

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS

EDNEY MELO NEVES

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSIÇÃO CERÂMICA PARA MASSAS DE  
MONOPOROSA COM O USO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL COMO  
FONTE DE CARBONATOS

PONTA GROSSA

2013

EDNEY MELO NEVES

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSIÇÃO CERÂMICA PARA MASSAS DE  
MONOPOROSA COM O USO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL COMO  
FONTE DE CARBONATOS

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia e Ciência de  
Materiais para a obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro

PONTA GROSSA

2013

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

N511           Neves, Edney Melo  
                  Desenvolvimento de composição cerâmica  
                  para massas de monoporosa com o uso de  
                  resíduo da indústria de papel como fonte  
                  de carbonatos/ Edney Melo Neves. Ponta  
                  Grossa, 2013.  
                  97f.

                  Dissertação (Mestrado em Engenharia e  
                  Ciência de Materiais - Área de  
                  Concentração: Desenvolvimento e  
                  Caracterização de Materiais), Universidade  
                  Estadual de Ponta Grossa.

                  Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antônio  
                  Pianaro.

                  1. Resíduo lama de cal. 2. Composição  
                  cerâmica. 3. Monoporosa. I. Pianaro, Sidnei  
                  Antônio. II. Universidade Estadual de  
                  Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e  
                  Ciência de Materiais. III. T.

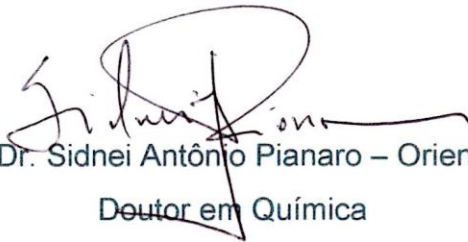
CDD: 620.14

EDNEY MELO NEVES

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSIÇÃO CERÂMICA PARA MASSAS DE  
MONOPOROSA COM O USO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PAPEL COMO  
FONTE DE CARBONATOS

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 28 de agosto de 2013



Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro – Orientador

Doutor em Química

Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava

Doutor em Química

Universidade Federal de Pelotas



Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Doutor em Química

Universidade Estadual de Ponta Grossa

***Dedico este trabalho a todos que me ajudaram, e que torceram para que desse tudo certo! Em especial a minha namorada Elis e aos meus pais Edmar e Lena.***

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro pelo apoio e disponibilidade com que teve durante todo este trabalho. Agradeço-o ainda pela paciência e pela divisão de seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação.

Agradeço a empresa Incepa Revestimentos Cerâmicos, representada pelo Diretor Presidente Celso Cavalli, pela oportunidade de realizar este trabalho dentro de suas instalações, além da confiança e abertura com que as informações foram prestadas.

Agradeço aos Gerentes Celso Fedalto e Roberto Teixeira pelo apoio dado a todo momento, e a toda equipe do laboratório da Incepa, principalmente Juliane Fiates e a Jéssica Costa pelo auxílio nos ensaios realizados.

Agradeço aos laboratórios LIMAC, Safira, da Torrecid e da Esmalglass, os quais disponibilizaram seus equipamentos para a realização dos ensaios.

Agradeço aos meus pais, Edmar e Lena, e a minha namorada Elis, pelas palavras de incentivo e por compreender minha ausência em alguns momentos.

## RESUMO

Este trabalho tem por objetivo investigar a incorporação do resíduo “lama de cal”, gerado pela indústria de celulose, nas formulações de massa cerâmica de revestimento poroso em substituição a matéria-prima calcita tradicional. Os experimentos abrangeram a caracterização físico-química e mineralógica das matérias-primas, do resíduo e das composições propostas. Verificou-se que o resíduo possui o teor de carbonatos ligeiramente maior que a calcita tradicional, um maior tamanho médio de partículas, e propriedades térmicas semelhantes. As massas cerâmicas estudadas foram preparadas pelo processo via úmida, conformada por prensagem uniaxial e sinterizadas em forno industrial a 1135 °C e de laboratório nas temperaturas de 1115 °C, 1125 °C, 1135 °C e 1145 °C em ciclo de sinterização rápido. Em seguida, foram realizados os ensaios tecnológicos de retração total, de absorção de água, de perda ao fogo, de resistência mecânica e de coordenada colorimétrica. Constatou-se que, conforme o aumento da substituição da calcita tradicional pelo resíduo “lama de cal”, a retração total dos corpos de provas diminuiu, além de aumentar a estabilidade dimensional. Assim, foram propostas outras formulações com o objetivo de manter a retração próxima a composição padrão. Selecionaram-se composições e realizaram-se os ensaios de análise térmica diferencial e termogravimétrica, dilatometria, e análise da microestrutura da fratura dos corpos de prova sinterizados. Os resultados revelaram ser possível o uso do resíduo “lama de cal” em composições de monoporosa como substituto da matéria-prima calcita tradicional, mantendo os requisitos exigidos pela NBR 13818, e com as vantagens de redução do percentual de carbonatos na composição, aumento da estabilidade dimensional durante a sinterização, clarear a cor da massa, além de ser uma solução ambiental.

**Palavras-chave:** Resíduo Lama de Cal. Composição cerâmica. Monoporosa.

## ABSTRACT

This work aims to investigate the incorporation of waste lime mud, generated by the pulp industry, in the formulations of the porous ceramic body in substitution the raw material calcite. The experiments covered the physico-chemical and mineralogical of the raw materials, the waste, and the compositions proposals. It was verified that the residue has the carbonate content slightly larger than the calcite, a larger average particle size and similar thermal properties. The ceramic bodies studied were prepared by the wet process, conformed by uniaxial pressing and sintered in an industrial furnace at 1135 °C and laboratory at temperatures of 1115 °C, 1125 °C, 1135 °C and 1145 °C with sintering cycle fast. Then, technological tests were carried total shrinkage, absorption of water, loss on ignition, mechanical strength and colorimetric coordinate. It was observed that, with the increase in substitution of calcite for the residue lime mud, the total shrinkage test samples decreased, while increasing the dimensional stability. Thus, other formulations have been proposed with the objective of keeping the shrinkage closest to standard composition. Compositions were selected, tested and characterized by differential thermal analysis and thermogravimetryc analysis, dilatometry and microstructure analysis of the fracture of the sintered specimens. The results shown to be possible to use waste "lime mud" in wall tiles compositions as a substitute for raw material calcite, keeping requirements of the NBR 13818, and with the advantage of reducing the percentage of carbonates in the composition, increased dimensional stability during sintering, lighten the color of ceramic body, addition to being an environmental solution.

**Keywords:** Waste lime mud. Ceramic composition. Wall tile ceramics.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da Caulinita <sup>12</sup> .....	18
Figura 2 - Variedades cristalinas da sílica <sup>16</sup> .....	20
Figura 3 - Representação da estrutura do mineral Calcita <sup>19</sup> .....	24
Figura 4 - DTA da Calcita (curva a) e Dolomita (curva b) com decomposição em ar <sup>20</sup> .....	25
Figura 5 - Etapas da fabricação de placa cerâmica em monoqueima <sup>38</sup> .....	31
Figura 6 - Fases na secagem da argila úmida em uma seção transversal à superfície <sup>41</sup> .....	33
Figura 7 - Fluxograma do procedimento experimental .....	37
Figura 8 - Representação tridimensional do sistema CIE L*a*b* <sup>46</sup> .....	46
Figura 9 - Calcímetro Bernard <sup>48</sup> .....	49
Figura 10 - Cor de queima das matérias-primas .....	59
Figura 11 - Composição C0 (a) Microestrutura. (b) Espectro qualitativo de EDX. (c) Mapeamento do Silício. (d) Mapeamento do Alumínio. (e) Mapeamento do Oxigênio. (f) Mapeamento do Cálcio .....	88
Figura 12 - Composição C8 (a) Microestrutura. (b) Espectro qualitativo de EDX. (c) Mapeamento do Silício. (d) Mapeamento do Alumínio. (e) Mapeamento do Oxigênio. (f) Mapeamento do Cálcio .....	89
Figura 13 - Composição C10 (a) Microestrutura. (b) Espectro qualitativo de EDX. (c) Mapeamento do Silício. (d) Mapeamento do Alumínio. (e) Mapeamento do Oxigênio. (f) Mapeamento do Cálcio .....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupos de absorção de água .....	29
Tabela 2 - Exigências mínimas para grupo BIII .....	29
Tabela 3 - Materiais utilizados.....	38
Tabela 4 - Técnicas / ensaios empregados na caracterização das matérias-primas e composições .....	39
Tabela 5 - Composições da primeira bateria de provas .....	51
Tabela 6 - Composições da segunda bateria de provas.....	52
Tabela 7 - Análise química das matérias-primas individuais .....	57
Tabela 8 - Análise mineralógica das matérias-primas individuais.....	58
Tabela 9 - Resultados das matérias-primas individuais.....	59
Tabela 10 - Teor de carbonatos .....	64
Tabela 11 - Análise química da calcita tradicional e resíduo lama de cal .....	65
Tabela 12 - Análise mineralógica da calcita tradicional e resíduo lama de cal .....	65
Tabela 13 - Quantidade de material retido em malha 200 ABNT .....	66
Tabela 14 - Densidade real da calcita e resíduo lama de cal .....	67
Tabela 15 - Análise química das composições selecionadas .....	84
Tabela 16 - Coeficiente dilatométrico das composições C0, C8 e C10 .....	84
Tabela 17 - Percentual em peso atômico dos elementos mapeados por EDX .....	87

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva de queima do forno industrial .....	54
Gráfico 2 - Distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas.....	60
Gráfico 3 - Distribuição granulométrica da calcita tradicional e do resíduo lama de cal seca e úmida.....	67
Gráfico 4 - TG do resíduo lama de cal seco e úmida e calcita tradicional.....	68
Gráfico 5 - DTA do resíduo lama de cal seca e úmida e calcita tradicional .....	69
Gráfico 6 - Valores de resíduo de moagem das composições em peneira #325 ABNT .....	70
Gráfico 7 - Valores de densidade da massa líquida das composições após moagem .....	71
Gráfico 8 - Valores do tempo de escoamento da massa líquida das composições após moagem .....	72
Gráfico 9 - Valores de Densidade a úmido das composições após conformação.....	73
Gráfico 10 - Valores de Módulo de Resistência a Flexão dos corpos de prova prensados .....	74
Gráfico 11 - Valores de retração total dos corpos de prova após sinterização em forno de laboratório .....	75
Gráfico 12 - Valores de absorção de água dos corpos de prova após sinterização em forno de laboratório .....	76
Gráfico 13 - Valores de módulo de resistência a flexão dos corpos de prova após sinterização em forno de laboratório .....	76
Gráfico 14 - Valores de retração total e absorção de água dos corpos de prova após sinterização em forno industrial .....	77
Gráfico 15 - Valores de perda ao fogo de corpos de provas após sinterização em forno industrial.....	78
Gráfico 16 - Valores de coordenada colorimétrica CIE L*a*b* de corpos de provas após sinterização em forno industrial .....	79
Gráfico 17 - Valores de resíduo de moagem das composições em peneira #325 ABNT .....	80
Gráfico 18 - Valores de densidade da massa líquida das composições após moagem .....	80

Gráfico 19 - Valores de viscosidade da massa líquida das composições após moagem .....	81
Gráfico 20 - Valores de densidade a úmido das composições após conformação ...	82
Gráfico 21 - Valores de retração total e absorção de água dos corpos de prova após sinterização em forno industrial .....	82
Gráfico 22 - Valores de coordenada colorimétrica CIE L*a*b* de corpos de provas após sinterização em forno industrial .....	83
Gráfico 23 - TG das composições C0, C8 e C10.....	85
Gráfico 24 - DTA das composições C0, C8 e C10 .....	86

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	16
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS NA INDÚSTRIA CERÂMICA .....	16
3.1.1 Argilas .....	16
3.1.1.1 Mineral Caulinita .....	18
3.1.1.2 Mineral Ilita.....	19
3.1.2 Quartzo.....	19
3.1.3 Filito.....	20
3.1.3.1 Mineral Sericita .....	21
3.1.4 Feldspato.....	21
3.1.4.1 Mineral Ortoclásio .....	22
3.1.4.2 Mineral Albita e Anortita .....	22
3.1.5 Carbonatos .....	23
3.1.5.1 Mineral Calcita .....	23
3.1.5.2 Mineral Dolomita .....	24
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS .....	26
3.3 RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL .....	28
3.4 CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS .....	29
3.5 SELEÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA MASSA CERÂMICA.....	30
3.6 ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PLACA CERÂMICA.....	31
3.6.1 Moagem .....	32
3.6.2 Atomização.....	32
3.6.3 Prensagem .....	32
3.6.4 Secagem .....	32
3.6.5 Esmaltação.....	34
3.6.6 Sinterização.....	34
3.6.6.1 Processo de sinterização .....	34
3.6.6.1.1 Sinterização via fase sólida .....	35
3.6.6.1.2 Sinterização via fase líquida .....	35
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	38
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	39
4.2.1 Resíduo Bruto.....	40
4.2.2 Análise Química .....	41
4.2.3 Moagem das matérias-primas individuais .....	41
4.2.4 Conformação de corpos de prova.....	41
4.2.5 Secagem dos corpos de prova .....	42
4.2.6 Densidade a Seco .....	42
4.2.7 Resistência Mecânica a Seco.....	42
4.2.8 Sinterização dos corpos de prova.....	43
4.2.9 Análise dos corpos de provas sinterizados .....	43

4.2.10	Retração Total .....	43
4.2.11	Absorção de Água .....	44
4.2.12	Perda ao Fogo .....	44
4.2.13	Densidade Aparente Após Sinterização .....	45
4.2.14	Resistência Mecânica Após Sinterização .....	45
4.2.15	Coordenada Colorimétrica .....	45
4.2.16	Análise Térmica .....	46
4.2.16.1	Análise Dilatométrica .....	47
4.2.17	Análise Mineralógica por Difração de Raios X .....	47
4.2.18	Análise Racional .....	47
4.2.19	Distribuição do Tamanho de Partículas .....	47
4.3	<b>CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO LAMA DE CAL E CALCITA .....</b>	<b>48</b>
4.3.1	Teor de Carbonatos .....	48
4.3.2	Percentual retido em peneira malha 200 ABNT .....	49
4.3.3	Análise Química .....	49
4.3.4	Determinação da densidade real por picnometria de gás Hélio .....	49
4.3.5	Análise Térmica Diferencial .....	50
4.3.6	Termogravimetria .....	50
4.4	<b>FORMULAÇÕES .....</b>	<b>50</b>
4.5	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES .....</b>	<b>52</b>
4.5.1	Moagem das Formulações .....	52
4.5.2	Conformação de corpos de prova .....	53
4.5.3	Secagem dos corpos de prova .....	53
4.5.4	Sinterização dos corpos de prova .....	53
4.5.5	Análise dos corpos de provas sinterizados .....	54
4.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	54
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
5.1	<b>MATÉRIAS-PRIMAS .....</b>	<b>56</b>
5.1.1	Análise Química .....	56
5.1.2	Composição Mineralógica .....	58
5.1.3	Ensaio Físicos .....	58
5.1.4	Distribuição Granulométrica .....	60
5.1.5	Considerações sobre as matérias-primas da composição cerâmica .....	60
5.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO LAMA DE CAL .....</b>	<b>63</b>
5.2.1	Teor de Carbonatos .....	63
5.2.2	Análise Química e Mineralógica .....	64
5.2.3	Material retido em peneira malha 200 ABNT .....	65
5.2.4	Distribuição Granulométrica .....	66
5.2.5	Determinação da densidade real por picnometria de gás Hélio .....	67
5.2.6	Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria .....	68
5.3	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES .....</b>	<b>69</b>
5.3.1	Primeira bateria de prova .....	69
5.3.1.1	Parâmetros de moagem .....	69
5.3.1.2	Resultados após conformação .....	72
5.3.1.3	Resultados após sinterização .....	74
5.3.1.4	Resultados após sinterização em forno industrial .....	77
5.3.2	Segunda bateria de prova .....	79
5.3.2.1	Parâmetros de moagem .....	79
5.3.2.2	Resultados após conformação .....	81

5.3.2.3 Resultados após sinterização em forno industrial .....	82
5.3.3 Ensaios complementares .....	83
5.3.3.1 Análise Química .....	83
5.3.3.2 Análise Dilatométrica .....	84
5.3.3.3 Análise Diferencial e Termogravimetria .....	84
5.3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	86
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>91</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na última década, a indústria brasileira de revestimentos cerâmicos obteve um grande crescimento, tornando nosso país o segundo maior produtor e consumidor destes materiais. Este fato ocorreu devido ao mercado interno estar aquecido e em franca expansão, aliado a disponibilidade de recursos naturais e energéticos, resultando na elevada produtividade do setor<sup>1</sup>.

Em 2012, o parque industrial nacional contava com 117 plantas e capacidade de produção igual a 1.004 milhões de metros quadrados por ano, sendo a produção nacional realizada superior a 865 milhões de metros quadrados. Estima-se ainda, um crescimento na produção em 2013, superando o valor de 913 milhões de metros quadrados. A queda das exportações de revestimentos nos últimos anos, devido a crise internacional, fez com que as empresas destinassem seus produtos ao mercado consumidor interno. Conseqüentemente, o aumento da concorrência e das preocupações com custo de produção e meio ambiente, geraram a necessidade de buscar matérias-primas alternativas<sup>2,3</sup>.

Diversas pesquisas são desenvolvidas para o uso de resíduos em composições de massa cerâmica, com enfoque na conservação dos recursos naturais, não saturação dos aterros industriais, redução de custos e, principalmente, na melhoria da imagem das empresas junto aos seus clientes<sup>4,5</sup>.

Neste sentido, este trabalho de pesquisa foi direcionado à utilização de um resíduo industrial denominado “lama de cal”, em substituição a matéria-prima calcita, em composições de revestimento cerâmico (massa monoporosa). Este resíduo é gerado pelas indústrias florestais de processamento da celulose. Possui coloração cinza clara e é formado predominantemente por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ )<sup>6</sup>.

O resíduo “lama de cal” utilizado neste trabalho é gerado por uma indústria de celulose e papel no município de Araucária-PR, uma quantia mensal de aproximadamente 1.500 toneladas. Há armazenado em tanques cerca de 60.000 toneladas deste material, acúmulo dos últimos anos do processo. Em contrapartida, a indústria cerâmica em que foi desenvolvido o estudo consome 2.000 toneladas ao mês de calcita. A substituição possibilita eliminar todo o resíduo “lama de cal” gerado mensalmente, além de diminuir a quantia armazenada ao longo de 10 anos.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a utilização do resíduo denominado “lama de cal” gerado pela indústria de celulose e papel em composições de massa cerâmica de revestimento.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter revestimentos cerâmicos à base de massa monoporosa a partir da introdução na formulação de diferentes concentrações do resíduo “lama de cal” em substituição a matéria-prima calcita.

Analisar as propriedades obtidas das composições e estabelecer relação com os requisitos, como exemplo resistência mecânica e absorção de água, da NBR 13818:1997.

Selecionar a composição que melhor atender aos requisitos da indústria cerâmica e da NBR 13818:1997.

Avaliar a possibilidade de utilização do resíduo em escala industrial.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS NA INDÚSTRIA CERÂMICA

As matérias-primas naturais são a base da indústria cerâmica, e seu uso isolado ou a mistura de vários tipos, formam o que chamamos na fabricação de placas cerâmicas, de suporte. As propriedades associadas ao suporte são a absorção de água, a resistência mecânica, a expansão por umidade, a estabilidade durante a sinterização, a dilatação e a composição química<sup>7</sup>.

Nos itens abaixo, serão abordados as matérias-primas naturais utilizadas pela indústria cerâmica de revestimento, bem como as principais formas minerais presentes.

##### 3.1.1 Argilas

As argilas são definidas como matérias-primas naturais de granulação fina, formada fundamentalmente por silicatos hidratados de alumínio, de ferro e de magnésio<sup>8</sup>.

A solubilização de elementos alcalinos contidos nos minerais da família aluminossilicatos é resultado de um desequilíbrio de cargas elétricas, pois os elementos alcalinos fornecem os íons necessários para produzir uma estrutura eletricamente neutra. A água entra na estrutura e satura as cargas elétricas com íons de hidrogênio. Esse resultado em outra grande família de minerais é chamado de aluminossilicatos hidratados, ou minerais argilosos. Esses minerais são os mais abundantes da crosta terrestre<sup>7</sup>.

Os minerais argilosos representam o estágio final da evolução original da rocha e pela sua própria natureza, consistem de partículas extremamente finas. As argilas não são, entretanto, difíceis de moer ao menos que contenham outros minerais tais como quartzo ou feldspato<sup>7,8</sup>.

Minerais argilosos possuem característica única entre os aluminossilicatos, isto é, eles contêm hidrogênio, que quando ligado com oxigênio na estrutura tetraédrica e octaédrica formam grupos de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). O grupo  $\text{OH}^-$  tem muitas propriedades em comum com a molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), assim os minerais que os contêm possuem grande afinidade com a água<sup>7</sup>.

Os argilominerais são higroscópicos, ou seja, tendem a absorver água e reter em torno de seus cristais. Os grupos  $\text{OH}^-$  pertencentes a estrutura cristalina formam ligações polarizadas que atraem as moléculas de água, na qual são também polarizadas. A água absorvida desta maneira é retida e liberada sob a ação de calor (temperaturas acima de 100 °C durante um intervalo de tempo). Uma argila pode parecer seca ao toque, mantendo mais de 20 % de água intersticial em volta dos cristais<sup>7</sup>.

A presença de moléculas de água retida em torno das estruturas cristalinas dá aos minerais argilosos sua mais importante propriedade para o processo de fabricação de cerâmicas, isto é, sua plasticidade, a qual torna possível moldar a argila na forma desejada<sup>7</sup>.

A plasticidade pode ser definida como:

“[...] a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. Se o sistema argila + água não fosse plástico, não seria possível fazer tijolos por extrusão em extrusoras”<sup>9</sup>.

A areia molhada também possui certo grau de plasticidade, podendo ser moldada, porém com a evaporação da água, o efeito adesivo do filme de água é perdido e a areia perde sua forma inteiramente. Ao contrário, os cristais dos minerais argilosos são capazes de manter a forma, pois os cristais individuais contêm grupos polarizados que se atraem e, portanto continuam a atrair uns aos outros. Após perder a água, a qual permitiu os cristais individuais a se movimentarem, a estrutura perde a plasticidade e torna-se rígida<sup>7</sup>.

A interação entre os cristais dos minerais argilosos e moléculas de água podem, no entanto criar problemas de fluidização no processo de moagem a úmido da indústria cerâmica. Isso faz com que seja necessário o uso de defloculantes para reduzir a interação entre as partículas da argila e a água e, obter suspensões que são suficientemente fluidas para serem processadas. A adição de excessiva quantidade de defloculantes pode adversamente afetar as características de plasticidade necessária nas próximas etapas do processo de produção<sup>7</sup>.

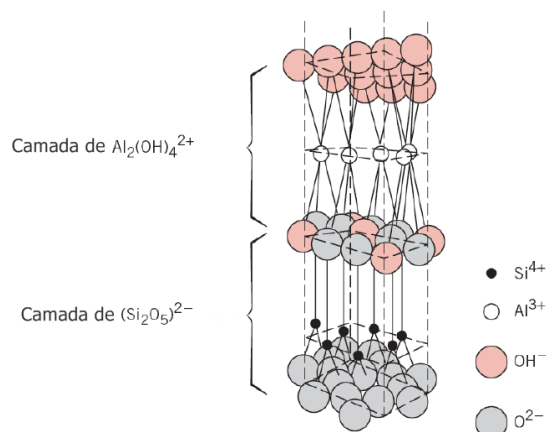
Outra característica importante das argilas para produtores de cerâmica além da sua plasticidade, é a resistência mecânica alcançada após a placa cerâmica ter sido seca. Esta propriedade não é facilmente avaliada, pois depende de vários fatores, incluindo as dimensões dos cristais e o tipo de minerais argilosos presentes<sup>7,8</sup>.

A família dos minerais argilosos é vasta e frequentemente é difícil estabelecer com certeza os minerais que formam uma argila natural. Amplamente podem-se identificar os dois tipos mais comuns de minerais encontrados nas argilas usadas na indústria cerâmica<sup>7,8</sup>.

### 3.1.1.1 Mineral Caulinita

Este argilomineral, de fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , é o principal constituinte da argila e do caulim. Consiste em uma camada de tetraedros de  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  e uma camada de octaedros  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ , formando o empilhamento de camadas 1:1; estas são unidas por átomos de oxigênio em comum<sup>9,10,11</sup>. A Figura 1 representa a estrutura cristalina da caulinita, a qual é eletricamente neutra.

Figura 1 - Estrutura da Caulinita<sup>12</sup>



Fonte: Adaptado de CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

As ligações entre as camadas de  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  e  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$  são fortes, de nível intermediário entre covalente e iônica; já a ligação entre estas lâminas adjacentes são através de forças de van der Waals fracas. O cristal caulinita é formado por várias camadas paralelas, empilhadas uma sobre a outra<sup>12</sup>.

É dado o nome de caulim a matéria-prima rica em mineral caulinita, tendo como característica a baixa plasticidade, sendo considerado por certos autores como um material não plástico<sup>13</sup>.

Os caulins são divididos em dois tipos segundo sua origem. O caulim residual, os quais são formados pela ação do intemperismo ou hidrotermal sobre as rochas, e o caulim sedimentar, que é resultado do transporte, purificação e deposição de argilas caulínicas<sup>8</sup>.

### 3.1.1.2 Mineral Ilita

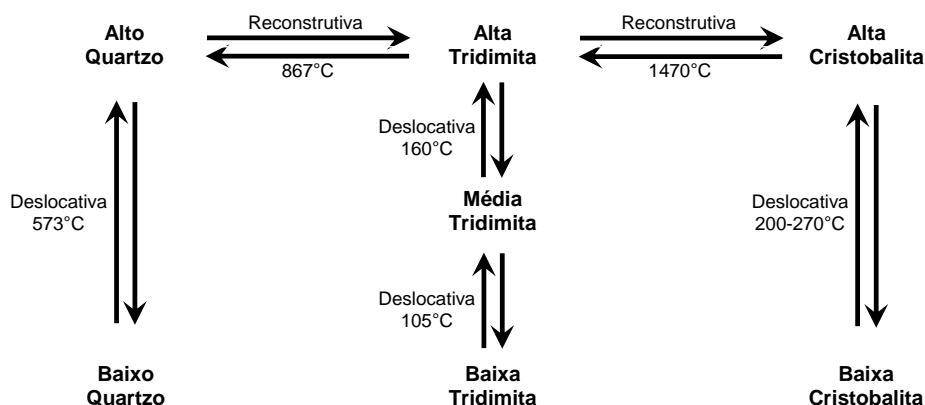
O argilomineral ilita possui estrutura semelhante à mica. A diferença é a menor substituição do silício pelo alumínio, por conterem água em maior quantidade, e porque o potássio é substituído parcialmente pelo cálcio e pelo magnésio<sup>7,10,11</sup>. A composição química pode ser dada por  $K_x(Al, Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ , onde  $x < 1$ <sup>8</sup>.

O mineral ilita inicia sua sinterização em 800 °C, o que possibilita o uso de temperaturas menores na queima dos produtos cerâmicos quando comparada com o mineral caulinita. Em consequência possui formação de fase vítrea rápida, na qual a viscosidade diminui drasticamente com a temperatura, proporcionando um intervalo estreito de queima<sup>8</sup>.

As argilas que possuem como mineral principal a ilita são argilas sedimentares ricas em ferro e potássio e com baixa granulometria, oferecendo fundência e boa plasticidade na moldagem. Este tipo de argila é muito utilizado por indústrias de cerâmica vermelha, sendo a maior concentração na região de Santa Gertrudes no estado de São Paulo<sup>14</sup>.

### 3.1.2 Quartzo

O quartzo é uma das três categoriais estruturais da sílica. Possui a simetria mais baixa e o retículo mais compacto. O conhecimento das formas polimorfas da sílica é importante para compreensão de fenômenos que ocorrem durante a etapa de sinterização<sup>15</sup>. A Figura 2 mostra as diferentes variedades cristalinas.

Figura 2 - Variedades cristalinas da sílica<sup>16</sup>

Fonte: Adaptado de CHIANG, Yet-Ming; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. United States: John Wiley & Sons, 1997.

As reações de inversão ou deslocativas são representadas na Figura 2 de maneira vertical. São transformações reversíveis alfa-beta que ocorrem instantaneamente quando atingida a temperatura, havendo arranjo estrutural sem ruptura de ligações. As reações definidas como reconstrutivas são representadas horizontalmente e envolvem um rearranjo estrutural com o rompimento de ligações atômicas, de modo lento e extensivo<sup>8,16</sup>.

Durante a etapa de sinterização do produto cerâmico as principais fases da sílica presentes são o quartzo de baixa (alfa) e de alta (beta). No aquecimento há a transformação do quartzo alfa em beta sem afetar o produto, devido ao mesmo não estar consolidado e a futura formação da fase líquida auxiliar no alívio das tensões. Já no processo de resfriamento, na transformação de beta em alfa, ocorre a diminuição do volume acarretando em uma tensão acumulada, a qual é aliviada com o aparecimento de trincas (novas superfícies), pois a matriz não possui mobilidade para adequar a retração causada pelo quartzo<sup>8,16</sup>.

Os defeitos gerados no resfriamento comprometem as propriedades mecânicas do produto cerâmico, como por exemplo, a redução da resistência mecânica e o aumento da absorção de água<sup>8</sup>.

### 3.1.3 Filito

A matéria-prima filito, também conhecida como filádio ou leucofilito, é uma rocha metassedimentar, de granulação muito fina e lamelar que possui como

elementos minerais a sericita, a caulinita e o quartzo. Sua cor *in natura* varia desde o branco a cinza escuro, passando pelo creme e o rosa<sup>17</sup>.

Os filitos possuem, em geral, cor de queima rosa-clara em 950 °C, cor cinza em 1250 °C e vitrificam em temperaturas de 1450 °C em cores cinza escuro a preto. São utilizados em massas cerâmicas como substitutos de parciais da fração argilosa e do feldspato, e auxiliam o aumento da velocidade de sinterização<sup>14</sup>.

Especificamente, em composições de pavimento, atua como fundente, aumentando a resistência mecânica e, algumas vezes, é responsável pela coloração da massa. Em composições de monoporosa atuam como estabilizador das propriedades dimensionais<sup>17</sup>.

### 3.1.3.1 Mineral Sericita

Este mineral pertence ao grupo das micas, sendo uma variedade da muscovita. Possui como fórmula  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ , mas hidratada e com cristalinidade menor. Encontrada em rochas que sofreram ação de fluidos hidrotermais. Ocorre em minúsculas plaquetas, com diâmetro menor que 5  $\mu m$ , deve seu nome ao aspecto sedoso que apresenta<sup>18</sup>.

### 3.1.4 Feldspato

A terminologia dada comercialmente de feldspato para a matéria-prima gera certo grau de confusão, pois o termo feldspato trata-se de um mineral que dificilmente se encontra de forma pura na natureza, mas sim misturado com outros tipos de minerais<sup>13</sup>.

A palavra feldspato possui origem alemã *feldspat*, ou seja, espato de campo, onde por espato se entende grandes cristais que rompem segundo as formas elementares<sup>10</sup>.

Os feldspatos são aluminossilicatos de Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Bário (Ba), com diferentes formas de solução sólida e diversos graus de forma<sup>13</sup>. A substituição do átomo de silício pelo átomo de alumínio na estrutura gera um desequilíbrio de cargas elétricas, na qual deve ser compensada por elementos de carga positiva; esses elementos são os alcalinos e alcalino-terrosos. A presença dos elementos alcalinos, os quais formam uma ligação iônica fraca aumenta a fusibilidade,

sendo assim, servem para abaixar a temperatura de sinterização dos produtos cerâmicos<sup>7</sup>.

Os principais tipos de feldspatos são a albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), a anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), o ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e a celsiana ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )<sup>10,13</sup>. A estrutura base do feldspato é um anel formado por quatro tetraedros, sendo para o feldspato potássico e sódico três tetraedros de silício e um de alumínio e para o feldspato cálcico são dois tetraedros de silício e dois de alumínio<sup>10</sup>.

Os feldspatos na fabricação de placas cerâmicas desempenham o papel de fundentes, promovendo a formação da fase líquida que aparece durante a sinterização, e possui influência nos fenômenos importantes de dissolução e precipitação. Os feldspatos ajudam no processo de compactação e aumentam a permeabilidade das peças conformadas. Em temperaturas baixas, como no caso da sinterização de revestimentos de parede, proporcionam a diminuição da retração de queima em temperaturas ao redor de 1100 °C<sup>13</sup>.

#### 3.1.4.1 Mineral Ortoclásio

Este mineral possui sistema cristalino monoclinico, os cristais são prismáticos e alongados. Trata-se de um silicato de potássio e alumínio, e é conhecido como feldspato potássico e distingue-se de outros tipos de feldspato por sua clivagem em ângulo reto. Sua origem está na cristalização das rochas ígneas e pelas atividades hidrotermais nos diques de pegmatitos e nas drusas nas rochas. Este tipo de mineral é empregado amplamente na manufatura da porcelana<sup>11</sup>.

#### 3.1.4.2 Mineral Albita e Anortita

Os minerais albita e anortita são silicatos de alumínio, onde por solução sólida varia da albita,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , até a anortita,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Possuem sistema cristalino triclinico. Os feldspatos plagioclásios, também conhecidos como feldspatos calco-sódicos são encontrados nas rochas ígneas, metamórficas e raramente em rochas sedimentares<sup>11</sup>.



### 3.1.5 Carbonatos

O carbonato de cálcio e o carbonato de cálcio-magnésio são os principais constituintes das rochas sedimentares conhecidas como calcita e dolomita, as quais são extremamente abundantes na superfície terrestre<sup>13</sup>.

Na natureza, o carbono junta-se também com o oxigênio para formar o íon carbonato,  $\text{CO}_3^{-2}$ . A relação dos raios do carbono e do oxigênio (0,121) exige que três íons de oxigênio sejam coordenados pelo mesmo íon de carbono. Os oxigênios não são compartilhados entre os grupos carbonato e os triângulos carbono-oxigênio devem ser considerados como unidades separadas da estrutura<sup>11</sup>.

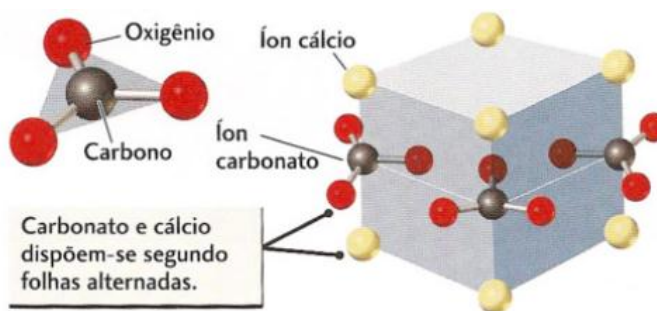
Embora a ligação entre o carbono central e seus oxigênios coordenados seja forte no radical carbonato, não o é, entretanto, tanto quanto a ligação covalente no dióxido de carbono. Em presença do íon hidrogênio, o radical carbonato torna-se instável e decompõe-se para produzir dióxido de carbono e água. Esta instabilidade é a causa dos ensaios comuns de efervescência com ácidos, usados amplamente para os carbonatos<sup>11</sup>.

Quando os grupos carbonato bivalentes se combinam com cátions bivalentes, de tal maneira que a relação de raios impõe a coordenação 6, resultam estrutura de geometria simples. Nesta estrutura denominada de calcita, alternam-se as camadas de cátions metálicos e ânions carbonato<sup>11</sup>.

#### 3.1.5.1 Mineral Calcita

A calcita é um mineral de interesse tecnológico para a fabricação de placas cerâmicas de alta porosidade<sup>8</sup>. A Figura 3 representa o íon carbonato e a estrutura do carbonato de cálcio.

Figura 3 - Representação da estrutura do mineral Calcita<sup>19</sup>



Fonte: PRESS, F. et al. Minerais: Constituintes Básicos das Rochas. Para entender a Terra. Porto Alegre: Artmed, 2006. Cap. 3, p. 77-100.

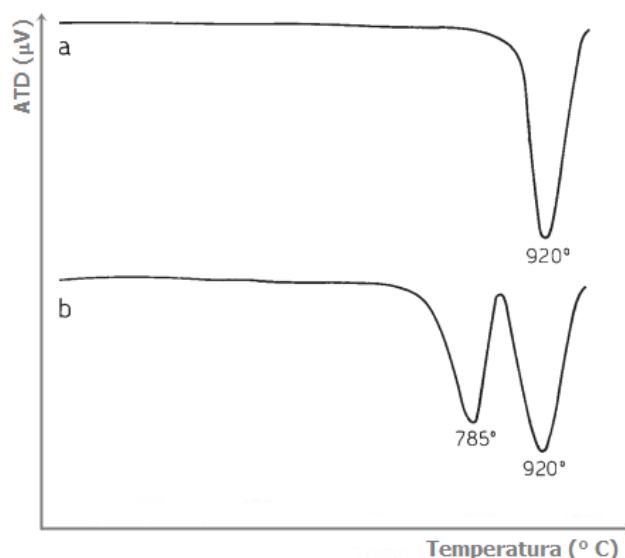
A calcita possui, em média, teor mássico de 56 % de CaO e 44 % de CO<sub>2</sub><sup>8,13</sup>. O cálcio pode ser substituído pelo manganês e pelo ferro ferroso<sup>11</sup>. As jazidas se originam por deposição e acúmulos de restos minerais de organismos marinhos, e nelas podem ser encontrados alguns veios de impurezas<sup>10</sup>.

### 3.1.5.2 Mineral Dolomita

Outro mineral de interesse para revestimentos porosos é a dolomita, que possui, em teor mássico, 21 % de MgO, 31 % de CaO e 48 % de CO<sub>2</sub>. Neste mineral a proporção de magnésio-cálcio é aproximadamente de 1:1<sup>8</sup>.

Tanto para a dolomita quanto para a calcita o comportamento térmico mantém-se inalterado até aproximadamente 730 °C, conforme Figura 4. A dolomita possui dois estágios de decomposição, ambos representados por picos endotérmicos, sendo que o primeiro refere-se a decomposição do MgCO<sub>3</sub> em cerca de 785 °C, o segundo em 920 °C refere-se a decomposição do CaCO<sub>3</sub>. Para o mineral calcita ocorre apenas um pico endotérmico, em torno de 920 °C referente também a decomposição do CaCO<sub>3</sub><sup>8</sup>.

Figura 4 - DTA da Calcita (curva a) e Dolomita (curva b) com decomposição em ar<sup>20</sup>



Fonte: SACMI IMOLA. Applied Ceramic Technology. Vol I. Imola, Italy: La Mandrágora, 2002.

As reações de decomposição dos carbonatos acompanham uma grande liberação de gases<sup>20</sup>. As Equações 1 e 2 representam as reações do carbonato de cálcio e do carbonato de magnésio respectivamente, em função da temperatura.



Nas composições de massa de revestimentos cerâmicos de alta porosidade os carbonatos são utilizados em um percentual de 12 a 16 %. Os óxidos formados nas reações 1 e 2 irão reagir com a sílica e alumina, resultantes da decomposição dos argilominerais, na etapa de sinterização da placa cerâmica. Os óxidos quando ligados diminuem a presença de fases amorfas hidratáveis, que conseqüentemente diminui a expansão por umidade do revestimento cerâmico<sup>8,20</sup>.

A grande quantidade de poros gerados na placa cerâmica devida liberação do CO<sub>2</sub> permite a fabricação de revestimentos de monoporosa, e proporciona grande estabilidade dimensional durante a etapa de sinterização<sup>13</sup>.

### 3.2 MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS

O uso de matérias-primas alternativas na indústria cerâmica tem sido estudado com frequência. O reaproveitamento de resíduos possuem diversas vantagens como a não saturação dos aterros, menor custo com destinação e transporte, preservação dos recursos naturais, economia de energia, redução dos custos industriais, e a melhoria da imagem da empresa com seus clientes. Assim, serão discutidos abaixo alguns trabalhos realizados nesta área, mais particularmente em resíduos utilizados na composição do suporte cerâmico.

Segundo Monfort e Enrique<sup>21</sup>, o setor cerâmico tem se dedicado a otimização do processo industrial, a qualidade dos produtos e a competitividade nos mercados nacional e internacional. Para isto, um dos pontos importantes é a preocupação com a energia e meio ambiente. O processo cerâmico, como todos outros processos, gera resíduo, tais como a quebra crua, a quebra queimada e a lama gerada na Estação de Tratamento de Efluentes (E.T.E.). Estes resíduos podem ser reutilizados no próprio processo sem que ocorra impacto no produto, obviamente dentro de um valor limite. No processo cerâmico via úmida, pode também ser usada a água reciclada para realizar a moagem das matérias-primas.

De acordo com Fernandes et al.<sup>22</sup> as indústrias estão se conscientizando de que a geração de resíduos faz parte de seu custo de produção. Assim, seu tratamento bem como a implantação de tecnologias que geram menor impacto ambiental é uma tendência não só no mundo, mas também no Brasil. O lodo da E.T.E. classificado como resíduo não inerte pode ser inserido na composição da massa cerâmica de grês como agente fundente, devido elementos que formam fase vítrea.

Estudos realizados por Alves e Baldo<sup>23,24</sup> demonstraram que a indústria cerâmica de revestimento monoporosa e grês, pode além de reutilizar seus próprios resíduos, inserir em sua composição de massa, resíduos de outros setores como da usina de extração de areia, da indústria de vidro e da construção civil. O resíduo gerado na extração de areia é rico em minerais argilosos e de grandes quantidades, o qual pode substituir parcialmente as argilas usadas na composição cerâmica. Sua reutilização reduz o impacto ambiental e aumenta consideravelmente as reservas de matérias-primas.

Cavalcante et al.<sup>25</sup> estudaram a viabilidade do uso de resíduos oriundos da indústria de louça sanitária na massa de revestimento cerâmico. Concluíram que as

propriedades de cor de queima, retração linear, resistência mecânica (crua e sinterizada) e absorção de água do grês foram mantidas ou melhoradas com a introdução destes resíduos, além de uma redução no custo.

Estudos de Dagostim<sup>26</sup> também mostraram a capacidade da massa cerâmica de monoporosa e grês em absorver os resíduos convencionais gerados pelo próprio processo cerâmico. Porém o resíduo da etapa de polimento do porcelanato não pode ser reaproveitado devido seu caráter expansivo, tendo aplicabilidade em cerâmica celular, materiais isolantes térmicos, acústico, preenchimento leves para lajes e ainda resistentes a chamas.

Andrade et al.<sup>27</sup> estudaram a aplicação racional do uso de resíduo proveniente da indústria de beneficiamento do caulim na indústria cerâmica. Para isto, o resíduo foi misturado a uma argila plástica de queima branca para fabricação de revestimento de base (suporte) branca e de baixa absorção. Os resultados indicaram que o resíduo pode ser considerado uma alternativa de material fundente, devido a presença de mica muscovita, e como material formador de estrutura devido ao caulim.

Guerino et al.<sup>28</sup> destacam a utilização do resíduo que o processo de fundição gera, a areia usada em moldes e machos. Cerca de dois milhões de toneladas deste resíduo é descartada, havendo um custo elevado e um impacto ambiental significativo. Estudou-se uma composição triaxial de uma argila branca, um fundente a base de silicato e o quartzo, sendo este último substituído parcialmente pelo resíduo. Verificou-se o possível uso do resíduo em formulações de grês, com a vantagem de não influenciar na curva de gresificação até o percentual de 35 %.

Cavalcante et al.<sup>29</sup> destacam a grande quantidade de resíduo gerado pela mineração e beneficiamento de esmeraldas no Brasil, os quais são despejados no meio ambiente. Caracterizou e avaliou o resíduo como matéria-prima alternativa para a indústria de revestimentos cerâmicos, sendo aplicado em substituição ao feldspato. Os ensaios mostraram a viabilidade de incorporar em até 20 % o resíduo na massa, mantendo as características e propriedades do produto final.

Mestre et al.<sup>30</sup> observaram que a fabricação de grês porcelânico consome uma quantidade elevada de silicato de zircônio como agente opacificante e que, por motivo da alta dos preços e limitação de fornecimento, houve a necessidade de buscar alternativas em resíduos industriais. Os resíduos procedentes da limpeza de solventes da indústria química e do processamento de ferritas da indústria eletrônica foram capazes, após tratamento para eliminação de componente indesejável, de substituir o

silicato de zircônio em composições de grês porcelanato que não exigem uma brancura extrema.

### 3.3 RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

O Brasil está entre os dez maiores produtores de celulose do mundo, tendo mais de 6 milhões de hectares reflorestados destinados a indústria de papel e celulose. Como todo processo industrial, comumente há a geração de resíduos, consequência do processamento mecânico, físico e químico.

Os resíduos gerados no decorrer do processo de produção da celulose são a casca, a lama de cal, o lodo biológico, o resíduo celulósico e a cinza da caldeira. Estes são vistos como um problema ambiental a ser resolvido, e o descarte em aterro não é viável devido aos custos, volumes, e os riscos de contaminação ambiental. Em específico, o resíduo lama de cal representa aproximadamente 22 % de todos os resíduos gerados pela indústria de celulose e papel. Possui como característica a cor clara (branca ao cinza), constituído majoritariamente por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sendo extraído da caustificação do licor verde<sup>6</sup>.

No entanto, alguns estudos mostram que estes resíduos podem ser reaproveitados por outras indústrias. Para isto, relacionaram-se trabalhos realizados que propõe uma destinação adequada.

Segundo Stappe e Balloni<sup>31</sup> os resíduos lama de cal, a cinza e a casca de eucalipto da indústria de celulose podem ser usados como corretivos e/ou fonte de nutrientes num solo arenoso de baixa fertilidade para o plantio de *Eucalyptus Grandis*. A lama de cal foi utilizada em dosagens crescentes de 2, 4 e 6 toneladas por hectare, e como resultado houve o aumento de 18, 36 e 49 % do volume cilíndrico quando comparado com o padrão. Assim, consolidou o uso do resíduo como um possível insumo florestal.

Lourenço<sup>32</sup> comparou o comportamento do resíduo lama de cal, o carbonato de cálcio e um calcário dolomítico como corretivos para acidez do solo. Concluiu-se que a lama de cal possui propriedades de um adequado corretivo agrícola de solo, substituindo o uso de calcário comum, pois possui um bom valor neutralizante e um grau de finura adequado para este fim. Assim, a lama de cal torna-se um subproduto, podendo ser vendida ou usada na área de plantação da própria indústria de celulose.

A lama de cal originada na etapa de caustificação é um resíduo de interesse para as indústrias cerâmicas. Formada principalmente por carbonato de cálcio, pode servir como alternativa da matéria-prima calcita. Estudos na área de desenvolvimento de massa cerâmica são necessários para analisar a influência deste material sobre a composição e ao processo de produção de revestimentos.

### 3.4 CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Segundo a NBR 13816:1997 o revestimento cerâmico é um conjunto de placas cerâmicas que foram conformadas pelo método de prensagem<sup>33</sup>. A classificação das placas cerâmicas é estabelecida pela NBR 13817:1997 e pode seguir diversos critérios, dentre eles o grupo de absorção de água<sup>34</sup>. A Tabela 1 mostra os grupos de absorção de água para placas cerâmicas.

Tabela 1 - Grupos de absorção de água

Tipologia	Grupo	Absorção de Água (AA) %
Porcelanato	Bla	$0 < AA \leq 0,5$
Grês	BIb	$0,5 < AA \leq 3$
Semi-grês	BIIa	$3 < AA \leq 6$
Semi-poroso	BIIIb	$6 < AA \leq 10$
Poroso	BIII	$\geq 10$

Fonte: NBR 13817:1997<sup>34</sup>

As placas cerâmicas do grupo BIII possuem como característica uma massa cerâmica com estabilidade dimensional durante a queima, com retração inferior a 1,5 % e absorção de água maior que 10 %<sup>35</sup>. Os valores exigidos das propriedades relativas a massa cerâmica do grupo BIII estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Exigências mínimas para grupo BIII

Características Físicas		Unidades	Limites
Absorção de Água	Média	%	> 10
	Individual (mín.)	%	9
Módulo Resistência a Flexão	$e \geq 7,5$ mm	MPa	$\geq 15$
	$e < 7,5$ mm	MPa	$\geq 12$
Carga de Ruptura	$e \geq 7,5$ mm	N	$\geq 600$
	$e < 7,5$ mm	N	$\geq 200$
Expansão por Umidade		mm/m	< 0,6 mm/m

Fonte: NBR 13818:1997 Anexo U<sup>36</sup>

### 3.5 SELEÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA MASSA CERÂMICA

Ao selecionar matérias-primas para a composição cerâmica, é necessário conhecer as propriedades requeridas do produto final e o processo pelo qual será fabricado.

A indústria cerâmica, ao desenvolver composições para a fabricação de seu produto, deve se preocupar com a quantidade e capacidade do minerador em fornecer matéria-prima dentro de padrões de qualidade pré-estabelecidos<sup>13,14</sup>. O horizonte a ser trabalhado, precisa de quantidades mínimas para suprir a demanda durante, no mínimo, cinco anos.

A pesquisa e caracterização de minerais deve ser um trabalho constante, pois as jazidas normalmente não são homogêneas, ou seja, há a necessidade de realizar misturas de matérias-primas (blendas) de diferentes propriedades para se chegar a um determinado padrão, com isto aumenta a vida útil da mina bem como dilui os custos de extração. O consumo descontrolado de materiais nobres de uma mesma jazida afeta, consideravelmente, o tempo de vida da mina, trazendo como consequência a necessidade de alteração da composição pela escassez de matéria-prima<sup>13,17</sup>.

Outro ponto importante é a localização das jazidas. No Brasil, o custo de transporte pode sair mais caro do que o próprio valor do mineral, fato que as indústrias priorizam materiais num raio de 200 km das suas instalações.

Para formular composições, é indispensável a prática de ensaios individuais e em massa das matérias-primas. Pode-se definir como experimento um ensaio ou conjunto de ensaios, onde são realizadas modificações nas variáveis do processo de forma a observar e identificar as mudanças geradas no resultado<sup>37</sup>.

O delineamento dos experimentos é considerado um processo científico, utilizado em várias áreas. Realizam-se suposições a respeito de uma técnica, onde se desenvolve os experimentos para a coleta de dados e utiliza-os para estabelecer novas ideias. Em seguida, realizam-se novos experimentos, até conseguir a resposta desejada<sup>37</sup>.

Assim, a seleção de matérias-primas se dará mediante os critérios pré-estabelecidos para o processo de fabricação utilizado.



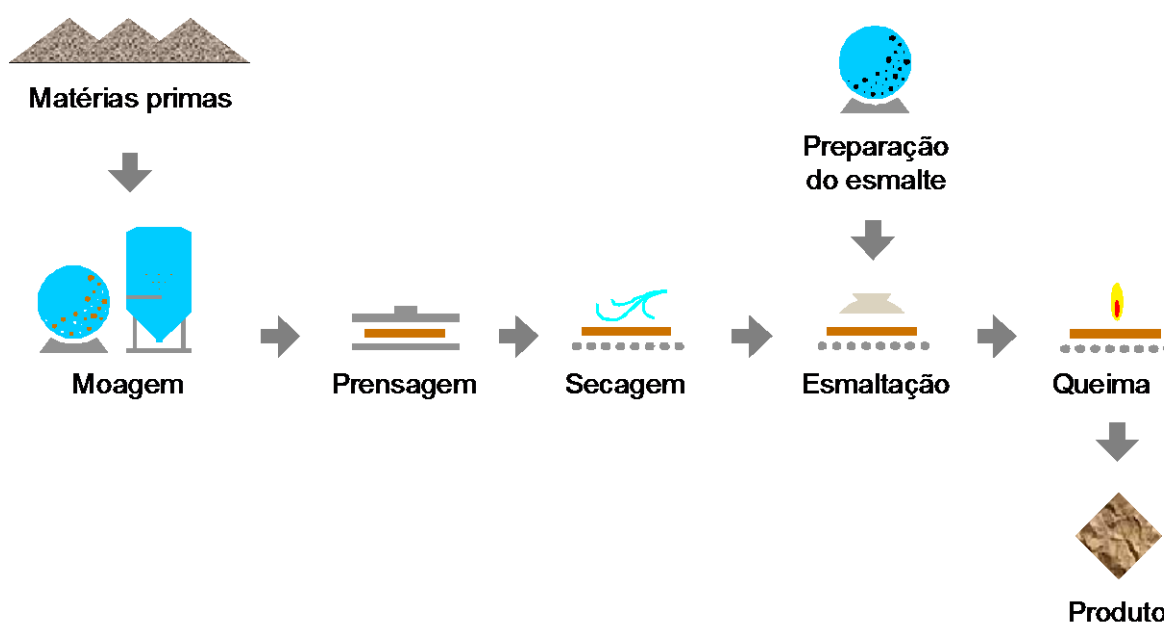
### 3.6 ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PLACA CERÂMICA

A produção de placas cerâmicas de revestimento é dividida em dois métodos designados como via seca e via úmida. No processo de via seca, como o próprio nome indica, a moagem das matérias-primas ocorre a seco, sendo adicionado certa umidade no pó moído para auxiliar a etapa seguinte de prensagem. As argilas empregadas são extraídas diretamente da lavra e possuem teor de umidade moderado, o que evita a adição de outros materiais<sup>8,13,38</sup>.

O processo de via úmida se distingue pelas etapas de moagem a úmido e atomização da massa líquida, tais etapas resolvem os problemas tecnológicos da moagem a seco. Possibilita misturar vários tipos de matérias-primas, as quais após moídas e atomizadas, geram pós de grande fluidez que garantem um bom carregamento das cavidades da prensa. Permite também, a eliminação ou ao menos a redução das dimensões de eventuais impurezas presentes nas matérias-primas. Tal processo em contrapartida possui maior custo do que o da via seca<sup>8,13,38</sup>.

Para melhor compreensão do processo de fabricação de placa cerâmica via úmida, será discutido as etapas de produção envolvida, conforme a Figura 5.

Figura 5 - Etapas da fabricação de placa cerâmica em monoqueima<sup>38</sup>



Fonte: INSTITUTO ITALIANO PARA COMÉRCIO EXTERIOR. Curso de formação para profissionais da indústria cerâmica: Moagem e conformação na fabricação de pisos e azulejos. Criciúma: [s. n.], 2001.

### 3.6.1 Moagem

A moagem possui a função de reduzir a dimensão do material, de modo a desenvolver superfícies específicas adequadas as etapas de secagem e queima, e misturar e homogeneizar as matérias-primas da massa cerâmica<sup>8,38</sup>. Os principais parâmetros de controle para o processo via úmida são o resíduo, densidade e viscosidade da massa líquida formada.

### 3.6.2 Atomização

A massa líquida formada na etapa de moagem no processo via úmida é bombeada para o atomizador. O equipamento é formado por um grande cone invertido, onde pela parte superior é introduzido ar quente fornecido pela queima do combustível gás natural. No interior do atomizador, geralmente no centro, há uma coroa circular de bicos que borrifam a massa líquida, que ao entrar em contato com o ar quente, permite a formação de grânulos após a evaporação da água<sup>38</sup>. Pode-se definir um grânulo como sendo aglomerados formados intencionalmente por um agente de granulação<sup>39</sup>. Os principais parâmetros de controle desta etapa são a umidade do pó, a forma do grão, e a granulometria.

### 3.6.3 Prensagem

O pó gerado na etapa de atomização é enviado às prensas por meio de correias transportadoras. Para a conformação, é necessário um teor de umidade entre 5 e 8 % e pressões elevadas sobre o pó, o que irá conferir ao prensado a dimensão e forma do estampo, além da resistência mecânica necessária até a etapa de secagem<sup>10,38</sup>. Os principais parâmetros de controle desta etapa são a umidade do pó, a densidade da peça conformada, a espessura, e a pressão de prensagem.

### 3.6.4 Secagem

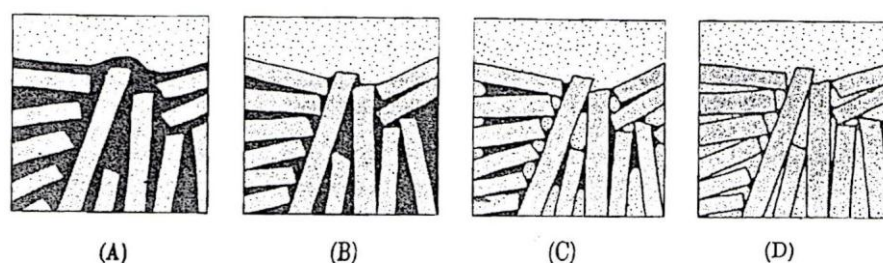
A peça cerâmica prensada possui uma porosidade significativa e também resistência mecânica insuficiente para a maioria das aplicações práticas. As peças

ainda contêm certa quantidade de água (conforme descrito anteriormente) que deve ser removida pelo processo de secagem; aumentando a densidade e a resistência<sup>38</sup>.

O processo de secagem envolve a transferência de energia térmica (calor) do meio ambiente para a peça cerâmica e simultaneamente transfere a água em sentido contrário. Esta transferência ocorre por radiação, por condução e convecção, sendo esta última a mais comum<sup>20</sup>.

Na medida em que a peça cerâmica seca, ela também experimenta alguma contração de volume. Nos estágios iniciais do processo de secagem, as partículas de argila estão virtualmente envolvidas e separadas umas das outras por uma fina película de água. Com o progresso da secagem e a remoção da água, a separação interpartículas diminui, o que é manifestado na forma de uma contração de volume, conforme mostrado na Figura 6. Durante a secagem, torna-se crítico controlar a taxa de remoção de água. A secagem nas regiões internas de um corpo é realizada através da difusão das moléculas de água para a superfície, onde ocorre a evaporação. Se a taxa for maior do que a taxa de difusão, a superfície irá secar mais rapidamente do que o interior, com uma grande probabilidade de formação de defeitos. A taxa de evaporação da superfície deve ser diminuída para, no máximo, a taxa de difusão da água; e a taxa de evaporação pode ser controlada pela temperatura, pela umidade e pela taxa de escoamento do ar<sup>7,40</sup>.

Figura 6 - Fases na secagem da argila úmida em uma seção transversal à superfície<sup>41</sup>



Fonte: NORTON, F. H. Introdução a Tecnologia Cerâmica. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

Os principais parâmetros de controle desta etapa são a umidade residual e a temperatura de estabilização (de saída do secador)<sup>7,40</sup>.

### 3.6.5 Esmaltação

Após a secagem as placas cerâmicas são esmaltadas e, se necessário, decoradas. A aplicação dos esmaltes pode ser realizada de várias maneiras, sendo a mais utilizada a aplicação em campanas. Neste método o esmalte deve sofrer o controle rigoroso de sua reologia, bem como os cuidados na sua aplicação. Nos esmaltes podem ser adicionados corantes para dar o efeito de cor ao produto acabado<sup>10,38</sup>. Os principais parâmetros de controle desta etapa são a temperatura da peça na entrada da campana, a viscosidade, a densidade e o peso de aplicação do esmalte.

### 3.6.6 Sinterização

Após a esmaltação, a peça é geralmente queimada a uma temperatura entre 1100 e 1150 °C para massa de monoporosa; esta temperatura de queima depende da composição e das propriedades desejadas para o produto acabado. Durante a sinterização, a densidade e a resistência mecânica são novamente aumentadas (devido conseqüente diminuição na porosidade)<sup>8,10,38</sup>. Os principais parâmetros de controle são as características geométricas das placas cerâmicas, como a dimensão, a ortogonalidade, e a planaridade.

#### 3.6.6.1 Processo de sinterização

Sinterização pode ser definida como um processo no qual um pó compactado de um sólido cristalino ou não-cristalino é tratado termicamente para formar um sólido único e coerente. O excesso de energia superficial é devido a alta superfície específica das partículas do pó, sendo a força motriz a diminuição da energia livre do sistema<sup>16</sup>.

Durante o processo de sinterização ocorrem alterações da forma e tamanho dos grãos e dos poros presentes, processos conhecidos como densificação e crescimento de grãos. Em geral, um pó compactado antes de ser sinterizado, possui grãos individuais separados por porosidade de 25 a 60 % em volume, este valor varia em função do material e do método de processamento<sup>8,16</sup>.

Segundo Santos<sup>9</sup>, os fenômenos que se produzem durante a sinterização são:

- próximo dos 100 °C é eliminada a água residual;

- próximo dos 200 °C é eliminada a água estrutural, cuja molécula está ligada a estrutura cristalina;
- entre 350 °C e 650 °C se elimina a matéria orgânica;
- entre 450 °C e 650 °C se elimina a água de constituição e conseqüente destruição do retículo cristalino;
- a 573 °C ocorre a transformação alotrópica do quartzo (alfa para beta);
- entre 800 °C e 950 °C ocorre as reações dos carbonatados;
- a partir de 700 °C ocorre a formação de novas fases cristalinas de silicatos e sílico-aluminatos complexos.

#### 3.6.6.1.1 Sinterização via fase sólida

A sinterização via fase sólida pode ser dividida em três estágios, os quais representam a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente.

Estágio inicial consiste na junção das partículas, aonde um pescoço irá se desenvolver. Por meio dos mecanismos de difusão superficial, pela rede e evaporação-condensação há o crescimento do pescoço sem alterar o espaçamento entre as partículas, mudando a forma dos poros<sup>16</sup>.

No estágio intermediário ocorre o aumento do contato entre os grãos, e estes estão entrelaçados em suas faces comuns, com poros que formam um sistema de canal. Devido a aproximação ocorre a retração da peça e contornos de grãos são formados e crescem lentamente. A densidade relativa pode chegar a 90 % e o estágio termina quando os poros estão isolados<sup>42</sup>.

Já no terceiro estágio, o final, a porosidade é fechada e são eliminados lentamente com pouca densificação, restando somente poros isolados, muitas vezes localizados nos pontos quádruplos entre os grãos, e o tamanho do grão aumenta<sup>42</sup>.

#### 3.6.6.1.2 Sinterização via fase líquida

A sinterização via fase líquida diferencia-se da via fase sólida por sua alta complexidade<sup>8</sup>. A presença de fase líquida facilita o processo de sinterização, devendo ser considerada a quantidade desta fase, a viscosidade do líquido formado, a molhabilidade da fase sólida e a solubilidade do sólido no líquido<sup>42</sup>.

A fase líquida formada entre as partículas ao molhá-las gera uma pressão capilar, a qual proporciona a densificação por diferentes processos simultâneos<sup>8</sup>.

Este processo também pode ser dividido em três estágios. No estágio inicial, quando um líquido é formado, ocorre o rearranjo dos grãos, tal rearranjo irá depender do fluxo viscoso do líquido formado e de acordo com a quantidade da fase líquida formada, pode ocorrer a densificação completa<sup>8,42</sup>.

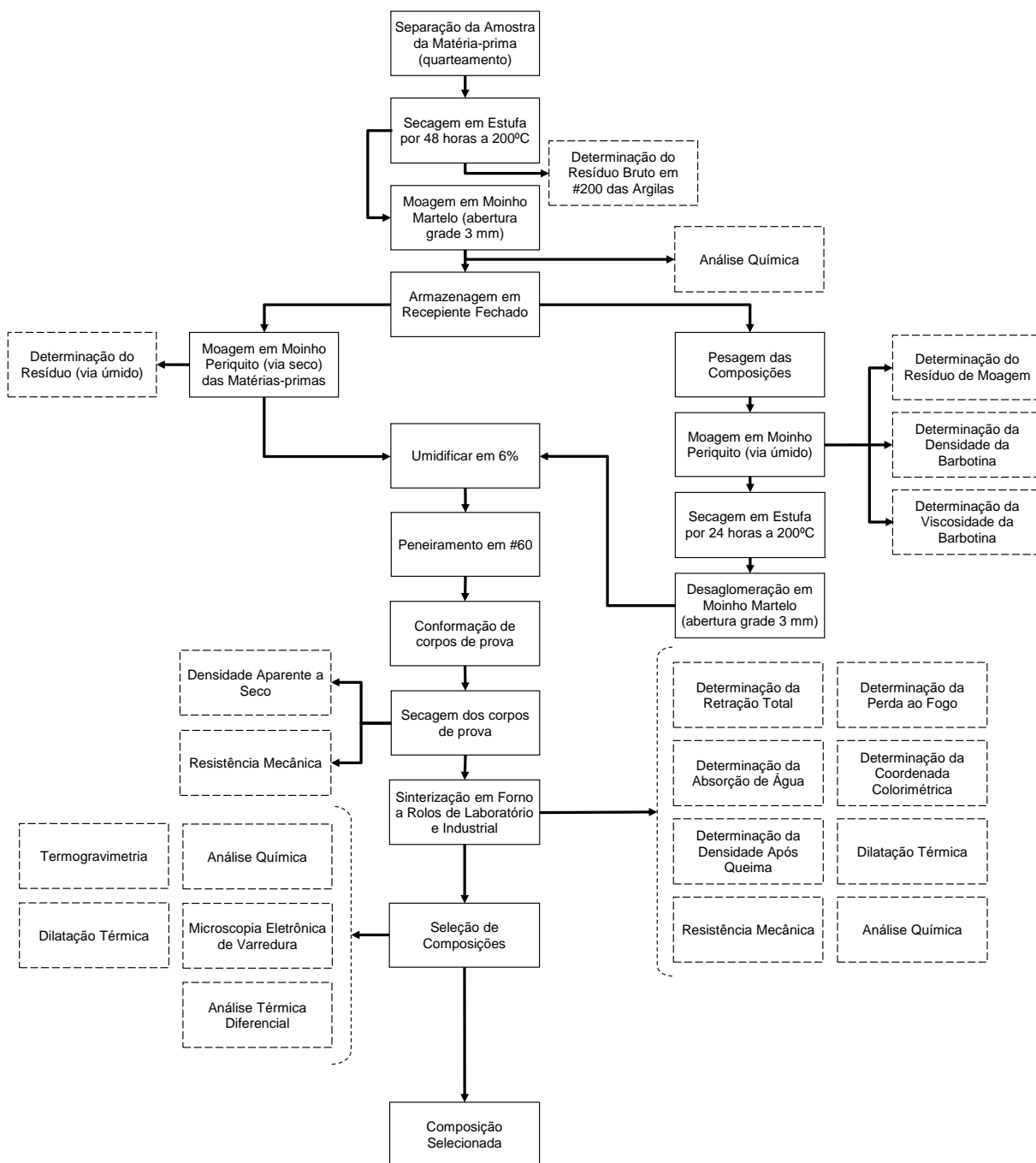
No segundo estágio ocorre a solução e reprecipitação. A solubilidade do sólido no líquido aumenta nos pontos entre partículas. A transferência de matéria seguida por reprecipitação em áreas de baixa energia resulta em densificação<sup>8,42</sup>.

A última fase é o desenvolvimento do esqueleto sólido. A fase líquida é eliminada gradualmente com a recristalização e crescimentos dos grãos, ocorrendo também a densificação do material<sup>8,42</sup>.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, foram apresentados o procedimento experimental, os materiais, métodos e técnicas de caracterização usados neste trabalho. A Figura 7 apresenta o fluxograma do procedimento experimental empregado.

Figura 7 - Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: O autor

#### 4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Para esta pesquisa, foram selecionadas matérias-primas naturais usadas na composição de massa de revestimento “monoporosa” de uma indústria cerâmica situada no município de Campo Largo-PR. Como alternativa à matéria-prima calcita tradicional, investigou-se a utilização do resíduo “lama de cal”, fornecido por uma indústria de celulose e papel localizada na cidade de Araucária-PR. A motivação inicial deste estudo foi determinada principalmente pelos seguintes fatores: alto teor de óxido de cálcio presente no resíduo, quantidade disponível do resíduo compatível com uma produção industrial em larga escala, proximidade entre o local de origem e a indústria cerâmica (ambas situam-se na região metropolitana de Curitiba-PR), e a possibilidade de fornecer uma solução ambientalmente sustentável ao resíduo gerado pela indústria de celulose e papel. A Tabela 3 apresenta as matérias-primas utilizadas neste trabalho e suas respectivas denominações.

Tabela 3 - Materiais utilizados

<b>Tipologia</b>	<b>Denominação</b>
Matéria-prima natural	Argila A
Matéria-prima natural	Argila B
Matéria-prima natural	Argila C
Matéria-prima natural	Caulim
Matéria-prima natural	Feldspato
Matéria-prima natural	Filito A
Matéria-prima natural	Filito B
Matéria-prima natural	Calcita Tradicional
Resíduo Processo Celulose	Lama de Cal
Resíduo Processo Cerâmico	Biscoito
Aditivo	Silicato de Sódio
Meio de Moagem	Água da Estação de Tratamento de Efluentes

Fonte: O autor

O material designado como biscoito são quebras oriundas do processo de seleção do produto acabado. As placas cerâmicas apresentam defeitos de superfície que desclassificam o produto para comercialização. Este material é britado e volta ao processo como um resíduo.

O trabalho desenvolveu-se em duas etapas: a primeira deu-se com a caracterização das matérias-primas naturais, e a segunda com a caracterização das composições propostas (ver item 4.3). Em paralelo, realizou-se a caracterização do



resíduo lama de cal, com o objetivo de comparar suas propriedades com as da matéria-prima calcita tradicional.

Os ensaios realizados neste trabalho foram específicos para cada tipo de matéria-prima e composições de massa, de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Técnicas / ensaios empregados na caracterização das matérias-primas e composições

Ensaio / Caracterizações	Argilas	Caulim, Feldspato e Filitos	Calcita	Lama de Cal	Composição
Resíduo Bruto (RB)	X				
Densidade a Seco (Dap Seco)	X	X			X
Resistência Mecânica a Seco (RM Seco)	X				X
Resistência Mecânica após Sinterização (RM Sint.)	X	X			X
Densidade após Sinterização (Dap Sint.)	X	X			
Retração Total após Sinterização (RT)	X	X			X
Absorção de Água (AA)	X	X			X
Perda ao Fogo (PF)	X	X	X	X	X
Coordenada Colorimétrica (CC)	X	X			X
Análise Química (AQ)	X	X	X	X	X
Análise Mineralógica (AM)	X	X	X	X	
Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)	X	X	X	X	
Picnometria (PC)			X	X	
Análise Térmica Diferencial (ATD)			X	X	X
Termogravimetria (TG)			X	X	X
Análise Dilatométrica (AD)	X	X			X
Teor de Carbonatos (TC)			X	X	
Quantidade de Material Retido em #200			X	X	
Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)					X

Fonte: O autor

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A caracterização de matérias-primas de massas cerâmicas é essencial, tendo em vista que cada uma desempenha uma função específica dentro da composição. Sendo assim, a determinação de suas propriedades particulares é fundamental, tanto no ajuste do controle das variáveis de processo como também na reformulação de composições cerâmicas visando a substituição de matérias-primas. Os ensaios/caracterizações físicos e químicos possibilitam avaliar quantitativamente e qualitativamente os diversos tipos de matérias-primas naturais tradicionalmente

empregadas na indústria cerâmica e propor alternativas a estas. Permitem também conhecer as reações ocorridas no processo de fabricação, as quais são responsáveis pela característica do produto acabado.

As matérias-primas usadas foram coletadas de forma homogênea do box do setor de preparação de massa da indústria cerâmica, num total de 80 kg cada. Para obter uma amostra representativa de cada material, foi utilizado o processo de quarteamento, onde uma pilha em forma de cone foi dividida em quatro partes, tendo a primeira e terceira descartadas, repetiu-se o processo até obter a quantidade de 20 kg de cada matéria-prima.

As amostras quarteadas foram colocadas em bandejas metálicas e levadas à estufa por um período de 48 horas a uma temperatura de 200 °C.

Após a secagem, todas as matérias-primas, exceto a calcita, foram moídas em moinho de rotor à martelos, marca Servitech, modelo CT-061, com saída de peneira de abertura 3 mm.

As matérias-primas moídas e a calcita foram armazenadas separadamente em recipientes fechados com o objetivo de manter o percentual de água próximo a zero.

#### 4.2.1 Resíduo Bruto

Este ensaio foi realizado nas argilas com o objetivo de se verificar a quantidade de quartzo ou materiais grosseiros existentes, uma vez que os argilominerais possuem uma granulometria muito fina, abaixo de 2 µm. Foi determinado o percentual de material retido em peneira malha 200 ABNT (abertura de 75 µm) via peneiramento a úmido de uma amostra de 100 gramas, após a secagem das argilas “brutas”. O cálculo foi realizado de acordo com a Equação 3 <sup>43</sup>.

$$R_b = \frac{m_r}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:  $R_b$  = resíduo bruto (%)

$m_r$  = massa do resíduo seco (g)

$m_s$  = massa da amostra de argila seca (g)

#### 4.2.2 Análise Química

A análise química foi obtida por meio do método da Fluorescência de Raios X (FRX). O método de análise é considerado rápido e vantajoso por ter ampla capacidade de determinar vários elementos<sup>14,44</sup>. Esta técnica permitiu identificar e determinar as concentrações dos principais elementos presentes nas matérias-primas cerâmicas (quantitativo e qualitativo). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro modelo MiniPal4 da PANalytical, pertencente ao laboratório do Colorifício Torrecid. Os elementos foram detectados em pastilhas fundidas preparadas a partir da fusão de 1,0 g de pó da matéria-prima misturados a 7,0 g de tetraborato de lítio. As condições analíticas para a dosagem dos elementos presentes nas amostras foram: detectores de fluxo e cintilação, cristais analisadores LiF200, LiF220, Ge 111C, PE 002C e PX1; potência do tubo de 4 kW. O software utilizado para a análise quantitativa foi o SuperQ, desenvolvido pela Panalytical.

#### 4.2.3 Moagem das matérias-primas individuais

Uma amostra de 1.000 gramas de cada matéria-prima foi moída em moinho rápido a seco até se obter uma faixa de resíduo entre 2 e 3 % em peneira malha 325 ABNT (abertura de 45  $\mu\text{m}$ ), ensaio realizado via úmido. Após, o moinho foi descarregado em recipientes fechados para manter sua umidade próxima de zero.

#### 4.2.4 Conformação de corpos de prova

Ao pó seco armazenado, foram adicionados 6 % em peso de água, permanecendo durante 24 horas para melhor homogeneização da umidade e, em seguida, passada em peneira malha 60 ABNT (abertura de 250  $\mu\text{m}$ ) para promover a desaglomeração e facilitar o processo de prensagem dos corpos de prova, já que a água atua como um agente aglomerante.

Separaram-se porções de 25 gramas de cada matéria-prima para a realização da conformação de corpos de prova. Foram prensados corpos de prova retangulares com dimensões de 80 x 30 x 5 mm e cilíndricos com 50 mm de diâmetro por 6 mm de espessura por prensagem uniaxial sob uma pressão. O equipamento utilizado para a prensagem dos corpos de prova foi uma prensa hidráulica de laboratório Nannetti.

Vale ressaltar que para a conformação de ambos os formatos utilizou-se a mesma pressão específica sobre o pó de 280 bar (28 MPa) usado pela indústria cerâmica.

#### 4.2.5 Secagem dos corpos de prova

Após a prensagem, os corpos de prova foram secos em estufa Servitech modelo CT-036H a 150 °C durante 24 horas. Em seguida a secagem, foi realizada o ensaio de densidade aparente de cada matéria-prima por imersão em mercúrio para avaliar o nível de empacotamento das partículas. Realizou-se também o ensaio de resistência mecânica a seco nas argilas, propriedade importante para avaliar se uma placa cerâmica terá resistência durante o transporte e manuseio no processo de fabricação industrial.

#### 4.2.6 Densidade a Seco

A densidade aparente é uma propriedade importante da peça cerâmica prensada, e influencia outras etapas do processo em relação a retração linear, deformação pirolástica, resistência mecânica e absorção de água<sup>45</sup>. Para determinar a densidade aparente dos corpos de prova a seco foram medidas as massas antes e após a imersão do mercúrio, e aplicou-se a Equação 4<sup>43</sup>.

$$D_{ap} = \frac{m \times d_{Hg}}{ep} \quad (4)$$

Sendo:  $D_{ap}$  = densidade aparente do corpo de prova (g/cm<sup>3</sup>)  
 $m$  = massa do corpo de prova (g)  
 $ep$  = empuxo do corpos de prova submerso no mercúrio (g)  
 $d_{Hg}$  = densidade do mercúrio (g/cm<sup>3</sup>)

#### 4.2.7 Resistência Mecânica a Seco

Determinou-se a resistência mecânica a flexão em três pontos de corpos de prova secos. O ensaio foi realizado em flexímetro Nanneti Modelo FM/96 e calculou-se o Módulo de Resistência a Flexão, conforme Equação 5<sup>36</sup>.

$$MRF = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times e_{\min}^2} \quad (5)$$

Sendo: MRF = módulo de resistência à flexão (MPa)  
 $e_{\min}$  = espessura mínima do corpo de prova (mm)  
F = força de ruptura (N)  
L = distância entre as barras de apoio (mm)  
b = largura do corpo de prova ao longo da ruptura após ensaio (mm)

#### 4.2.8 Sinterização dos corpos de prova

A etapa de sinterização foi realizada em forno a rolos elétrico marca Servitech modelo CT-094/S150. A temperatura de queima para todas as matérias-primas foi de 1180 °C em um ciclo de 51 minutos.

#### 4.2.9 Análise dos corpos de provas sinterizados

Após a etapa de sinterização, nos corpos de prova de cada matéria-prima realizou-se a análise das propriedades de retração total, absorção de água, perda ao fogo, densidade aparente, resistência mecânica, coordenada colorimétrica, análise química, análise dilatométrica, análise mineralógica e distribuição de partículas.

#### 4.2.10 Retração Total

A retração total é a variação da dimensão do corpo de prova entre a medida da cavidade da prensa e após sinterização. Este percentual de retração provocado pela queima pode ser positivo ou negativo, ou seja, indicar a retração ou a expansão da dimensão<sup>43</sup>. Para realizar a medição das dimensões dos corpos de prova, foi utilizado paquímetro Mitutoyo de precisão 0,01 mm. Foi determinada a retração total com o uso da Equação 6<sup>43</sup>.

$$RT = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (6)$$

Sendo: RT = retração total (%)

$L_f$  = dimensão final do corpo de prova após a queima (mm)

$L_i$  = dimensão da cavidade da matriz da prensa (mm)

#### 4.2.11 Absorção de Água

O procedimento consistiu na determinação do percentual de água absorvido por corpos de prova submetidos a fervura em água por duas horas. Para a realização do ensaio, os corpos de prova, logo após a etapa de sinterização, foram pesados, deixados em fervura, e pesados novamente removendo antes o excesso de água superficial com uma toalha úmida. Para o cálculo do quanto cada corpo de prova absorveu de água foi utilizado a Equação 7 <sup>43</sup>.

$$AA = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (7)$$

Sendo: AA = absorção de água (%)

$M_i$  = massa do corpo de prova após a queima (g)

$M_f$  = massa do corpo de prova após 2 horas de fervura em água (g)

#### 4.2.12 Perda ao Fogo

É a perda de massa do corpo de prova seco, no momento da sinterização, resultado da eliminação da água de constituição, da matéria orgânica e da decomposição de carbonatos. O percentual de perda ao fogo foi calculado pela diferença de massa de antes e após a sinterização, conforme Equação 8 <sup>43</sup>.

$$PF = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (8)$$

Sendo: PF = perda ao fogo (%)

$M_i$  = massa do corpo de prova antes queima (g)

$M_f$  = massa do corpo de prova após queima (g)

#### 4.2.13 Densidade Aparente Após Sinterização

Ensaio realizado seguindo os mesmos procedimentos do item 4.2.6, porém, com os corpos de prova sinterizados.

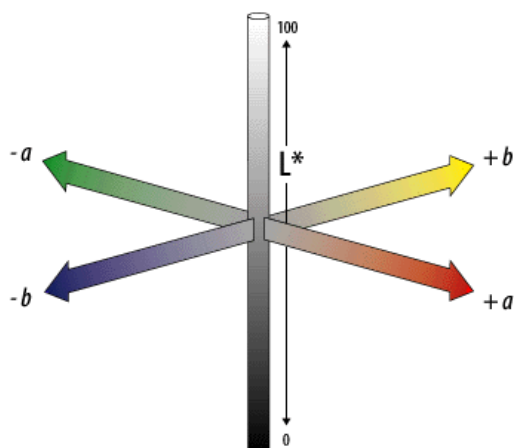
#### 4.2.14 Resistência Mecânica Após Sinterização

Ensaio realizado seguindo os mesmos procedimentos do item 4.2.7, porém, com os corpos de prova sinterizados.

#### 4.2.15 Coordenada Colorimétrica

As coordenadas colorimétricas no espaço CIE  $L^*a^*b^*$  foram determinadas nos corpos de prova sinterizados utilizando espectrofotômetro CM-2500d, marca Konica Minuta. Este sistema colorimétrico é dividido em coordenadas, sendo “L” a indicação de claro e escuro, “a” a indicação de vermelho (+) e verde (-) e “b” a indicação de amarelo (+) e azul (-). A Figura 8 ilustra o sistema CIE  $L^*a^*b^*$  no espaço<sup>46</sup>.

Figura 8 - Representação tridimensional do sistema CIE L\*a\*b\* 46



Fonte: TECHNICAL Guides: Color Models. Disponível em  
[http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe\\_tg/models/cielab.html](http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html). Acesso em: 14 mai. 2013

Com este ensaio pode-se evidenciar a variação de cor de uma amostra em relação a um padrão. A diferença de cor entre duas amostras foi determinada através da Equação 9 <sup>36,47</sup>. Esta comparação foi realizada apenas nas composições formuladas.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (9)$$

Sendo:

$\Delta L = L_e - L_p$	$\Delta E =$ diferença de cor
$\Delta a = a_e - a_p$	$e =$ amostra medida
$\Delta b = b_e - b_p$	$p =$ padrão medido

#### 4.2.16 Análise Térmica

Os ensaios de análise térmica foram realizados para acompanhar as transformações termoquímicas e de perda de massa durante o aquecimento na sinterização. Os ensaios Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) são apresentados no item 4.3.



#### 4.2.16.1 Análise Dilatométrica

Esta técnica foi empregada para analisar a variação dimensional da amostra em função da temperatura. A amostra foi aquecida de modo uniforme e constante até alcançar a temperatura pré-estabelecida de 900 °C (com taxa de aquecimento de 5 °C/min), e na sequência foi resfriada também de maneira constante e uniforme até a temperatura ambiente (taxa de resfriamento natural do forno). Para a determinação do coeficiente de dilatação térmica dos corpos sinterizados, foi utilizado o intervalo de temperatura 35 a 325 °C da curva obtida, utilizando-se o equipamento BHR modelo DIL 802 L.

#### 4.2.17 Análise Mineralógica por Difração de Raios X

A difratometria de Raios X (DRX) foi obtida no equipamento Phillips modelo PW1820 LFF-Cu, pertencente ao laboratório do Colorifício Torrecid. As condições de operação foram: radiação Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a 80° 2 $\theta$ , com detector sensível à posição lynxeye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados.

#### 4.2.18 Análise Racional

Com a combinação dos resultados dos ensaios da análise química por fluorescência de raios X e a análise mineralógica por difração de raios X, foi estimado a quantidade dos minerais presentes em cada matéria-prima, utilizando o software para análise racional de argilominerais “MIDS”, pertencente ao Colorifício Torrecid.

#### 4.2.19 Distribuição do Tamanho de Partículas

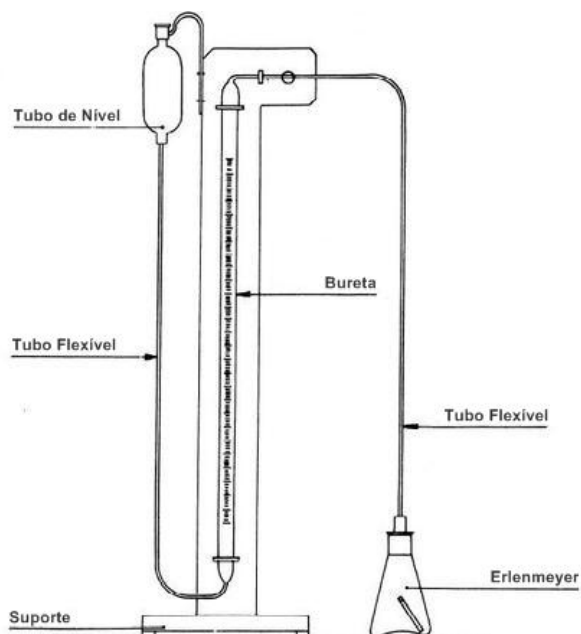
O ensaio de distribuição de partículas foi realizado por espalhamento da luz (“light scattering”) utilizando-se o equipamento CILAS 920, com amostras de 200 mg de cada matéria-prima. O equipamento utilizado permitiu obter a distribuição de tamanho de partículas na faixa de 0,3 a 400  $\mu$ m.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO LAMA DE CAL E CALCITA

Para a caracterização do resíduo lama de cal e da calcita tradicional foram realizados os ensaios de teor de carbonatos, quantidade de material retido em peneira malha 200 ABNT, a análise química, perda ao fogo, a picnometria, a análise térmica diferencial, a termogravimetria, a análise mineralógica, e a distribuição de tamanho de partículas.

#### 4.3.1 Teor de Carbonatos

Na natureza o mineral calcita é encontrado na forma de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em grandes depósitos. Em contato com o ácido clorídrico (HCl) o carbonato de cálcio sofre decomposição e libera o gás carbônico. O ensaio de determinação do teor de carbonatos consistiu em determinar a quantidade de carbonato de cálcio existente na matéria-prima calcita tradicional e no resíduo lama de cal, quando as amostras foram atacadas com ácido clorídrico diluído a 10 % em um sistema de vasos comunicantes. A amostra foi inserida dentro de um Erlenmeyer adaptado a um tubo flexível que se liga a um tubo de bureta preenchido com água. A reação entre o HCl e a amostra liberou gás carbônico, o qual deslocou a coluna de água dentro da bureta. Para o ensaio se determinou um deslocamento máximo possível, com uma amostra de 99 % de  $\text{CaCO}_3$ . O aparelho utilizado para a medição foi o Calcímetro Bernard, conforme ilustrado esquema na Figura 9 <sup>48</sup>.

Figura 9 - Calcímetro Bernard<sup>48</sup>

Fonte: VISTA al Suelo. Disponível em <http://vistaalsuelo.wikispaces.com/file/view/eso44.jpg/335543362/440x439/eso44.jpg>. Acesso em 25 jan. 2013

#### 4.3.2 Percentual retido em peneira malha 200 ABNT

A matéria-prima calcita tradicional é fornecida para a indústria cerâmica moída, tendo como parâmetro de controle a quantidade de material retido em peneira malha 200 ABNT (abertura de 75  $\mu\text{m}$ ). Uma quantidade de 100 gramas do resíduo lama de cal e da calcita foram peneirados a úmido e determinou-se a quantia de material retido.

#### 4.3.3 Análise Química

Ensaio realizado da mesma forma que item 4.2.2.

#### 4.3.4 Determinação da densidade real por picnometria de gás Hélio

Esta técnica permitiu determinar o volume verdadeiro de um sólido por meio da variação de pressão do gás Hélio em uma câmara de volume conhecido. Com o volume e o peso da amostra, foi possível a determinação da densidade real do sólido. O equipamento utilizado é modelo Ultrapycnometer 1000, marca Quantachrome Corporation.

#### 4.3.5 Análise Térmica Diferencial

Este ensaio demonstrou as transformações e reações que ocorreram na matéria-prima com o aumento da temperatura. Por meio dos resultados gerados, foram elaborados gráficos, chamados de curva DTA <sup>4,44</sup>. O equipamento utilizado da marca NETZSH, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, até a temperatura final de 1200 °C.

#### 4.3.6 Termogravimetria

Este método possibilitou verificar a evolução da massa da amostra quando submetida ao aquecimento. As reações química e/ou físicas que ocorreram na amostra resultam na formação de gases ou evaporação de substâncias em determinadas temperaturas, gerando a perda ou ganho de massa. Compilado os valores obtidos, pode ser traçada uma curva termogravimétrica, denominada TG. Para determinar de maneira mais eficiente as transformações, pode-se realizar o método matemático da primeira derivada da curva, DTG <sup>40,44</sup>. Esta análise foi realizada em conjunto com a ATD.

#### 4.4 FORMULAÇÕES

As formulações foram baseadas em composição cerâmica de revestimento tipo azulejo (massa monoporosa), tendo como base a formulação usada atualmente na indústria (C0). A primeira “bateria de provas” foi com o objetivo de avaliar a substituição gradual da matéria-prima calcita tradicional pelo resíduo lama de cal, conforme apresenta a Tabela 5.

Tabela 5 - Composições da primeira bateria de provas

<b>MATÉRIA – PRIMA</b>	<b>C0</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C7</b>	<b>C8</b>
ARGILA A	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
ARGILA B	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
ARGILA C	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
CAULIM	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
FELDSPATO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
FILITO A	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
FILITO B	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
BISCOITO	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
<b>CALCITA TRADICIONAL</b>	<b>16,0</b>	<b>14,0</b>	<b>12,0</b>	<b>10,0</b>	<b>8,0</b>	<b>6,0</b>	<b>4,0</b>	<b>2,0</b>	<b>0,0</b>
<b>LAMA DE CAL</b>	<b>0,0</b>	<b>2,0</b>	<b>4,0</b>	<b>6,0</b>	<b>8,0</b>	<b>10,0</b>	<b>12,0</b>	<b>14,0</b>	<b>16,0</b>
<b>TOTAL</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Fonte: O autor

A massa industrial (C0) foi usada como referência para as outras composições propostas. Somente os percentuais de calcita tradicional foram sendo alterados em 2 % até que o resíduo lama de cal fosse incorporado totalmente em seu lugar. A adição gradativa do resíduo teve por finalidade obter um melhor entendimento das reações ocorridas antes e após a etapa de sinterização, permanecendo as outras matérias-primas fixas em percentual.

Após análise dos resultados obtidos foi realizada a segunda “bateria de provas” para a correção das propriedades, tomando-se como base a retração total, utilizando somente o resíduo lama de cal na composição como fonte de carbonatos. Realizaram-se novas formulações, conforme Tabela 6, variando as argilas da composição C0. Para efeito comparativo, as composições C0 e C8 foram novamente realizadas.

Tabela 6 - Composições da segunda bateria de provas

<b>MATÉRIA – PRIMA</b>	<b>C0</b>	<b>C9</b>	<b>C10</b>	<b>C11</b>	<b>C8</b>
ARGILA A	20,0	20,0	<b>22,5</b>	20,0	20,0
ARGILA B	18,5	<b>21,0</b>	18,5	18,5	18,5
ARGILA C	9,0	9,0	9,0	<b>11,5</b>	9,0
CAULIM	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
FELDSPATO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
FILITO A	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
FILITO B	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
BISCOITO	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
<b>CALCITA TRADICIONAL</b>	<b>16,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>
<b>LAMA DE CAL</b>	<b>0,0</b>	<b>13,5</b>	<b>13,5</b>	<b>13,5</b>	<b>16,0</b>
<i>TOTAL</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>

Fonte: O autor

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

### 4.5.1 Moagem das Formulações

As composições foram carregadas em moinho rápido Servitech modelo CT-242/1 num total de 650 gramas em peso seco. Foram adicionados 0,7 % de defloculante silicato de sódio alcalino C-74 Una Prosil e 47 % de água da Estação de Tratamento de Efluentes (E.T.E.), ambos percentuais usados no processo de moagem da indústria cerâmica.

O resíduo de moagem foi realizado em peneira malha 325 ABNT (abertura de 45  $\mu$ m) via úmido, tendo como faixa de trabalho os limites de 6,20 a 8,20 %. Após o resíduo, determinou-se com picnômetro de 100 ml a densidade da massa líquida (barbotina) e a viscosidade com Copo Ford de abertura 4 mm.

Em seguida, a massa líquida de cada composição foi colocada em forma metálica e levada a estufa Servitech modelo CT-036H pelo período de 24 horas a uma temperatura de 200 °C.

Após seca, em cada composição, realizou-se a desaglomeração em moinho de rotor a martelos Servitech modelo CT-061 com saída de peneira de abertura 3 mm.

#### 4.5.2 Conformação de corpos de prova

Em seguida, o pó seco foi preparado para a etapa de conformação dos corpos de prova. Foram adicionados 6 % de água, permanecendo durante 24 horas para melhor homogeneização da umidade e passado em peneira malha 60 ABNT (abertura de 250  $\mu\text{m}$ ).

Separaram-se porções de 25 gramas de cada composição para a realização da conformação de corpos de prova. Foram prensados corpos de prova de cada formulação com dimensões de 80 x 30 x 5 mm por prensagem uniaxial sob uma pressão de 38 bar (38 MPa). Este formato de corpo de prova foi utilizado para se determinar a resistência mecânica antes e após a etapa de sinterização. Também foram prensados corpos de prova de formato circular de 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura nas mesmas condições anteriores de prensagem. Este formato de corpo de prova foi usado para os ensaios de retração total, absorção de água, densidade aparente a seco, perda ao fogo e coordenada colorimétrica.

O equipamento utilizado para a prensagem dos corpos de prova foi uma prensa hidráulica de laboratório Nannetti.

#### 4.5.3 Secagem dos corpos de prova

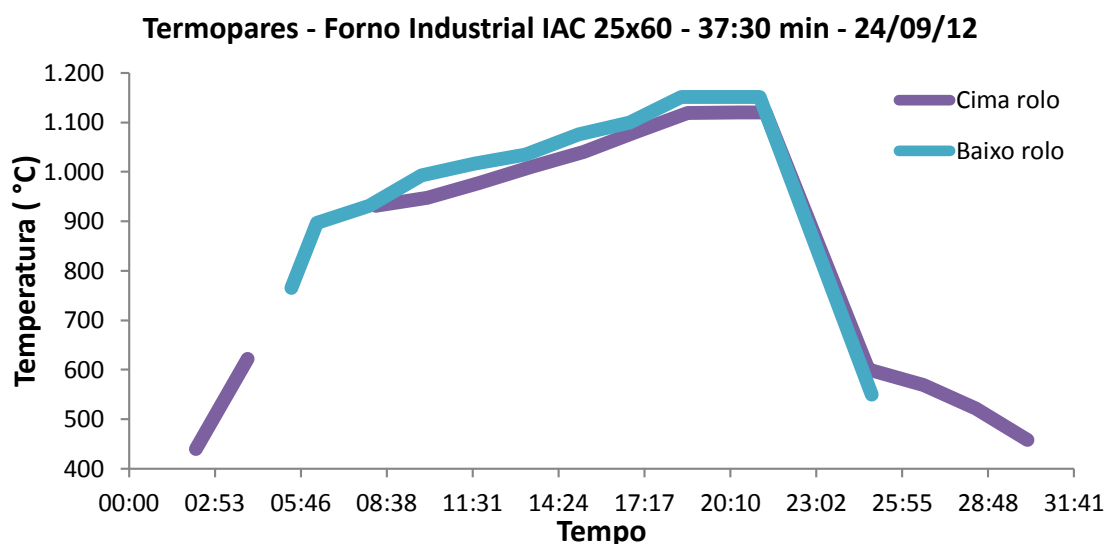
Após a prensagem, os corpos de prova foram secos em estufa Servitech modelo CT-036H com temperatura de aproximadamente 150 °C durante 24 horas. Em seguida a secagem, realizou-se o ensaio de densidade aparente dos compactos à verde de cada formulação por imersão em mercúrio (ver item 4.2.5) para avaliar o nível de empacotamento das partículas. Realizou-se também o ensaio de resistência mecânica (ver item 4.2.6) num flexímetro Nannetti, propriedade importante para avaliar se uma placa cerâmica terá resistência durante o transporte e manuseio no processo de fabricação industrial.

#### 4.5.4 Sinterização dos corpos de prova

A etapa de sinterização foi realizada em dois equipamentos para efeito comparativo dos resultados. Primeiro em um forno industrial, onde a temperatura máxima foi de 1135 °C num ciclo de 38 minutos, conforme mostra o Gráfico 1. Em

segundo, em forno a rolos elétrico de laboratório marca Servitech modelo CT-094/S150 nas temperaturas de 1115, 1125, 1135 e 1145 °C com ciclo de 38 minutos, em curva de queima similar ao forno industrial.

Gráfico 1 - Curva de queima do forno industrial



Fonte: O autor

#### 4.5.5 Análise dos corpos de provas sinterizados

Após a etapa de sinterização, os corpos de prova de cada formulação foram caracterizados quanto a retração total, absorção de água, perda ao fogo, densidade aparente, resistência mecânica e coordenada colorimétrica. Estes ensaios foram realizados da mesma maneira conforme descritos anteriormente.

Em composições selecionadas realizou-se os ensaios de análise térmica diferencial, termogravimétrica, dilatométrica (conforme já descritos) e microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a análise de superfícies de amostras volumosas, e com uma vantagem significativa sobre outras técnicas de microscopia, a maior facilidade na preparação de amostras. A imagem gerada pode ser obtida em superfícies polidas ou rugosas, com a aparência tridimensional,



podendo ser manipulada para melhor interpretação. Com o uso de raios X pode ser realizado a análise dos elementos em uma microregião.

As composições selecionadas foram analisadas por MEV com o objetivo de verificar as características microestruturais das amostras fraturadas e metalizadas com ouro via “sputtering”<sup>49</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor compreensão, o capítulo resultados e discussão foi dividido em três tópicos. Inicialmente são apresentadas as características físicas e químicas das matérias-primas. No subitem 5.2 são comparadas as propriedades do resíduo lama de cal e da matéria-prima calcita tradicional, considerando que esta substituição é o foco principal do trabalho. Finalmente são apresentados os resultados desta substituição em comparação com uma massa industrial padrão e os ajustes necessários para colocar em produção industrial.

### 5.1 MATÉRIAS-PRIMAS

No processo cerâmico industrial “via úmida” são utilizadas diversas matérias-primas na composição de massa, as quais são controladas por pilhas e liberadas para consumo após caracterização em laboratório. O uso de um número maior de matérias-primas, quando comparado com o processo “via seca”, se deve a necessidade de manter o processo o mais estável possível no sentido de reduzir variações composicionais lote a lote. Minimiza-se, com isto, possíveis variações nas propriedades físicas e químicas da composição quando da liberação do lote para produção industrial. Outro ponto a destacar é a conservação e aumento da vida útil das jazidas. A utilização de um número maior de matérias-primas é também muito importante para o processo de mineração, pois este trabalha com perspectivas de médio e longo prazo. Além disso, torna possível realizar ajustes finos necessários para correção de propriedades, tais como o controle da retração e dilatação da massa.

#### 5.1.1 Análise Química

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da análise química por fluorescência de Raios X das matérias-primas empregadas neste trabalho, sendo os resultados apresentados na forma de óxidos.

Tabela 7 - Análise química das matérias-primas individuais

<b>Matéria-prima (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P.F.</b>
Argila A	55,20	27,04	1,21	2,42	0,24	0,23	0,35	0,24	12,51
Argila B	68,51	19,38	2,01	0,34	0,07	0,45	0,35	1,87	7,51
Argila C	71,06	17,95	2,78	0,47	0,07	0,48	< 0,01	2,28	4,78
Caulim	60,85	24,16	1,96	0,44	0,17	0,46	0,38	1,49	12,56
Feldspato	70,61	16,19	0,73	0,13	0,52	0,11	6,07	2,22	1,70
Filito A	72,22	17,07	1,03	0,72	0,01	0,27	0,01	4,30	3,36
Filito B	69,20	20,84	1,17	0,87	0,15	0,33	0,38	4,07	2,59
Biscoito	59,15	19,65	1,07	0,81	8,40	2,08	1,33	1,97	1,15

Fonte: Colorifício Torrecid

De acordo com a literatura, sabe-se que o SiO<sub>2</sub> presente nos materiais cerâmicos revela a presença de silicatos, que são os argilominerais, os feldspatos e as micas. Também representa a sílica livre, mais conhecida como quartzo.

O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontra-se na grande maioria combinado com o SiO<sub>2</sub> para formar os argilominerais, geralmente a caulinita. Pode também representar outros minerais como a gibbsita.

O TiO<sub>2</sub> é comum nas argilas, porém em teores abaixo de 1 % não alteram as propriedades. O óxido de titânio indica a presença do mineral rutilo, o qual pode influenciar, quando em grandes quantidades, a cor avermelhada após a sinterização.

O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> representa os minerais de ferro existentes e afeta principalmente a cor de queima. As argilas com baixo teor ficam com cor clara após a sinterização, e a medida que aumenta este óxido a cor passa de amarelo para vermelho escuro. O óxido de ferro também pode estar associado aos silicatos, como é o caso do mineral ilita. As argilas ricas em ferro são usadas em cerâmica vermelha ou estrutural, sendo evitadas em massas cerâmicas brancas.

O MgO e CaO presentes nas argilas atuam como fundentes, porém são de difícil ocorrência em argilas cauliníticas. Em minerais do tipo carbonatos indicam a quantidade do mineral calcita e dolomita.

O Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O também são agentes fundentes, necessários para a vitrificação dos materiais cerâmicos. Em filitos e feldspatos estão presentes em quantidades significativas e indicam a fundência do material.

### 5.1.2 Composição Mineralógica

Na Tabela 8 são apresentados as composições mineralógicas das fases presentes nas matérias-primas, obtidas por meio da combinação dos resultados da análise química por fluorescência de raios X e análise mineralógica por difração de raios X, por meio da análise racional convencional.

Tabela 8 - Análise mineralógica das matérias-primas individuais

Mineral (%)	Quartzo	Caulinita	Ilita	Sericita	Gibbsita	Feld.Na	Feld.K	Outros
Argila A	42	27	1		25			5
Argila B	46	34	16					4
Argila C	50	27	19					4
Caulim	32	49	13					6
Feldspato	27					51	13	9
Filito A	52	8		36				4
Filito B	45	19		34				2

Fonte: Colorifício Torrecid

As matérias-primas estudadas continham quantidades significativas de quartzo, que influenciam na etapa de sinterização pelas transformações de alfa para beta no aquecimento e de beta para alfa no resfriamento. Durante o aquecimento a mudança do quartzo não afeta gravemente o produto, pois as partículas não se encontram consolidadas, e a formação da fase vítrea e o fluxo viscoso irão aliviar as tensões formadas. Já no resfriamento, a inversão de beta para alfa deve ser controlada no forno industrial para evitar o surgimento de trincas, pois o suporte já se encontra com rigidez e não possui mobilidade para o alívio de tensões.

### 5.1.3 Ensaio Físicos

Na Tabela 9 são apresentados os resultados dos ensaios físicos realizados nas matérias-primas em estudo.

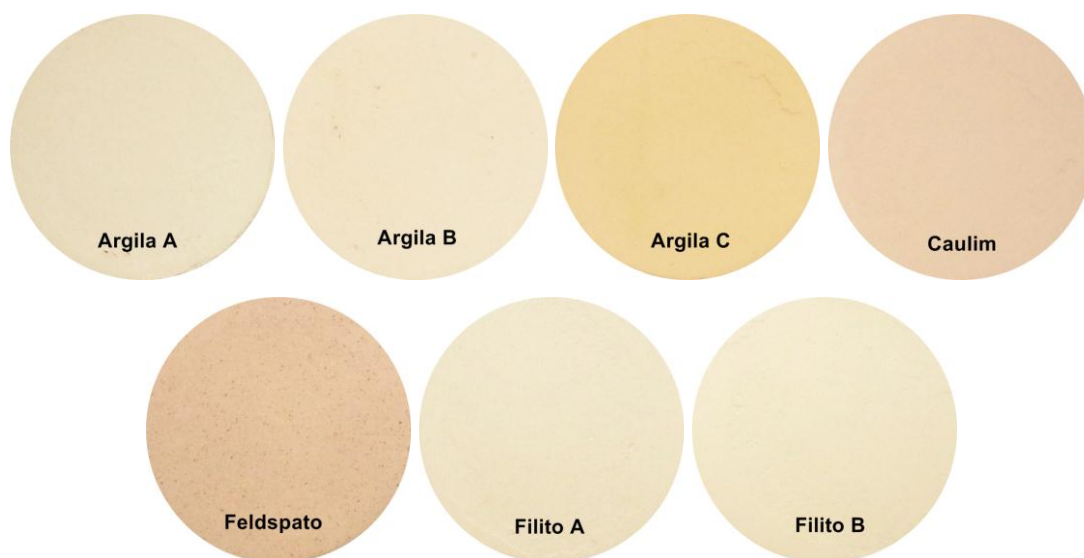
Tabela 9 - Resultados das matérias-primas individuais

<b>Ensaio</b>	<b>Argila A</b>	<b>Argila B</b>	<b>Argila C</b>	<b>Caulim</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Filito A</b>	<b>Filito B</b>	
Resíduo Bruto #200 (%)	24,86	31,03	14,74	-	-	-	-	
Dap. Seco (g/cm <sup>3</sup> )	1,797	1,885	1,781	1,833	1,637	1,724	1,651	
RMF Seco (Kgf/cm <sup>2</sup> )	35,85	22,38	16,94	-	-	-	-	
Retração Linear (%)	4,13	2,25	5,67	2,68	11,42	4,71	5,40	
Absorção de Água (%)	15,97	11,11	10,22	15,87	0,03	10,96	12,74	
Dap. Queima (g/cm <sup>3</sup> )	1,872	1,923	1,990	1,853	2,320	1,987	1,952	
Dilatação (x10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )	50,77	64,95	67,91	47,29	80,11	73,88	69,40	
	L*	88,55	88,59	82,81	83,61	78,37	88,74	89,98
Coordenada Colorimétrica	a*	4,31	6,10	11,30	9,36	10,16	4,70	4,61
	b*	11,18	13,59	24,48	14,10	14,86	11,33	11,82

Fonte: O autor

Na Figura 10 é apresentada a cor de queima das matérias-primas usadas neste trabalho quando sinterizadas em forno industrial.

Figura 10 - Cor de queima das matérias-primas

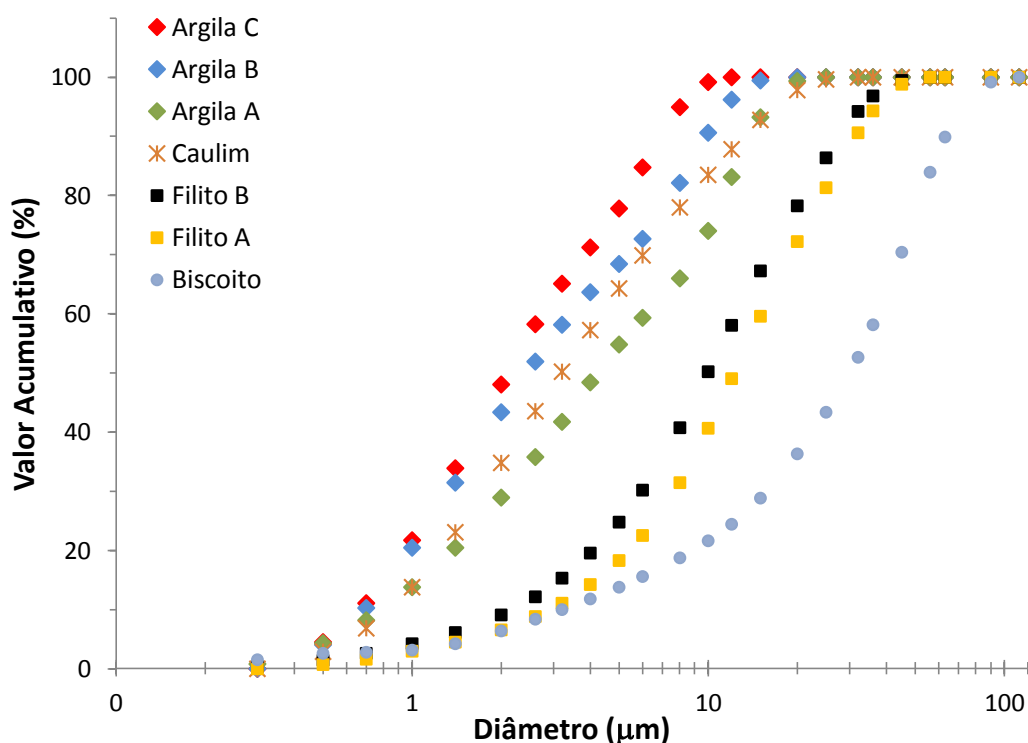


Fonte: O autor

### 5.1.4 Distribuição Granulométrica

No Gráfico 2 são apresentados as distribuições de tamanho de partículas das matérias-primas usadas nas composições.

Gráfico 2 - Distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas



Fonte: O autor

A distribuição granulométrica auxilia a determinar qual matéria-prima impacta mais no tempo de moagem. Neste trabalho, o biscoito e o feldspato são os materiais mais grosseiros e duros.

Na matéria-prima feldspato não foi realizada a distribuição de tamanho de partículas devido estar sob forma grosseira, não permitida pela faixa de trabalho do equipamento usado nas análises.

### 5.1.5 Considerações sobre as matérias-primas da composição cerâmica

Dentro da composição, os tipos de matérias-primas possuem funções específicas e afetam propriedades em maior ou menor grau com sua variação. Portanto, cabe discutir pontos relevantes por matéria-prima.

**Argila A:** possui como principal argilomineral a caulinita (27 %) e um teor de quartzo livre (42 %) baixo quando comparada com as outras argilas usadas na composição. De acordo com a literatura, as argilas são empregadas por sua elevada plasticidade, o que confere as peças uma boa prensabilidade e alta resistência mecânica a seco, propriedade essencial devido a movimentação que a peça sofre até a etapa de sinterização. No entanto, o quartzo livre diminui a plasticidade das argilas e aumenta sua refratariedade, impactando na resistência mecânica a seco e no coeficiente dilatométrico. De acordo com os resultados, temos em ordem decrescente de plasticidade a argila A, a argila B e a argila C, fazendo razão aos níveis de quartzo encontrados na análise mineralógica. O teor de  $Al_2O_3$  na análise química (27,04 %) indicou não somente a presença de caulinita, mas também revelou uma quantidade considerável de gibbsita (25 %), uma das formas minerais do hidróxido de alumínio  $Al(OH)_3$ . Esta argila apresentou elevado percentual de perda ao fogo (12,51 %), o que indica a presença de matéria orgânica maior do que as outras argilas e, de modo geral, pode ser associado a plasticidade do material. Quando não sinterizada em condições favoráveis, há a formação de coração negro mais acentuado<sup>13</sup>.

**Argila B:** possui como principais argilominerais a caulinita (34 %) e a illita (16 %); e um teor de quartzo livre (46 %) maior que a argila A. Dentre as argilas utilizadas possui a menor retração de queima (2,25 %). Sabe-se que a fração de argilominerais possuem tamanho de partícula menor que 2  $\mu m$ , assim nota-se no Gráfico 2 que as argilas A, B e C possuem tamanho médio de partícula menor que as outras matérias-primas, e ainda, relacionando com a análise mineralógica observou-se que a quantidade de partícula menor que 2  $\mu m$  de cada argila é aproximadamente igual a quantidade de argilominerais identificados. A Tabela 9 mostra que entre as argilas usadas, a B é a que possui a maior quantidade de resíduo bruto, influenciando em sua plasticidade, a qual pode ser demonstrada na resistência mecânica a seco ser menor que a argila A. No entanto, a argila C apresentou um resíduo bruto mais baixo e menor plasticidade ainda, isto ocorre devido a provável quantidade de sílica coloidal, a qual possui granulometria fina o suficiente para não ficar retido na peneira.

**Argila C:** possui a maior quantidade de quartzo livre (50 %) entre as argilas usadas, fazendo com que o coeficiente de dilatação na faixa de 35-325 °C seja também o maior (67,91). Estão presentes também os argilominerais caulinita (27 %) e illita (19 %). A quantidade de  $Fe_2O_3$  é a maior dentre as argilas, sendo responsável pela cor de queima mais avermelhada, conforme Figura 10 e coordenada colorimétrica. Dentre

as argilas em estudo, a argila C foi a que teve sua densificação mais elevada, como consequência a maior retração total (5,67 %) e a menor absorção de água (10,22 %).

**Caulim:** apresentou como principal argilomineral a caulinita (49 %) e illita (13 %), o que o caracteriza como matéria-prima não plástica e de alta refratariedade e baixa resistência mecânica. O teor de quartzo livre (32 %) é muito menor quando comparado com as argilas, como consequência menor coeficiente dilatométrico (46,29). Sendo o argilomineral caulinita e o quartzo livre refratários, apresentou baixa retração de queima (2,68 %) e alta absorção de água (15,87 %). Sua refratariedade auxilia na manutenção da baixa retração total da composição de monoporosa, e sua brancura após sinterização valoriza a peça cerâmica.

**Feldspato:** possui como principais minerais o feldspato sódico (51 %) e o potássico (13 %), e um teor de quartzo de 27 %. Como esperado por um material fundente, em temperaturas altas (1180 °C) obteve a maior densificação dentre todas as matérias-primas, consequência da eliminação dos poros pela fase líquida formada, resultando em alta retração (11,42 %) e nenhuma absorção de água (0,03 %). De acordo com a literatura, a força motriz para a densificação foi a redução na área superficial e diminuição da energia livre superficial, gerada na eliminação das interfaces sólido/vapor, e originando a interface sólido/sólido de baixa energia. No entanto, em massa cerâmica de monoporosa, atuam na melhora da compactação e permeabilidade das peças conformadas. Assim, para temperaturas de queima onde não se atinge o início da formação da fase vítrea, provoca a diminuição da retração e da porosidade das peças. O feldspato possui um alto coeficiente de dilatação (80,11), o que contribui para manter o coeficiente da massa sempre maior que o esmalte, evitando problemas como o gretamento. Conforme a Tabela 7, possui uma maior quantidade de Na<sub>2</sub>O, baixa quantidade de K<sub>2</sub>O e praticamente nenhum CaO. Sendo assim, pode-se confirmar na análise mineralógica, Tabela 8, que se trata de uma albita mesclada com um pouco de ortoclásio.

**Filito A:** possui como minerais a sericita (36 %), o argilomineral caulinita (8 %) e elevado teor de quartzo livre (52 %). Por ter apresentado quantidade significativa de K<sub>2</sub>O, porém elevado quartzo a retração total de queima não foi alta (4,71 %). Os filitos A e B são de regiões de extração próximas e possuem propriedades similares, sendo



possível a substituição de um pelo outro. Por serem fornecedores diferentes e uma estratégia da indústria cerâmica, ambos são mantidos na composição da massa.

**Filito B:** sendo um material similar ao filito A, apresentou também o mineral sericita (34 %), uma maior quantidade de caulinita (19 %) e elevado teor de quartzo livre (45 %). Ambos filitos apresentaram tamanho médio de partícula em níveis entre o biscoito e as argilas empregadas neste trabalho. Em composições de monoporosa os filitos não atuam como fundentes e conseqüentemente, não substitutos parciais do feldspato, devido a baixa temperatura de sinterização (aproximadamente 1140 °C).

**Biscoito:** este resíduo encontra-se de maneira grosseira, conforme apresentado no Gráfico 2. A quantidade deste material em composições de monoporosa impacta no tempo de moagem, da mesma forma que o feldspato. Dentro da composição cerâmica apresenta-se como inerte, pois já passou pela etapa de sinterização. Seu uso evita a saturação de aterros industriais e diminui o custo da composição da massa cerâmica.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO LAMA DE CAL

Os ensaios e técnicas de caracterização foram realizados no resíduo lama de cal e também na matéria-prima calcita tradicional, possibilitando a comparação das propriedades. Uma vez que a substituição é o foco deste trabalho.

### 5.2.1 Teor de Carbonatos

As matérias-primas com alto teor de carbonatos são usadas na composição cerâmica de monoporosa com o objetivo de promover a porosidade do suporte. Isto ocorre devido a reação de dissociação e liberação do dióxido de carbono em temperaturas próximas a 900 °C na etapa de sinterização. Com o aumento de porosidade está associado a expansão dimensional do suporte, que em composições com até 18 % de carbonato permite retrações extremamente baixas, de 0 a 0,6 %.

Na Tabela 10 são apresentados o teor de carbonatos do resíduo lama de cal e da calcita tradicional.

Tabela 10 - Teor de carbonatos

<b>Matéria-prima</b>	<b>Teor de Carbonatos (%)</b>
Calcita Tradicional	81,80
Lama de Cal	85,20

Fonte: O autor

O resíduo lama de cal quando comparado com a calcita tradicional apresentou um maior teor de carbonatos. Assim, o resíduo lama de cal ao substituir a calcita tradicional em composição apresenta uma maior eficácia na estabilidade dimensional durante a sinterização<sup>13</sup>. Esta propriedade possibilita a redução do percentual do resíduo em composição, mantendo a mesma retração da composição padrão.

O uso de carbonatos na composição de massa cerâmica de monoporosa, além de promover a porosidade, reduz a necessidade de um controle rigoroso na etapa de prensagem e de sinterização, pois a estabilidade dimensional permite que defeitos como “cunha” ou ortogonalidade sejam minimizados. Em contrapartida, quanto mais carbonatos, maior deve ser o tempo de permanência da peça na região de aquecimento do forno industrial, propiciando que as reações de desgaseificação iniciem e concluam antes do selamento do esmalte (vidrado).

### 5.2.2 Análise Química e Mineralógica

Na análise química dos carbonatos são considerados principalmente os teores de MgO e CaO. A Tabela 11 demonstra que o resíduo lama de cal possui uma maior quantidade de óxido de cálcio e pouca quantidade de óxido de magnésio em relação a calcita tradicional, porém somando ambos os óxidos, o resíduo ratifica a maior quantidade de carbonatos de acordo com o ensaio anterior. Conseqüentemente há também um valor maior de perda ao fogo.

O resíduo lama de cal apresentou uma quantia de Na<sub>2</sub>O muito maior que a calcita tradicional. Isto ocorre devido a restos de soda cáustica, usadas no processo de fabricação da celulose, ficar incorporada no resíduo.

Tabela 11 - Análise química da calcita tradicional e resíduo lama de cal

<b>Matéria-prima (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P.F.</b>
Calcita Tradicional	5,94	1,93	0,94	0,14	48,35	1,50	0,10	0,44	39,34
Lama de Cal	1,42	0,19	0,11	0,11	52,95	0,56	1,37	0,11	42,65

Fonte: Colorifício Torrecid

Através da análise racional, baseada nos resultados de fluorescência e difração de raios X, identificou-se a quantidade e tipos de minerais presentes na calcita e no resíduo, conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Análise mineralógica da calcita tradicional e resíduo lama de cal

<b>Mineral (%)</b>	<b>Quartzo</b>	<b>Ilita</b>	<b>Calcita</b>	<b>Dolomita</b>	<b>Outros</b>
Calcita Tradicional	3	2	83	12	
Lama de Cal	3		91		6

Fonte: Colorifício Torrecid

A calcita tradicional, além do carbonato de cálcio, apresentou também o carbonato de cálcio-magnésio (dolomita) e alguns contaminantes como o quartzo e ilita. Fato esperado de acordo com a análise química, pela quantia de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> identificados. Já o resíduo lama de cal exibiu o carbonato de cálcio como seu principal constituinte, sem muitos contaminantes, podendo ser considerado uma matéria-prima alternativa de elevada pureza.

### 5.2.3 Material retido em peneira malha 200 ABNT

O tamanho de partícula da calcita interfere no ajuste da curva de queima dos fornos industriais. Partículas pequenas reduzem a temperatura de decomposição e aumenta sua reatividade, pois maior é sua área superficial específica. Assim, a matéria-prima calcita quando fornecida para a indústria cerâmica deve passar por um processo de beneficiamento, tendo o controle do tamanho baseado em ensaios simples, como a quantidade de material retido em peneira malha 200 ABNT.

Na Tabela 13 pode-se verificar que o resíduo lama de cal apresentou uma maior quantidade de material retido, indicando seu maior tamanho de partícula. Este

resultado está associado ao grau de beneficiamento da calcita tradicional e a ausência do argilomineral ilita no resíduo lama de cal. Em composição, a granulometria do carbonato de cálcio pode influenciar no tempo de moagem. Este parâmetro será discutido no item 5.3.1.1.

Tabela 13 - Quantidade de material retido em malha 200 ABNT

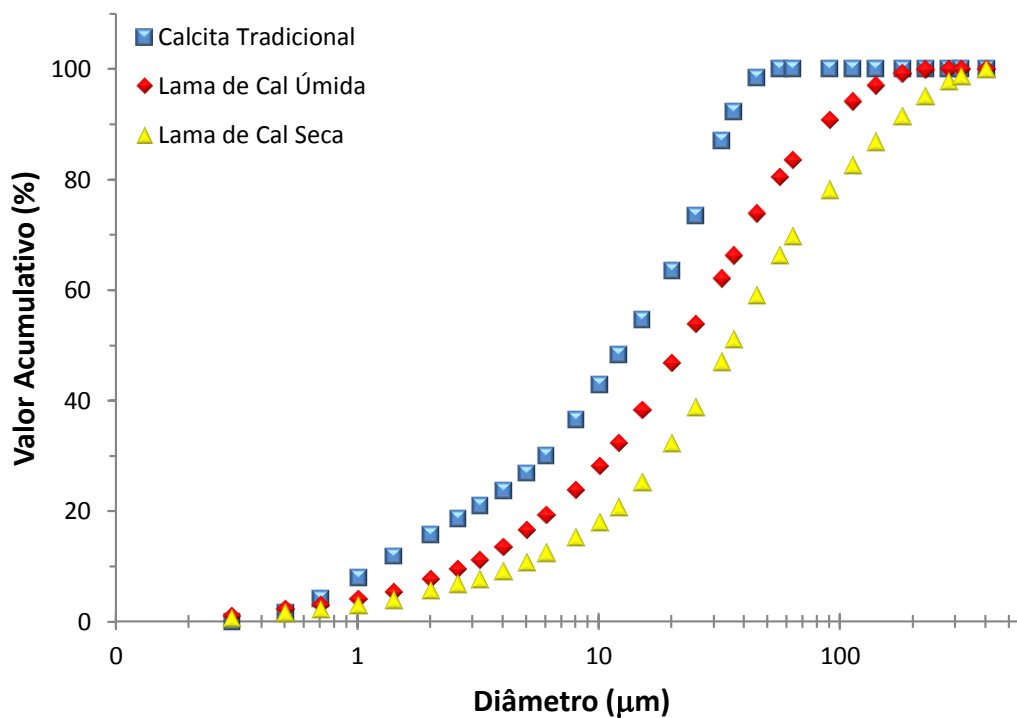
<b>Matéria-prima</b>	<b>Retido em # 200 (%)</b>
Calcita Tradicional	12,10
Lama de Cal	19,77

Fonte: O autor

#### 5.2.4 Distribuição Granulométrica

No Gráfico 3 pode-se verificar a distribuição granulométrica dos carbonatos em estudo. A calcita tradicional apresentou tamanho médio de partículas de 15,91  $\mu\text{m}$ , sendo este menor que o resíduo lama de cal úmida e seca, os quais possuem 35,32  $\mu\text{m}$  e 62,00  $\mu\text{m}$  respectivamente. Este fato já era esperado de acordo com os resultados da Tabela 13. Comparando o resíduo em seu estado úmido (natural) e seco a diferença apresentada está associada a formação de agregados quando este foi submetido a secagem, havendo um deslocamento da curva granulométrica para a direita.

Gráfico 3 - Distribuição granulométrica da calcita tradicional e do resíduo lama de cal seca e úmida



Fonte: O autor

### 5.2.5 Determinação da densidade real por picnometria de gás Hélio

A Tabela 14 indica os valores da densidade real obtida do resíduo lama de cal úmida e seca, além da matéria-prima calcita tradicional. A literatura fornece o valor de densidade real do mineral calcita de  $2,71 \text{ g/cm}^3$ , resultado muito próximo do encontrado, confirmando a presença majoritária deste mineral, conforme Tabela 12.

Tabela 14 - Densidade real da calcita e resíduo lama de cal

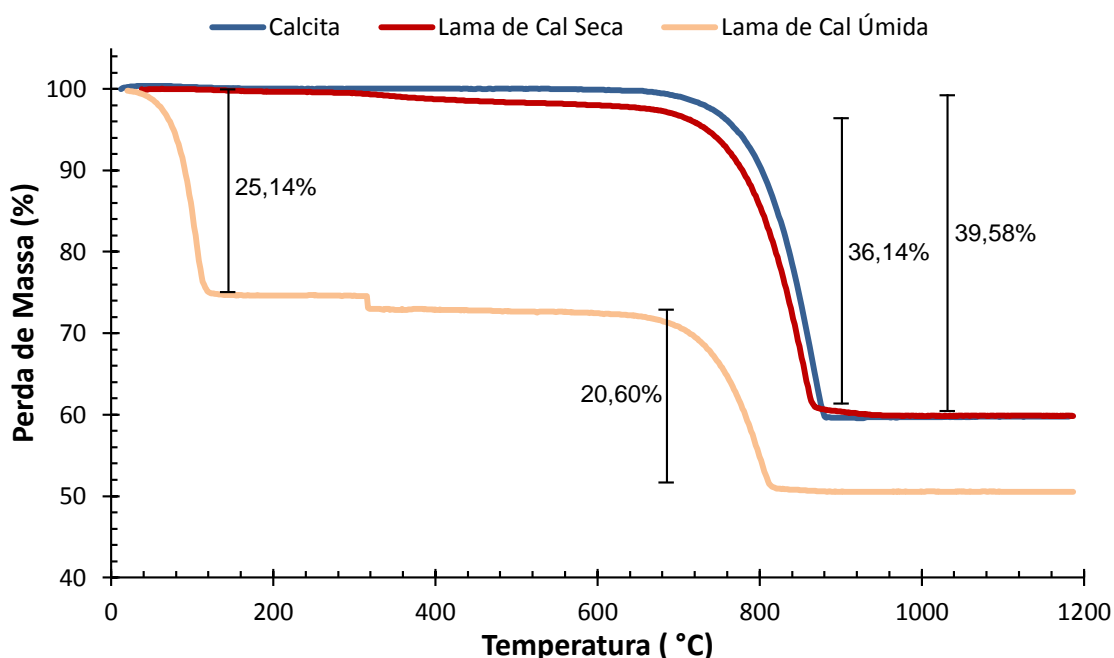
<b>Matéria-prima</b>	<b>Densidade Real (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
Calcita Tradicional	2,761
Lama de Cal Úmida	2,697
Lama de Cal Seca	2,718

Fonte: O autor

### 5.2.6 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Os Gráfico 4 e Gráfico 5 apresentam, respectivamente, a curva termogravimétrica (TG) e a termodiferencial (DTA) do resíduo lama de cal e da calcita tradicional.

Gráfico 4 - TG do resíduo lama de cal seco e úmida e calcita tradicional

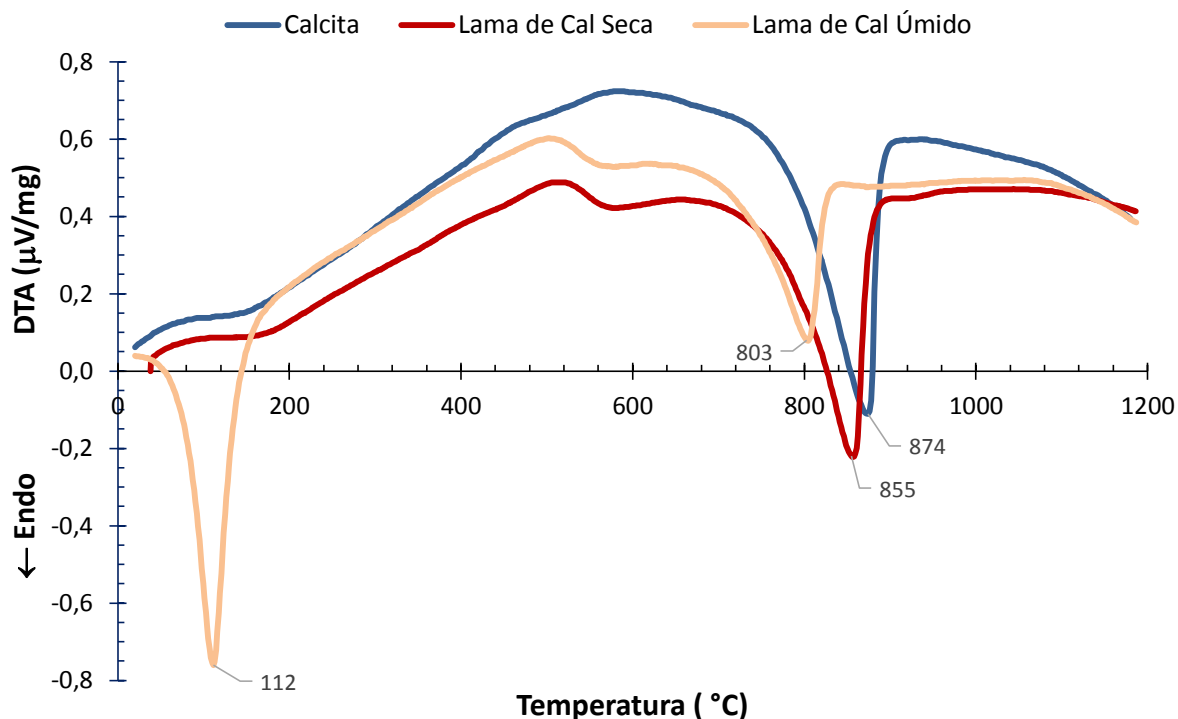


Fonte: O autor

Para a calcita tradicional e a lama de cal seca, as curvas mostraram o início da decomposição do carbonato de cálcio em aproximadamente 690 °C e completada em 880 °C, gerando uma perda de massa de 39,58 % e 36,14 % respectivamente.

A lama de cal bruta apresentou uma perda de massa inicial de 25,14 % até a temperatura de 125 °C ocasionado pela evaporação da água, ficando o restante da curva termogravimétrica deslocada para baixo. Na sequência, houve perda de massa de 20,60 % devido a reação dos carbonatos. Este valor foi menor que o resíduo seco e a calcita tradicional seca devido ao teor de água inicial.

Gráfico 5 - DTA do resíduo lama de cal seca e úmida e calcita tradicional



Fonte: O autor

O fenômeno da decomposição dos carbonatos pode ser confirmado pelo pico endotérmico da calcita tradicional em 874 °C, do resíduo seco a 855 °C, e do resíduo bruto a 803 °C, de acordo com o Gráfico 5. Para o resíduo bruto, ainda ocorreu um pico endotérmico na temperatura de 112 °C, devido a evaporação de água, fato que influenciou na quantidade de carbonato ser menor na amostra ensaiada, gerando o pico de decomposição também menor.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

#### 5.3.1 Primeira bateria de prova

##### 5.3.1.1 Parâmetros de moagem

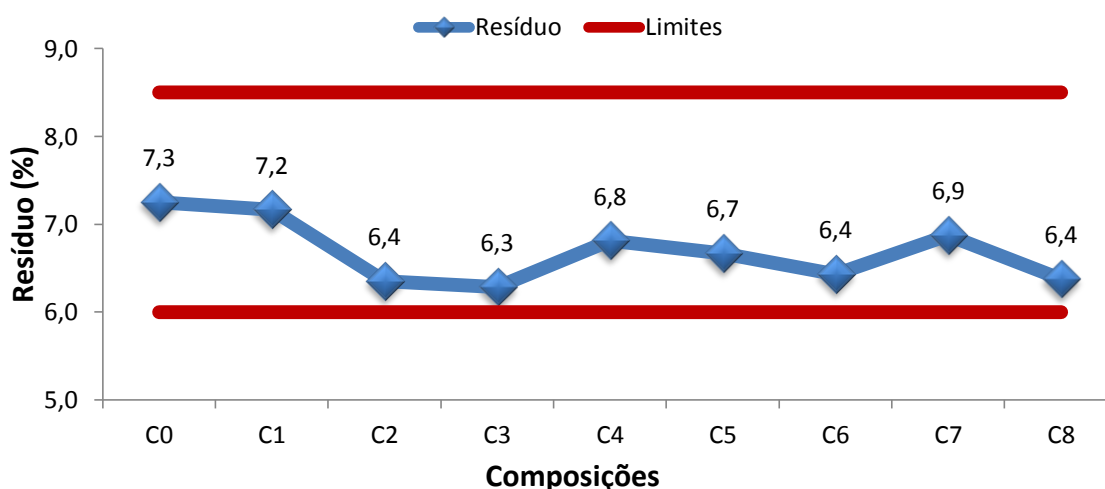
A moagem das composições é realizada para melhor homogeneização das matérias-primas e reduzir significativamente o tamanho de partículas. Na indústria cerâmica de revestimentos, mais especificamente o setor de preparação de massa,

possui uma rotina dinâmica, no qual controles do resíduo, densidade e viscosidade são realizados de maneira simples, mas padronizada.

### Resíduo de moagem

Na moagem via úmida, em moinhos tipo Alsing, realiza-se o controle da distribuição granulométrica baseado na quantidade de material retido em peneira malha 325 ABNT, com limites inferior e superior. O Gráfico 6 apresenta os limites de resíduo estabelecidos neste trabalho, sendo os mesmos praticados na indústria cerâmica, e os valores do resíduo das composições realizadas.

Gráfico 6 - Valores de resíduo de moagem das composições em peneira #325 ABNT



Fonte: O autor

As composições mostraram que para um mesmo tempo de moagem, os valores de resíduo mantiveram-se dentro da faixa pré-estabelecida, ou seja, com a introdução do resíduo lama de cal o tempo de moagem não foi afetado, mesmo o resíduo possuindo um tamanho médio de partícula maior que a calcita tradicional.

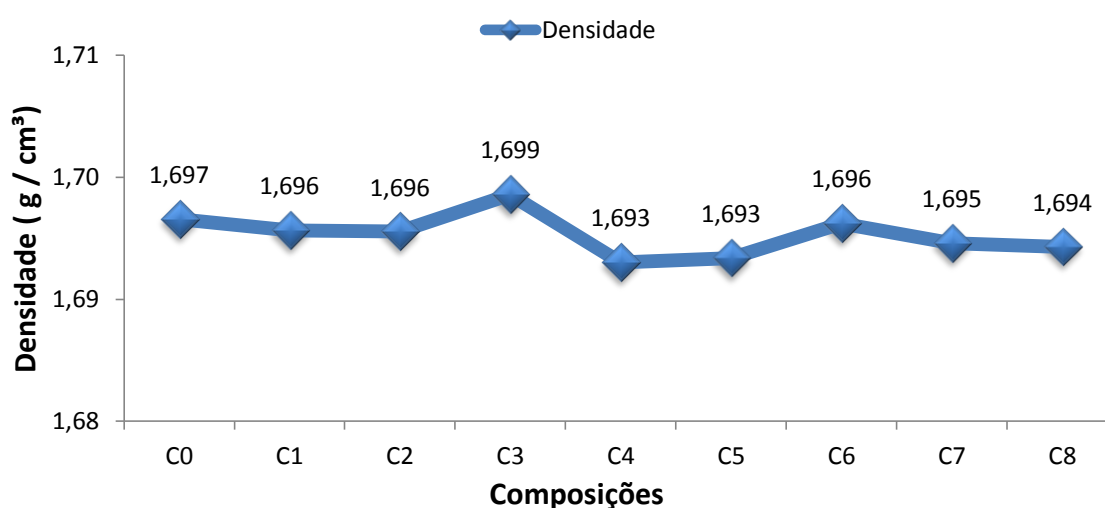
De acordo com a literatura, o resíduo de moagem influencia a densidade aparente obtida na etapa de prensagem e nas as reações na etapa de sinterização, pois quanto menor for seu valor, mais reativa se tornam as partículas. Deste modo há a tendência de aumento de retração durante a sinterização da placa cerâmica, o que motiva o controle dos tempos de moagens.



### Densidade da barbotina

A densidade da barbotina também é controlada na etapa de moagem. O Gráfico 7 demonstra que a introdução gradativa do resíduo lama de cal não alterou significativamente a densidade da barbotina, mantendo-se próximo do valor praticado atualmente (C0). Em geral, quanto maior for a densidade maior é a produtividade no atomizador, consequência do maior teor de sólido. A quantidade de água a ser eliminada neste processo implica no consumo de energia térmica, razão esta para as indústrias buscarem a manutenção de densidades altas.

Gráfico 7 - Valores de densidade da massa líquida das composições após moagem

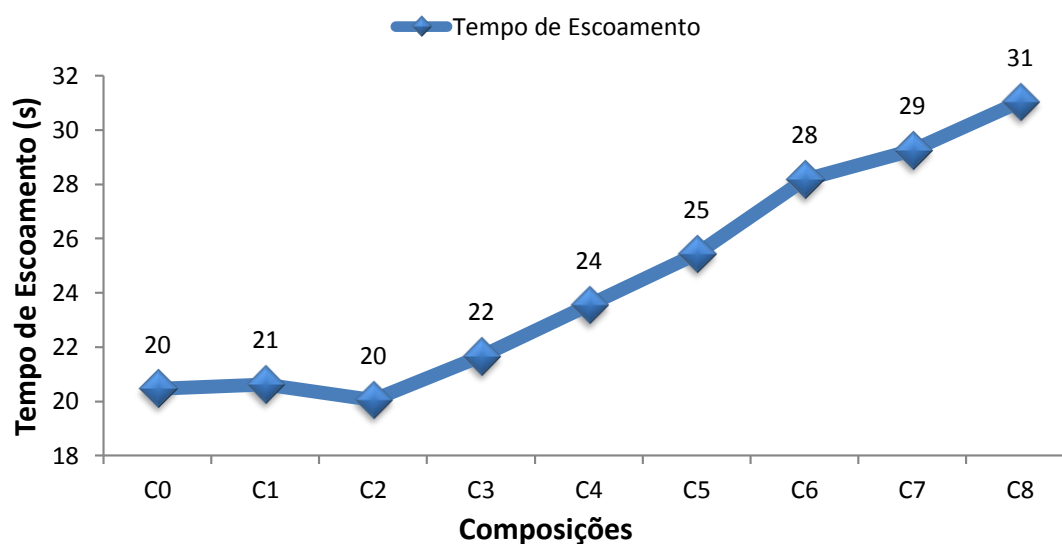


Fonte: O autor

### Viscosidade da barbotina

O terceiro parâmetro de controle na etapa de moagem é a viscosidade da massa líquida. O Gráfico 8 demonstra que conforme o percentual de resíduo lama de cal foi aumentado, o tempo de escoamento da massa líquida também aumentou.

Gráfico 8 - Valores do tempo de escoamento da massa líquida das composições após moagem



Fonte: O autor

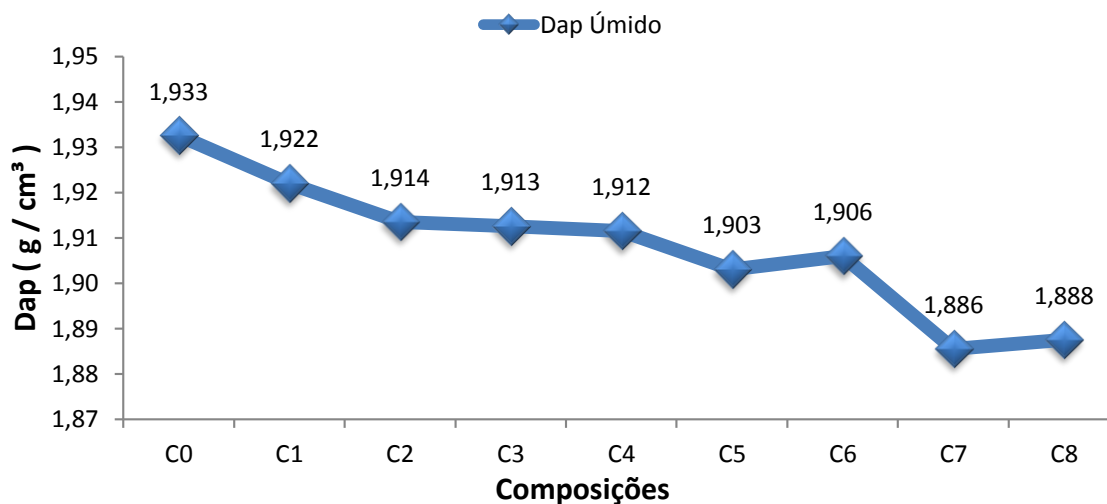
A adição de 0,7 % realizada em todas as composições do defloculante silicato de sódio, cujo objetivo era de diminuir a interação entre as cargas das partículas e aumentar a fluidez da barbotina, foi perdendo o efeito. A causa do aumento do tempo de escoamento pode estar relacionada a quantidade de sódio já presente no resíduo lama de cal, conforme indicado na Tabela 11.

### 5.3.1.2 Resultados após conformação

#### Densidade aparente

Na etapa de conformação foi avaliada a densidade aparente a úmido dos corpos de prova, propriedade que indica o nível de empacotamento das partículas. O Gráfico 9 apresenta o decrescente valor de densidade aparente a úmido com a introdução do resíduo lama de cal para uma mesma pressão de prensagem.

Gráfico 9 - Valores de Densidade a úmido das composições após conformação



Fonte: O autor

Este efeito pode estar associado a menor densidade do resíduo lama de cal quando comparada com a matéria-prima calcita tradicional, conforme demonstrado na Tabela 14.

A redução da densidade obtida com a introdução do resíduo aumenta a permeabilidade das peças a cru, o que facilita a desgaseificação na sinterização. Contudo, diminui a resistência mecânica a seco.

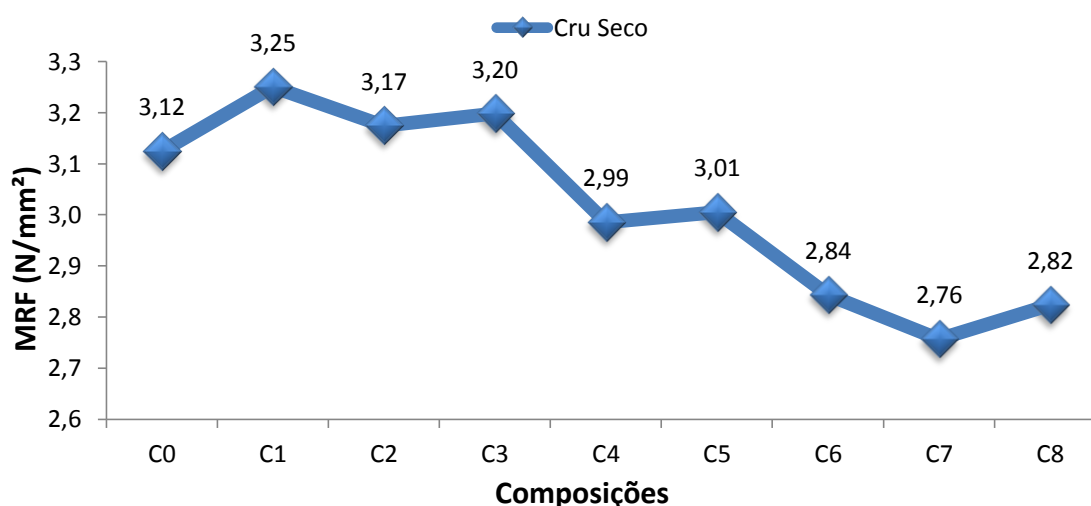
Para uma mesma composição, o aumento da densidade por meio do aumento da pressão de prensagem produz uma maior resistência mecânica na peça. Reduz (se for de ocorrência) o índice de quebras no transporte da peça até a etapa de sinterização e durante a decoração serigráfica, na qual ocorre a aplicação de tensão mecânica para a descarga da tinta em sua superfície. No entanto, este aumento afeta a velocidade de secagem das peças, e dificulta a desgaseificação na zona de aquecimento do forno industrial, pois o coeficiente de difusão diminui com o maior empacotamento das partículas (menor porosidade).

Em relação ao tamanho da peça cerâmica, a distribuição da densidade aparente deve ser a mais uniforme possível. Variações desta propriedade proporcionam diferentes retrações durante a sinterização, gerando defeitos dimensionais.

## Resistência mecânica a seco

O Gráfico 10 demonstra que a resistência a cru das peças teve a tendência de diminuir com a introdução do resíduo lama de cal. Associa-se a esta redução o fato de a densidade aparente na conformação também diminuir com a presença do resíduo, pois estando a peça menos compactada sua fragilidade aumenta.

Gráfico 10 - Valores de Módulo de Resistência a Flexão dos corpos de prova prensados



Fonte: O autor

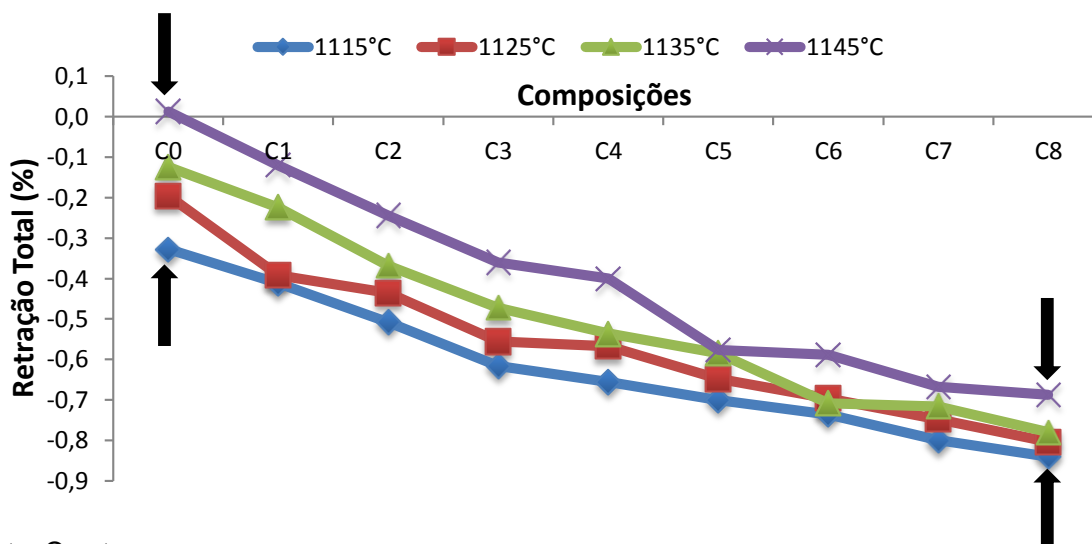
### 5.3.1.3 Resultados após sinterização

Dentro do processo cerâmico a sinterização é a fase central. Ocorrem transformações físico-químicas na massa cerâmica que fornecem propriedades importantes do produto final, como a retração total, a absorção de água, o coeficiente de dilatação, a cor de queima e a resistência mecânica.

### Retração total e absorção de água

O Gráfico 11 apresenta a evolução da retração total das composições sinterizadas em forno de laboratório nas temperaturas de 1115, 1125, 1135 e 1145 °C.

Gráfico 11 - Valores de retração total dos corpos de prova após sinterização em forno de laboratório



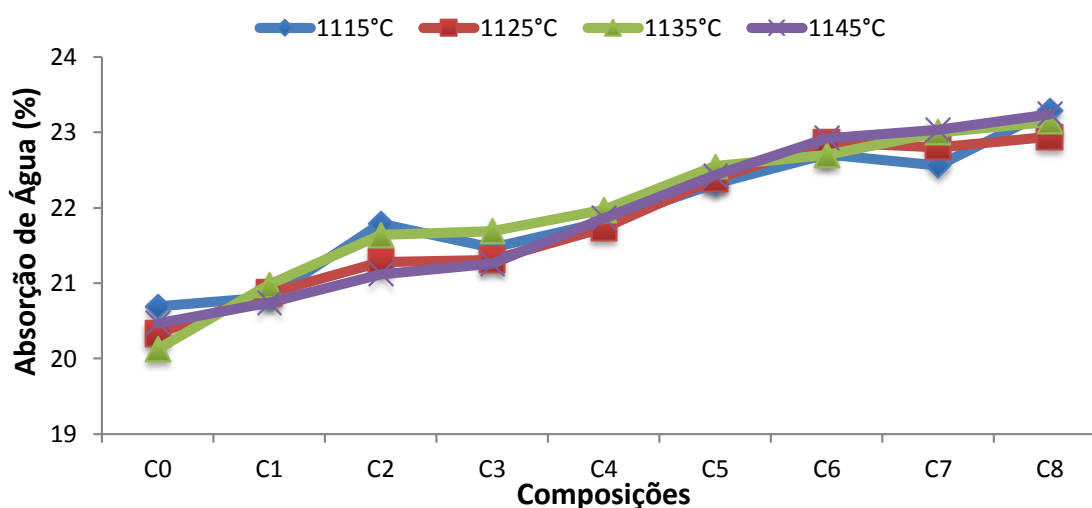
Fonte: O autor

Em todas as temperaturas ocorreu o mesmo comportamento, o aumento da participação do resíduo lama de cal proporcionou uma diminuição da retração. Observou-se também uma maior estabilidade dimensional (variação da retração total com a variação da temperatura). Característica desejável frente a etapa de sinterização, pois no interior de um forno industrial o gradiente de temperatura entre o centro e as laterais é comum, bem como as alterações realizadas para o acerto da planaridade. Portanto, tais condições não impactam de modo significativo nas dimensões da placa cerâmica.

Em geral, as massas cerâmicas de monoporosa possuem uma baixa retração total devido a introdução dos carbonatos. Esta baixa retração, além da estabilidade, gera uma menor probabilidade de defeito dimensional, conseqüentemente se exige um menor controle sobre o carregamento da prensa quando comparado com uma massa cerâmica de grês porcelanato.

O Gráfico 12 apresenta o aumento da absorção de água devido a introdução do resíduo, fato esperado pela diminuição da retração. Em análise da composição isoladamente, a variação da temperatura de sinterização não proporcionou variações significativas de porosidade aberta.

Gráfico 12 - Valores de absorção de água dos corpos de prova após sinterização em forno de laboratório

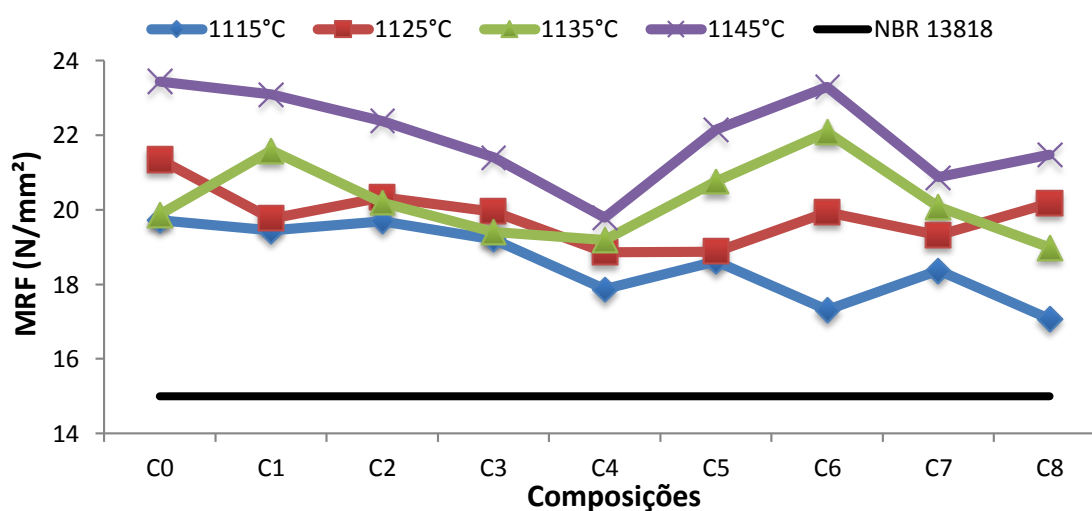


Fonte: O autor

### Resistência mecânica

O Gráfico 13 apresenta a dispersão da resistência mecânica após a sinterização. Na temperatura de ensaio de 1115 °C houve a menor resistência mecânica, porém em todas as composições o valor médio obtido foi superior ao mínimo de 15 N/mm<sup>2</sup> exigidos pela NBR 13818.

Gráfico 13 - Valores de módulo de resistência a flexão dos corpos de prova após sinterização em forno de laboratório



Fonte: O autor

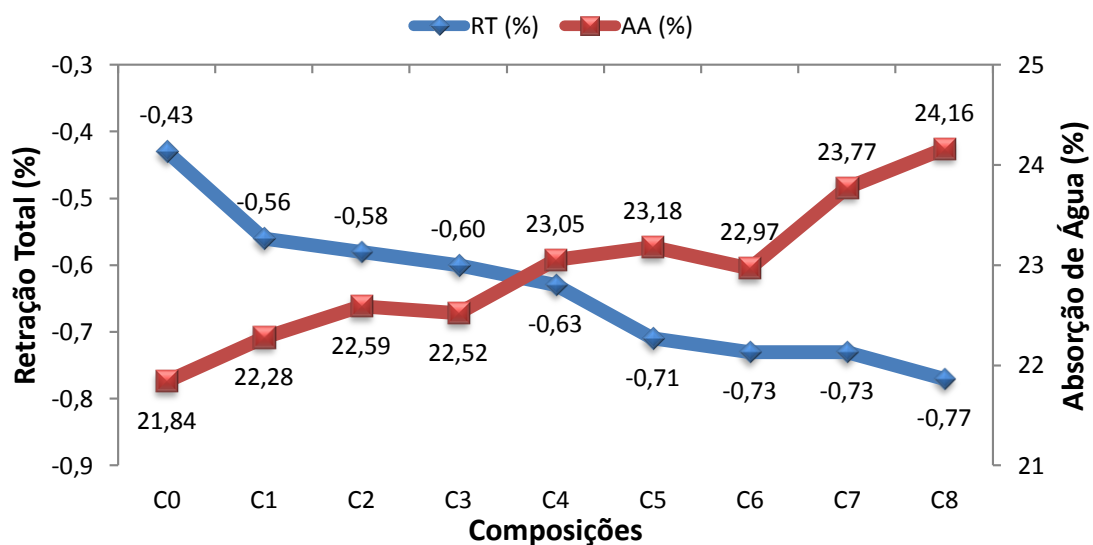
A dispersão nos resultados de resistência mecânica ocorre devido ao grande número de defeitos existentes nos materiais de revestimentos cerâmicos.

### 5.3.1.4 Resultados após sinterização em forno industrial

#### Retração total e absorção de água

Para confirmar a tendência apresentada nos resultados de retração total e absorção de água realizados em laboratório, foram sinterizados em forno industrial corpos de prova das composições em estudo. O Gráfico 14 demonstra a mesma tendência de diminuir a retração com a introdução do resíduo lama de cal e consequentemente o aumento da absorção de água, o que evidencia a confiabilidade dos resultados obtidos.

Gráfico 14 - Valores de retração total e absorção de água dos corpos de prova após sinterização em forno industrial

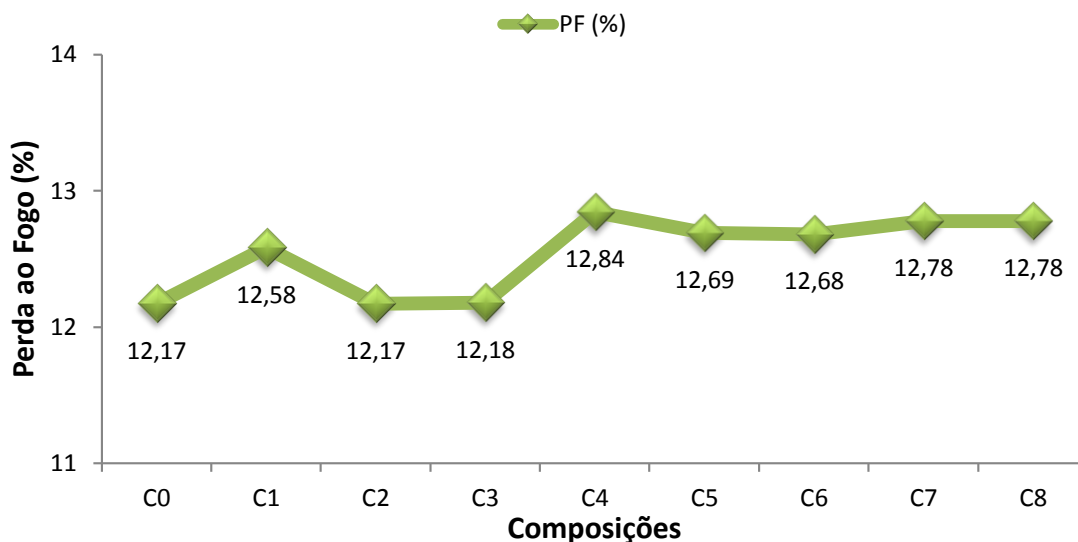


Fonte: O autor

#### Perda ao fogo

Na etapa de sinterização a massa sofre reações físico-químicas e por meio da perda ao fogo foi mensurada a quantidade de água intercalada, constitucional e zeolítica, matéria orgânica, carbonatos, sulfetos e sulfatos presentes. O Gráfico 15 apresenta a evolução da perda ao fogo das composições com a introdução do resíduo lama de cal.

Gráfico 15 - Valores de perda ao fogo de corpos de provas após sinterização em forno industrial



Fonte: O autor

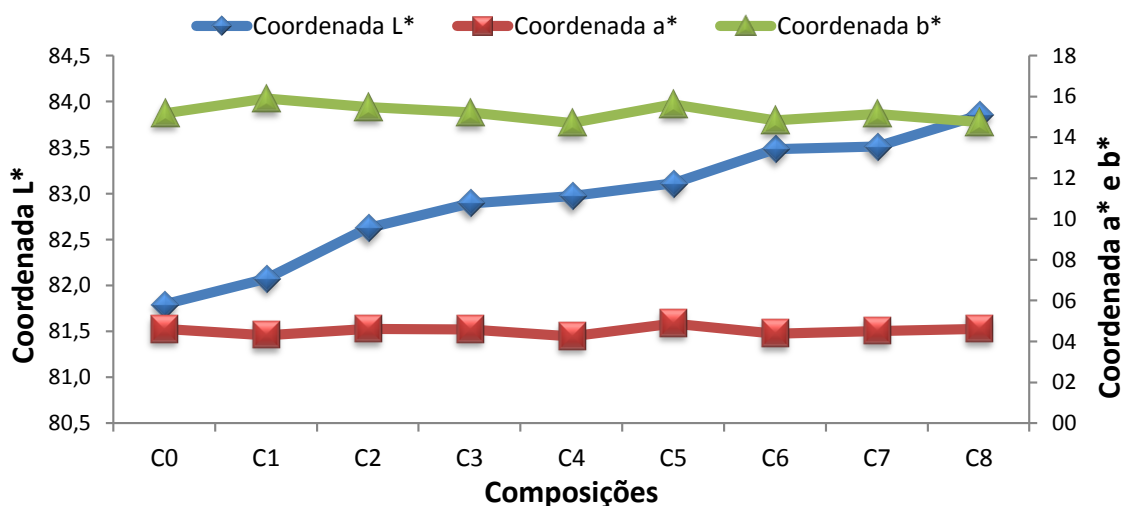
A introdução do resíduo lama de cal aumentou ligeiramente a perda ao fogo das composições, fato esperado pelo maior teor de carbonato no resíduo. Este aumento não afeta as condições de queima atuais do processo industrial.

### Coordenada colorimétrica

Os carbonatos, na indústria cerâmica e de papel, possuem papel importante no branqueamento do produto fabricado e na correção do pH do licor verde. Com o aumento da participação do resíduo lama de cal na massa cerâmica houve um aumento no teor de carbonato, o que afetou a cor de queima das composições, deixando-as mais “claras”. O Gráfico 16 demonstra pela colorimetria CIE  $L^*a^*b^*$ , o aumento da coordenada L, a qual define a luminosidade (0 para preto e 100 para branco).



Gráfico 16 - Valores de coordenada colorimétrica CIE L\*a\*b\* de corpos de provas após sinterização em forno industrial



Fonte: O autor

A diferença de cor (DE) entre as composições propostas e a C0 foram determinadas pela Equação 9. De acordo com os valores obtidos das coordenadas L\*, a\* e b\*, a composição C8 apresentou o maior valor de DE (2,10). A cor do suporte mais clara é valorizada no mercado, assim a introdução do resíduo lama de cal beneficia esta característica por apresentar maior pureza.

### 5.3.2 Segunda bateria de prova

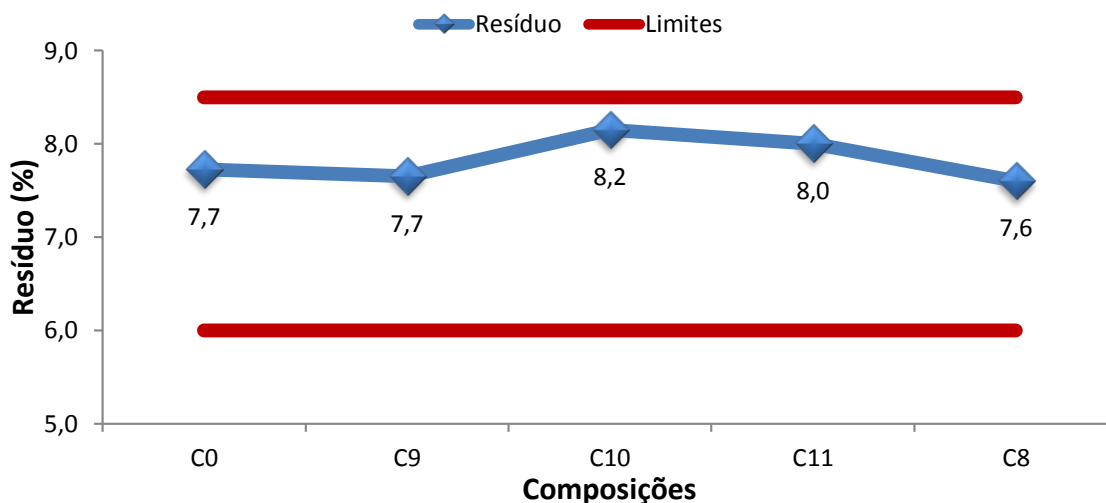
#### 5.3.2.1 Parâmetros de moagem

Com os resultados apresentados anteriormente, foram propostas novas composições para o ajuste da propriedade retração total, conforme Tabela 6.

### Resíduo de moagem

O Gráfico 17 apresenta os resíduos de moagem das composições da segunda bateria de provas. O valor de resíduo ficou dentro dos limites estabelecidos no início deste trabalho para um mesmo tempo de moagem.

Gráfico 17 - Valores de resíduo de moagem das composições em peneira #325 ABNT

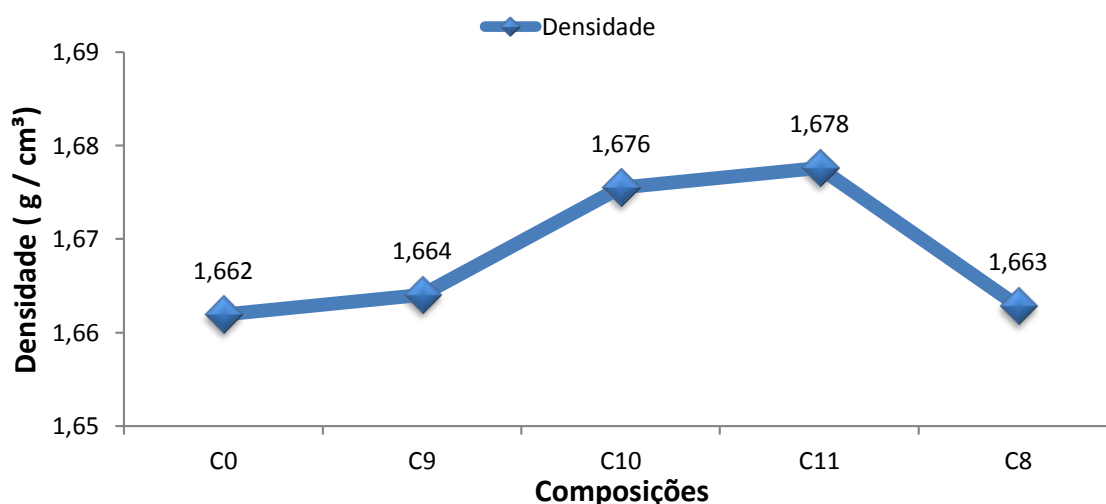


Fonte: O autor

### Densidade da barbotina

O Gráfico 18 apresenta as densidades da barbotina, pode-se verificar que a introdução da argila B (C9) não houve alteração em relação a composição C0 e C8, porém as argilas A (C10) e C (C11) resultaram num aumento da densidade da massa líquida.

Gráfico 18 - Valores de densidade da massa líquida das composições após moagem



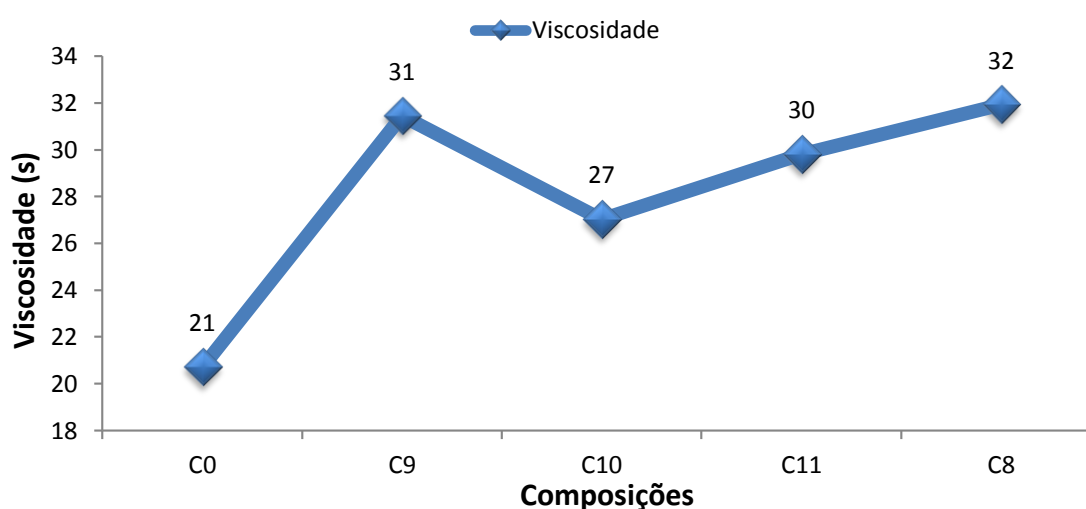
Fonte: O autor

### Viscosidade da barbotina

O Gráfico 19 apresenta os valores do tempo de escoamento das composições propostas. Conforme já apresentado no Gráfico 8, a composição C8 possui maior

valor de tempo de escoamento quando comparada com a C0. A introdução das argilas para o acerto da retração total diminuiu os valores, pois houve o efeito da redução na quantidade do resíduo lama de cal. A composição C10 apresentou o menor tempo de escoamento dentre as composições propostas, assim pode-se afirmar que a argila A é a que possui a melhor condição reológica dentre as argilas usadas.

Gráfico 19 - Valores de viscosidade da massa líquida das composições após moagem



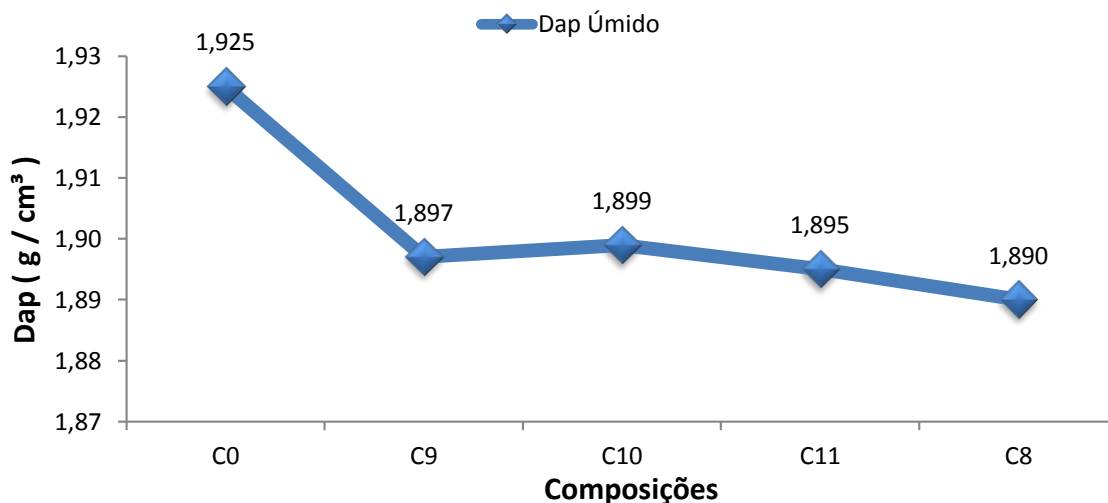
Fonte: O autor

### 5.3.2.2 Resultados após conformação

#### Densidade aparente

O Gráfico 20 apresenta os valores da densidade aparente após conformação dos corpos de prova. Nota a repetitividade dos resultados anteriores, Gráfico 9, em relação a composição C0 e C8. Com a introdução das argilas, houve ligeiro aumento na compactação, maior quando usado a argila A. Este aumento está relacionado a plasticidade das argilas.

Gráfico 20 - Valores de densidade a úmido das composições após conformação



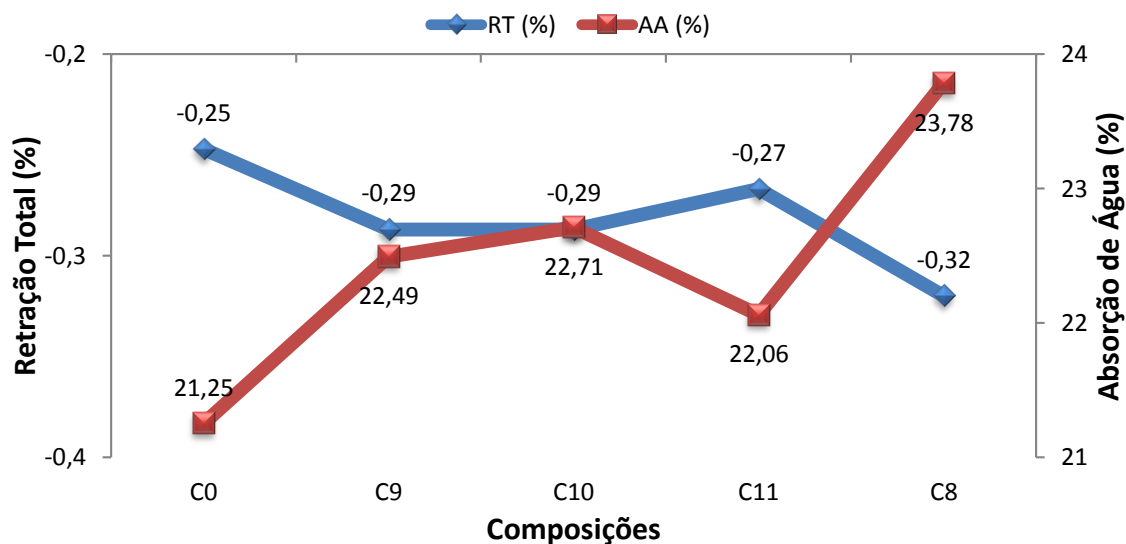
Fonte: O autor

### 5.3.2.3 Resultados após sinterização em forno industrial

#### Retração Total e Absorção de Água

Conforme visto anteriormente, a sinterização em forno de laboratório é muito similar ao forno industrial. Assim, optou-se para a segunda etapa do trabalho em realizar somente em forno industrial. O Gráfico 21 demonstra o aumento de retração total com a introdução das argilas e diminuição do resíduo lama de cal, conforme Tabela 6.

Gráfico 21 - Valores de retração total e absorção de água dos corpos de prova após sinterização em forno industrial



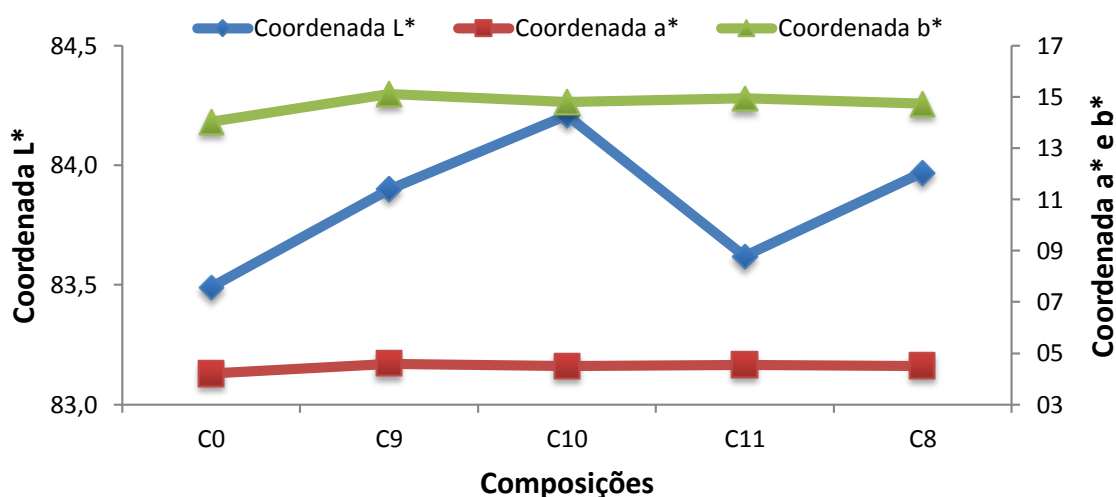
Fonte: O autor

As composições propostas apresentaram aumento na retração total, fato esperado com a introdução de argilas em substituição parcial do resíduo lama de cal. As retrações obtidas possuem níveis de retração já aceitáveis para o uso na indústria.

### Coordenada Colorimétrica

O Gráfico 22 apresenta os valores de coordenada colorimétrica das composições da segunda etapa de provas. As coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  não sofreram alterações, porém com a introdução da argila A a massa ficou ainda mais clara.

Gráfico 22 - Valores de coordenada colorimétrica CIE  $L^*a^*b^*$  de corpos de provas após sinterização em forno industrial



Fonte: O autor

### 5.3.3 Ensaios complementares

Selecionaram-se as composições C0, C8 e C10 para realizar os ensaios de análise química, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, análise dilatométrica, e microscopia eletrônica de varredura.

#### 5.3.3.1 Análise Química

A Tabela 15 apresenta a análise química das composições C0, C8 e C10. Os valores de CaO e MgO estão de acordo com as características das formulações. Sabe-se que o resíduo lama de cal possui maior teor de carbonatos, confirmado pela análise química da composição C8 no maior teor de CaO. Com o ajuste realizado,

composição C10, houve ainda a redução de CaO, fato também esperado pela redução da quantidade do resíduo de 16 % para 13,5 % na composição da massa cerâmica.

Tabela 15 - Análise química das composições selecionadas

Composição (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P.F.
C0	54,54	18,26	1,38	0,80	8,51	0,74	0,57	1,66	12,35
C8	53,73	18,44	1,27	0,78	9,05	0,47	0,79	1,62	12,88
C10	55,46	18,77	1,30	0,84	7,84	0,46	0,75	1,62	12,21

Fonte: Colorificio

### 5.3.3.2 Análise Dilatométrica

A Tabela 16 apresenta os valores de coeficiente dilatométrico das composições selecionadas. Pode-se verificar que o valor da composição C10 é próximo a C0, assim a composição proposta (C10) não irá afetar a curvatura e o acoplamento entre a massa e o esmalte já usados na indústria cerâmica. Além de afetar a planaridade durante a etapa de sinterização, coeficientes de dilatação iguais no suporte e no esmalte podem gerar o defeito cerâmico gretamento. Trata-se de fissuras no esmalte devido o suporte exercer força de tração.

Tabela 16 - Coeficiente dilatométrico das composições C0, C8 e C10

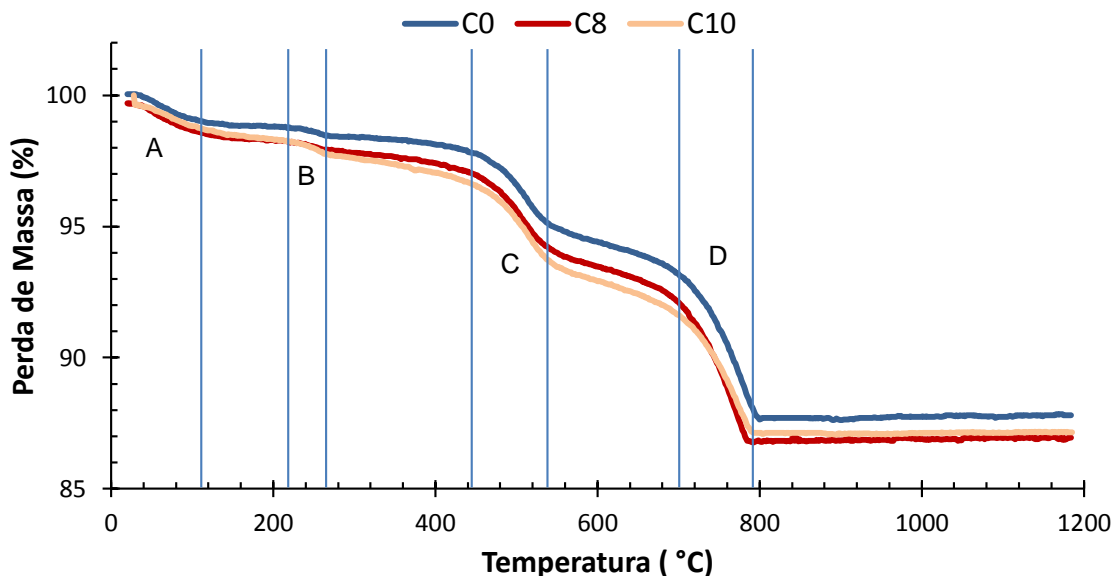
Composição	Coeficiente Dilatométrico 35-325 °C ( $\times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )
C0	60,08
C8	59,88
C10	59,11

Fonte: O autor

### 5.3.3.3 Análise Diferencial e Termogravimetria

O Gráfico 23 apresenta a análise termogravimétrica das composições C0, C8 e C10. As curvas mostram similaridades, sendo a perda de massa total durante a sinterização ligeiramente maior para as composições C8 e C10, as quais são usadas somente o resíduo lama de cal. Esta diferença foi verificada também no ensaio de perda ao fogo, Gráfico 15.

Gráfico 23 - TG das composições C0, C8 e C10

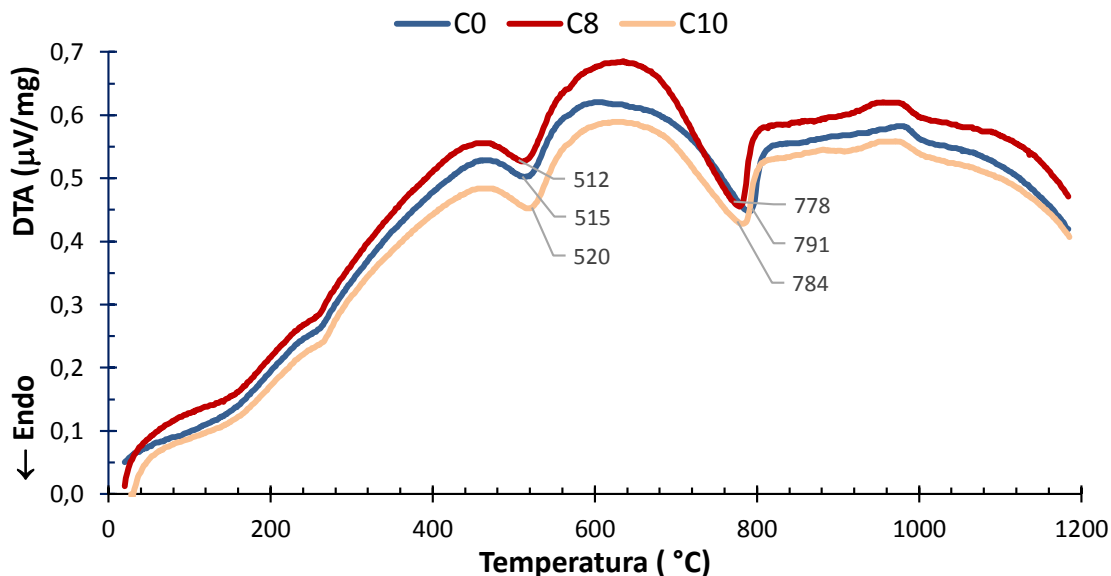


Fonte: O autor

As curvas termogravimétricas foram separadas em regiões de perda de massa mais importantes, sendo a região **A** a perda de massa relacionada a evaporação da água, a região **B** eliminação de água estrutural, a região **C** retirada da matéria orgânica e na região **D** a decomposição dos carbonatos.

O Gráfico 24 apresenta as curvas da análise térmica diferencial, as quais apresentam-se similares. Os principais picos endotérmicos identificados são a perda de matéria orgânica, que ocorreu entre 512 e 520 °C e a decomposição dos carbonatos, nas temperaturas entre 778 e 791 °C. A diferença de temperatura e intensidade dos picos são pequenas, indicando a similaridade das composições estudadas.

Gráfico 24 - DTA das composições C0, C8 e C10



Fonte: O autor

#### 5.3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 11, 12 e 13 apresentam a microestrutura, o mapeamento por EDX dos elementos Si, Al, O e Ca, e o espectro qualitativo de EDX das composições C0, C8 e C10 respectivamente. A letra **a** das figuras revela a superfície de fratura dos corpos de provas sinterizados em forno industrial, sob aumento de 700 vezes. Pode-se verificar a grande quantidade de poros formados durante a etapa de sinterização em todas as composições. Como já dito anteriormente, tais poros possuem origem da decomposição dos carbonatos e, quanto maior o número menor é a resistência mecânica da placa cerâmica. No entanto, apesar da elevada quantidade de poros, as composições analisadas obedecem a norma NBR 13818.

Os espectros qualitativo (**b**) das composições apresentam-se de modo equivalentes, indicando a presença dos mesmos elementos químicos em todas as composições.

A Tabela 17 apresenta o valor em peso atômico dos elementos mapeados.



Tabela 17 - Percentual em peso atômico dos elementos mapeados por EDX

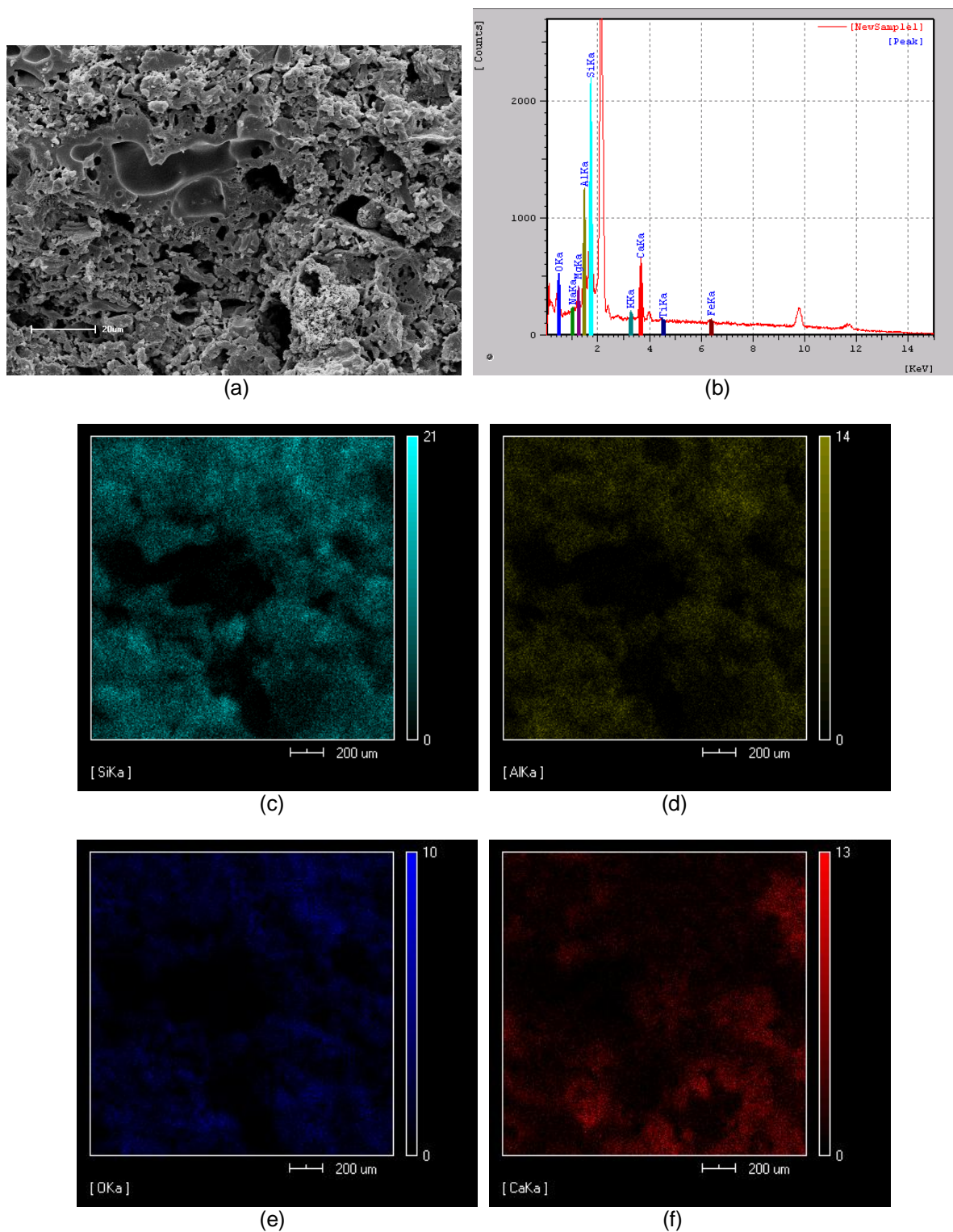
<b>Composição</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>
C0	24,7	12,4	52,8	5,6
C8	26,2	12,6	49,0	8,1
C10	24,7	13,1	51,6	6,2

Fonte: O autor

A composição C8 apresenta um maior percentual do elemento Ca em relação a C0, indicando a maior presença de cálcio no resíduo lama de cal, confirmando os resultados anteriores. Já na composição C10 este valor reduziu para 6,2 %, fato esperado após a substituição de 2,5 % do resíduo pela argila A, tornando-se similar a composição C0.

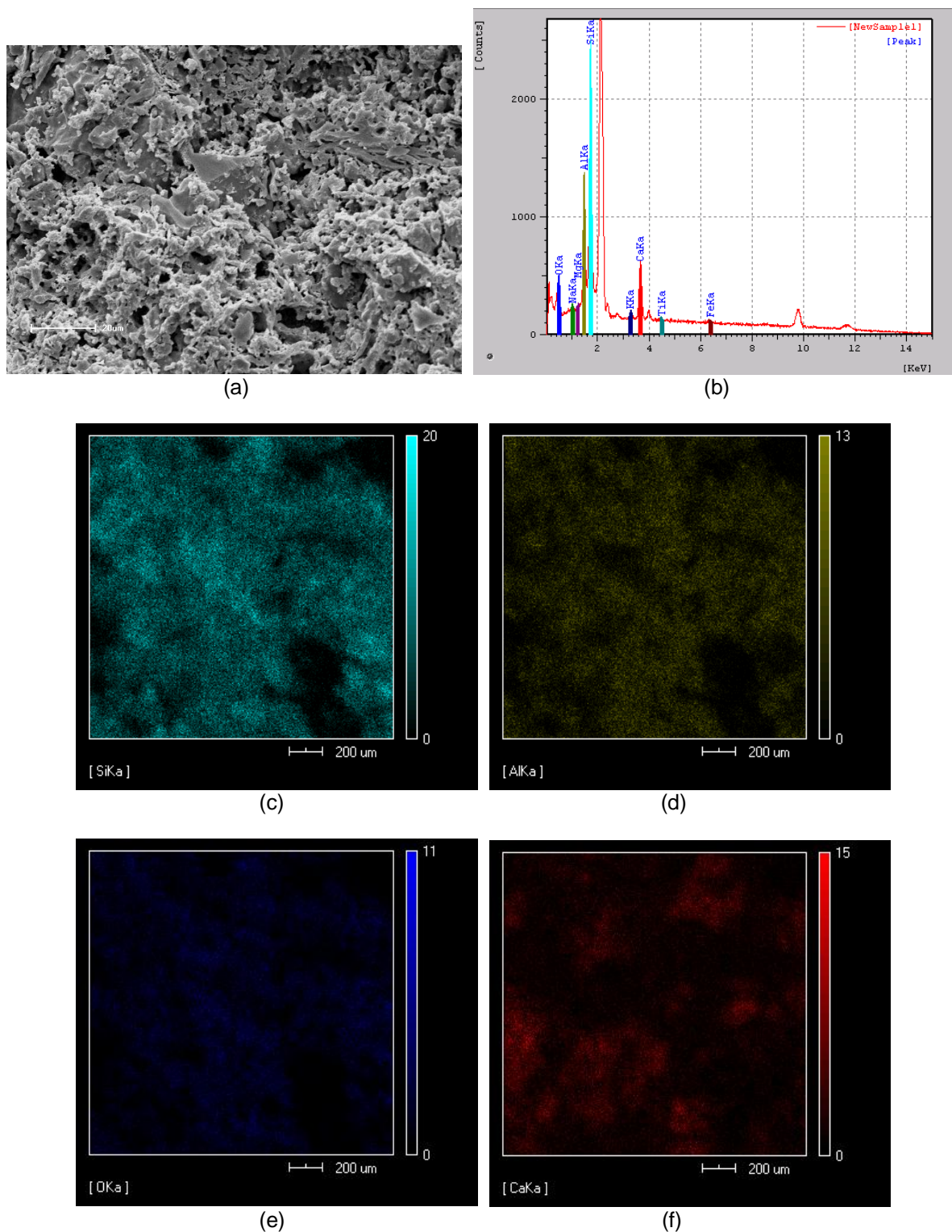
Pelo mapeamento por energia dispersiva de raios X (EDX) verificou-se que os elementos silício (**c**), alumínio (**d**) e oxigênio (**e**) possuem distribuição homogênea e, de maneira sobrepostas em todas as composições, indicando a formação de silicoaluminatos. Já o elemento cálcio (**f**) revelou-se distribuído de forma mais heterogênea. De acordo com a literatura, o óxido de cálcio gerado após a desgaseificação reage com a sílica e alumina vindas da desidroxilação dos minerais argilosos. A elevada quantidade de fases cristalinas formadas na etapa de sinterização e a baixa quantidade de fase vítrea garantiram a porosidade, o coeficiente dilatométrico elevado e um intervalo de queima amplo. No entanto, se o intervalo de tempo de sinterização for rápido, a reação com os outros elementos pode não ocorrer e o cálcio permanecer sob forma de óxido.

Figura 11 - Composição C0 (a) Microestrutura. (b) Espectro qualitativo de EDX. (c) Mapeamento do Silício. (d) Mapeamento do Alumínio. (e) Mapeamento do Oxigênio. (f) Mapeamento do Cálcio



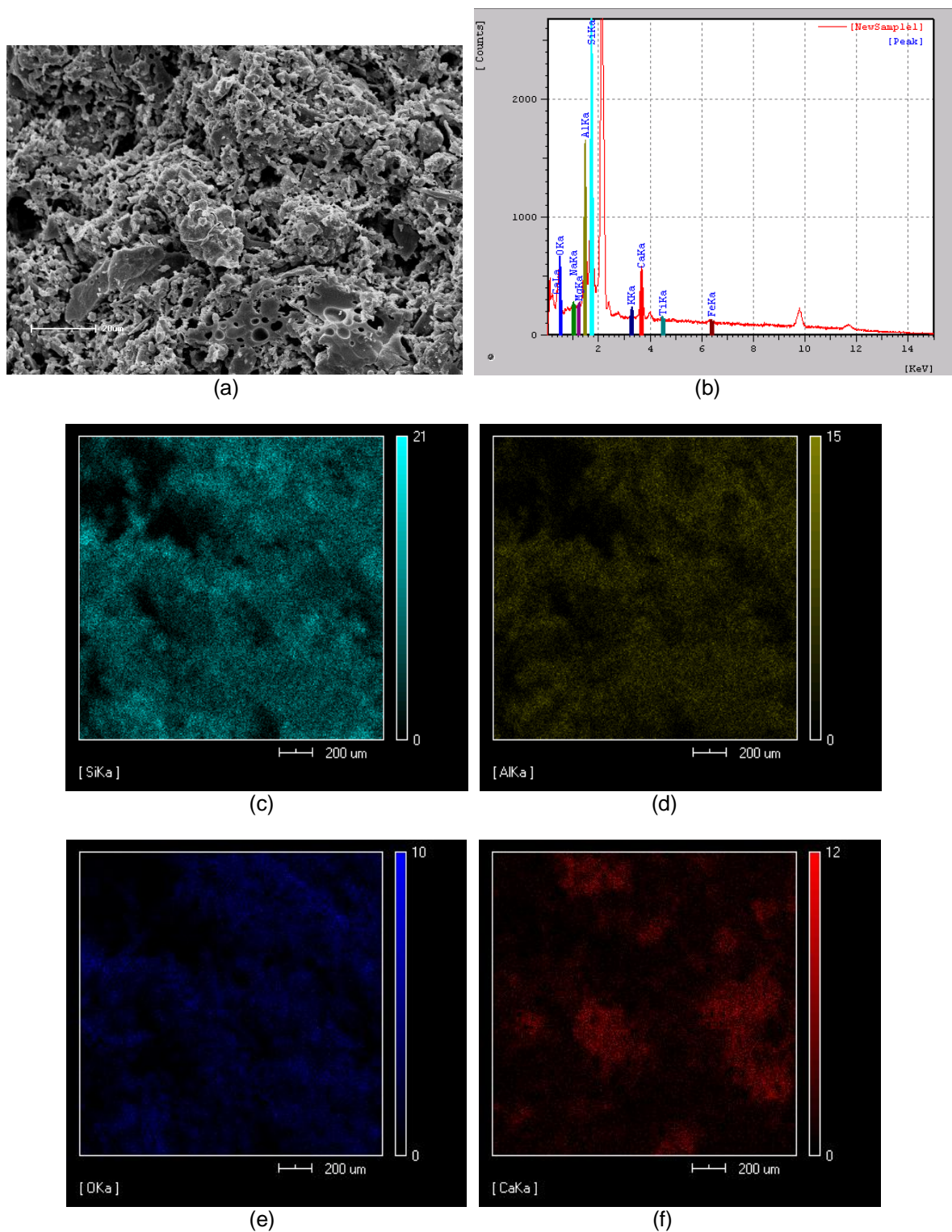
Fonte: O autor

Figura 12 - Composição C8 (a) Microestrutura. (b) Espectro qualitativo de EDX. (c) Mapeamento do Silício. (d) Mapeamento do Alumínio. (e) Mapeamento do Oxigênio. (f) Mapeamento do Cálcio



Fonte: O autor

Figura 13 - Composição C10 (a) Microestrutura. (b) Espectro qualitativo de EDX. (c) Mapeamento do Silício. (d) Mapeamento do Alumínio. (e) Mapeamento do Oxigênio. (f) Mapeamento do Cálcio



Fonte: O autor

## 6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados das técnicas e ensaios físicos e químicos realizados no resíduo lama de cal e nas composições propostas neste trabalho, conclui-se que:

- Em relação ao resíduo lama de cal:
  - trata-se de um material alternativo como fonte de carbonatos para massa cerâmica de monoporosa, o qual possui maior pureza em relação a matéria-prima calcita tradicional utilizada pela indústria cerâmica, apresentando maior teor do mineral calcita e ausência de dolomita e de argilominerais; como consequência apresenta-se com tamanho de partícula maior;
  - sua geração pode ser consumida totalmente pela indústria cerâmica de monoporosa, eliminando um problema ambiental para a indústria de papel e celulose;
- Em relação as composições de massa:
  - a introdução gradativa do resíduo lama de cal em substituição a matéria-prima calcita tradicional não alterou o tempo de moagem, mesmo possuindo partículas mais grosseiras; manteve a densidade da massa líquida igual a composição padrão em todas as composições propostas; contudo o tempo de escoamento aumentou provavelmente devido a presença de  $\text{Na}_2\text{O}$ ;
  - a compactação da placa cerâmica diminuiu com a introdução do resíduo e, como consequência diminuiu a resistência mecânica a cru;
  - a retração total diminuiu com a entrada do resíduo e aumentou significativamente a estabilidade dimensional entre 1115 e 1145 °C, como efeito contrário a absorção de água aumentou, isto ocorreu devido ao maior teor de carbonato presente no resíduo, gerando maior porosidade no suporte;
  - a resistência mecânica após sinterização, representada pelo módulo de resistência a flexão, manteve-se acima do mínimo de 15 MPa conforme exigido pela norma ABNT NBR 13818 para todas as composições formuladas;

- a substituição total da matéria-prima calcita tradicional pelo resíduo lama de cal aumentou ligeiramente o valor de perda ao fogo, fato esperado pela maior perda de massa devido ao maior teor de carbonato;
- a introdução do resíduo deixou a cor do suporte mais clara, o que agrega valor ao produto cerâmico;
- considerando os resultados da introdução gradativa do resíduo lama de cal, a composição ajustada C10, permitiu o uso integral do resíduo e ainda a redução do percentual de carbonatos em 2,5 % em relação a massa padrão. Pode-se ainda aumentar este percentual na argila A, o que contribuiu para o aumento da retração total, ficando esta equivalente a composição C0.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Os testes realizados em laboratório demonstraram ser possível o uso do resíduo lama de cal pela indústria cerâmica na fabricação de massa de monoporosa. Considera-se que o estudo na melhoria da reologia da massa líquida com a introdução do resíduo lama de cal possa ser o novo foco para futuros trabalhos científicos, uma vez que o objetivo na etapa de moagem é, além de homogeneizar e diminuir o tamanho das partículas, obter uma massa líquida de maior densidade e menor viscosidade possível. Estes parâmetros afetam a velocidade de peneiramento e da produtividade da etapa de atomização, influenciando no custo do processo de fabricação.

## REFERÊNCIAS

- 1 PERFIL da produção. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: 16 jan. 2012.
- 2 CABRAL JÚNIOR, M.; BOSCHI, A. O.; MOTTA, J. F. M.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; COELHO, J. M.; CARIDADE, M. Panorama e perspectiva da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 3, p. 12-18, 2010.
- 3 FERNANDES, P. F.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. Parte 1: Ensaio laboratoriais. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 26-34, 2003.
- 4 COLLATTO, D.; BERGMANN, C. P. Emprego de resíduo de celulose da indústria de papel como matéria-prima para fabricação de material cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 3, p. 30-35, 2009.
- 5 DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.
- 6 BARRETTO, V. C. M. **Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto**. 2008. 64 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2008.
- 7 ASSOCIAZIONE COSTRUTTORI ITALIANI. **Preparazione Materie Prime e Formatura di Piastrelle Ceramiche**. Modena: S.A.L.A., 2004. 520 p.
- 8 RIELLA, H. G. **Cerâmica: dos minerais à porcelana**. São Paulo: TecArt, 2010. 155.p.
- 9 SANTOS, Pêrsio de Souza. **Tecnologia de Argilas: Fundamentos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 340 p. v. 1.
- 10 SACMI IMOLA. **Tecnologia de la Fabricacion de Azulejos**. Espanha: Litografia Castellon, [1990].
- 11 DANA, James D. **Manual de mineralogia**. Tradução de Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 442 p.
- 12 CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589.p.
- 13 BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELÍU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas: para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. 2. ed. Castellón, Espanha: Instituto de Tecnologia Cerâmica, 2002. 292.p.
- 14 SANTOS, Pêrsio de Souza. **Tecnologia de Argilas: Aplicações**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 802 p. v. 2.



- 15 RICHERSON, David W. **Modern Ceramic Engineering**: Properties, Processing, and Use in Design. 2. ed. rev. aum. [S. l.:s. n.], [199-]. 849 p.
- 16 CHIANG, Yet-Ming; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. United States: John Wiley & Sons, 1997. 522 p.
- 17 MATÉRIAS-PRIMAS para indústria. Disponível em: <<http://www.t-cota.com.br/materiasPrimasParaIndustria.php>>. Acesso em 26 jan. 2012.
- 18 GLOSSÁRIO Geológico. Disponível em <<http://vsites.unb.br/ig/glossario>>. Acesso em 27 jan. 2012.
- 19 PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H. **Minerais**: Constituintes Básicos das Rochas. Para entender a Terra. Porto Alegre: Artmed, 2006. Cap. 3, p. 77-100.
- 20 SACMI IMOLA. **Applied Ceramic Technology**. Vol I. Imola, Italy: La Mandrágora, 2002.
- 21 MONFORT, E.; ENRIQUE, J. E. Economia Energética e Vantagens Meioambientais da Reutilização de Resíduos. **Cerâmica Industrial**, v. 01, n. 04, p. 14-20, 1996.
- 22 FERNANDES, P. F.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte 1: Ensaio Laboratoriais. **Cerâmica Industrial**, v. 08, n. 02, p. 26-34, 2003.
- 23 ALVES, W. A.; BALDO, J. B. O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimentos Cerâmico - Parte I - Caracterização. **Cerâmica Industrial**, v. 02, n. 05, p. 38-40, 1997.
- 24 ALVES, W. A.; BALDO, J. B. O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimentos Cerâmico - Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 03, n. 01, p. 34-36, 1998.
- 25 CAVALCANTE, W. F. V.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Estudo do Potencial de Produção de Massas para Revestimento Cerâmico Utilizando Resíduos do Processo de Fabricação de Louças Sanitárias. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 05, p. 29-33, 2008.
- 26 DAGOSTIM, B. R. Fabricação de Pavimentos Cerâmicos e Cerâmica Celular a partir da Reutilização de Resíduos Sólidos – Adequação Laboratorial e Industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 06, p. 25-27, 2008.

- 27 ANDRADE, F. L. F.; VARELA, M. L.; DUTRA, R. P. S.; NASCIMENTO, R. M. do.; MELO, D. M. A.; PASKOCIMAS, C. A. Avaliação da Potencialidade de Uso do Resíduo Proveniente da Indústria de Beneficiamento do Caulim na Produção de Piso Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 01, p. 41-45, 2009.
- 28 GUERINO, K. B.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Uso da Areia de Fundição como Matéria-prima para a Produção de Cerâmicas Brancas Triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 04, p. 42-46, 2010.
- 29 CAVALCANTE, R. F.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A.; DUTRA, R. P. S. Utilização do Resíduo da Extração de Esmeraldas em uma Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 158-164, 2012.
- 30 MESTRE, S.; PALACIOS, M. D.; SORIANO, M.; SÁNCHEZ, E.; NÚÑEZ, J. F.; RIVERA, P. Utilização de Resíduos Industriais como Opacificantes em Massas de Grés Porcelânico. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 05, p. 7-11, 2010.
- 31 STAPPE, J. L.; BALLONI, E. A. O uso de resíduos da indústria de celulose como insumos na produção florestal. **IPEF**, n. 40, p. 33-37, 1988
- 32 LOURENÇO, R. S. Curvas de Neutralização de Solo com Lama de Cal, comparada com  $\text{CaCO}_3$  p.a. e Calcário. Disponível em <<http://www.cnpf.embrapa.br>>. Acesso em 20/03/2013.
- 33 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 13816**: Placas Cerâmicas para Revestimento - Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- 34 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 13817**: Placas Cerâmicas para Revestimento - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- 35 OLIVEIRA, A. P. N. de. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 37-47, 2000.
- 36 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 13818**: Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- 37 CALEGARE, A. J. A. **Introdução ao Delineamento de Experimentos**. 2. ed. São Paulo: Blucher
- 38 INSTITUTO ITALIANO PARA COMÉRCIO EXTERIOR. **Curso de formação para profissionais da indústria cerâmica**: Moagem e conformação na fabricação de pisos e azulejos. Criciúma: [s. n.], 2001.
- 39 ONODA Jr, G. Y; HENCH, L. L. **Ceramic processing before firing**. New York, USA: Wiley-Interscience, 1978.
- 40 ASSOCIAZIONE COSTRUTTORI ITALIANI. **Drying and Firing of Ceramic Tiles**. Modena: S.A.L.A., 2004.

- 41 NORTON, F. H. **Introdução a Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. 324 p.
- 42 NORTON, M. G.; CARTER, C. B. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. [USA]: Springer, 2007. 848 p.
- 43 AMORÓS, J. L.; SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; MONZÓ, M. Manual para el Control de la Calidad de Materias Primas Arcillosas. 2. ed. Castellón: ITC, 2004. 168 p.
- 44 CHVÁTAL, MAREK. **Mineralogia para principiantes**, Cristalografia. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 2007.
- 45 BÓ, M. D.; NEVES, W. F.; AMARAL, S. Substituição do Mercúrio por Água na Determinação da Densidade Aparente do Suporte Cerâmico Cru. **Cerâmica Industrial**, v. 07, n. 02, p. 42-46, 2002.
- 46 TECHNICAL Guides: Color Models. Disponível em: <[http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe\\_tg/models/cielab.html](http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html)>. Acesso em: 14 mai. 2013.
- 47 COLORIMETRIA e o Sistema CIE L\*a\*b\*. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/cores/colorimetria.asp>>. Acesso em: 21 jan. 2012.
- 48 CALCÍMETRO Bernard. Disponível em: <<http://vistaalsuelo.wikispaces.com/file/view/eso44.jpg/335543362/440x439/eso44.jpg>>. Acesso em 14 jan.2013.
- 49 MANNHEIMER, W. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002. 226 p.