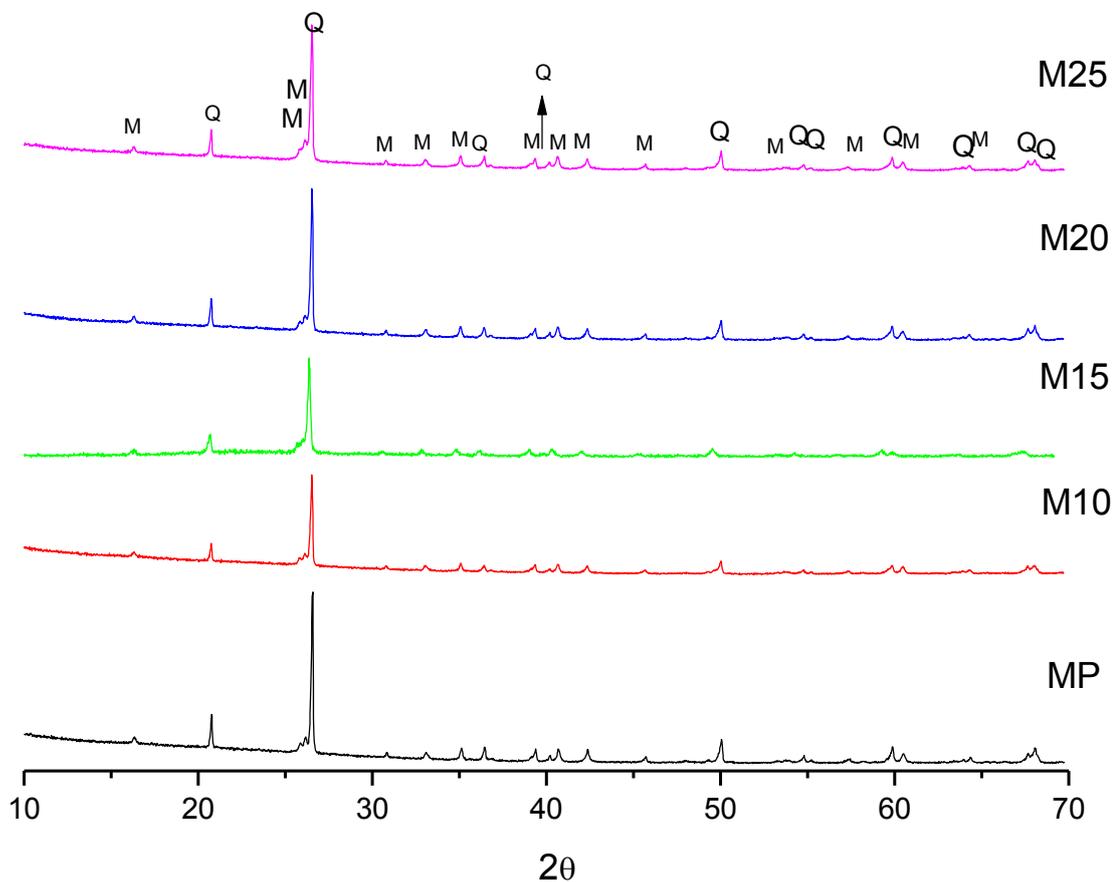
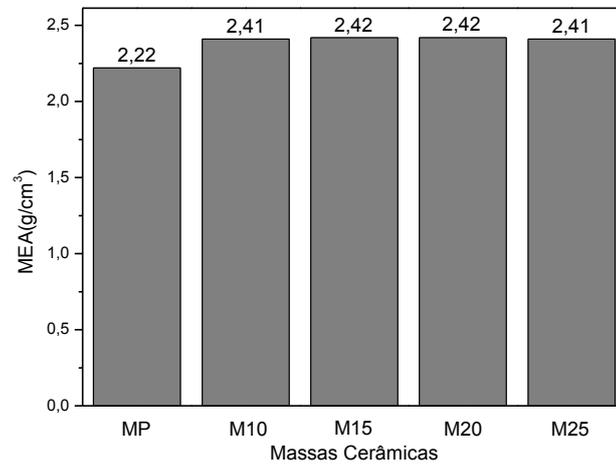


Figura 25 – Padrões de DRX das composições MP, M10, M15, M20 e M25 sinterizadas à 1200°C com patamar de 60min: (Q: quartzo, M: mulita).

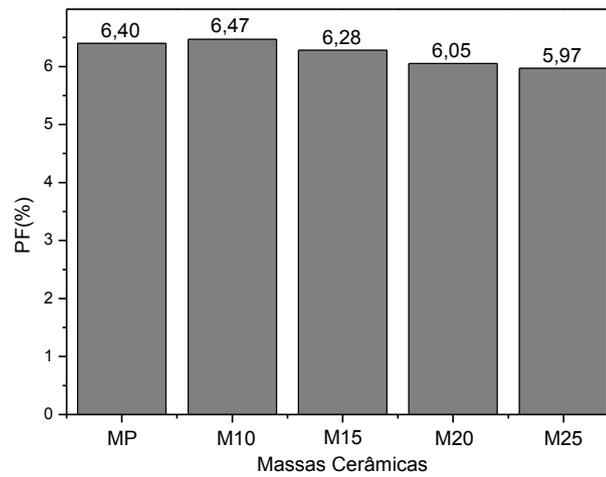
Os padrões de DRX seguiram a mesma tendência apresentada quando as amostras foram sinterizadas com o ciclo de queima industrial. Observaram-se em todas as amostras as fases mineralógicas: quartzo (JCPDS: 46-1045), e mulita (JCPDS: 15-0776).

### Propriedades Físico-Mecânicas

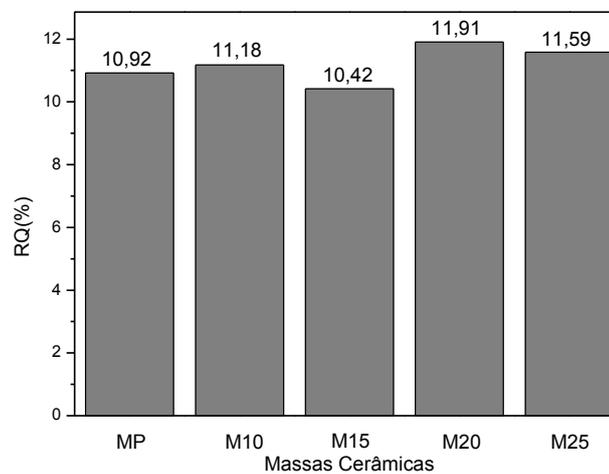
A Figura 26(a-e) mostra as características tecnológicas das amostras.



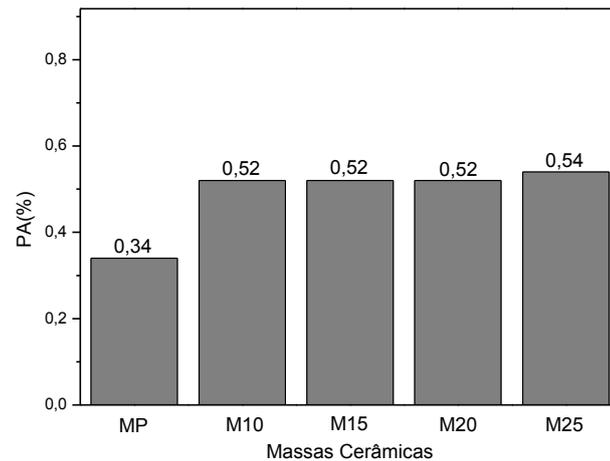
(a)



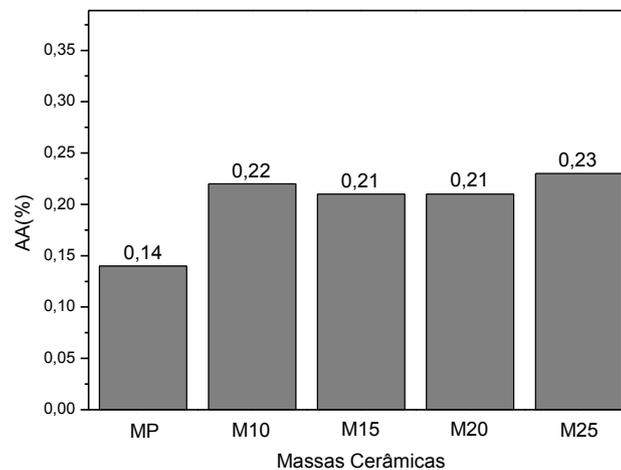
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 26 - Caracterização tecnológica das peças: (a) MEA - Massa Específica Aparente; (b) PF - Perda ao Fogo; (c) RQ - Retração de Queima; (d) PA – Porosidade Aparente; (e) AA - Absorção de Água.

A massa específica aparente das amostras contendo resíduo não apresentou diferença estatisticamente significativa (teste t, valor  $p > 0,05$ ) em relação à massa padrão, mantendo-se na faixa de 2,22 e 2,42 g/cm<sup>3</sup>, comportamento semelhante foi observado no ciclo industrial. Por outro lado, a composição com 25% em peso de resíduo apresentou um aumento (teste t, valor  $p < 0,05$ ), provavelmente, o ciclo 2, o qual foi mais lento, teve efeito sobre os processos de sinterização, sobretudo, pela formação de uma maior quantidade de fase vítrea, ou ainda, promoveu uma sinterização mais eficiente por difusão sólida devido ao maior número de contatos entre as partículas, proporcionado pela granulometria diferenciada do resíduo em relação ao feldspato, com maior conteúdo de finos.

A perda ao fogo, Figura 26b, apresentou valores entre 5,97 e 6,47%, atribuída a perda de água associada à estrutura dos argilominerais. Menores valores foram observados nas composições com teores além de 15% em peso de resíduo (teste t, valor  $p < 0,05$ ) em relação à amostra padrão.

Quanto à retração de queima, todas as amostras obtiveram valores inferiores a 12% e, portanto, em conformidade com a faixa recomendada para grés cerâmicos sanitários, de acordo com a norma ABNT/ NBR 15097 (2011). Resultados similares foram encontrados por outros autores (Mariononi *et al.*, 2013; Martini *et al.*, 2017), que investigaram composições de louças sanitárias, formulada com adição de resíduo, comparando-as com valores de referência para uma cerâmica de louça sanitária padrão.

Observou-se que as amostras contendo até 15% em peso de resíduo, seguiram a mesma tendência apresentada pelo ciclo industrial, pois não apresentaram diferença estatisticamente significativa (teste t, valor  $p > 0,05$ ) quando comparada a massa padrão, no entanto, para além deste teor, houve um aumento (teste t, valor  $p < 0,05$ ). Esse comportamento vai ao encontro do que foi observado na dilatométrica (Figura 14), pois as amostras com 20 e 25% em peso de resíduo, apresentaram taxa de retração maior que a amostra padrão, como também temperaturas mais altas de máxima taxa de retração, já discutido anteriormente. Fazendo-se uma comparação com os resultados obtidos pelas amostras sinterizadas com uso do ciclo industrial, observou-se que o ciclo 2 promoveu uma maior retração da amostra M25 (teste t, valor  $p < 0,05$ ), atribuído a formação de uma grande quantidade de fase líquida (Diella *et al.*, 2015), a qual penetra nos poros pré-existentes deixando o material mais denso.

A porosidade aparente, Figura 26d, apresentou uma variação compreendida entre 0,3 e 0,5%. Outros autores (Marinoni *et al.*, 2013) mostraram 0,5% como referência de porosidade aberta aparente para uma cerâmica de louça sanitária padrão.

No que se refere a absorção de água, Figura 26e, todas as amostras obtiveram valores  $\geq$  a 0,5%. Em estudo realizado por Bernasconi *et al.* (2011), foi observado valores de absorção de água nessa faixa. Estatisticamente, as amostras contendo resíduo não apresentaram diferença significativa em relação à amostra padrão (teste t, valor  $p > 0,05$ ).

Marinoni *et al.*, 2013 investigaram as propriedades físico-mecânicas de corpos de prova obtidos com massas adequadas para louças sanitárias, contendo resíduo de vidro, analisando o tempo de permanência na temperatura máxima e temperatura de queima, estes concluíram que a maioria das reações envolvendo a dissolução de quartzo e formação de fase vítrea ocorre durante os primeiros 40 minutos. Uma diminuição dos valores de absorção de água foi observada à 1200°C em  $40 < t < 60$  min, para amostras com mais de 7% em peso de resíduo, que foi atribuída a um processo de vitrificação progressivo pelo aumento da quantidade de fase vítrea durante a queima.

Em particular, vale destacar que o ciclo de queima elaborado a partir das características térmicas das massas, influenciou de forma mais significativa sobre o processo de sinterização das amostras, em especial às obtidas com 25% em peso de resíduo, provavelmente, favoreceu a cinética das reações, formação de fase líquida e a difusão atômica, implicando em uma maior densificação, aumento da retração, diminuição da absorção de água (He *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2015) e porosidade aparente.

As características físicas dos corpos produzidos com todas as formulações contendo resíduo de quartzito mantiveram-se dentro da faixa aceitável para comercialização de grés cerâmicos, segundo a norma ABNT/NBR 15097-1 (2017).

Na Tabela 13 estão contidos os valores das propriedades mecânicas dos espécimes.

Tabela 13 – Caracterização das propriedades mecânicas dos espécimes.

| Propriedades                     | Espécimes |      |      |      |      |
|----------------------------------|-----------|------|------|------|------|
|                                  | MP        | M10  | M15  | M20  | M25  |
| Módulo de elasticidade (GPa)     | 58,0      | 61,0 | 64,3 | 60,0 | 63,5 |
| Microdureza Vickers (GPa)        | 4,8       | 5,4  | 5,2  | 5,6  | 4,5  |
| Módulo de ruptura à flexão (MPa) | 35,0      | 37,0 | 40,0 | 39,0 | 38,0 |

De modo geral, as amostras contendo resíduo apresentaram valores superiores no módulo de elasticidade (teste t, valor  $p < 0,05$ ), quando comparadas à MP, o que está intimamente relacionado à menor porosidade observada, como sugere a literatura (Gültekin, 2018), enquanto que a dureza e módulo de ruptura a

flexão, não apresentaram variação estatisticamente significativa (teste t, valor  $p > 0,05$ ).

No que se refere à resistência à flexão, todas as amostras obtiveram valores próximos ao recomendado pela literatura (Iqbal e Lee, 2000), o qual deve ser em média 35MPa. Pelo ciclo de queima 2, foi possível a obtenção de peças com resistência mecânica de aproximadamente 39MPa, próximo aos valores correspondentes à queima tradicional, como também de acordo com estudos anteriores (Marinoni *et al.*, 2013), que utilizaram corpos cerâmicos de louça sanitária de uma mistura padrão, com módulo de resistência à flexão equivalente a  $400\text{Kg/cm}^2$  (aproximadamente 39MPa). Nesse sentido, esse estudo está em conformidade com dados da literatura.

Comparativamente, os resultados do comportamento mecânico mostraram que a resistência mecânica foi entre as propriedades estudadas a que sofreu maior oscilação em relação aos dois ciclos de queima utilizados. De acordo com a literatura (Marinoni *et al.*, 2013), tempos maiores de patamar em  $1200^\circ\text{C}$  pode causar problemas por excesso de queima. A diferença do módulo de ruptura não pôde ser explicada apenas com base na composição de fases, uma vez que não houve uma variação clara do conteúdo das fases presentes quando o ciclo de queima foi estendido (de 40 a 60min na  $T_{\text{max}}$ ), portanto, uma análise microestrutural cuidadosa foi realizada.

### **Análise da Morfologia - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Figura 27(a-e) mostra as micrografias obtidas por MEV da superfície polida das composições estudadas, com ampliação de 500 vezes, após tratamento térmico à  $1200^\circ\text{C}$  com patamar de 60min.

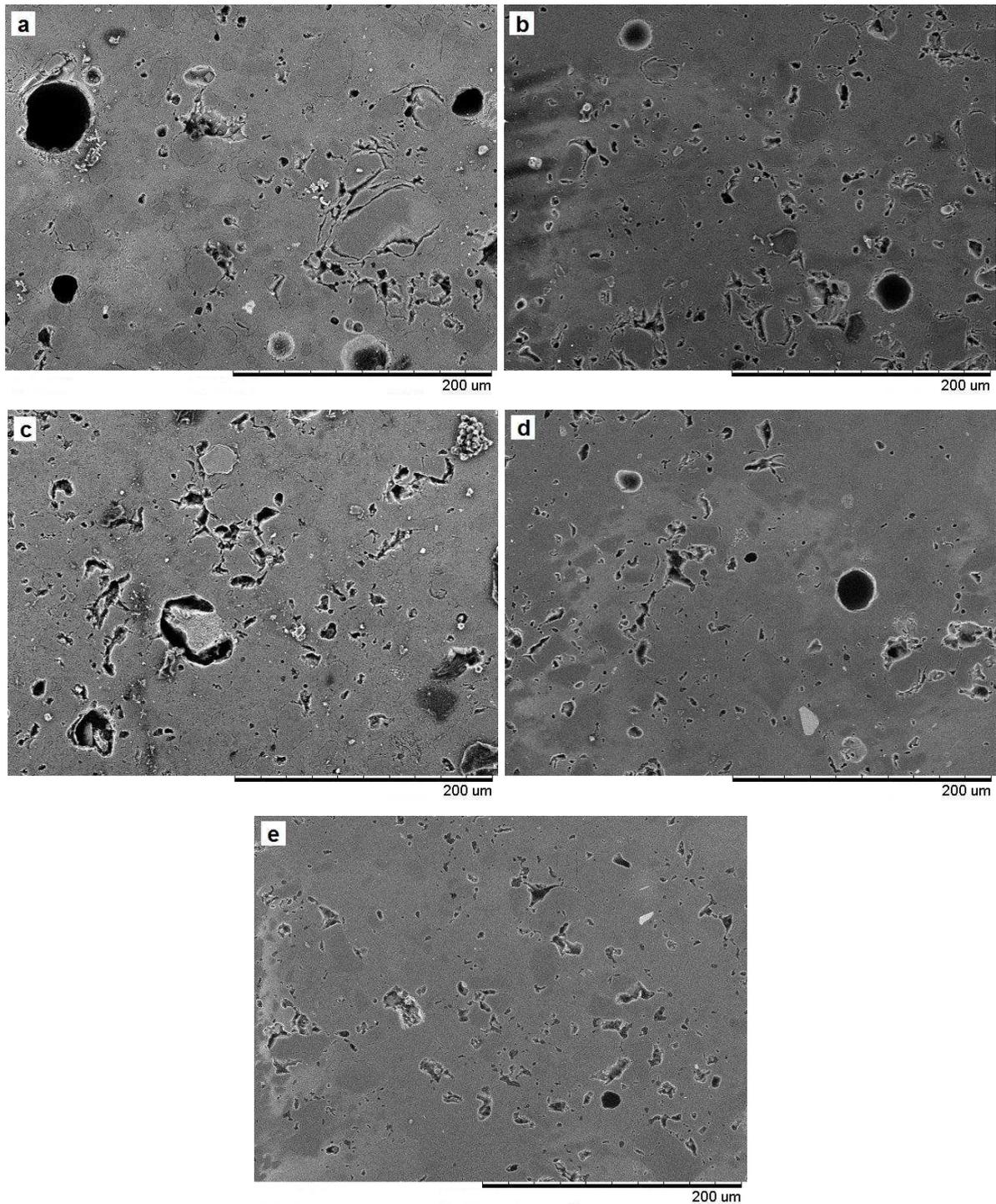


Figura 27 - Micrografias das superfícies polidas das peças sinterizadas à 1200°C com patamar de 60 min.: (a) MP; (b) M10; (c) M15; (d) M20 e (e) M25.

Pode-se observar que o tratamento térmico proporcionou uma microestrutura diferenciada àquela observada no ciclo de queima industrial.

Especificamente, as amostras exibem uma microestrutura aparentemente mais densa, atribuída, provavelmente, a maior quantidade de fase líquida formada

em função de ter sido aplicado um ciclo de queima com taxas de sinterização mais lentas e um maior patamar na  $T_{max}$ .

Foi constatado que os dois ciclos proporcionaram densidades similares (teste  $t$ , valor  $p > 0,05$ ), mas conforme a Figura 27(a-e) pode-se observar a presença de poros menores, que se apresentam de forma bem distribuída.

Nesse estudo, a menor porosidade obtida pelo ciclo elaborado com base nas características da massa, não implicou no aumento da resistência mecânica. Contudo, de acordo com a literatura (Stathis *et al.*, 2004), a resistência à flexão das amostras não pode ser atribuída somente a porosidade total, mas também à microestrutura, quando essa é caracterizada por poros esféricos relativamente grandes ( $>20$  mm) e poros ligados uns aos outros. Logo, os resultados observados no presente estudo, seguem a tendência relatada pela literatura.

## 5. CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados desse estudo, que teve como objetivo avaliar as propriedades tecnológicas de peças produzidas a partir de massas cerâmicas contendo resíduo de quartzito em composições utilizadas na fabricação de louças sanitárias, concluiu-se que:

- a) O resíduo de quartzito apresentou propriedades química, mineralógica, granulométrica e térmica, que se equiparam com as dos materiais não plásticos, que fazem parte da composição de massa utilizada na produção de cerâmica branca.
- b) As massas contendo 10 e 15% de resíduo apresentam composição química, granulométrica, características reológicas, pH e densidade aparente similares a massa padrão.
- c) Após o processo de sinterização, as massas contendo resíduo de quartzito apresentaram as mesmas fases cristalinas da massa padrão.
- d) Para a massa padrão e a massa contendo 15% de resíduo de quartzito, foi observado semelhança em termos de coeficiente linear de expansão térmica.
- e) Os corpos produzidos com formulações contendo 20% de resíduo apresentaram melhores propriedades físico-mecânicas, quando submetidos ao ciclo de queima 1.
- f) Quanto à morfologia, observou que as amostras submetidas ao ciclo de queima 1, apresentaram aspectos similares entre a massa padrão e as massas contendo até 15% resíduo.
- g) O resíduo de quartzito não interferiu sobre o acordo entre o esmalte e o suporte e o comportamento físico-mecânico das amostras esmaltadas não apresentou diferenças significativas ao da massa padrão.
- h) As peças submetidas ao ciclo de queima 2, apresentaram menor resistência mecânica quando comparadas as peças submetidas ao ciclo de queima 1, no entanto, dentro da faixa dos valores adequados para louça sanitária.
- i) As amostras submetidas ao ciclo de queima 2 apresentaram uma microestrutura aparentemente densa, atribuída, provavelmente, a maior quantidade de fase vítrea formada em função de ter sido aplicado um ciclo de queima com taxas de sinterização mais lentas e um maior patamar na  $T_{max}$ .

Os resultados comprovam a viabilidade da incorporação do resíduo de quartzito em formulações para grés sanitários, substituindo parcialmente o feldspato em até 20% em peso, utilizando-se o ciclo de queima industrial e em até 25% em peso, quando as amostras foram submetidas ao ciclo de queima elaborado de acordo com as características das massas, uma vez que, se adequaram aos requisitos da norma brasileira para Aparelhos Sanitários, ABNT/ NBR 15097-1 (2017). A reutilização deste resíduo apresenta um duplo benefício ambiental, uma vez que preserva os recursos naturais e reduz o volume de materiais descartados no meio ambiente de forma inadequada.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Confeccionar corpos de prova com os mesmos aspectos geométricos de louças sanitárias, para que sejam avaliadas as características de conformação e queima de forma mais real.
- Analisar a influência da taxa de aquecimento na faixa de temperatura entre 1000 e 1200°C, assim como, a taxa de resfriamento entre 1200 e 850°C.
- Investigar como o tempo de permanência na temperatura máxima de queima influencia sobre a formação de fase vítrea, tamanho de poro e conseqüentemente nas propriedades das peças cerâmicas.
- Realizar análise quantitativa das fases, utilizando o método de Rietveld.
- Avaliar a interação entre o vidrado e o suporte através de estudos de dilatométrica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORÓS, J.L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 01, p. 6 – 13, 1996.
- AMORÓS, J.L.; BLASCO, A.; CARCELLER, J.V.; SANZ, E V. Acordo Esmalte-Suporte (II): Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 02, p. 8 – 16, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ANDREOLA, F.; CASTELLINI, E.; LUSVARDI, G.; MENABUE, L.; ROMAGNOLI, M.; Release of íons from kaolinite dispersed in deflocculant solutions. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 271–278, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15097-1**: Aparelhos sanitários de material Cerâmico – requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15097-1**: Aparelhos sanitários de material Cerâmico – requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2017.
- ADAMO, I.; DIELLA, V.; PAVESE, A.; VIGNOLA, P.; FRANCESCON F. Na-feldspar (F) and kaolinite (K) system at high temperature: Resulting phase composition, micro-structural features and mullite-glass Gibbs energy of formation, as a function of F/K ratio and kaolinite crystallinity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 3387–3395, 2013.
- ALMEIDA, B. A.; ALMEIDA, M.; MARTINS, S.; MAÇARICO, V. A.; FONSECA, A. T. Recycling liquid effluents in a ceramic industry. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 5, p. 95–104, 2016.
- ALVES, H.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles, **Ceramics International**, v. 32, p. 2095–2101, 2012.
- ANDRÉ, A.; BRITO, J.; ROSA, A.; PEDRO, D. Durability performance of concrete incorporating coarse aggregates from marble industry waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 389–396, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS - ABIROCHAS. **Balço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais no Período janeiro-Maio de 2016**. Informe 06/2016. São Paulo, 2016.

AMARAL, L. F.; CARVALHO, J. P. R. G.; SILVA, B. M.; DELAQUA, G. C. G.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Development of ceramic paver with ornamental rock waste. **Journal of Materials Research and Tecnology**, Article in Press, 2018.

BAKR, I.M. Densification behavior, phase transformations, microstructure and mechanical properties of fired Egyptian kaolins. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 333–337, 2011.

BABISK, M. P.; VIDAL, F. W. H.; RIBEIRO, W. S.; AGUIAR, M. C.; GADIOLI, M. C. B.; VIEIRA, C. M. F. Incorporação de Resíduo de Quartzitos em Cerâmica Vermelha, **HOLOS**, v. 6, p. 169–177, 2012.

BACCOUR, A.; SAHNOUN, R. D.; BOUAZIZ, JAMEL. Effects of mechanochemical treatment on the properties of kaolin and phosphate–kaolin materials. **Powder Technology**, v. 264, p. 477–483, 2014.

BERNASCONI, A.; DIELLA, V.; PAGANI, A.; PAVESE, A.; FRANCESON, F.; YOUNG, K.; STUART, J.; TUNNICLIFFE, L. The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 8, p. 1353–1360, 2011.

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

BELHOUCHE, K.; BAYADI, A.; BELHOUCHE, H.; ROMERO, M. Improvement of mechanical and dielectric properties of porcelain insulators using economic. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Article in Press, 2018.

BILGIN, N.; YEPREM, H.A.; ARSLAN, S.; BILGIN, A.; GÜNAY, E.; MARSOGLU, M. Use of waste marble powder in brick industry. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 449–457, 2012.

BÓ, M. D.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O.; HOTZA D. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v.58, p. 118-125, 2012.

BOCH, P; NIÈPCE, J. C. **Ceramic Materials – Processes, properties and Applications**, 1 Ed. Londres: Wiley - ISTE Ltd, 2007. 573 p.

BORYCZKO, B., HOLDA, A., KOLENDA, Z. Depletion of the non-renewable natural resource reserves in copper, zinc, lead and aluminium production. **Journal of Cleaner Production**, v. 84, p. 313–321, 2014.

BOUDEGHDEGH, K.; DIELLA, V.; BERNASCONI, A.; ROULA, A.; AMIROUCHE, Y. Composition effects on the whiteness and physical-mechanical properties of traditional sanitary-ware glaze. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 3735–3741, 2015.

BOUSSAK, H.; CHEMANI, H.; SERIER, A. Characterization of porcelain tableware formulation containing bentonite clay. **International Journal of Physical Sciences**, v. 10, p. 38–45, 2015.

BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M.P.; LABRINCHA, J.A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 252–260, 2015.

CATAFESTA, J.; ANDREOLA, R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, v. 53, p. 29 – 34, 2007.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, p. 18–32, 2009.

CARÚS, L. A.; BENTO, L.; BRAGANÇA, S. R. Comportamento reológico e colagem de suspensões de porcelanas de ossos com feldspato e vidro reciclado. **Cerâmica**, v. 60, p. 164–169, 2014.

CASTRO, R. J. S.; SOARES, R. A. L.; NASCIMENTO, R. M.; BISONDI, E. C. Estudo do Efeito do Feldspato e Resíduo de Caulim na Produção de Revestimento Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 20, p. 30–36, 2015.

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

CESCONETO, F. R.; NETO, J. B. R.; ARCARO, S.; PEREIRA, F. R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Reologia de suspensões de precursor vitrocerâmico do sistema  $\text{LiO}_2$  - $\text{ZrO}_2$  - $\text{SiO}_2$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Cerâmica**, v. 60, p. 149–53, 2014.

CONCEIÇÃO, S.I.; VELHO, J.L.; FERREIRA, J.M.F. Influence of deagglomeration and carboxymethyl cellulose binders on rheological behaviour of kaolin suspensions. **Applied Clay Science**, v. 23, p. 257–264, 2003.

COSTA, A. S. V.; HORN, A. H.; DONAGEMMA, G. K.; SILVA, M. B. Uso do Resíduo de Granito Oriundo da Serraria e Polimento com Corretivo e Fertilizante de Solos Agrícolas. **Geonomos**, v. 18, p. 23–27, 2010.

CHINNAM, R.K.; FRANCIS, A.A.; WILL, J.; BERNARDO, E.; BOCCACCINI, A.R. Review. Functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 365, p. 63–74, 2013.

CHEN, H.; WANG, J.; LIAN, H.; FANG, M.; HOU, Y.M.; HU, Y. An experimental case of bone-working usewear on quartzite artifacts. **Quaternary International**, v. 434, p. 129–137, 2017a.

CHEN, H.; LIAN, H.; WANG, J.; DING, X.; FANG, M.; HOU, Y.M. Hafting wear on quartzite tools: An experimental case from the Wulanmulun Site, Inner Mongolia of north China. **Quaternary International**, v. 427, p. 184-192, 2017b.

CUHADAROGLU, A. D. KARA, E. The investigation of breakage kinetics of vitrified sanitary ware wastes in laboratory scale ball and stirred mills. **Particulate Science and Technology**, v. 34, p. 9-16, 2016.

DELLISANTI, F.; VALDRÈ, G. Linear relationship between thermo-dehydroxylation and induced-strain by mechanical processing in vacuum: The case of industrial kaolinite, talc and montmorillonite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 88, p. 94–99, 2008.

DELIORMANLI, A. S.; YAYLA, Z. Effect of calcium hydroxide on slip casting behavior. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 237-243, 2004.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Sumário Mineral**, v. 35, p. 146, 2015.

DINGER, D. R. **Rheology of Ceramists**. 1. ed. Kearney: Morris Publishing, 2002. 213 p.

DIELLA, V.; ADAMO, I.; PAGLIARI, L.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F. Effects of particle size distribution and starting phase composition in Na-feldspar/kaolinite system at high temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 4, p. 1327–1335, 2015.

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

EVCIN, A. Investigation of the effects of different deflocculants on the viscosity of slips. **Scientific Research and Essays**, v.6, p. 2302-2305, 2011.

EMMERICH, K.; STEUDEL, A. Análise Térmica de Matérias-primas Argilosas. **Cerâmica Industrial**, v. 21, p. 14–19, 2016.

FARINHA, C.; BRITO, J.; VEIGA, R. Incorporation of fine sanitary ware aggregates in coating mortars. **Construction and Building Materials**, v. 83, p. 194–206, 2015.

FERREIRA, E. E.; BRANDÃO, P. R. G.; KLEIN, B.; PERES, A. E. C. Reologia de suspensões minerais: uma revisão. **REM: Revista Escola Minas**, v. 58, p. 83-87, 2005.

FILHO, H. D. B; FONTANA, A.; CARVALHO, A.C.; MAIA, B.G. O; CESCNETO, F.R.; PEREIRA, F. R; OLIVEIRA, A.P. N. Desenvolvimento de Isolantes Térmicos a partir de Fontes Alternativas Minerais. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 38–42, 2014.

FRANCO, F.; MAQUEDA, L. A. P; RODRÍGUEZ, J. L. P. The influence of ultrasound on the thermal behaviour of a well ordered kaolinite. **Thermochimica Acta**, v. 404,

p. 71–79, 2003.

FUNK, J. E. Understanding ceramic slips – part 3. **Ceramic industry Magazine**, 2006.

GARCIA, F.; LE, B. N.; FRANCES, C. Rheological behaviour and related granulometric properties of dense aggregated suspensions during an ultrafine comminution process. **Powder Technology**, v. 130, 407–414. 2003

GARCIA, C. M.; QUESADA, D. E.; VILLAREJO, L. P.; GODINO, F.J. I.; IGLESIAS, F.A. C. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. S343–S348, 2012.

GUERINO, K. B.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Uso de Areia de Fundição como Matéria-prima para a Produção de Cerâmicas Brancas Triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 42–46, 2010.

GUIMARÃES, K.L.M.; ARAÚJO, R.P.D.; SANTOS, D.M. Caracterização Tecnológica de Cerâmica Branca com Adição de Ossos Bovinos. **Design & Tecnologia**, v. 9, p. 42–49, 2015.

GÜLTEKIN, E. E. O efeito da taxa de aquecimento e temperatura de sinterização no módulo de elasticidade de porcelanatos. **Ultrasonics**, v. 83, p. 120 – 125, 2018.

HEBHOUB, H., AOUN, H., BELACHIA, M., HOUARI, H., GHORBEL, E. Use of waste marble aggregates in concrete. **Construction and Building Materials**, V. 25, p.1167–1171, 2011.

HE, H.; YUE, Q.; QI, Y.; GAO, B.; ZHAO, Y.; YU, H.; LI, J.; LI, Q.; WANG, Y. The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies. **Journal Applied Clay Science**, v. 70, p. 67–73, 2012.

HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, n. 283–284, p. 157–164, 1997.

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

IQBAL Y, LEE WE. Microstructural evolution in triaxial porcelain. **Journal American Ceramic Society**, v. 83, p. 3121–3127, 2000.

ÍSSI, A.; COŞKUN, N. D.; TIRYAKI, V.; UZ, V. Casting and sintering of a sanitaryware body containing fine fire clay (FFC). **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 53, p. 157–162, 2017.

JÚNIOR, L. A. G.; SOUZA, M. H. O.; MORENO, M. M. T. Utilização de Rochas Metamórficas como Aditivos às Argilas de uma Mina do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes - SP. **Cerâmica Industrial**, v. 12, p. 36–39, 2007.

- JUNKES , J.A.; PRATES , P.B.; HOTZA , D.; SEGADÃES, A.M. Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 50–57, 2012.
- KELLER, J.M.; ULBRICH,R.R.; HABER, R.A. Rheological characterization of slips. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 76, 87–88, 1997.
- KE , S.; CHENG, X.; WANG, Y.; WANG, Q.; PAN, Z. Effect of microstructure on cutting processability of porcelain tile subjected to different firing cycles. **Ceramics International**, v. 39, p. 7943–7949, 2013.
- KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics**. 2 Ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 666 p.
- KITOUNI, S.; HARABI A. Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from algerian raw materials. **Cerâmica**, v. 57, p. 453–460, 2011.
- KIM, K.; KIM, K.; HWANG, J. LCD waste glass as a substitute for feldspar in the porcelain sanitary ware production. **Ceramics International**, v. 41, p. 7097–7102, 2015.
- KNIES, F.; SCHRANTZ, K.; ANEZIRIS, C.; GAUCKLER, L.; GRAULE, T. Superhydrophilic ceramic glazes for sanitaryware. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 7, p. 53-64, 2016.
- LEWIS, J.A. “Colloidal Processing of Ceramics.” **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, p. 2341-2359, 2000.
- LEE , W.E.; SOUZA, G.P.; MCCONVILLE, C.J.; TARVORNPANICH , T.; IQBAL Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 465–471, 2008.
- LINK, M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. PÉREZ. Influência da Razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  do Silicato de Sódio na Defloculação de Suspensões Aquosas Empregadas na Conformação por Colagem de Barbotinas. **Cerâmica Industrial**, v.18, p. 25–28, 2013.
- LI, J.; LIANG, J.; WANG, F.; WANG, L. The role of firing process on bubble formation in a glaze layer of sanitary ware. **Thermochimica Acta**, v. 588, p. 75–80, 2014.
- LI, J.; LIANG, J.; WANG, F.; WANG, L. Effect of sepiolite fibers addition on sintering behavior of sanitary bodies. **Applied Clay Science**, V. 105–106 p. 231–235, 2015.
- LUCAS, J.; BRITO , J.; VEIGA , R.; FARINHA, C. The effect of using sanitary ware as aggregates on rendering mortars' performance. **Materials and Design**, v. 91, p. 155–164, 2016.
- MAITY, S.; SARKA, B. K. Development of High-Strength Whiteware Bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p. 1083-1088, 1996.

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

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

MARINONI, N.; ALESSIO, D.; DIELLA, V.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F. Effects of soda-lime-silica waste glass on mullite formation kinetics and micro-structures development in vitreous ceramics. **Journal of Environmental Management**, v. 124, p. 100–107, 2013.

MARINONI, N.; DIELLA, V.; CONFALONIERI, G.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F. Soda-lime-silica-glass/quartz particle size and firing time: Their combined effect on sanitary-ware ceramic reactions and macroscopic properties. **Ceramics International**, v. 43, p. 10895–10904, 2017.

MARTINI, E.; FORTUNA, D.; FORTUNA, A.; RUBINO, G.; TAGLIAFERRI, V. Sanitser, an innovative sanitary ware body, formulated with waste glass and recycled materials. **Cerâmica**, v. 63, p. 542-548, 2017.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, p. 303–313, 2002.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p. 163–169, 2009.

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

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas plásticas do tipo “Ball Clay”. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 118–124, 2014.

MENDES, T. M.; MORALES, G.; REIS, P. J. Use of basaltic waste as red ceramic raw material. **Cerâmica**, v. 62, p. 157-162, 2016.

MINARDI, S.; BOSCARDIN, L. Rheology of Ceramic Body Slips In: **Rheology applied to Ceramics**. Itália: SALA, 2006. p. 155–210.

MITROVIĆ, A.; ZDUJIC, M. Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay. **International Journal of Mineral Processing**, v. 132, p. 59-66, 2014.

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

MORAES, I. V. M. **Mármore e Granito: Lavra, Beneficiamento e Tratamento De Resíduos – Dossiê Técnico**. Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro: Copyright © Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT, 2006. 21 p.

MYMRIN, V. A.; CUNHA, M. V.; ALEKSEEV, K. P.; PONTE, H.; CATAI, R. E.; ROMANO, C. A. Microstructure and mechanical properties of cementless construction materials from thermal engineering wastes. **Applied Thermal Engineering**, v. 81, p.185–192, 2015.

NANDI, V. S.; ZACCARON, A.; FERNANDES, P.; DAGOSTIN, J. P.; BERNADIN, A. M. Adição de Vidro Reciclado de Lâmpadas na Fabricação de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v.19, p. 29–32, 2014.

NGAH, D. S.; ABDULLAH, J.; SHOPEE, N. I. M. Development of low thermal expansion coefficient (tec) glaze for anorthite-based ceramics. **Journal of Industrial Technology**, v. 24, p.13-26, 2016

NIKUMBH, A. K.; ADHYAPAK, P. V. Influence of preparation route and slip casting conditions on titania and barium titanate ceramics. **Particuology**, v. 10, p. 371–383, 2012.

NIRMALA, G.; VIRUTHAGIRI, G. A view of microstructure with technological behavior of waste incorporated ceramic bricks. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 76–80, 2015.

NORTON, F. H. Introdução à tecnologia cerâmica, E. Blucher, (1973).

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SEPULVEDA, P. A. Defloculação e Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos. **Cerâmica Internacional**, v. 2, p. 34–37, 1997.

OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. B. **Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica branca e de revestimento**. São Paulo-SP: CETESB, 2006. 84 p.

OCHOA, R. E.; GUTIÉRREZ, C. A.; RENDÓN, J. C., RODRÍGUEZ, J. L. Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary ware. **Boletín La Sociedad Española Cerámica Y Vidrio**, v. 56, p. 1–10. 2017.

OWOEYE, S. S.; TOLUDARE, T. S.; ISINKAYE, O. E.; KINGSLEY, U. Influencia dos vidrios de deseco no comportamento físico-mecânico da cerâmica orgânica. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Article in Press, 2018.

PAPO, A.; PIANI, L.; RICCERI, R. Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 219-230, 2002.

PAGANI, A.; FRANCESCON, F.; PAVESE, A.; DILLA, V. Sanitary-ware vitreous body characterization method by optical microscopy, elemental maps, image

processing and X-ray powder diffraction. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 30, p. 1267–1275, 2010.

PARTYKA, J.; LIS, J. The influence of the grain size distribution of raw materials on the selected surface properties of sanitary glazes. **Ceramics International**, v. 37, p. 1285–1292, 2011.

PELISSER, F., ZAVARISE, N., LONGO, T.A., BERNARDIN, A.M. Concrete made with recycled tire rubber: effect of alkaline activation and silica fume addition. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 757–763, 2011.

Política Nacional de Resíduos Sólidos – **PNRS**. 2. ed. Brasília : Edições Câmara, 2012. 73p.

PORTO, V. S.; SILVA, M. F.; CRUZ, T. B.; CAVALCANTI, M. S. L.; SILVA, C. R. Obtenção e avaliação das propriedades físico-mecânica de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano em sua composição. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.1, p. 13–19, 2012.

QI, Y.F.; YUE, Q.Y.; HAN, S.X.; YUE, M.; GAO, B.Y.; YU, H. Preparation and mechanism of ultra-lightweight ceramics produced from sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 76–84, 2009.

QUEIROZ, L. F. T.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 279–284, 2010.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2 ed. Wiley, 1995. 668 p.

ROCHA, R. R.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Estudo do comportamento reológico de barbotinas preparadas com argilas da Formação Corumbataí utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP). **Cerâmica**, v. 54, p. 332–337, 2008.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1992. 446 p.

SANTURDE, R. A.; COZ, A.; VIGURI, J.R.; ANDRÉS, A. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 27, p. 97–106, 2012.

SANTOS, D. A.; GURGEL, M. T.; MOTA, A. F.; PAIVA, F. I. G. Extração Mineral de Quartzito e sua Aplicabilidade na Construção Civil na Cidade de Várzea – PB. **HOLOS**, v. 4, p. 89–100, 2014.

SEGADÃES, A.M. Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes. **Advances in Applied Ceramics**, v. 105, p. 46–54, 2006.

SHEPPARDSON, P. Advances in Test Methods for Designing Optimised Ceramic Blends from a Raw Material Supply Perspective. **Ceramic Materials**, v. 63, p. 233–238, 2011.

SERRA, M.F.; PICICCO, M.; MOYAS, E.; SUAREZ, G.; AGLIETTI, E.F.; RENDTORFFA, N.M. Talc, Spodumene and Calcium Carbonate Effect as Secondary Fluxes in Triaxial Ceramic Properties. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 397 – 402, 2012.

SERRA, M.F. CONCONI, M.S.; SUAREZ, G.; AGLIETTI, E.F.; RENDTORFFA, N.M. Volcanic ash as flux in clay based triaxial ceramic materials, effect of the firing temperature in phases and mechanical properties. **Ceramics International**, v. 41, p. 6169–6177, 2015.

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

SILVA, M. A.; PAES JR, H. R.; HOLANDA, J.N.F. Efeito da Adição do Resíduo de Rocha Ornamental nas Propriedades e Microestrutura de Porcelana Elétrica Aluminosa. **Revista Matéria**, v. 17, p. 1119–1127, 2012.

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

SIQUEIRA, F. B.; AMARAL, M. C.; BOU-ISSA, R. A.; HOLANDA, J. N. F. Influence of industrial solid waste addition on properties of soil-cement bricks. **Cerâmica**, v. 62, p. 237-241, 2016.

SIRILAR, P. ; SRISUKHUMBOWORNCHAI , N. ; THANAKIJKASEM , P. ; SIRISOONTHORN, S. ; KLEIN, G. Utilization of Pottery Stone as a Replacing Material for Vitreous Ceramic Sanitary Ware Production: A Case Study in Khon Kaen, Thailand. **Key Engineering Materials**, v. 718, p. 143-147, 2017.

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

SOARES, L. G. L.; SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. N. G.; AMADO, R. S. Estudos de Beneficiamento e Caracterização de Quartzos para Obtenção de Silício Grau Solar. In: Jornada de Iniciação Científica, 20., Rio de Janeiro: CETEM, 2012.

SUVACI, E.; TAMSU, N. The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stone ware tiles. **Journal European Ceramic Society**, v. 30, p. 3071–3077, 2010.

TCHAKOUTE, H.K.; RÜSCHER , C.H.; DJOBO , J.N.Y.; KENNE , B.B.D.; NJOPWOUO, D. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 188–194, 2015.

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

TAKAO, Y.; HOTTA, T.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M.; SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; UEMATSU, K. Processing defects and their relevance to strength in alumina ceramics made by slip casting. **Journal European Ceramic Society**, v. 20, p. 389–395, 2000.

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

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

TUNÇEL, D. Y.; ÖZEL, E. Evaluation of pyroplastic deformation in sanitary ware porcelain bodies. **Ceramics International**, v. 38, p. 1399–1407, 2012.

USTUNDAG, C.B.; TUR, Y.K.; CAPOGLU, A. Mechanical behaviour of a low-clay translucent whiteware. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 169–177, 2006.

VIEIRA, C.M.F., MONTEIRO, S.N. Incorporation of solid wastes in red ceramics: an updated review. **Matéria**, v.14, p. 881–905, 2009.

VIERA, E. V.; SOUZA, M. M.; GONZAGA, L. M. Caracterização dos resíduos da lavra de quartzitos da região do seridó visando a produção de cerâmica para porcelanato. **Ambiente Mineral – Revista Brasileira de Mineração e Meio Ambiente**, v. 3, p. 16–24, 2013.

VIDAL, F. W. H., CAMPOS, A. R., CORREIA, J. C. G. **Série Tecnologia Mineral - Quartzito de Várzea do Seridó: Tecnologia de lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015. 89p.

WEIZENMANN, M.; BRUXEL, F. R.; SANTANA, E. R. R.; OLIVEIRA, E. C. Avaliação da incorporação de resíduo de gemas na massa cerâmica vermelha - um estudo de caso. **Cerâmica**, v. 59, p. 442–447, 2013.

WANNAGON, A.; SORNLAR, W.; CHOYCHAROEN, P. Crystalline phases and physical properties of modified stoneware body with glaze sludge. **Ceramics International**, v. 38, p. 4485–4494, 2012.

WIECK, R.; FH, J. D. Extrusão em Cerâmica Vermelha: Princípios Básicos, Problemas e Soluções. **Cerâmica Industrial**, v.18, p. 16–23, 2013.

WONG, L. S.; HASHIM, R.; ALI, F. Improved strength and reduced permeability of stabilized peat: Focus on application of kaolin as a pozzolanic additive. **Construction and Building Materials**, v.40, p.783–792, 2013.

WU, W.; TIAN, L. Formulation and morphology of kaolin - filled rubber composites. **Applied Clay Science**, v.80-81, p.93–97, 2013.

ZANATA, L. O. S. O.; NANDI, V. S. Estudo da Utilização de Resíduo Sólido Proveniente do Processo de Fabricação de Fritas para a Produção de Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 18–23, 2014.

ZACCARON, A.; GALATTO, S. L.; NANDI, V. S.; FERNANDES, P. Incorporação de Chamote na Massa de Cerâmica Vermelha como Valorização do Resíduo. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 33–39, 2014.