



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS – PGMATERIAIS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MATERIAIS

TÂNIA MARIA GOMES VORONKOFF CARNAÚBA

**DESENVOLVIMENTO DE SUPORTE PARA PLACA DE REVESTIMENTO
CERÂMICO COM INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO DO TRATAMENTO
DE SALMOURA**

MACEIÓ/AL
Outubro/2018

TÂNIA MARIA GOMES VORONKOFF CARNAÚBA

**DESENVOLVIMENTO DE SUPORTE PARA PLACA DE REVESTIMENTO
CERÂMICO COM INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO DO TRATAMENTO
DE SALMOURA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais, da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Coorientador: Prof^o Dr. Júlio Inácio Holanda Tavares Neto

MACEIÓ/AL
Outubro/2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janis Christine Angelina Cavalcante – CRB:1664

C288d Carnaúba, Tânia Maria Gomes Voronkoff.
Desenvolvimento de suporte para placa de revestimento cerâmico com
incorporação do resíduo sólido do tratamento de salmoura / Tânia Maria Gomes
Voronkoff Carnaúba. – 2018.
196 f. : il. color., tabs., quads.

Orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Coorientador: Júlio Inácio Holanda Tavares Neto.

Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro
de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 148-161.

Apêndices: 162-193.

1. Incorporação. 2. Resíduos. 3. Sinterização. 4. Gresificação.
5 Salmoura .6. Suporte cerâmico. I. Título.

CDU: 620.1

Tânia Maria Gomes Voronkoff Carnaúba

**Desenvolvimento de suporte para placa de revestimento
cerâmico com incorporação do resíduo sólido do tratamento de
salmoura**

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Materiais da Universidade
Federal de Alagoas e aprovada em 05 de
Outubro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Prof.^ª Dr.^ª Fabiane Caxico de Abreu Galdino (PPGMATERIAIS/UFAL) - Orientadora –
Presidente da Banca

Júlio Inácio Holanda T. Neto

Prof. Dr. Júlio Inácio Holanda Tavares Neto (UFAL) – Coorientador

Severino Pereira Cavalcanti Marques

Prof. Dr. Severino Pereira Cavalcanti Marques (PPGMATERIAIS/UFAL) - Examinador Interno

Paulo César Correia Gomes

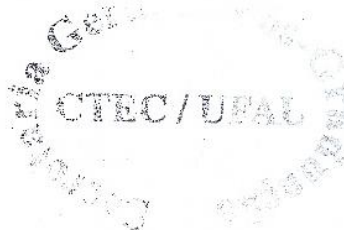
Prof. Dr. Paulo César Correia Gomes (PPGMATERIAIS/UFAL) - Examinador Interno

Lúcia Helena da Silva Maciel Xavier

Prof.^ª Dr.^ª Lúcia Helena da Silva Maciel Xavier (CETEM) - Examinadora Externa

José Expedito Cavalcante da Silva

Prof. Dr. José Expedito Cavalcante da Silva (UFTO) - Examinador Externo



Dedico este trabalho ao meu irmão, Roldão
Oliveira Neto.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente a Deus, meu refúgio em todas as horas solitárias que demandam uma pesquisa.

À minha mãe e à minha família, por terem me entendido nos momentos de dificuldades, de dúvidas, de incertezas e de buscas por soluções.

Aos meus filhos, Tatianna e Bruno, pelo incentivo, confiança, amor e parceria em muitos momentos desta caminhada.

Aos meus orientadores, Prof^a Dr^a Fabiane e Prof^o Dr. Júlio, por suas orientações diuturnas, pelo apoio e pelo norte para consecução deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica e Microssistemas de Análise (LEMAN), Renata Costa dos Santos, Kelliany Medeiros Costa, William Rodolfo Macedo Firess Xavier e Aldy Santos, presentes em momentos decisivos desta caminhada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Materiais, aos meus professores, especialmente aos professores Dr. Antônio Osimar, Dr. Paulo Gomes, Dra. Silvia Buarque, Dr. Severino Marques, Dra. Lucia Helena Xavier, Dr. Jose Expedito da Silva, Dra. Iara Valentim e aos colegas do curso, em especial ao Prof. M.Sc. Christiano Várady.

À Braskem e à Pointer pela colaboração estabelecida durante toda esta pesquisa.

Ao Centro de Revestimento Cerâmico (CRC) de São Carlos pela parceria técnica estabelecida.

*Aprender é a única coisa de que a mente
nunca se cansa, nunca tem medo e nunca
se arrepende.*

Leonardo da Vinci

RESUMO

O setor industrial é de grande importância para o desenvolvimento econômico em todos os países. No entanto, discussões crescentes sobre os impactos ambientais levaram a estratégias para minimizar seus efeitos, otimizar a produção e a tecnologia, em busca de um processo capaz de produzir com qualidade superior e menor impacto sobre a natureza. Esta tese propõe o desenvolvimento e análise de suportes para produção de placas cerâmicas semi-porosas (classe BIIb), com absorção de água entre 6-10% e placas de porcelana, com absorção de água menor que 0,5%. Dentro dos suportes, incorporamos resíduos sólidos do tratamento primário de salmoura a ser eletrolisado para produção de soda cáustica, hidrogênio e cloro, utilizando tecnologia seca. O estudo foi realizado a partir de uma parceria entre indústrias de resinas termoplásticas e produção de placas cerâmicas. Atualmente, o Resíduo Sólido de Tratamento de Salmoura (RSTS) é reinjetado em minas de sal que, embora ambientalmente adequadas, podem não ser a melhor solução. Por isso, acreditamos que a incorporação da RSTS no suporte de placas cerâmicas é uma alternativa viável para melhor destinação desse resíduo químico que permite menor consumo dos recursos não renováveis da natureza e traz vantagens ao suporte. Este estudo gerou 954 corpos de teste para verificar a influência de diferentes temperaturas e concentrações de RSTS no processamento e densificação usando diferentes testes. Testamos densidade aparente, retração linear, absorção de água, resistência à flexão, expansão de extração, formação de coração negro, expansão de umidade, coeficiente de dilatação térmica e perda de água em altas temperaturas. Após a caracterização, concluímos que o RSTS não alterou as principais características do material antes da queima, como apresentado pelos testes de densidade aparente e resistência mecânica. Em todas as concentrações testadas, os rejeitos trouxeram ganhos específicos para a resistência mecânica, especialmente para corpos da classe BIIb. Infere-se que a aplicação da RSTS em placas cerâmicas de suporte é viável, caso se tomem medidas de cautela quanto à homogeneização do material.

Palavras-chave: Incorporação, Resíduos, Sinterização, Gresificação, Salmoura e Suporte Cerâmico.

ABSTRACT

Industry sector is of great importance for economic development in every country. However, increasing discussions about environmental impacts led to strategies to minimize its effects, optimize production and technology, in a search for a process capable of superior production and lesser impact on nature. This thesis proposes development and analysis of supports for production of ceramic plates of a semi-porous kind (BIIb class), with water absorption between 6 -10%, and porcelain plates, with water absorption smaller than 0.5%. Inside the supports, we incorporated solid residues from the primary treatment of brine to be electrolyzed for production of caustic soda, hydrogen, and chlorine, using dry technology. The study was conducted from a partnership between industries from thermoplastic resin and ceramic plates production. Nowadays, Solid Residue from Brine Treatment (SRBT) is reinjected in salt mines which, although environmentally adequate, might not be the best solution. Therefore, we believe that SRBT incorporation at ceramic plate's support is a viable alternative for better destination of this chemical residue that allows lower consumption of nature's non-renewable resources and brings advantages to the support. This study generated 954 test subjects to verify the influence of different temperatures and SRBT concentrations in processing and densification using different tests. We test apparent density, linear retraction, water absorption, flexure strength, extraction expansion, black-heart formation, humidity expansion, thermal dilation coefficient and water loss in high temperatures. After the subject characterization, we gather that SRBT did not alter the main features of the material before burning, as presented by apparent density and mechanical strength tests. In all tested concentrations, rejects brought specific gains to mechanical strength especially for subjects of BIIb class. We infer that SRBT application in ceramic plates support is viable if one takes cautionary measures regarding homogenization of the material.

Keywords: Incorporation, Waste, Sintering, Gresification, Brine and Ceramic Support.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de uma PRC	23
Figura 2 – Gráfico da produção brasileira de revestimento cerâmico (2010 – 2017)	28
Figura 3 – Ilustração do tardoz	31
Figura 4 – Exemplo de <i>Layout</i> dos revestimentos cerâmicos	32
Figura 5 – Fluxograma genérico do processo de fabricação de revestimentos	52
Figura 6 – Fluxograma da produção de revestimentos cerâmicos por via seca	57
Figura 7 – Fluxograma de produção de SPRCs	61
Figura 8 – Mecanismo de contração na secagem	70
Figura 9 – Estágios de sinterização	73
Figura 10 – Mecanismo de sinterização para sistema de duas partículas	76
Figura 11 – Estágios do mecanismo de sinterização	77
Figura 12 – Esquema do ensaio de flexão	89
Figura 13 – Prensa hidráulica para compactação dos corpos de prova	100
Figura 14 – Esquemática do ensaio de densidade aparente com mercúrio	101
Figura 15 – Compactação dos corpos de prova	105
Figura 16 – Esquemática do ensaio de densidade aparente com água	106
Figura 17 – Sinterização das SPRCs	107
Figura 18 – Flexímetro	109
Figura 19 - Difratoograma de raio-X da massa padrão	114
Figura 20 – FTIR da massa padrão realizada no LEMAN	115
Figura 21 – Curvas de gresificação das massas padrão no LEMAN	117
Figura 22 – Difratoograma de raios X do RSTS	119
Figura 23 – Comportamento do MRF-s dos CPs compactados	121
Figura 24 – Características dos CPs queimados na indústria - Tipologia BIIb	122
Figura 25 – Características dos CPs queimados - Tipologia BIIb	123
Figura 26 – Características dos CPs queimados - Tipologia BIIb	125
Figura 27 – Características dos CPs queimados - Tipologia BIIb	126
Figura 28 – Comportamento do MRF-s dos CPs compactados	127
Figura 29 – Características dos CPs queimados - Tipologia BIIb	128
Figura 30 – Características dos CPs queimados - Tipologia BIIb	129
Figura 31 – Características dos CPs queimados – Tipologia BIa	130
Figura 32 – Características dos CPs queimados – Tipologia BIa	131
Figura 33 – Comportamento do MRF-s dos CPs compactados	133
Figura 34 – Características dos CPs queimados	134
Figura 35 – Curvas de gresificação das massas para $6\% \leq \text{Abs} \leq 10\%$ - (a) Padrão, (b) RSTS 2%, (c) RSTS 4%, (d) RSTS 6%	135
Figura 36 – Imagem digital da tendência à formação de coração negro para Abs entre 6 e 10%	138
Figura 37 – Características dos CPs queimados	139
Figura 38 – Curvas de gresificação das massas para $\text{Abs} \leq 0,5\%$, - (a) Padrão, (b) RSTS 2%, (c) RSTS 4%, (d) RSTS 6%	140
Figura 39 – Imagem digital da tendência à formação de coração negro para Abs $\leq 0,5\%$	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das PRCs	34
Tabela 2 – Composição do RSTS	50
Tabela 3 – Processos produtivos por via produtiva	53
Tabela 4 – Composições dos CPs - Indústria e LEMAN.	99
Tabela 5 – Composição dos CPs no CRC	104
Tabela 6 – Composição química da massa padrão.	113
Tabela 7 – Composição química do rejeito RSTS.....	118
Tabela 8 – Composição mineralógica da amostra do RSTS.....	119
Tabela 9 – Lote 1: Características dos corpos de prova compactados na indústria	120
Tabela 10 – Lote 2: Características dos corpos de prova queimados na indústria – Tipologia BIIb ($6,0\% \leq \text{Abs} \leq 10,0\%$).	122
Tabela 11 – Lote 3: Características dos corpos de prova queimados na indústria – Tipologia BIIb ($6\% \leq \text{Abs} \leq 10\%$).	123
Tabela 12 – Lote 4: Características dos corpos de prova queimados na indústria – Tipologia BIIb ($6\% \leq \text{Abs} \leq 10\%$).	124
Tabela 13 – Lote 5: Características dos corpos de prova queimados na indústria – Tipologia BIIb ($6\% \leq \text{Abs} \leq 10\%$).	125
Tabela 14 – Lote 6: Características dos corpos de prova compactados no LEMAN	127
Tabela 15 – Lote 7: Características dos corpos de prova queimados no LEMAN – Tipologia BIII ($10\% \leq \text{Abs} \leq 20\%$).	128
Tabela 16 – Lote 8: Características dos corpos de prova queimados no LEMAN – Tipologia BIII ($10\% \leq \text{Abs} \leq 20\%$).	129
Tabela 17 – Lote 9: Características dos corpos de prova queimados no LEMAN – Tipologia BIb ($0,5\% \leq \text{Abs} \leq 3\%$).	130
Tabela 18 – Lote 10: Características dos corpos de prova queimados no LEMAN – Tipologia BIa ($\text{Abs} \leq 0,5\%$).	131
Tabela 19 – Lote 11: Características dos corpos de prova compactados no CRC.	132
Tabela 20 – Lote 12: Características dos corpos de prova queimados no CRC – Tipologia BIIb ($6\% \leq \text{Abs} \leq 10\%$)	134
Tabela 21 – Lote 13: Características dos corpos de prova queimados no CRC – Tipologia BIa ($\text{Abs} \leq 0,5\%$).	138
Tabela 22 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 2.....	162
Tabela 23 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 3.....	163
Tabela 24 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 4.....	164
Tabela 25 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 5.....	165
Tabela 26 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 7.....	166
Tabela 27 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 8.....	167
Tabela 28 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 9.....	168

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Subsetores do setor cerâmico brasileiro	22
Quadro 2 – Incorporações de resíduos em revestimento cerâmico.	45
Quadro 3 – Normas utilizadas para os ensaios.....	78
Quadro 4 – Temperaturas de sinterização para os lotes analisados (°C)	107
Quadro 5 – Análise mineralógica da massa padrão.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abs	Absorção de Água
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
ATR	Refletância Total Atenuada
CERAME-UNIE	Associação Europeia das Indústrias de Cerâmica
CNAE	Classificação Nacional de Atividades Econômicas
CP	Corpo de Prova
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CRC	Centro de Revestimento Cerâmico
D_{ap}	Densidade Aparente
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)
GL	Esmaltado (<i>Glazed</i>)
LEMAN	Laboratório de Eletroquímica e Microsistemas de Análise
LS	Lama de Salmoura
MRF	Módulo de Ruptura à Flexão
MPa	Mega Pascal
PP	Polipropileno
PRC	Placa de Revestimento Cerâmico
SPRC	Suporte para Revestimento Cerâmico
RL	Retração Linear
RSTS	Resíduo Sólido do Tratamento da Salmoura
RSTS- 0,5	Incorporação de 0,5% do Resíduo
RSTS- 1,0	Incorporação de 1,0% do Resíduo
RSTS- 1,5	Incorporação de 1,5% do Resíduo
RSTS- 2,0	Incorporação de 2,0% do Resíduo
RSTS- 4,0	Incorporação de 4,0% do Resíduo

RSTS- 5,0	Incorporação de 5,0% do Resíduo
RSTS- 6,0	Incorporação de 6,0% do Resíduo
RSTS- 10,0	Incorporação de 10,0% do Resíduo
UGL	Não-Esmaltado (<i>Unglazed</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Coeficiente de dilatação térmica
Abs	Absorção de água;
b	Largura da amostra;
D_{ap-Hg}	Densidade aparente encontrada usando mercúrio;
dH_g	Densidade do mercúrio;
D_{ap}	Densidade aparente do suporte cerâmico cru;
$D_{Parafina}$	Densidade da parafina;
D_{H_2O}	Densidade da água;
ΔL	Variação do comprimento;
ΔT	Variação da temperatura;
EE	Expansão na extração do molde;
EU	Expansão por umidade;
h	Espessura da amostra;
l_0	Comprimento inicial;
l_1	Comprimento final;
L	Distância entre os suportes;
L_i	Comprimento final;
L_0	Comprimento do molde;
l_1	Corpo de prova úmido;
l_0	Corpo de prova seco;
L	Comprimento total da amostra;
m	Massa do suporte;
M_0	Massa do corpo de prova antes da submersão;
M_1	Massa do corpo de prova após a submersão;
$m_{Parafina}$	Massa da parafina que impermeabilizou o suporte;
M'	Massa de água deslocada pelo suporte cerâmico cru;
M_0	Massa inicial;
M_1	Massa final;

M_1	Massa do corpo de prova seco;
M_2	Massa do corpo de prova queimado.
P	Carga de ruptura;
$RL\%$	Retração linear;
RLs	Retração linear de secagem;
RLq	Retração linear de queima;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. OBJETIVOS	24
1.2. JUSTIFICATIVA	24
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	27
2.1. REVESTIMENTO CERÂMICO NO BRASIL	27
2.2. PLACAS DE REVESTIMENTO CERÂMICO	29
2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS PLACAS CERÂMICAS.....	32
2.4 MATÉRIAS-PRIMAS EMPREGADAS NOS SPRCS.....	34
2.4.1 Argila	35
2.4.2 Feldspatos	38
2.4.3 Quartzo.....	39
2.5 INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS	40
2.6 EXEMPLOS DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS EM CERÂMICAS	42
2.7 INCORPORAÇÃO DO RSTS	46
2.8 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO	50
2.8.1 Técnica de produção por via úmida	54
2.8.2 Técnica de produção por via seca	55
2.9 ETAPAS DE PRODUÇÃO DOS SPRCS.....	59
2.9.1 Preparação da matéria-prima	61
2.9.2 Dosagem.....	64
2.9.3 Prensagem das massas cerâmicas.....	65
2.9.4 Tratamento térmico	67
2.10 VALIDAÇÃO DO SPRC.....	77
2.10.1 Análises Prévias	78
2.10.2 Determinação da densidade aparente utilizando mercúrio	81
2.10.3 Determinação da densidade aparente utilizando água e parafina	84
2.10.4 Retração linear	85
2.10.5 Absorção de água	86
2.10.6 Módulo de Ruptura à Flexão - MRF.....	87
2.10.7 Expansão de extração.....	90
2.10.8 Tendência à formação do coração negro.....	91
2.10.9 Expansão por umidade.....	92
2.10.10 Coeficiente de dilatação térmica	94

2.10.11	Perda ao fogo	95
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	97
3.1	CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS EM ALAGOAS: LABORATÓRIO INDUSTRIAL E LEMAN.....	98
3.1.1	Preparação da massa	98
3.1.2	Compactação dos corpos de prova	99
3.1.3	Secagem	100
3.1.4	Ensaio de densidade aparente no mercúrio	101
3.1.5	Sinterização	101
3.1.6	Ensaio de absorção de água	102
3.1.7	Ensaio de retração linear.....	102
3.1.8	Ensaio de carga de ruptura	103
3.1.9	Análises prévias de investigação da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	103
3.2	CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS EM SÃO PAULO NO CRC.....	104
3.2.1	Preparação dos corpos de prova.....	104
3.2.2	Compactação dos corpos de prova	104
3.2.3	Secagem	105
3.2.4	Ensaio de densidade aparente na água	105
3.2.5	Sinterização	106
3.2.6	Ensaio de absorção de água	108
3.2.7	Ensaio de retração linear.....	108
3.2.8	Ensaio de carga de ruptura	108
3.2.9	Ensaio de expansão de extração	110
3.2.10	Ensaio de perda ao fogo.....	110
3.2.11	Ensaio de expansão por umidade	111
3.2.12	Ensaio de coeficiente de dilatação térmica.....	111
3.2.13	Tendência à formação de coração negro.....	111
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	112
4.1	ANÁLISES DA MASSA PADRÃO	112
4.1.1	Análise química da massa	112
4.1.2	Análise mineralógica da massa	113
4.1.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	114
4.1.4	Curva de gresificação da massa padrão	116
4.2	CHARACTERIZAÇÃO DO RSTS.....	117
4.2.1	Análise química do RSTS.....	117
4.2.2	Análise mineralógica do RSTS.....	118

4.3	TESTES REALIZADOS NA INDÚSTRIA.....	119
4.4	TESTES REALIZADOS NO LEMAN	126
4.5	TESTES REALIZADOS NO CENTRO DE REVESTIMENTO CERÂMICO.....	132
5.	CONCLUSÕES	143
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	147
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
	APÊNDICES	162
	APÊNDICE A - TABELAS	162
	APÊNDICE B - Electronic Acknowledgement Receipt	169
	APÊNDICE C - Pedido de Patente	171
	ANEXOS	194
	ANEXO A – Análise Mineralógica da Massa	194
	ANEXO B – Análise Química da Massa.....	195
	ANEXO C – Composição do RSTS (Indústria química)	196

1. INTRODUÇÃO

Um dos objetivos da Organização das Nações Unidas é alcançar, até 2020, o manejo ambientalmente adequado dos produtos químicos e de todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os marcos internacionalmente acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, água e solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente.

Nos últimos anos, a pesquisa sobre o reaproveitamento dos resíduos industriais e de construção vem sendo intensificada em todo o mundo. O reaproveitamento dos resíduos urbanos ganha evidência, em virtude do crescente volume de rejeitos sólidos e da indisponibilidade cada vez maior de locais para descarte desse material, em particular, em grandes centros urbanos, com elevada densidade demográfica. Sabe-se que os rejeitos urbanos agredem o meio ambiente, em virtude da falta de processamento adequado. (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).

As cerâmicas são materiais inorgânicos formados por elementos metálicos (Al, Na, K, Mg, Ca, Si etc.) e não metálicos (O, S, N, C e P). Esses elementos são unidos por ligações iônicas e ou covalentes. Na maioria das vezes, elas são constituídas por óxidos, nitretos e carbetos. O termo cerâmica vem do grego *keramikos* e significa matéria queimada, indicando que as propriedades desse material são atingidas após um tratamento térmico realizado em altas temperaturas (VAN VLACK, 1973; CALLISTER, 2016).

Segundo Grigoletti e Sattler (2003), a cerâmica é o material artificial mais antigo produzido pelo homem, possuindo grande resistência e sendo, frequentemente, encontrado em escavações arqueológicas.

De acordo com a definição clássica de Kingery, Bowen e Uhlmann (1976), cerâmica é a arte e a ciência de fazer e usar artigos sólidos que têm como componentes essenciais materiais inorgânicos e não metálicos. Barsoum (1996) ressalta que os materiais cerâmicos são compostos sólidos formados pela aplicação de calor e, algumas

vezes, pressão, possuindo em sua composição pelo menos um elemento metálico e um não-metálico ou dois metais.

Os materiais cerâmicos apresentam alto ponto de fusão e são geralmente isolantes elétricos, embora possam existir diferenças, semicondutores, condutores e até mesmo supercondutores (estes dois últimos, em faixas específicas de temperatura). São comumente estáveis sob condições ambientais severas, são geralmente duros e frágeis. Os principais possuem duas classificações os materiais cerâmicos tradicionais: cerâmicas estruturais, louças, refratários (provenientes de matérias primas argilosas), vidros e vitro-cerâmicas, abrasivos, cimentos e as cerâmicas avançadas: aplicações eletroeletrônicas, térmicas, mecânicas, ópticas, químicas e biomédicas.

O emprego de produtos cerâmicos obtidos por processos artificiais antecede a Era Cristã, visto que se encontram louças de barro queimadas ao forno datadas de 15.000 a.C. A Bíblia registra o uso de tijolos de adobe apesar de não ser cozido, na construção da Torre de Babel.

Os povos antigos produziam artefatos domésticos por processos de cozimento da argila, que já era um material amplamente utilizado por nossos ancestrais, nos primórdios da civilização e, que permanece presente nos dias atuais, sendo aplicado em diversas áreas, tais como: construção civil, indústria automobilística, eletroeletrônica e biomédica (GRIGOLETTI; SATTLER, 2003).

Antes do final do período Neolítico (ou da Pedra polida) que compreendeu, aproximadamente, de 26.000 A.C. até por volta de 5.000 A.C., a habilidade na manufatura de peças de cerâmica deixou o Japão e se espalhou pela Europa e pela Ásia, não existindo, entretanto, um consenso sobre como isso ocorreu. Na China e no Egito, por exemplo, a utilização remonta a mais de cinco mil anos. Nas tumbas dos faraós do Antigo Egito, vários vasos de cerâmica continham vinho, óleos e perfumes para fins religiosos. As primeiras peças de que se tem notícia são da pré-história: vasos de barro, sem asa, que tinham cor de argila natural ou eram escurecidas por óxidos de ferro. A cerâmica para a construção e a artística com características industriais só surgiram na antiguidade em grandes centros comerciais (ANFACER, 2017).

No Brasil, a cerâmica tem seus primórdios na Ilha de Marajó, no estado do Pará. A arte marajoara evidencia a avançada cultura indígena que floresceu naquela ilha. Estudos arqueológicos, contudo, indicam a presença de uma cerâmica mais simples, sendo possível afirmar que tenha sido criada na região amazônica por volta de cinco mil anos atrás.

No Brasil, convencionou-se dividir o setor cerâmico em diferentes subsectores em função das áreas de utilização e da matéria-prima. Esta divisão é apresentada a seguir no Quadro 1, constando nove subsectores, suas principais características e alguns exemplos.

Quadro 1 – Subsectores do setor cerâmico brasileiro

Subsectores	Descrição/Características
Cerâmica vermelha	Cerâmica com coloração avermelhada empregada, principalmente, na construção civil. Sendo exemplos telhas e tijolos.
Materiais de revestimento	Materiais utilizados na construção civil para revestimento de paredes, pisos e equivalentes. Exemplos mais comuns são os pisos e azulejos.
Cerâmica branca	Cerâmicas constituídas por um corpo branco e recobertas por uma camada vítrea incolor. Louça sanitária e de mesa são exemplos.
Materiais refratários	Produtos com a finalidade principal de suportar elevadas temperaturas em condições específicas de processos industriais, como incineradores e reatores, por exemplo.
Isolantes térmicos	Isolantes térmicos, refratários ou não, como fibras ou lãs cerâmicas.
Fritas e corantes	Servem de matéria-prima para diversos segmentos. Aprimora a estética, torna a peça impermeável e aumenta a resistência mecânica.
Abrasivos	Exemplos clássicos são o alumínio eletrofundido e o carbetto de silício.
Vidro, cimento e cal	Em função de suas matérias-primas são considerados um subsector cerâmico.
Cerâmica Avançada	A partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza. Exemplos: camada externa de naves espaciais e de satélites, alguns componentes de usinas nucleares e materiais para implantes em seres humanos.

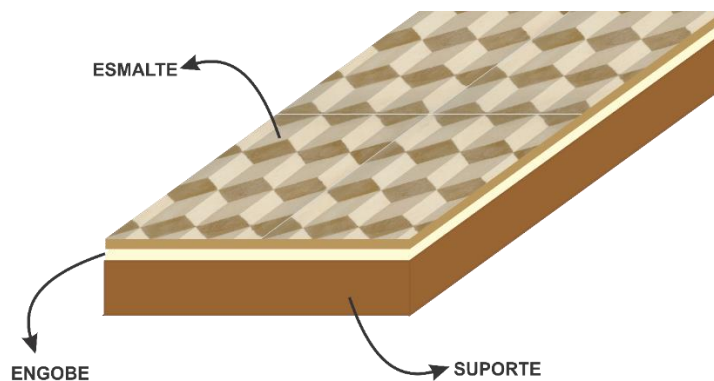
Fonte: ANFACER (2016).

O termo Placa de Revestimento Cerâmico (PRC) é empregado neste trabalho para se referir à cerâmica de revestimento ou revestimento cerâmico, os quais são usados para revestir paredes e/ou pisos.

As PRCs se originaram nos países mediterrâneos do Oriente Médio. Os egípcios fabricavam PRCs no ano de 3 mil a.C. Entre os séculos IX e VI, os assírios e babilônios também fabricaram estas placas, além de telhas decoradas com motivos mitológicos (VENTURI, 1992).

Em geral, as placas cerâmicas são constituídas por três camadas sobrepostas, conforme mostra a Figura 1, a primeira é o suporte, sendo esta camada inferior também chamada biscoito, o foco do nosso trabalho se concentra nesta camada. A sigla SPRC (Suporte para Placa de Revestimento Cerâmico) utilizada ao longo do texto equivale a este suporte ou biscoito. A camada central é o engobe, camada intermediária que tem diversas funções, tais como: opacificar o suporte cerâmico, diminuir a quantidade de defeitos e atenuar as diferenças físico-químicas entre as outras camadas. A terceira é o esmalte, uma camada protetora, vítrea, que também impermeabiliza, além de ornamentar a face superior do revestimento cerâmico.

Figura 1 – Ilustração de uma PRC



Fonte: A autora (2018).

No suporte da placa são gerados dois intercâmbios: a interação suporte-esmalte, e, principalmente, o comportamento entre suporte-engobe, frente à importância de funcionamento deste conjunto.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa é desenvolver um suporte para placa de revestimento cerâmico com incorporação de resíduo sólido oriundo do tratamento da salmoura (RSTS).

São objetivos específicos deste trabalho:

- a) Estudar o efeito de percentuais diferentes de incorporação do resíduo no processamento e na densificação dos SPRCs;
- b) Determinar a densidade aparente, a retração linear, a absorção de água, o módulo de ruptura à flexão, a expansão de extração, a tendência à formação de coração negro, a expansão por umidade, o coeficiente de dilatação térmica e a perda ao fogo dos corpos de prova produzidos com percentuais diversos de incorporação;
- c) Construir curvas de gresificação para comparar comportamentos dos SPRCs produzidos;
- d) Avaliar o efeito da temperatura de sinterização no comportamento de densificação e propriedades físico-mecânicas destas placas;
- e) Identificar percentuais promissores de incorporação.

1.2. JUSTIFICATIVA

A indústria cerâmica constitui um ambiente promissor para a incorporação de resíduos químicos por vários fatores, tais como:

- a) No processamento desta indústria, durante a sinterização é possível ocorrer a inertização de eventuais componentes tóxicos de resíduos. Isto pode ser feito por volatilização, transformação química e estabilização na fase vítrea;
- b) A incorporação pode contribuir para o melhoramento da produção, o aumento da qualidade dos produtos, bem como a redução do gasto energético;

- c) As matérias-primas utilizadas na fabricação do SPRC são materiais poliminerálicos constituídos de argilominerais, materiais plásticos, e minerais não argilosos, materiais não plásticos, com ampla variação mineralógica, física e química sendo tolerantes e com capacidade potencial de aceitar a presença de resíduos de diversos tipos e origens;
- d) O processo de fabricação não é sensivelmente alterado com a utilização de resíduos industriais, a exemplo das incorporações posteriormente citadas como coque de petróleo, *filler* proveniente da britagem do basalto, resíduo de quartzito, resíduo de granito, resíduo de olarias, pó de fumo, cinza de pó de fumo, escória de fluxo de soldagem;
- e) Agregar valor aos resíduos sólidos oriundo do tratamento da salmoura contribuindo com a preservação do meio ambiente além de possibilitar a melhora nas propriedades tecnológicas das PRCs.

O processo produtivo de Cloro-Soda na Braskem é iniciado na mineração, denominada área 500 que é responsável pelo abastecimento de água e matéria prima (salmoura). Na realização dessa atividade são utilizados dois tipos de poços: poços d'água e poços de sal. Os poços de sal são profundos e perfurados na faixa de 900 a 1.200 metros. A extração do sal se dá através da solubilização do mesmo em água. Durante a perfuração do poço são colocados três tubos concêntricos, sendo injetado no tubo interno água, na primeira região anular ocorre a realização do retorno da salmoura e, na segunda região anular é injetado o óleo diesel com o objetivo de controlar o crescimento do poço de sal. Desta forma, a salmoura é enviada para a unidade de CS/AL, com a utilização de um duto denominado salmouroduto. Este duto atinge o comprimento de 8 Km.

As áreas destinadas ao armazenamento e ao tratamento de salmoura são denominadas 227/327. A salmoura proveniente da mineração contém certas impurezas, que integram o RSTS, Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e NH_3 , que podem prejudicar o processo eletrolítico de fabricação de soda, cloro e hidrogênio. Esta salmoura é estocada no tanque de salmoura bruta e posteriormente enviada para dois tanques de pré-reação, para

eliminar o RSTS, nos quais são adicionados licor, carbonato de sódio e polieletrólito (catalisador). Estes reagentes começam a reagir com as impurezas e formam $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 .

Posteriormente, a salmoura é transferida para dois tanques floco-decantadores nos quais os produtos precipitados decantam formando o resíduo sólido do tratamento da salmoura. Este RSTS formado é drenado através do fundo do equipamento e é enviado à mineração para ser estocado nas minas desativadas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Esta seção aborda os aportes teóricos que definem e classificam o material cerâmico, detalhando conceitos básicos, tipologias, matérias primas principais, incorporações diversas de resíduos em cerâmica e a incorporação específica de Resíduo Sólido do Tratamento da Salmoura (RSTS). Nesta pesquisa também apresentamos as técnicas e etapas de produção dos SPRCs, as quais validam a utilização desses suportes.

2.1. REVESTIMENTO CERÂMICO NO BRASIL

O Setor da Transformação de Não Metálicos (classificado pelo CNAE – Classificação Nacional de Atividades Econômicas – IBGE, na Seção C – Indústrias de Transformação, Divisão 23 – Fabricação de Produtos de Minerais Não Metálicos) que é parte integrante das várias atividades econômicas essenciais do País, notadamente as indústrias que compõem o complexo da construção civil, do qual faz parte: cimento, cerâmica vermelha, cerâmica de revestimento, coloríficos, louças sanitárias, cal, gesso, vidros, concreto, fibrocimento, rochas ornamentais, etc. Outros importantes segmentos do setor são os materiais refratários; abrasivos; louça de mesa e sanitária, dentre outros produtos (ANGELO, et. al 2018).

O Brasil se classifica como um dos grandes produtores, exportadores e consumidores de revestimento cerâmico do mundo. Uma das principais razões para essa posição de destaque é a fabricação pelo processo (ou rota) denominado por via seca, utilizado em cerca de três quartos da produção brasileira.

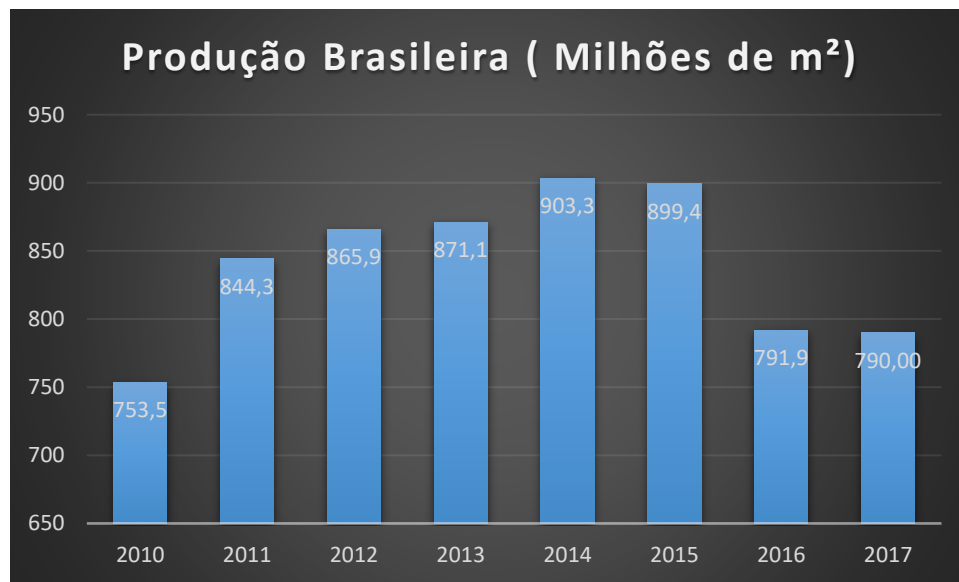
Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento (ANFACER, 2016), o Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando um lugar de destaque, a segunda posição, tanto em produção como em consumo.

Em 2016, foram produzidos 792 milhões de metros quadrados para uma capacidade instalada de 1,048 milhões de metros quadrados. As vendas totais atingiram 800,3 milhões de metros quadrados, dos quais 706 milhões (aproximadamente 88%)

foram vendidos no mercado interno e 94,3 milhões (aproximadamente 12%) foram exportados.

A Figura 2 apresenta o histórico da produção de cerâmica no Brasil no período compreendido entre 2010 e 2017.

Figura 2 – Gráfico da produção brasileira de revestimento cerâmico (2010 – 2017)



Fonte: Autora com base na ANFACER (2018).

De acordo com Kieling (2017) a indústria de revestimentos cerâmicos está voltando a crescer no Brasil. Para 2017, o setor projetou um incremento tímido de 3,8% da produção, puxado pelo varejo. No entanto, o volume recorde alcançado em 2014 não deve retornar no curto e médio prazo. A queda do mercado foi muito forte. O Brasil levará de dois a três anos para voltar ao patamar de 2014. A indústria brasileira é muito competitiva neste segmento. Temos uma produtividade acima da chinesa, mas, o custo Brasil atrapalha. A retomada da economia é o fator mais importante para a recuperação do setor de revestimentos cerâmicos.

A Figura 2 mostrou que o recorde da indústria foi alcançado em 2014, quando foram produzidos 903,3 milhões de m². A partir do ano seguinte, o setor começou a sentir

os efeitos da crise, observada principalmente porque os lançamentos das construtoras começaram a estagnar.

As regiões Sul e Sudeste do Brasil são as que mais se destacaram na produção de cerâmicas, em razão da maior densidade demográfica e da maior atividade industrial, associadas ainda às facilidades de obtenção de matérias-primas e energia, além da proximidade em relação a vários centros de pesquisa, universidades e escolas técnicas.

Essas duas regiões concentram indústrias de todos os segmentos cerâmicos. No entanto, outras áreas do país também têm apresentado certo grau de crescimento, principalmente no Nordeste, onde a demanda por materiais cerâmicos tem aumentado nos segmentos ligados à construção civil. A título de ilustração, ressalta-se que no estado de Alagoas, em 2015, o grupo Portobello implantou, no polo industrial da cidade de Marechal Deodoro, uma fábrica da Pointer destinada à produção de revestimento cerâmico em uma área de um milhão de metros quadrados, sendo 50 mil metros quadrados de área construída, gerando 300 empregos diretos e 900 indiretos e possuindo capacidade de produzir mais de 20 milhões de metros quadrados de cerâmica por ano. (POINTER, 2017)

Mundialmente, a produção de revestimentos cerâmicos está crescendo a uma taxa de aproximadamente 300 milhões de m²/ano. Apenas no ano de 2016 essa produção ultrapassou 13 bilhões de m² (BARALDI, 2017).

2.2. PLACAS DE REVESTIMENTO CERÂMICO

As placas de revestimento cerâmico são, segundo a NBR 13.816 – 1997, material composto de argila e outras matérias primas inorgânicas, geralmente, utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformadas por extrusão, por prensagem, ou ainda por outros processos. As placas são então secadas e queimadas à temperatura de sinterização, e são ainda incombustíveis e não afetadas pela luz.

De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmicas para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres – ANFACER, a indústria nacional,

constituída essencialmente por capital nacional, é integrada por 93 empresas com maior concentração nas regiões Sudeste e Sul, e em expansão no Nordeste, gerando cerca de 25 mil postos de trabalho diretos e em torno de 150 mil indiretos (principalmente em função da mineração e assentadores de produto).

As maiores fábricas estão concentradas nas regiões Sudeste e Sul, onde estão localizados os principais Arranjos Produtivos Locais – APLs do setor, nos municípios de Santa Gertrudes (SP) e Criciúma (SC). O APL de Criciúma tem se mantido como núcleo de excelência nacional nos aspectos de qualidade e *design*, liderando as exportações em termos de valores comercializados, utilizando o processo por via úmida, que responde por 27% da produção nacional. O APL de Santa Gertrudes se diferencia de Criciúma pela adoção de tecnologia de produção por via seca, representando aproximadamente 73% da produção, que atende às faixas de consumo mais populares (ROCHA *et al*, 2017).

O alto padrão tecnológico da indústria brasileira depende fortemente de desenvolvimentos fornecidos pelos produtores de bens de capital e insumos básicos europeus, como as empresas de equipamentos italianas e os colorifícios espanhóis.

As inovações de processos e produtos são concedidas pelos fornecedores de insumos, pela aquisição de máquinas no mercado internacional e por meio da cooperação com fornecedores de equipamentos e assistência técnica. De forma geral, essas empresas fornecedoras de equipamentos e insumos reservam o desenvolvimento tecnológico para as suas matrizes, sendo que os esforços internos se restringem, em sua maior parte, a adaptações de produto e processo às matérias-primas e demais condições locais (COELHO, 2009).

Segundo Rocha (2017) um importante fornecedor de insumos para o segmento de cerâmica de revestimento é o colorifícios, produtos de esmaltes e corantes. Vidrados são utilizados para o acabamento do revestimento cerâmico. Essencialmente, são misturas de matérias-primas minerais e produtos químicos ou compostos vítreos que são aplicados à superfície do corpo cerâmico após a queima. O emprego de esmaltes na cerâmica de revestimento é de 0,5 a 0,8 kg / m². Os corantes conferem diferentes tonalidades de cores ao esmalte.

A matriz energética característica do setor é constituída basicamente, por duas fontes essenciais de energia, o gás, essencialmente gás natural – GN, empregado no processo de combustão para atomização, secagem forçada das argilas e queima e a energia elétrica, utilizada na movimentação dos equipamentos das instalações industriais.

Usualmente, as cerâmicas para revestimento possuem formato quadrado ou retangular com dimensões variadas. As costas das placas, base do suporte, possuem garras para auxiliar na aderência com a superfície onde serão assentadas e são denominadas de tardez, estas garras permitem uma melhor ancoragem da peça conforme Figura 3. A principal finalidade da aplicação da placa cerâmica como revestimento é a proteção do substrato onde ela é assentada, proporcionando aos locais revestidos características salubres devido à impermeabilidade de seu esmalte.

Figura 3 – Ilustração do tardez



Fonte: Autora (2018)

As placas cerâmicas para revestimentos são responsáveis não apenas por possibilitar conforto e praticidade, mas também possuem funções de conferir estética e beleza. Com materiais e estilos diferentes, além de tecnologias aplicadas nas peças que, em sua grande maioria, garantem qualidade e durabilidade aos produtos, estes materiais integram uma etapa da construção civil importante – o acabamento.

São produzidas e comercializadas, no mercado nacional, uma grande multiplicidade de tipos de revestimentos, abrangendo desde peças populares até placas aprimoradas tecnicamente e em seu *design* como os porcelanatos de grandes dimensões e texturas especiais. Diversos estilos e *layouts* são criados para atender ao público final, conforme observamos no exemplo da Figura 4.

Figura 4 – Exemplo de *Layout* dos revestimentos cerâmicos



Fonte: Cerâmica Pointer (2018).

2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS PLACAS CERÂMICAS

Segundo a NBR 13.817 (Placas Cerâmicas para Revestimento - Classificação), estas placas são classificadas de acordo com os seguintes critérios abaixo elencados:

- Cinco Grupos de absorção de água;
- Cinco Classes de abrasão superficial;
- Cinco Classes de resistência a manchas;
- Três Classes de ataque químico (residencial ou industrial).

Nesta pesquisa vamos utilizar a classificação da absorção de água. Há também a classificação que define o tipo de acabamento superficial da placa. A característica esmaltada ou não esmaltada interfere na funcionalidade da mesma, influenciando na sua escolha para determinados usos. Com base na ISO 13.006 são utilizadas duas siglas:

GL - *Glazed* - para os esmaltados que são formados pela base de argila (SPRC), engobe e posterior esmaltação, ou seja, um acabamento superficial.

UGL – *Unglazed* - têm corpo único, não submetido ao processo de esmaltação.

A coloração superficial é uniforme para todo o corpo cerâmico.

As PRCs podem ser classificadas de acordo com as especificações normativas ou até mesmo regras definidas pelo mercado, a partir de suas características estéticas e técnicas.

A Tabela 1 resume as características principais da PRCs, conforme a NBR 13.818 (ABNT, 1997).

De acordo com o método de fabricação, os revestimentos podem ser classificados em:

- Placa cerâmica extrudada ou marombada (código A) - são placas cerâmicas para revestimento, cujo corpo foi conformado no estado plástico em uma extrusora (maromba) para, a seguir, ser cortado. Alguns termos tradicionais utilizados para produtos extrudados são: placas gêmeas (*'split tiles'*, *'spalt platten'*) e extrudados planos, quando não são placas gêmeas (os extrudados são divididos em dois tipos: tipo 'precisão' e tipo 'artesanal');
- Placa cerâmica prensada (código B) - são placas cerâmicas conformadas em prensas, a partir de uma mistura finamente moída;
- Placa cerâmica produzida por outros processos (código C).

Aproximadamente 95% das placas cerâmicas do mercado nacional são fabricadas utilizando o processo de prensagem. O processo de extrusão ainda é utilizado, mas com pouca representatividade. No Brasil, não há referência de placas cerâmicas produzidas por outros métodos de fabricação.

Nesta pesquisa dois grupos foram contemplados: o porcelanato (Bla) e o semiporoso (BIIb)¹.

A Tabela 1 mostra o tipo de produto com a correspondente codificação dos grupos de absorção de água, o módulo de resistência à flexão, em função do método de prensagem além de informar os limites de carga de ruptura e resume as características principais da PRCs, conforme a NBR 13.818 (ABNT, 1997).

Tabela 1 – Classificação das PRCs

Produto	Grupo de absorção de água	Absorção de água (%)	Módulo de resistência à flexão (MPa)	Carga de ruptura (N) para espessura $\geq 7,5$ mm
Porcelanato	Bla	0 a 0,5	≥ 35	≥ 1.300
Grês	BIIb	0,5 a 3,0	≥ 30	≥ 1.100
Semigrês	BIIa	3,0 a 6,0	≥ 22	≥ 1.100
Semiporoso	BIIb	6,0 a 10,0	≥ 18	≥ 800
Poroso	BIII	$> 10,00$	≥ 15	≥ 600

Fonte: ABNT (1997).

2.4 MATÉRIAS-PRIMAS EMPREGADAS NOS SPRCS

A indústria de revestimento cerâmico é um setor dinâmico cuja inovação tecnológica e as tendências de mercado criaram um quadro complexo de produtos e processos. As matérias-primas têm estado profundamente envolvidas em tal evolução, tendo em vista que a flexibilidade dos ciclos de fabricação atuais permite o uso de uma ampla gama de argilas, com diferentes composições química e mineralógica, distribuição

¹ A escolha dos dois grupos de cerâmica estudados nesta pesquisa considerou dois critérios principais: (1) a possibilidade de produção das placas na Pointer e no Centro de Revestimento Cerâmico e (2) a tentativa de melhorar produtos com níveis comerciais distintos, considerando que a cerâmica semi-porosa possui um custo mais acessível e qualidade inferior ao porcelanato. Desse modo, as possíveis melhorias no processo de produção dos dois tipos de cerâmicas podem beneficiar públicos diferentes e alcançar maiores fatias de mercado, incentivando a produção industrial.

do tamanho das partículas e propriedades cerâmicas (DONDI; RAIMUNDO; ZANELI, 2014).

De acordo com Gibertoni, Pauli e Morelli (2005), não existe uma matéria-prima natural para a produção de revestimentos cerâmicos que, sozinha, apresente todas as características necessárias para ter uma boa formulação (como por exemplo, boa fundência, estabilidade dimensional e cor de queima), por isso, é sempre necessário preparar uma mistura de vários componentes. Existem diversos estudos sobre a caracterização de argilas e outras matérias-primas para a fabricação de produtos cerâmicos com a finalidade de obter um produto que atenda às especificações exigidas (DONDI *et al.*, 2008; IBRAHIM *et al.*, 2004; MAHMOUDI *et al.*, 2016a; MONTEIRO; VIEIRA, 2004).

Os materiais argilosos são formados por uma mistura de diversos tipos e características de argilas para obtenção da composição desejada, formando a base do biscoito.

Os materiais não argilosos, o quartzo, o feldspato e o caulim contribuem para sustentar o corpo cerâmico ou promover a fusão da massa. Os materiais sintéticos são utilizados para a produção de engobes e esmaltes e servem para fazer a decoração dos revestimentos (ANFACER, 2017).

Estes materiais são moldados em placas ou blocos e utilizados como revestimentos para paredes e pavimentos de edifícios ou estruturas (ABNT, 1993, NBR 13006; BARBA *et al.*, 2002).

2.4.1 Argila

A argila é formada por um grupo de silicatos de alumínio hidratados, principalmente caulinita, que queima com cores branca ou clara a uma temperatura de 1.250°C. Após beneficiamento, possui pouca contaminação de outros minerais, apresentando em geral cor branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro e de matéria orgânica (SANTOS, 1989; MOTTA *et al.*, 2004).

Segundo Gomes (2002), argila é um sedimento natural de comportamento plástico, granulometria muito fina, constituída por argilo minerais, podendo conter quartzo, mica, pirita, hematita, matéria orgânica e impurezas. É um material natural que quando misturado com água, em quantidade adequada, se converte em uma pasta plástica que apresenta estrutura essencialmente filitante. A composição e a proporção mineralógica são muito importantes na previsão do comportamento físico-mecânico da argila.

As argilas podem ser definidas, quimicamente, na sua forma mais pura, como silicatos de alumínio hidratados ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Porém, impurezas encontradas na estrutura de uma argila, como os óxidos de alguns elementos como o potássio, ferro, sódio, magnésio, cálcio e outros, determinam suas características.

Para uma argila ser considerada de boa qualidade na fabricação de PRC, é necessário que ela apresente uma composição química apropriada e, também, sejam conhecidas em sua composição as quantidades de dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de potássio (K_2O), óxido de ferro III (Fe_2O_3), óxido de sódio (Na_2O), óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO) e mais alguns óxidos que podem estar presentes em quantidades menores.

Além de conferir brancura à massa, a alumina fornece óxido de alumínio (Al_2O_3) que, durante a fase de vitrificação da massa cerâmica, torna-se um regulador do equilíbrio das reações. De fato, a alumina pode tomar parte na formação de uma fase vítrea do tipo sílico-aluminosa em associação com elementos alcalinos fundentes, ou também pode ser encontrada predominantemente no final da queima, como mulita, que contribui para o aumento da resistência mecânica (GIBERTONI; PAULIN; MORELLI, 2005).

Os argilitos correspondem, na imensa maioria, às rochas sedimentares terrígenas constituídas por mais de 50,0% de uma, duas ou mais espécies de minerais argilosos de diâmetro inferior a 0,004mm, a que se associam partículas de quartzo e outras de espécies minerais pulverizadas à mesma dimensão, impregnações mais ou menos intensas de óxidos e hidróxidos de ferro e, eventualmente, hidróxidos de alumínio, carbonato de cálcio, sulfato de cálcio (gesso ou anidrite), entre outras. Entretanto, as

argilas mais citadas na bibliografia são a bentonita e montmorilonita, presentes ao final deste item.

Os siltitos são definidos como rochas sedimentares terrígenas formadas por mais de 50,0% de sua fracção granulométrica correspondente ao silte (0,004mm – 0,063mm), essencialmente composta por partículas de quartzo, podendo conter, subordinadamente, feldspato, mica e outras espécies minerais eventualmente presentes a que se associa, quase sempre, certa percentagem de argila. Em outras palavras, pode-se dizer que o siltito só difere do arenito na dimensão das partículas detríticas, que são muito mais finas do que as partículas das areias.

O varvito é uma rocha sedimentar formada pelo acúmulo de sedimentos depositados num lago próximo a uma geleira. No verão, o degelo libera água e, com isso, sedimentos como areia ou silte são carregados para o lago, formando lâminas ou camadas de cor cinza-clara. No inverno, a superfície do lago congela e cessa o aporte de sedimentos. O que ocorre é apenas a decantação da água sob o gelo, com a deposição da argila ou do silte que estava em suspensão, formando camadas ou lâminas cinza-escuras. Quando volta o verão, surge novamente o fluxo de água e torna a aumentar o diâmetro dos grãos depositados. (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, CPRM 2017). O varvito existente no território alagoano foi formado na era glacial, quando havia gelo nestas terras.

O termo bentonita é utilizado para identificar um tipo de argila e foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade (DARLEY, H.C.H. and GRAY, G.R, 1988). Segundo Knight² (1987) desde 1888, William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida o nome bentonita, uma vez que a primeira denominação já era utilizada. Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral

² Edward Frederick Knight foi um advogado, militar jornalista e explorador inglês. Escreveu 20 livros, a maioria com base em seus relatos de viagens e como correspondente de guerra.

montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água.

Montmorilonita (também anteriormente denominada de esmectita) é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela expressão $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (ROSS; SHANNON, 1926). Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas.

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular (PAIVA *et al*, 2007), são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem e apresentam boa capacidade de laminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários micrones, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000 nm (ROSS; SHANNON, 1926).

2.4.2 Feldspatos

Os feldspatos são um grupo de minerais cuja composição química é descrita pela fórmula $(K, Na, Ca)(Si, Al)_4O_8$. São silicatos de alumínio contendo diferentes proporções de cálcio, potássio e sódio. Eles ocorrem em rochas graníticas e são os principais minerais dos pegmatitos, associados a diversos outros minerais. Suas reservas são abundantes em todos os países produtores. No Brasil a reserva medida é da ordem de 316 milhões de toneladas, distribuída entre os estados do Paraná (28,3%), Minas Gerais (13,3%), Paraíba (10,4%), Rio Grande do Norte (10,2%), Rio de Janeiro (10,2%), Bahia (8,9%), São Paulo (8,2%), Santa Catarina (6,2%) e Tocantins (4,3%) (FERNANDES JR, 2014).

O feldspato potássico (ortoclásio) e o feldspato sódico (albita) são os fundentes mais utilizados em composições de porcelana (CHARTTERJEE *et al.*, 2001).

O ortoclásio funde de maneira incongruente à temperatura de 1.150 °C, formando leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) e uma fase vítrea rica em sílica. A albita funde de maneira congruente em aproximadamente 1.120 °C. Este feldspato fundido possui viscosidade menor que o ortoclásio (MUSSOLIN, 1996; BORBA *et al.*, 1996).

Uma quantidade suficiente de feldspato é necessária para obter a fase vítrea desejada (50,0 – 60,0% para composições de revestimentos para piso) (ABADIR *et al.*, 2002). Na prática, os feldspatos sódicos são mais frequentemente utilizados por sua baixa temperatura de fusão (SÁNCHEZ, 2003).

2.4.3 Quartzo

O quartzo, forma alotrópica da sílica (SiO_2) na temperatura ambiente, é um dos minerais mais puros e abundantes na crosta terrestre. Sua estrutura atômica é constituída de um reticulado tridimensional de tetraedros SiO_4 ligados numa estrutura compacta. Isso lhe confere elevada densidade. Os vazios abertos na sua estrutura são tão pequenos de modo que outros átomos não podem entrar, o que contribui para sua elevada pureza (NORTON, 1973).

Este material apresenta restrições quanto ao seu uso industrial, de acordo com Schneider (1991), devido às transformações polimórficas apresentadas pela sílica ao longo da faixa de temperatura de processamento dos produtos cerâmicos, inclusive produtos de cerâmica vermelha e revestimentos cerâmicos. Estas transformações alotrópicas podem ser acompanhadas por alterações na estrutura cristalina e, conseqüentemente, na massa específica do material.

O quartzo atua como preenchimento, sendo a fase estável à temperatura de sinterização, reduzindo a retração, ou seja, atua no controle da dilatação e na distorção da peça cerâmica (ALBUQUERQUE *et al.*, 2007).

2.5 INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS

Segundo a ABNT NBR 10.004 de 2004 os RSTS podem ser classificados como resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, bem como os de doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A geração de resíduos varia de país para país, *status* socioeconômico e a partir dos resultados de um conjunto de indicadores que podem impactar a geração de resíduos. Uma vez que o resíduo sólido é gerado, ele deve ser tratado adequadamente e processado na origem. O processamento e o manuseio podem incluir triagem ou segregação, lavagem e armazenamento, de modo a garantir a reciclagem de partes dos resíduos (DAVIS; CORNWELL, 2013).

O acúmulo dos resíduos provenientes das atividades industrial, urbana e agrícola é uma das maiores preocupações da sociedade moderna, principalmente devido ao alto volume produzido.

Um dos mais sérios problemas que a sociedade moderna enfrenta é o da geração de resíduos industriais (EVANGELISTA, 2011). Sua disposição de forma inadequada provoca a degradação do meio ambiente como, por exemplo, a contaminação dos mananciais de água e do solo (COLLATTO E BERGMANN, 2009). No entanto, o reaproveitamento desses resíduos torna-se uma forma de proporcionar um destino nobre e ecologicamente correto (SIQUEIRA, 2013).

Em todo o mundo têm sido desenvolvidas políticas de gerenciamento de resíduos sólidos, no intuito de levar os geradores a se responsabilizarem no objetivo de uma eliminação controlada (EVANGELISTA, 2011).

No Brasil, a Lei 12.305/2010 é a que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Seus principais objetivos e instrumentos são apresentados no artigo 1º e estes são:

- Proteger e melhorar a qualidade do meio ambiente;
- Assegurar a utilização adequada e racional dos recursos naturais; e
- Preservar a saúde pública.

Com base em Bastos *et al.* (2013) podemos afirmar que o processo de reutilização de resíduos industriais poluentes por incorporação em materiais cerâmicos para a construção civil tem ganhado grande destaque no Brasil e no mundo, sobretudo no campo acadêmico. Este processo consiste, por exemplo, em incorporar o resíduo em uma matriz cerâmica usada na fabricação de materiais como tijolos maciços, blocos cerâmicos, telhas, revestimentos de piso e parede, argamassas e tijolos solo-cimento, entre outros.

A indústria de cerâmica é uma das principais consumidoras de uma variedade de matérias-primas quimicamente semelhantes aos resíduos sólidos industriais (YANG *et al.*, 2014). Portanto, a investigação dedicada ao desenvolvimento de misturas de resíduos para a produção de materiais cerâmicos exige atenção. Esta solução pode reduzir o descarte irregular de resíduos industriais e o risco de escassez de riqueza mineral de alta qualidade, como também transformar os resíduos sólidos em energia útil e diminuir os danos do meio ambiente (WANG *et al.*, 2018).

A gestão hábil nesta esfera pode resolver um grande número de problemas importantes como: utilizar resíduos sem danificar o meio ambiente, melhorar a qualidade e a extensão dos produtos cerâmicos por meio do uso de resíduos locais e estabelecer novas empresas cerâmicas considerando as propriedades das matérias-primas locais de argila e resíduos. Em adição, a queima de cerâmicas de alta temperatura torna possível neutralizar e armazenar confiavelmente em um corpo cerâmico muitos tipos de resíduos,

e por outro lado, tais aditivos às matérias-primas de argila tornam possível aumentar a qualidade do produto (BOLTAKOVA *et al.*, 2017).

2.6 EXEMPLOS DE INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS EM CERÂMICAS

Pesquisas realizadas demonstram, com base nos resultados apresentados, que é possível incorporar, de forma benéfica, resíduos diversos à massa cerâmica como matéria-prima visando inertizar / destinar corretamente resíduos. Por exemplo, a adição de cinza pesada obtida da queima de carvão mineral; pode-se também citar a inclusão de até 5% de lodo de gemas à fabricação de revestimento; resíduo de vidro plano; resíduos sólidos galvânicos; resíduos sólidos petrolíferos, constituindo, assim, importante alternativa para a gestão ambiental.

São vários os rejeitos industriais que podem ser absorvidos pelo setor oleiro, dentre os quais podem se destacar os resíduos energéticos, de mineração metalúrgicos, da indústria do papel e celulose. Com o devido tratamento, quase todos os tipos de rejeitos industriais podem ser incorporados na formulação das cerâmicas (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002). Em seguida, citamos algumas incorporações. Os resíduos são reincorporados como matéria-prima secundária em razão da adequação das características e potencial de inertização.

Freitas *et al.* (2011), avaliaram o efeito da incorporação do coque de petróleo nas propriedades físicas e mecânicas de cerâmica vermelha. Foram preparadas composições com 0%, 1%, 2% e 4% em peso de coque de petróleo incorporado numa massa argilosa caulinítica.

As propriedades físicas e mecânicas determinadas foram: tensão de ruptura à flexão e absorção de água. A microestrutura das cerâmicas queimadas foi avaliada por microscopia ótica. Os resultados mostraram que o resíduo de coque de petróleo pode contribuir significativamente para a redução do consumo de energia durante a etapa de queima. Entretanto, incorporações devem ser realizadas em quantidades em torno de 1% em peso, para não prejudicar a absorção de água da cerâmica.

Com a incorporação de 30% de *filler*, proveniente da britagem do basalto para a obtenção de brita, as características dos produtos cerâmicos quase não foram alteradas, mostrando-se um ótimo material de enchimento (REBMANN, COELHO; SALVETTI, 2001).

Babisk *et al.* (2012) caracterizaram e avaliaram os efeitos da incorporação do resíduo de quartzito em cerâmica vermelha. Foram estudadas incorporações de até 40% em peso de resíduo em massa cerâmica e os corpos de prova foram queimados a 800°C. A incorporação de resíduo de quartzitos em cerâmica vermelha se mostrou viável através desse estudo, dando uma destinação ambientalmente correta aos resíduos que poluem e que em menores valores de incorporações mantém as propriedades tecnológicas da massa cerâmica pura, ou mesmo com maiores valores de incorporações possuem propriedades dentro de limites estabelecidos por normas.

Alguns artigos abordaram as dificuldades e vantagens da incorporação de resíduo oleoso nos percentuais de 1, 3, 5 e 10% provenientes dos separadores de água e óleo de atividade petrolífera em produção cerâmica. (SOUZA *et al.*, 2003 e 2004)

Segundo Alves e Holanda (2005) o teor mais adequado para incorporação de borra oleosa para fabricação de blocos cerâmicos situa-se na faixa de 10 a 20% em peso, onde as suas características encontram-se maximizadas, tais como a resistência mecânica e a absorção de água, além de apresentar estabilidade química comprovada pelos resultados das análises de lixiviação e solubilização.

Outro estudo apresentou a viabilidade da adição de resíduos de pedreiras de granito, diabásico e riodacito. Embora o granito tenha apresentado o melhor desempenho. A melhor combinação dos parâmetros alcançados foi com a incorporação de 10% de resíduo de granito (KRINDGES, 2009).

A incorporação de resíduos de sólidos galvânicos na massa cerâmica vermelha estrutural é uma excelente alternativa para a inertização do rejeito. Com adição de até 2% do rejeito lavado, observou-se que as propriedades técnicas não foram alteradas (BALATON; GONÇALVES; FERRER, 2002).

O próprio processo produtivo das olarias gera resíduo, nos quais se destacam: as quebras de produto final e as cinzas do processo de combustão. As quebras são resíduos decorrentes das perdas do produto acabado posteriormente a queima que só podem ser reaproveitados como matéria prima após sofrer um processo de moagem, classificando-se como um resíduo inerte. As cinzas obtidas da combustão da lenha, predominantemente, de eucalipto classificadas como um resíduo inerte são especialmente ricas em cálcio, sendo compostas por carbonato de cálcio, apresentam aglomerados de partículas esféricas e porosos e com tamanho médio de 0,15 mm. Estudos apontam que a cinza pode atuar como um fundente sendo incorporada nos percentuais de 0,1; 0,5; 1, 2 e 5% e pode contribuir para melhorar as propriedades de queima através da redução da porosidade pela formação de fase líquida (BORLINI *et al*, 2005). Lopes (2005) adicionou resíduo de pó de fumo e a cinza do pó de fumo nos percentuais de 5, 10, 15 e 20% em três amostras de solos argilosos de jazidas de morro. Os resultados obtidos apresentaram a viabilidade da incorporação tanto para o resíduo do pó de fumo quanto para a cinza do pó de fumo.

O resíduo proveniente da Estação de Tratamento de Águas (ETA), da região de Campos dos Goytacazes - RJ, constitui-se num material com grande potencial para aproveitamento na indústria de cerâmica vermelha. Este resíduo pode ser considerado como sendo uma formulação de massa argilosa natural. (OLIVEIRA *et al*, 2004). Para Menezes *et al* (2002) a indústria cerâmica tem elevada capacidade de absorção de resíduos, sejam industriais ou urbanos, em virtude do seu volume de produção, bem como por possuir destaque na reciclagem de materiais devido à sua capacidade de neutralizar e estabilizar vários resíduos tóxicos.

Existe a possibilidade de uso de resíduo de escória de fluxo de soldagem, gerado por empresas do setor metal-mecânico, como uma matéria prima alternativa de baixo custo para fabricação de produtos cerâmicos para construção civil como argamassa de múltiplo uso e cerâmica vermelha (tijolos maciços e blocos cerâmicos). Esses processos de reciclagem certamente trarão benefícios econômicos e ambientais. A argamassa de múltiplo uso incorporada com resíduo de escória de fluxo de soldagem, quando comparada à argamassa tradicional obtida com areia natural, apresentou melhor

comportamento em termos de propriedades físico-mecânicas (consistência, densidade no estado fresco, teor de ar incorporado e resistência mecânica). O resíduo de escória de fluxo de soldagem pode ser usado como matéria-prima alternativa em substituição parcial no percentual de 10% de argila natural na fabricação de cerâmica vermelha (VIANA *et al*, 2010). A partir da ponderação dos estudos anteriormente citados avaliamos que é possível obter resultados favoráveis, quando o resíduo químico oriundo do tratamento da salmoura é incorporado em massas diversas, na produção de suportes para placas de revestimento cerâmico, com diferentes classes. Estas placas podem ser utilizadas para revestimentos em pisos e em paredes, na forma de azulejos, ladrilhos e pastilhas, tanto em ambientes residenciais quanto em ambientes comerciais, públicos e industriais. O quadro 2 resume algumas incorporações de resíduos realizadas em revestimentos cerâmicos.

Quadro 2 – Incorporações de resíduos em revestimento cerâmico.

Item	Autores	Incorporação	%	Ano
01	Freitas et al	Coque de Petroleo	1, 2 e 4	2011
02	Rebman et al	Filler	30	2001
03	Babisk et al	Quartzito	40	2012
04	Souza et al	Resíduo Oleoso (Petróleo)	1,3,5 e,10	2004
05	Alves & Holanda	Borra Oleosa (Petróleo)	[10, 20]	2005
06	Krindges	Resíduo de Pedreira	10	2009
07	Balaton et al	Resíduo Sólido Galvânico	2	2002
08	Borlini et al	Cinzas de Olaria	0,1; 0,5; 1; 2 e 5	2005
09	Lopes	Resíduo de Fumo	5, 10, 15 e 20	2005
10	Oliveira et al	Resíduo de ETA	-	2004
11	Viana et al	Escória de Soldagem	10	2010

FONTE: Autora (2018).

Esposito *et al.* (2005) investigaram o uso de nefelina-sienito como agente fundente em uma composição de grês porcelanato. A influência da nefelina-sienito na microestrutura e nas propriedades mecânicas das amostras sinterizadas foi avaliada. Partindo de uma composição padrão, o feldspato potássico foi substituído por 5, 10 e

15,6% em peso de nefelina-sienito. A nefelina-sienito favorece fortemente o comportamento de sinterização, causando elevada redução do tempo necessário para alcançar um valor de absorção de água inferior a 0,5%.

2.7 INCORPORAÇÃO DO RSTS

Está se tornando obrigatório fechar o circuito, proteger recursos financeiros e aderir à economia circular. Processos como reciclagem, recuperação de recursos, mineração urbana e de aterros sanitários, minimização de resíduos, recuperação de materiais e conceitos como design ecológico, critério ecológica e desperdício zero são termos que estão sendo cada vez mais utilizados por políticos, industriais e empresas. Isso significa que a sociedade está começando a recuperar, com a comunidade de gestão de resíduos, e reconhecer que os materiais contidos nos resíduos devem ser recuperados e utilizados tanto quanto possível. Existem várias razões para este momento significativo, incluindo: a preocupação no aumento do consumo global de recursos não renováveis, a progressiva escassez de matérias-primas primárias, a redução do espaço disponível para disposição final dos resíduos, a necessidade de quantificar o volume da redução dos resíduos gerados, a necessidade de controle da contaminação causada pelas emissões do tratamento de resíduos e a mudando as atitudes sociais em relação à gestão de resíduos. (COSSU; WILLIAM, 2015)

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem resíduos que nem sempre são reaproveitados ou descartados corretamente. Oferecer um destino correto a estes subprodutos constitui um grande desafio (ABNT, 2001, NBR 14040). Uma das formas de enfrentar este problema é o reaproveitamento dos resíduos, incorporando-os em massas para a fabricação de produtos cerâmicos para a construção civil. Estudos já demonstraram que a indústria cerâmica pode atuar como grande aliada para consumir alguns tipos de resíduos (DONDI *et al.*, 1997; MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002). Com base nesta ideia, vários materiais vêm sendo incorporados a massas cerâmicas com a finalidade de melhorar as características das PRC, possibilitando a reutilização de materiais antes descartados na natureza.

Dentro do território alagoano existem outros segmentos industriais que apresentam grande relevância, como é o caso da indústria petroquímica, cuja instalação das empresas da indústria química se classifica como um dos exemplos.

A Braskem é a maior produtora de resinas termoplásticas na América Latina e a maior produtora de polipropileno (PP) nos Estados Unidos. Sua produção é focada nas resinas polietileno (PE), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC), além de insumos químicos básicos como eteno, propeno, butadieno, benzeno, tolueno, cloro, soda, solventes, entre outros. Juntos, estes produtos compõem um dos portfólios mais completos do mercado, ao incluir também o polietileno verde, produzido no polo petroquímico de Triunfo, localizado no Rio Grande do Sul, a partir da cana-de-açúcar, de origem 100% renovável (BRASKEM, 2017).

A Braskem também é responsável pela produção de cloro-soda a partir da eletrólise do Cloreto de Sódio (NaCl), obtido após a extração do salgema, minério que contém 98,0% de NaCl. O processo de eletrólise do NaCl é antecedido pelo tratamento da salmoura, cujo objetivo é a eliminação das impurezas presentes no salgema. O tratamento consiste na remoção, principalmente, de Cálcio, Magnésio e Ferro, que são os principais contaminantes do sal sólido. Esse tratamento resulta em um grande volume de resíduo denominado Resíduo Sólido do Tratamento da Salmoura (RST). A destinação adequada desse resíduo é um exemplo clássico da problemática enfrentada por diversas indústrias.

Atualmente, o RSTS, gerado em Alagoas, está sendo reinjetado nas minas de sal, que apesar de ser uma alternativa ambientalmente adequada, pode não ser a melhor solução.

Por um lado, temos este resíduo que necessita de disposição mais adequada e, por outro lado, um momento de crescimento na indústria cerâmica alagoana com uma grande empresa localizada próxima à indústria química, facilitando a logística do transporte do resíduo gerado ao local de aproveitamento. A possibilidade de parceria destas duas grandes áreas industriais do estado de Alagoas é de ampla relevância, pois a incorporação do sólido do tratamento de salmoura em PRCs possibilita uma alternativa de destinação mais eficiente dos resíduos, bem como a diminuição da extração de matéria-prima da natureza. Essa incorporação ainda pode trazer vantagens ao produto.

De acordo com Callister (2016), a incorporação de resíduos em outros materiais necessita satisfazer a três critérios para se tornar possível:

- a) Critério Ambiental, cujo processo de incorporação e os produtos incorporados não devem ser tão ou mais poluidores que o resíduo original;
- b) Critério Técnico, no qual o processo de incorporação e as propriedades do produto incorporado não devem ser prejudicados, além de um valor tolerável;
- c) Critério Econômico, cujo custo da incorporação não deve comprometer a comercialização dos produtos incorporados.

Os critérios ambientais estão associados, de modo geral, às diversas fases de exploração dos bens minerais, como a abertura de cava (retirada da vegetação, escavações, modificações da paisagem local) e o uso de explosivos no desmonte de rochas (sobre pressão atmosférica, vibração do terreno, ultra lançamento de fragmentos finos, gases, poeira e ruído), ao transporte e beneficiamento do minério (geração de poeira e ruído), afetando a água, o solo e o ar.

É evidente que não se tem como parar a exploração mineral, pois seus produtos são de grande valia para a sociedade (BACCI *et al*, 2006; NETO, 2013). Todavia, é importante explorá-los com responsabilidade ambiental para evitar a degradação do meio ambiente ou, pelo menos, reduzir ao máximo seus impactos negativos. Para tanto, faz-se necessário o desenvolvimento e a aplicação de novas tecnologias, os critérios técnicos são aplicados com melhor aproveitamento de recursos minerais, além de uma conscientização do empreendedor, garantindo um meio ambiente equilibrado (MACHADO, 2012).

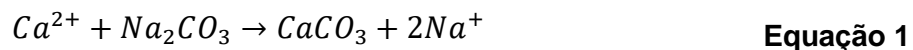
A indústria cerâmica é uma das que mais se destaca na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos que podem facilitar o alcance dos critérios econômicos e que, aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz desta indústria uma das

grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Ademais, é uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação da oferta de insumos, e a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (WENDER E BALDO, 1998).

A incorporação de resíduos de várias atividades em produtos cerâmicos argilosos é uma alternativa tecnológica que pode contribuir para a redução do impacto ambiental negativo causado por esse processo de produção. A etapa de queima do processamento da cerâmica pode promover a inertização de materiais potencialmente tóxicos por volatilização, transformação química e estabilização na fase vítrea que se forma pela participação de aluminossilicatos e fundentes na massa cerâmica. Os resíduos podem ainda melhorar o processamento cerâmico, a qualidade da cerâmica e contribuir para a redução do gasto energético na etapa de queima. Quando incorporados em quantidades significativas, contribuem para a redução do consumo de argilas, recurso natural não-renovável (RAUPP-PEREIRA *et al.*, 2006; DONDI *et al.*, 1997).

As reações químicas realizadas na etapa do tratamento de salmoura, podem ser resumidas conforme as Equação 1, Equação 2 e Equação 3, que se referem à eliminação de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , respectivamente.

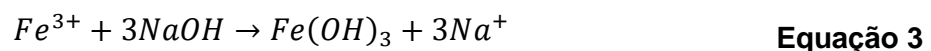
Precipitação do Ca^{2+} :



Precipitação do Mg^{2+} :



Precipitação do Fe^{3+} :



Para a ocorrência dessas reações são adicionadas soluções aquosas de carbonato de sódio e soda cáustica com concentrações de 10,0% e 12,0%, respectivamente.

As reações acima são realizadas no equipamento denominado floco decantador, no qual o RSTS é removido através do fundo cônico deste equipamento.

O precipitado dessas reações, denominado RSTS, é um rejeito industrial. Atualmente, esse rejeito pode ser disposto como resíduo sólido ou injetado novamente nas minas que o originaram.

O RSTS produzido no processo de floco decantação tem a típica composição apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição do RSTS

Substância	Composição (%)
Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	42,83
Hidróxido de Magnésio (Mg (OH) ₂)	6,86
Hidróxido de Ferro III (Fe (OH) ₃)	0,33
Cloreto de Sódio (NaCl)	12,49
Água (H ₂ O)	37,48

Fonte: Documento interno fornecido pela Indústria Química.

2.8 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO

Os processos de fabricação empregados pelos diversos segmentos cerâmicos se assemelham entre si parcial ou totalmente, podendo diferir de acordo com o tipo de peça ou material desejado. De um modo geral, a manufatura de produtos cerâmicos

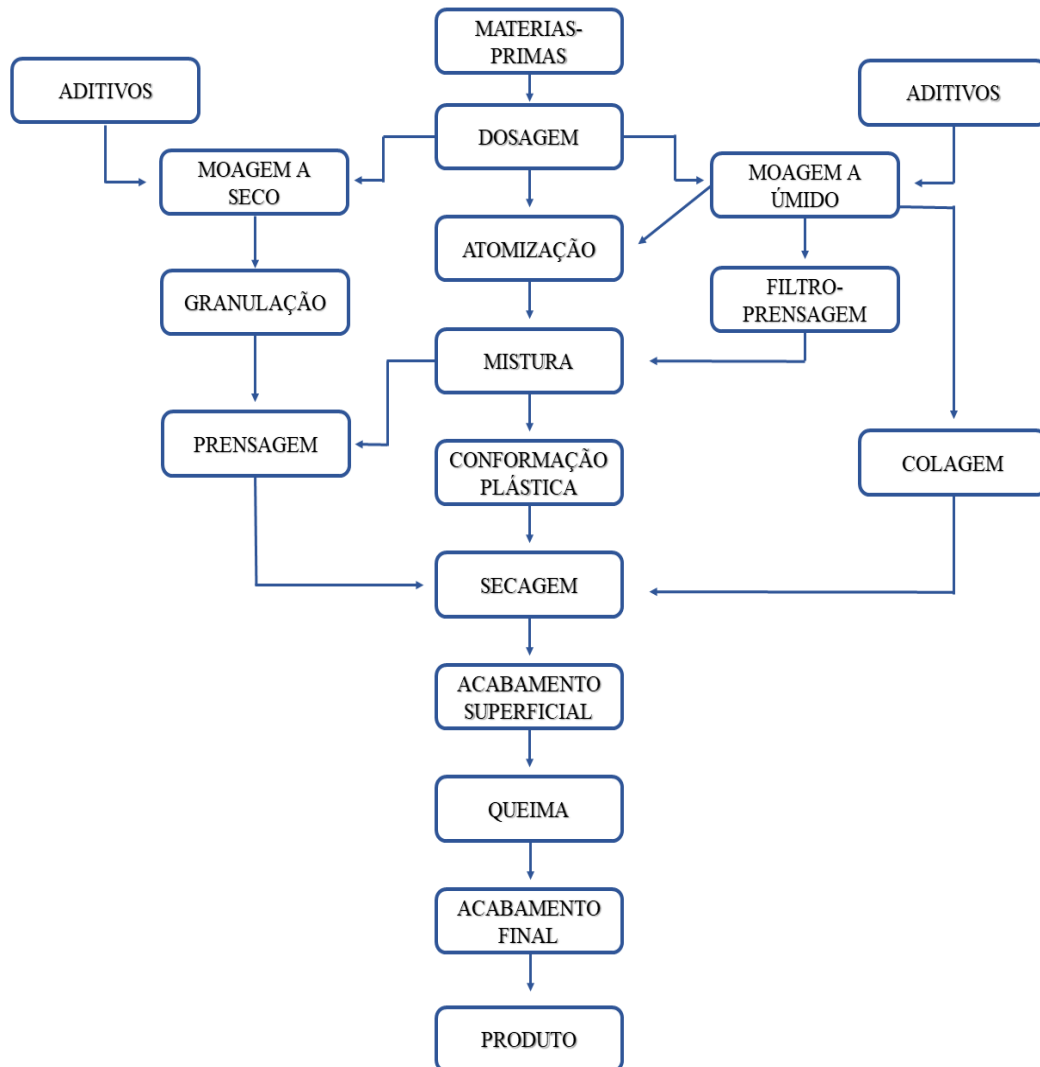
compreende as etapas de preparação da matéria-prima e da massa; formação das peças; tratamento térmico e acabamento. Ainda, na fabricação de muitos produtos, estes são submetidos às etapas de aplicação de esmalte e decoração. No Brasil, todos estes segmentos se encontram representados, com maior ou menor grau de desenvolvimento e capacidade de produção (OLIVEIRA; MAGANHA, 2006).

As etapas do processo de produção podem ser realizadas por dois caminhos distintos conhecidos como processo por via seca e processo por via úmida. No Brasil, o processo por via úmida teve grande adesão nas regiões sul e sudeste, destacando-se os estados de Santa Catarina, Paraná e São Paulo. A produção brasileira de revestimento cerâmico teve muita influência de países europeus como Itália, fornecendo equipamentos, e Espanha, que detém a técnica de coloríficos.

A etapa de moagem é comum para ambos os processos e objetiva a cominuição e a homogeneização das matérias-primas. O grau de moagem pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a sinterização e favorecer, portanto, a formação de novos compostos de modo relativamente intenso (LOLLI *et al.*, 2000). Apesar de a etapa ser comum para os processos, há uma distinção: em um processo a moagem é realizada a seco e no outro a úmido.

A Figura 5 apresenta o fluxograma genérico do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos com a massa preparada com as duas vias, do lado esquerdo a via de moagem seca (granulada) e do lado direito a via de moagem úmida. Observamos que, a partir da etapa de secagem, há uma similitude nos dois processos.

Figura 5 – Fluxograma genérico do processo de fabricação de revestimentos



Fonte: Adaptado de Oliveira e Hotza (2015).

Uma das maiores conquistas da indústria brasileira de revestimentos cerâmicos foi o desenvolvimento do processo por via seca, que permitiu a fabricação de revestimentos com características técnicas que se enquadram nas exigências das normas internacionais e que, dificilmente, podem ser distinguidos dos produzidos pela tradicional por via úmida. O processo por via seca é feito com baixos custos de produção, pelo fato dessa rota consumir apenas um tipo de matéria-prima (gastos menores na produção e transporte das substâncias minerais) e fazer uso de um processo industrial

mais simples e menos dispendioso em consumo de energia térmica e elétrica. (COELHO, 2009)

Um aspecto importante para as características finais das PRCs, além da natureza das matérias-primas, são os equipamentos adotados no processo de fabricação, que são ajustados a depender dos insumos utilizados e da montagem da fábrica.

O processo de fabricação adotado pela indústria cerâmica deve ser de tal forma que possibilite oferecer produtos ao mercado com as características técnicas e estéticas adequadas a um preço atrativo, que seja rentável e satisfatório para o cliente durante o uso (SOARES, 2010). Estes processos, conforme demonstra a Tabela 3, em nosso país são realizados por duas vias: via seca e via úmida.

Tabela 3 – Processos produtivos por via produtiva.

	2013	2014	2015	2016	2017	17/16 (%)
Via Seca	638,3	663,8	659,8	564,3	563,9	-0,1
Via Úmida	232,8	239,4	239,6	227,7	226,1	-0,7
Total	871,1	903,2	899,4	792	790	-0,3

Fonte: Elaboração a partir de dados da ANFACER.

Oliveira (2000) afirma que não só da natureza química e dos comportamentos físicos das matérias primas que os revestimentos cerâmicos dependem para atender suas características finais. Dependem, também, do processo produtivo e dos controles de suas variáveis, avaliando as interações entre os aspectos tecnológicos de origem físico-química e os parâmetros de processamento nas várias etapas do processo.

Essas técnicas de produção envolvem diversas fases de processamento, tais como coleta e seleção da matéria prima, sendo a argila a principal; preparação, em que se destaca a moagem; dosagem para a correta mistura; homogeneização; tratamento térmico: secagem e queima, até obtenção dos produtos finais, podendo cada etapa influenciar decisivamente na etapa seguinte. Existem particularidades nas técnicas de

produção, mas a maioria das etapas é comum a todas as indústrias de produção de placa cerâmica para revestimento, havendo pequenas variações, de acordo com características individuais de cada matéria-prima ou do produto final desejado.

Por via de regra, a escolha final do processo é uma questão em que se avaliam os fatores técnicos e econômicos, dependendo de aspectos como: escala de produção, capacidade de investimento inicial, equipamentos/processos já existentes, *know-how* adquirido, características das matérias-primas disponíveis e propriedade desejada de produtos (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

2.8.1 Técnica de produção por via úmida

Historicamente, as tecnologias utilizadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos no Brasil foram importadas dos tradicionais produtores europeus de revestimentos cerâmicos, que utilizam primordialmente a tecnologia por via úmida para a preparação de massas. Entretanto, o crescimento observado nos últimos anos da produção brasileira de revestimentos cerâmicos está associado com o aprimoramento da tecnologia de fabricação através da rota denominada por via seca (MELCHIADES *et al*, 2012).

De acordo com Abreu (2001), o processo pela por via úmida é utilizado mais na região Sul do Brasil - no pólo cerâmico de Criciúma (SC), no Paraná - e em São Paulo, nos pólos de Mogi-Guaçu e da grande São Paulo. Na Espanha, a maioria das fabricas utiliza somente esse processo. Em nosso país, esse processo normalmente procura dar à mistura da argila uma cor branca ou clara; na Espanha a cor da massa é vermelha, determinando sua cor final. O processo segue as seguintes etapas:

- a) Mistura de várias matérias primas, como por exemplo argilas, matérias fundentes, talco, carbonatos, que são moídas e homogeneizadas em moinhos de bola, em meio aquoso;
- b) Secagem e granulação da massa em *spray dryer* (atomizador);
- c) Conformação, decoração e queima.

A maior vantagem desse processo é não precisar esperar a secagem da argila pelo sol e por conseguir uma massa mais homogênea.

Argilas plásticas encontradas na Europa são raras no Brasil, mas isso não impediu a importação e disseminação, no território brasileiro, da tecnologia para preparação de massas por via semiúmida nos últimos 100 anos (CRUZ *et al.*, 2010).

Com relação às emissões atmosféricas, Monfort *et al.* (2012) estimam que durante a fabricação de revestimentos cerâmicos por via úmida são emitidos aproximadamente 5 kg CO₂/m², ao passo que os produtos fabricados por via seca geram pouco mais de 2 kg CO₂/m².

De acordo com Oliveira e Hotza (2015) via de regra, para um mesmo produto, fixada as demais condições de processamento, quanto menor a quantidade empregada de líquido (neste caso, água), menores os custos associados à produção. A eliminação de água, principalmente por processos térmicos, como em atomizadores ou em secadoras, é uma das etapas das mais dispendiosas ao longo da fabricação cerâmica.

A diferença fundamental entre a técnica de produção por via seca e por via úmida está diretamente relacionada na forma como é preparada a base da placa de revestimento cerâmico, ou seja, sua massa. Na rota de por via úmida os ingredientes são dosados e adicionada água à sua mistura. Na por via seca a matéria prima é essencialmente a argila, cuja composição mineralógica apresenta uma mistura homogênea de diversos minerais que são encontrados abundantemente na natureza.

2.8.2 Técnica de produção por via seca

A técnica de produção com moagem das matérias-primas, por via seca, acontece sem adição de água. O ajuste adequado da umidade para posterior prensagem do pó é feito em uma etapa sucessiva, por meio de equipamentos de umidificação (OLIVEIRA e HOTZA, 2015).

O processo por via seca compreende, basicamente, as etapas de moagem fina das matérias-primas e a granulação do pó obtido (NASSETTI; PALMONARI, 1997).

A moagem a seco foi o primeiro método utilizado pelos nossos antepassados, e atualmente é responsável por aproximadamente 74% da produção nacional. É um método muito econômico quando comparado com o processo a úmido (ANFACER, 2017).

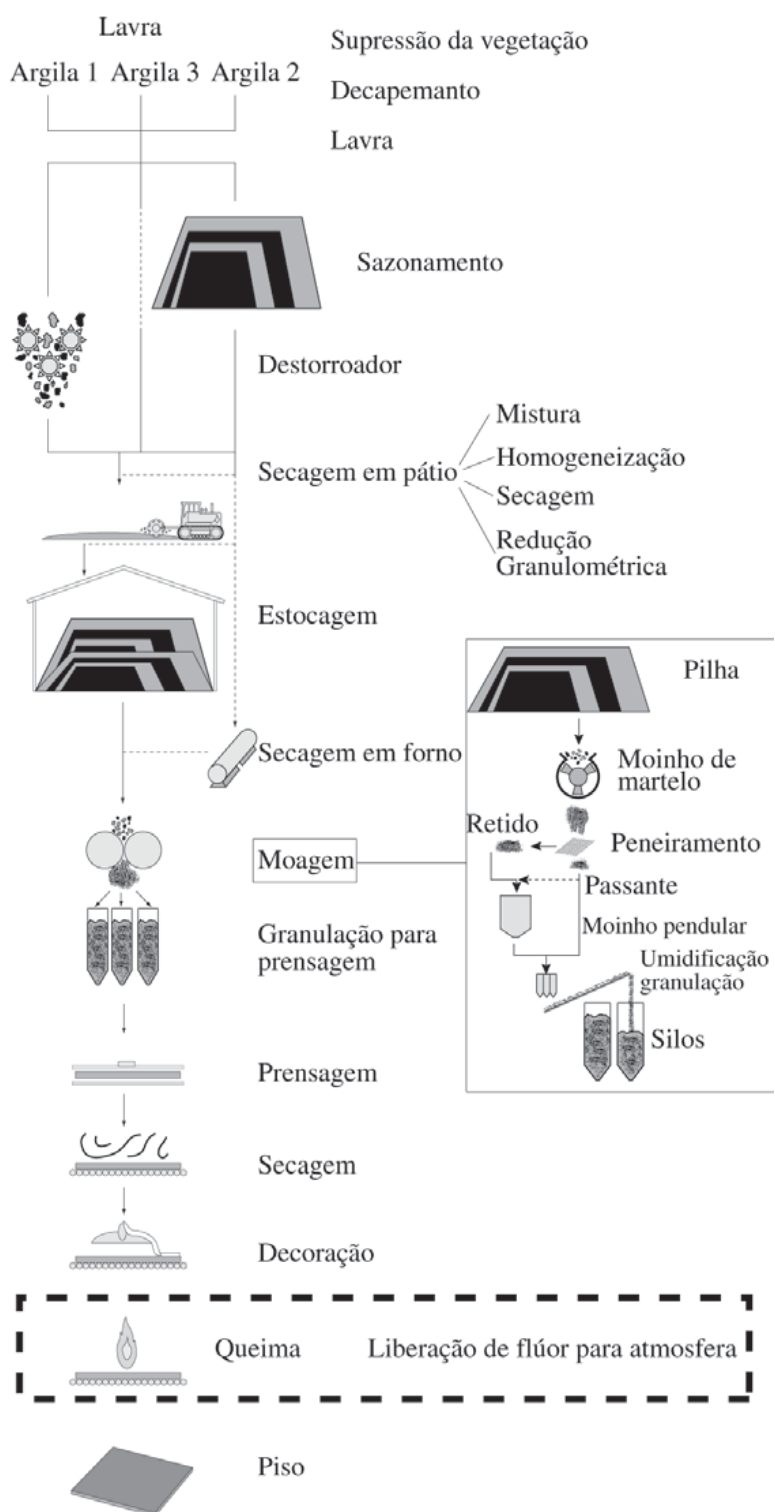
Normalmente os equipamentos usados são: moinhos pendulares, de martelo, de fricção ou até de bolas. Na maioria dos casos, as indústrias estão localizadas próximas às jazidas, ou a uma distância mediana, estes veios contam com argilas mais ou menos carbonáticas com alto teor de ferro (GALDINO, 2010).

Neste processo utilizam-se, via de regra, os moinhos específicos, no qual, obtêm-se uma mistura com elevada proporção de partículas finas ($80\% < 60\ \mu\text{m}$) e uma porcentagem de partículas grossas (superior a $200\ \mu\text{m}$) menores que 5%. A mistura é ligeiramente umedecida e granulada para conseguir uma distribuição de tamanhos adequada para ser prensada nas melhores condições possíveis. Depois de ajustar o conteúdo de água (6 – 8%), os grânulos são armazenados em silos de repouso para serem homogeneizados. Antes da prensagem é conveniente eliminar os aglomerados grossos (SOUSA, 2008).

Segundo Galdino (2010), a escolha do sistema de produção através do processo de moagem a seco, se dá, principalmente, por três questões. As de cunho econômico, as de cunho financeiro, além da possibilidade de permitir uma maior rapidez na execução do processo. Nesta pesquisa, utilizou-se o processo produtivo por via seca.

A Figura 6 detalha através de um fluxograma as etapas do processo de fabricação envolvidas na produção de revestimentos cerâmicos por via seca.

Figura 6 – Fluxograma da produção de revestimentos cerâmicos por via seca



Fonte: Motta *et al.* (2004).

Além de considerar a natureza química e mineralógica das matérias-primas, as características finais de uma placa cerâmica dependem seguramente dos parâmetros tecnológicos adotados ao longo do processo de fabricação. Ao se definir o fluxograma de produção é fundamental avaliar as relações entre os aspectos tecnológicos, de natureza física e química, e os parâmetros de trabalho nas várias etapas do fluxo escolhido (OLIVEIRA E HOTZA, 2015).

Segundo Lolli *et al*, (2000) os benefícios do processo por via seca em relação ao processo de por via úmida são:

- a) Menores custos energéticos, sobretudo da energia térmica;
- b) Eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos;
- c) Custos de manutenção inferiores;
- d) Impacto ambiental negativo mitigado.

As vantagens mencionadas anteriormente trazem um benefício geral na produção, que é a elevada produtividade do processo por via seca em relação ao processo por via úmida.

O processo de preparação de massas cerâmicas por via seca vem sendo aperfeiçoado. Do ponto de vista tecnológico, este aperfeiçoamento está relacionado ao desenvolvimento de sistemas inovadores de moagem, compostos por um moinho de elevada eficiência dotado de rolos moedores (moinhos verticais a rolos). Este moinho permite alcançar granulometrias consideravelmente menores que as obtidas com os sistemas tradicionais, comparáveis com aquelas provenientes dos moinhos cilíndricos a úmido, além de apresentar maximização da produção. Esta granulometria mais fina permite desenvolver elevadas superfícies específicas das partículas moídas, favorecendo a gresificação do material na queima (LOLLI *et al.*, 2000).

A utilização do processo por via seca para a fabricação de revestimentos cerâmicos é menos danosa para o meio ambiente em relação ao processo por via úmida.

Esse fato se configura como uma das principais vantagens do processo por via seca. Estudo recente de acordo com Alves (2010), realizado em indústrias cerâmicas brasileiras, aponta para um consumo de energia térmico aproximadamente 40% inferior nas fábricas que utilizam o processo por via seca, principalmente em virtude da eliminação da etapa de atomização da massa, existente na rota a úmido. Em função disso, pode-se afirmar que tanto a emissão de gases quanto o consumo de água são menores no processo por via seca, o que o torna menos agressivo à natureza (MELCHIADES, 2012.).

De acordo com Melchiades (2011), tendo em vista que a fabricação de revestimentos cerâmicos por via seca, na Europa, destina-se apenas a uma parcela reduzida da produção, voltada para a linha de produtos específicos, pode-se dizer que os fabricantes brasileiros de revestimentos cerâmicos foram os responsáveis pelo desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia por via seca para a fabricação em larga escala.

2.9 ETAPAS DE PRODUÇÃO DOS SPRCS

A moderna produção cerâmica é um processo altamente automatizado com tecnologias sofisticadas que atende aos requisitos de proteção ambiental e economia de energia (HOCENSKI, 2012).

As características finais dos SPRCS dependem, principalmente, da natureza química e mineralógica das matérias primas, mas estão sujeitas aos critérios das técnicas adotados em todas as etapas de produção.

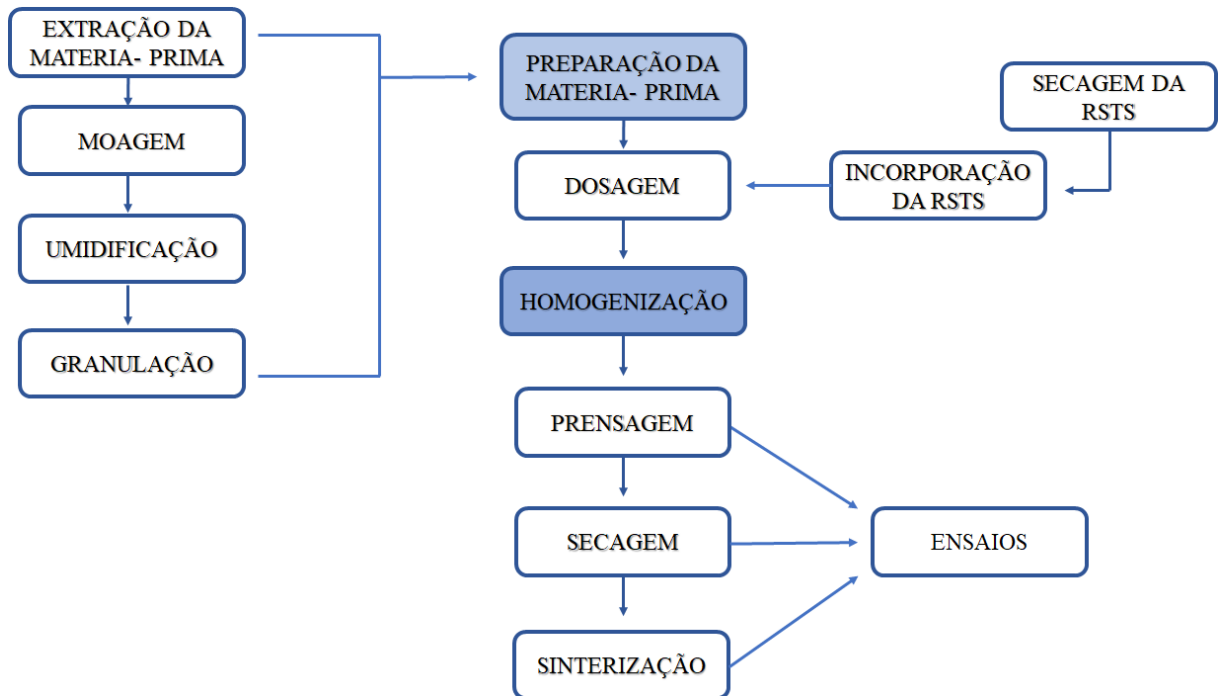
Diante da análise dos processos é possível perceber a importância das etapas que antecedem a preparação da massa, como a exploração, a extração e o tratamento, pois cada uma delas pode influenciar nas características dos materiais produzidos de maneira particular.

A prensagem antecede aos diversos tratamentos térmicos sendo realizados testes em corpos à verde, antes destes tratamentos e em corpos queimado. Uma massa bem

preparada proporciona enormes benefícios nas etapas subsequentes do processo produtivo. Pois, o mesmo será alimentado com insumo uniforme, diminuindo as necessidades de regulação dos equipamentos, perdas na conformação e quebras durante a etapa de secagem, além de gerar uma economia de 30% em relação ao consumo de energia gasto durante o processo (MOTTA *et al*, 2004)

Conforme resume o fluxograma a seguir, após a extração da matéria prima, é realizada a moagem da mesma, em seguida a umidificação acontece para permitir a última etapa que antecede a preparação da matéria prima: a granulação. Durante a dosagem dos insumos o RSTS seco é incorporado à massa de forma uniforme (objetivando a homogeneização do resíduo) para posteriormente ser realizada a prensagem que molda os corpos de prova. A fase final, tratamento térmico, é a fase decisiva. Diversos testes serão realizados em corpos moldados verdes, secos e sinterizados. Na Figura 7, expomos o fluxograma específico das etapas de produção com a incorporação do RSTS.

Figura 7 – Fluxograma de produção de SPRCs



Fonte: A autora (2018).

Na fase que antecede a preparação da matéria-prima é realizada uma análise dos aspectos gerais da jazida. Nesta fase que antecede a preparação da matéria-prima são desenvolvidos estudos para observar qual o tipo de argila que será extraída, sendo analisados os seguintes itens: a qualidade da argila; a análise do volume total disponível; se é possível o acesso para os veículos pesados no local da extração; a logística de distribuição ao consumidor (etapa de extrema importância, pois quanto mais distante for a extração do local da comercialização, maior poderá ser o repasse do valor para o produto) e, portanto é analisada a necessidade de se fazer um relatório de impacto no meio ambiente (AMBROZEWICZ, 2012).

2.9.1 Preparação da matéria-prima

Após a extração, a argila precisa ser preparada para a industrialização. Na própria jazida pode ser feita a separação em lotes de acordo com a qualidade do material, levando em consideração fatores como a composição, dureza, plasticidade, entre outros.

Entre os tratamentos anteriores à fabricação dos produtos cerâmicos destacados por Silva (1991), podemos citar a depuração, trituração, homogeneização e umidificação. A depuração é um processo no qual ocorre a eliminação de impurezas que possam prejudicar a qualidade final do produto, tais como, raízes mortas, grãos duros, pequenos nós de cal e sais solúveis, por meio de processos particulares, como, por exemplo, a levigação, a sedimentação, a centrifugação, a flotação, a aeração, dentre outros (AMBROZEWICZ, 2012).

2.9.1.1 Extração

A maioria desses materiais está abundantemente distribuída na natureza, e sua seleção, na extração, se faz com base em três critérios prioritários: economia de mineração; transporte e avaliação da ausência (ou presença) de impurezas e/ou matéria orgânica. Nesta triagem, na extração dos insumos encontrados, apresenta, na grande maioria, um percentual significativo de raízes, pois elas são retiradas de jazidas em que as áreas possuíam plantações de variados tipos de árvores que foram derrubadas para ser realizada a extração.

Antes da preparação da matéria prima, a primeira coisa a se observar é a extração, a argila é separada de materiais que não terão utilidade e em seguida a questão é o escoamento das águas (SILVA, 1991). Enfatizam Paschoal e Cunha (2012) que esse tipo de atividade é capaz de alterar consideravelmente as características naturais do ambiente.

2.9.1.2 Moagem

No processo de produção por via seca são empregadas misturas das argilas da região, mais próxima possível da fábrica, utilizando-se de duas a cinco argilas diferentes em cada composição. O procedimento operacional da moagem dá-se pelo abastecimento de pequenos fragmentos de argila bruta seca (em torno de 5,0% em peso de água) para moinhos de martelo e pendulares combinados (MOTTA *et al.*, 2004) ou moinho de bolas.

Após a moagem ocorre a umidificação e a granulação. Elas são necessárias para que as massas cerâmicas adquiram plasticidade para a conformação e fluidez do pó moído, visando uma melhor distribuição na cavidade da prensa. No processo de produção por via seca o percentual de água adicionado às composições varia de 9,0% a 11,0%.

2.9.1.3 Umidificação/Homogeneização

A umidificação é processo no qual se faz a mistura de uma quantidade de água suficiente para facilitar a homogeneização, deixando a argila mais maleável. A homogeneização é onde ocorre a mistura da argila com o desengordurante. Esse desengordurante atua como redutor da retração e da plasticidade, ou é adicionado certa quantidade de água para aumentar a plasticidade do material, facilitando assim a moldagem (SILVA *et al.*, 2013).

Quando se utilizam os insumos sem a devida homogeneização, o controle das etapas do processo produtivo se torna muito difícil, podendo gerar peças de baixa qualidade e alta variabilidade. O ideal é a utilização de matérias primas de qualidade constante no processo produtivo, entretanto, é mais fácil lidar com problemas de otimização do processo quando se aplica um sistema apropriado de monitoramento contínuo a fim de garantir a homogeneização e evitar variações na qualidade dos produtos finais. Portanto, é fundamental proceder a uniformização desde o jazimento.

2.9.1.4 Granulação

A granulação é, na verdade, a passagem do pó umidificado por peneiras, visando eliminar grânulos muito grosseiros ou irregulares. A trituração ou granulação (maceração) é necessária para melhorar a homogeneização, que, por meio dela, se obtêm partículas menores, grãos mais finos. Muitas vezes é feita por processos antigos, porém, os equipamentos mais comuns utilizados são os moinhos de mandíbula e o de gaiola (MINEROPAR, 2007).

A Pointer realiza a rota de por via seca e utiliza três matérias-primas. As fábricas que utilizam apenas uma matéria-prima para preparação das massas são de Santa Gertrudes, em São Paulo. O grande diferencial está no custo energético do procedimento de moagem.

2.9.2 Dosagem

Para a obtenção de uma massa que possua um conjunto de propriedades adequadas ao processo de fabricação é necessário que a proporção entre as argilas constituintes seja definida com critério. No entanto, o que se verifica no meio industrial é a definição da formulação da massa em função unicamente do empirismo e da facilidade de dosagem da mistura (SILVA *et al.*, 2000). Porém, se as mesmas matérias primas forem dosadas em proporções diferentes, pode-se produzir uma massa com características notadamente diferentes.

A dosagem de massas cerâmicas é uma etapa complexa por envolver os conhecimentos das matérias-primas de interesse, as condições de processamento a serem utilizadas e, principalmente, as propriedades finais desejadas para o produto, como as fases requeridas (MORELLI, 2000).

Com base em Silva (2001) os estudos acadêmicos que já foram realizados sobre a dosagem de massa fundamentaram alguns métodos, mas, os principais métodos existentes não levam em conta a exequibilidade de fabricação da massa. A maioria dos fabricantes nacionais de revestimentos cerâmicos, pelo método por via seca emprega massas constituídas exclusivamente por argilas vermelhas. Geralmente, as massas correspondem a misturas de duas ou três argilas, utilizadas em proporções diferentes para a dosagem de uma massa que deve atender inúmeros pré-requisitos nas diversas etapas do processo de fabricação.

Baseado em Silva *et al* (2018), as principais razões para a utilização de mais de uma argila na composição da massa são a redução da variabilidade da mistura e a possibilidade de combinar as propriedades de duas matérias-primas com características diferentes.

De forma geral, é através da dosagem que se busca estabelecer uma relação de proporção entre as matérias-primas que irão compor o sistema pretendido (corpo cerâmico) em função das fases finais desejadas. Para se formular uma massa cerâmica deve-se inicialmente atender critérios básicos de formulação (SANCHÉZ; MONFORT, 2003).

Com vantagens e desvantagens diferentes, não é pertinente afirmar que algumas massas sejam melhores que as outras. É mais sensato considerar que cada uma pode ser mais ou menos favorável para cada empresa – levando em conta seus objetivos, localização e outras peculiaridades – e que o processo como um todo deve ser compatibilizado com as características da massa selecionada (LOT *et al.*, 2017).

Objetivando a definição ideal da proporção entre as argilas que compõem a massa, é necessário conhecer como a variação desta proporção afeta as propriedades diretamente ligadas às etapas do processo de fabricação. Durante a dosagem, foi realizada a incorporação do RSTS. Essa proporção vai interferir em praticamente todas as fases produtivas (granulação, prensagem e secagem) e, em última instância, na qualidade final da peça.

2.9.3 Prensagem das massas cerâmicas

A porosidade do corpo de prova compactado depende da forma das partículas de matéria-prima e da sua distribuição granulométrica. Um dos procedimentos de conformação empregado na indústria de revestimento cerâmico é a prensagem isostática. Nesta fase, o material pulverizado está contido em um molde, e a pressão é aplicada por um fluido.

De acordo com Ambrozewicz (2012) essa é a etapa em que se dá a forma definitiva à pasta. Sendo que os tipos de moldagem estão ligados à plasticidade e à quantidade de água adicionada. A moldagem a seco ou semisseco (com 4 a 10% de água): é feita por prensagem. Nesse tipo de moldagem, a argila é moldada quase seca, mas então, para adquirir a forma desejada, ela deve passar por prensas específicas, tais como, a prensa mecânica, hidráulica ou a isostática segundo o Guia Técnico Ambiental da Indústria de

Cerâmica Branca e de Revestimento. Essa moldagem é usada para produzir ladrilhos, azulejos, refratários, isoladores elétricos e para tijolos e telhas de superior qualidade.

O método de conformação considerado no presente trabalho é o de conformação por prensagem uniaxial de ação simples. Este é o método de conformação mais utilizado na indústria cerâmica para fabricação de PRC (NEGRE; SANCHEZ, 1998).

Esta operação tem como objetivo obter corpos de prova uniformes de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, contribuir para a obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas, bem como fornecer resistência mecânica suficiente para manuseio e transporte dos corpos de prova até o secador (ALBARO, 2000).

Na técnica de prensagem uniaxial de ação simples, o conjunto de ações sincronizadas nas diferentes etapas de prensagem é chamado de ciclo de prensagem ou programa de compactação. Normalmente, o ciclo de prensagem empregado na conformação de revestimentos cerâmicos corresponde às seguintes etapas (ALBARO, 2001a):

- a) Preenchimento da matriz;
- b) Primeira prensagem;
- c) Período de desaeração;
- d) Segunda prensagem; e,
- e) Extração do corpo cerâmico.

Após esse processo, a densidade à verde (antes do tratamento térmico) do material compactado está na faixa de 60,0% a 70,0%, pois a densidade máxima só ocorre após o tratamento térmico.

2.9.4 Tratamento térmico

A única maneira de saber se a matéria-prima foi processada corretamente é queimando o material (KINGERY, 1978).

Segundo Santos (1989), o processamento térmico é de fundamental importância para obtenção dos produtos cerâmicos, pois dele depende o desenvolvimento das propriedades finais desses produtos. Esse tratamento compreende as etapas de secagem e sinterização dos corpos de prova já preparados e conformados.

As etapas de secagem e de queima estão entre as fases mais importantes do processamento cerâmico, pois, é neste período que o material adquire as propriedades necessárias para sua utilização, já que ocorre a transferência da energia térmica necessária para promover uma série de reações químicas e físicas, tais como: decomposições térmicas, transformações alotrópicas, formação de fase líquida, sinterização, entre outras (CALLISTER, 2002; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; VIEIRA, 2002). O tamanho final de uma placa cerâmica é o resultado das variações dimensionais sofridas durante o processo produtivo desde a conformação até a queima (ABNT, 1997).

No que diz respeito às suas características, as PRCs são determinadas por sua composição química e sua microestrutura desenvolvida durante o tratamento térmico a que são submetidas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Existem dois processos possíveis de queima denominados monoqueima e biqueima. O processo de monoqueima recebe essa nomenclatura, pois, a queima ocorre de forma simultânea: massa argilosa e esmalte são queimados a temperaturas próximas a 1200 °C. As vantagens decorrentes desse processo são maiores resistência à abrasão superficial, resistência mecânica e química, além de uma absorção de água relativamente baixa. No processo de biqueima, a queima é realizada inicialmente no suporte e, posteriormente, na peça final, com as três camadas (suporte, engobe e esmalte).

2.9.4.1 Secagem

O objetivo da secagem é eliminar a água utilizada na etapa de conformação, necessária para a obtenção da massa plástica. A secagem pode ser natural (exposição das peças ao ar livre) ou forçada (secadores intermitentes ou contínuos) (VIEIRA *et al.*, 2003).

Quando a secagem é natural, a sua duração depende das condições de estado do ar atmosférico (temperatura e umidade relativa) e da ventilação do local, podendo chegar a períodos de até seis semanas. A secagem artificial é realizada em fornos à temperatura de 80 °C a 110 °C e o seu período de secagem depende das características da matéria-prima, do formato dos corpos de prova e do tipo do secador, entretanto, há uma variação média de 12 a 40 horas (PAULETTI, 2001).

Na indústria alagoana parceira desta pesquisa, a secagem é feita em um secador vertical EVA, com primeira temperatura de secagem a 110 °C, segunda temperatura a 150 °C e temperatura de estabilização a 90 °C, com tempo de secagem de uma hora para todos os produtos produzidos pela fábrica.

A água deve ser eliminada de forma lenta e gradual de maneira a evitar tensões, e conseqüentemente, defeitos. Durante a secagem, o teor de umidade dos produtos reduz de 20,0 a 25,0% após a extrusão ou prensagem, e de 6,0 a 10,0% após a secagem (COUVIGNOU, 2007; SANTOS, 2001).

O processo de conformação pode afetar o processo de secagem devido à dosagem de água ainda presente nas peças. Durante a secagem é possível o surgimento de trincas motivadas pelas retrações. Existem defeitos nos corpos de prova finais que podem ser provocados pela velocidade da perda de água que deve ser controlada. A geometria do corpo cerâmico também pode interferir neste processo.

Durante a parte inicial da secagem, a taxa de evaporação é constante, entretanto, com a continuidade da remoção de água, alcança-se um ponto onde a taxa de evaporação começa a diminuir gradativamente, até que a evaporação pare (FORD,

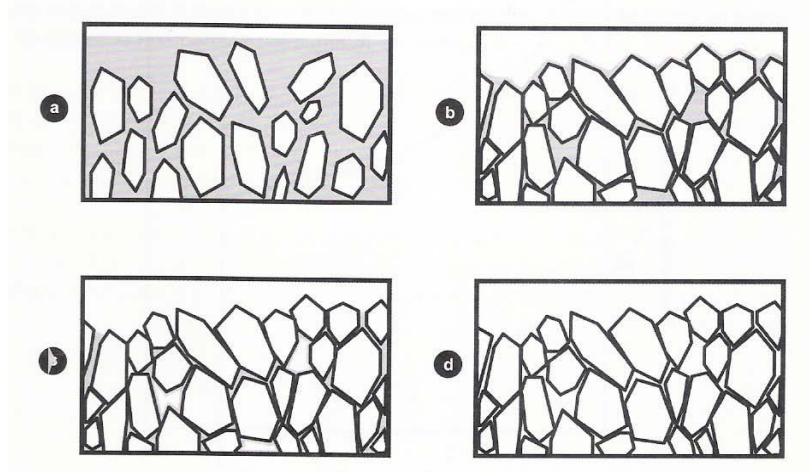
1986). Nesse processo; as partículas ficam cada vez mais próximas em consequência da evaporação da água, por outro lado, as partículas do SPRC geralmente se afastam com a absorção de água.

A Figura 8 explica as quatro etapas de contração na secagem, que segundo Barba *et al* (2002) elas são:

- a) Representa o sistema argila – água no início da etapa;
- b) Representa a água de plasticidade entre as partículas;
- c) Representa a água coloidal entre as partículas, e,
- d) O sistema com o maior percentual de água eliminada.

A correlação entre a retração de secagem e a resistência à flexão a seco é elevada. Quanto maior a retração, maior será a interação entre as partículas, aumentando, conseqüentemente, a resistência. Quando o processo de evaporação é incompleto, parte da quantidade de água permanece nos poros da peça cerâmica e pode impedir a retração de secagem (MAHMOUDI *et al.*, 2016b), como apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Mecanismo de contração na secagem



Fonte: BARBA *et al.* (2002).

2.9.4.2 Queima

O processo de produção do SRPC por monoqueima é, atualmente, o mais difundido entre as indústrias de cerâmicas em todo o mundo. Dessa forma, o maior acompanhamento do processo de tratamento térmico permite o controle das dimensões e formatos dos revestimentos cerâmicos e é de fundamental importância para se garantir a qualidade do produto (CARGNIN *et al.*, 2011; DE NONI *et al.*, 2005; DAMIANI *et al.*, 2001).

A queima dos materiais cerâmicos é uma etapa do processo na qual se manifestam todas as operações realizadas durante a fabricação, aparecendo, frequentemente, defeitos nas peças acabadas ocasionados por falha em etapas anteriores, mas, que até então não haviam sido detectados.

Dada sua importância, alguns dos fatores do processo de queima devem ser rigorosamente controlados, tais como: o intervalo de queima e a operação gradual de aquecimento, seguida de um tempo de permanência na temperatura máxima especificada e o resfriamento adequado para que variáveis como retração linear e

absorção de água estejam sob controle. Os constituintes de alguns produtos podem apresentar variações de volume durante o aquecimento, assim como a transformação de inversão entre as formas polimórficas de quartzo de alta e baixa temperaturas, cristobalita e tridimita, respectivamente. Isto se traduz em um sério problema, uma vez que os produtos cerâmicos apresentam uma velocidade de aquecimento limitada e elevado gradiente térmico pode provocar trincas, devendo ser evitado (VAN VLACK, 1973). Por isso, as variáveis, tempo e temperatura passam a ser regras básicas no controle da queima dos materiais cerâmicos. É possível a construção de uma curva de queima ideal para cada material, respeitando suas propriedades e características.

De acordo com Ambrozewicz (2012), existem basicamente três fases de queima:

- i. Desidratação (150 °C a 600 °C): complementa a secagem, em que se perde a água de capilaridade (água que se encontra entre as fendas do material);
- ii. Oxidação (600 °C a 950 °C): queima a matéria orgânica e elimina o carvão e o enxofre, para evitar possíveis patologias e melhorar a qualidade do produto;
- iii. Vitrificação (950 °C a 1200 °C): a sílica (areia) se funde, formando pequenas quantidades de vidro, que aglutinam os demais elementos e fecham os poros, dando resistência ao material, essa é a fase em que ocorrem mudanças químicas.

Em temperaturas baixas, segundo Van Vlack (1973), ocorrem reações de pré-sinterização como desidratação, desidroxilação de argilominerais, decomposição de matéria orgânica e carbonatos, oxidação etc., produzindo transformações que, em temperaturas mais altas, podem formar fases mais estáveis.

2.9.4.3 Sinterização

As partículas se aglomeram na fase de sinterização formando uma massa coerente que ocasionam transformações significativas ao produto cerâmico. Segundo Van Vlack (1973), essas transformações são: a redução na área específica total, a redução no volume aparente total (diminuição da porosidade) e o aumento na resistência mecânica.

Quando é aplicada energia aos átomos para se movimentarem (aquecimento) haverá difusão ao longo das fronteiras de grão levando ao progressivo desaparecimento dos poros. O processo é baseado na difusão no estado sólido, não num processo de fusão.

No entanto, em certos casos, a sinterização pode ser feita em fase líquida, introduzindo elementos que formam compostos de baixo ponto de fusão ou adicionando uma fase de baixo ponto de fusão. Neste caso há uma combinação de dois processos.

Em outras palavras, a sinterização se refere a um processo que é utilizado para formar uma densidade sólida tipicamente assistida por energia térmica e/ou pressão, isto é, uma abordagem de fabricação que tem sido amplamente aplicada para uma gama diversificada de materiais (LUI *et al.*, 2013).

No que diz respeito aos materiais cerâmicos, a sinterização se refere ao tratamento térmico a temperaturas elevadas com sistema de partículas individuais ou um corpo poroso que é capaz de sofrer alterações em algumas de suas propriedades. Devido à identificação, o material passa por retração, influenciando na estabilidade dimensional e na resistência mecânica do produto cerâmico final (VENTURE, 1992; VAN VLACK, 1973).

A sinterização com presença de fase líquida é o principal fenômeno que provoca a redução da porosidade, retração de queima e desenvolvimento das propriedades nos revestimentos cerâmicos. Este fenômeno pode ser descrito através de modelos cinéticos que aportam informações mais relevantes do ponto de vista termodinâmico. Os modelos

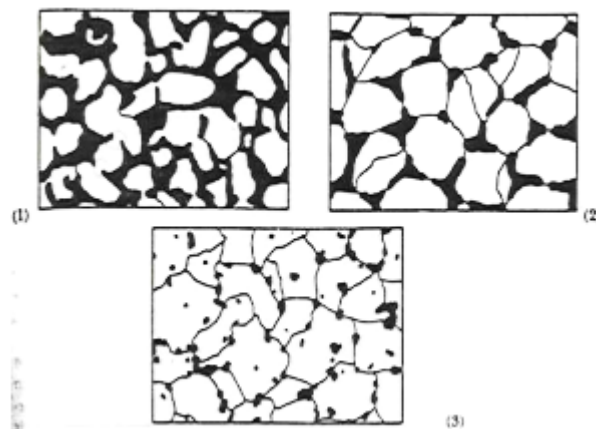
cinéticos ainda podem ser empregados juntamente com modelagem e simulação de processos para uma otimização mais rápida, robusta e minimizando os esforços laboratoriais e industriais (CARGININ *et al*, 2011).

Na Figura 9 tem-se um esquema que ilustra os estágios de sinterização.

- a) Estágio 1 - verifica-se a formação da área de contato;
- b) Estágio 2 - encontra-se a diminuição do volume de poros;
- c) Estágio 3 - acontece a formação da porosidade fechada.

Todas essas etapas são importantes para a peça ter um bom empenho (Figura 9).

Figura 9 – Estágios de sinterização



Fonte: Richerson (1982).

A imagem de Richerson (1982) pode ser explicada por Lee e Reinforth (1994) que definem três estágios: inicial, intermediário e final.

- 1- Sinterização inicial: rearranjo das partículas de pó e formação de uma ligação forte ou pescoço nos pontos de contato entre partículas; densidade relativa aumenta ~10%.
- 2- Sinterização intermediária: tamanho dos contatos aumenta, porosidade diminui substancialmente e partículas se aproximam levando à retração da peça; contornos de grão (e grãos) são formados e crescem lentamente; densidade relativa pode chegar a ~90%; estágio termina quando os poros estão isolados.
- 3- Sinterização final: poros se fecham e são eliminados lentamente com máxima densificação; tamanho de grão aumenta.

A sinterização convencional de cerâmicas é predominantemente realizada em altas temperaturas, normalmente entre 1.000 °C e 1.200 °C para a maioria dos materiais cerâmicos, com temperatura de 50,0% a 75,0% da temperatura de fusão. Nesse processo, um sistema de partículas individuais ou um corpo poroso sofrem modificações em algumas de suas propriedades no sentido de chegar num estado de máxima densificação possível, reduzindo, conseqüentemente, a porosidade do material (GUO *et al.*, 2016).

Durante a sinterização, o calor fornecido à massa cerâmica crua provoca o desmoronamento da estrutura cristalina dos minerais de argila propiciando o aparecimento de uma fase vítrea (amorfa), que vai se introduzindo nos interstícios. Quando sinterizada, essa massa é formada por vários minerais cristalinos não transformados, outros que recristalizam a partir da fase vítrea e outros amorfos (micro, meso e macio) que se aglomeram pela fase vítrea (GOULART; KWASSHIRA, 1995).

Na sinterização das PRCs há a formação de materiais vítreos que recobrirão um percentual específico de poros, possibilitando a geração de um produto com melhores qualidades intrínsecas, tais como: menor absorção de água, maior resistência mecânica, entre outros. Porém, a porosidade deve ser controlada, pois, os poros fechados podem gerar tensões internas no material, resultando no surgimento de trincas e,

consequentemente, na diminuição da resistência mecânica da placa. Podem gerar ainda alterações dimensionais (NORTON, 1973).

Os setores cerâmicos são caracterizados como indústria intensiva porque o seu consumo de energia na etapa sinterização é responsável por 30,0% do custo de produção. Por este motivo, esta etapa é decisiva para o processo. (ASSOCIAÇÃO EUROPEIA DAS INDÚSTRIAS DE CERÂMICA [CERAME-UNIE], 2016).

Um aspecto negativo, originado na etapa de sinterização, é a liberação de gases pelas torres de queima (WU; LIU; LUI, 2013).

2.9.4.4 Mecanismo de sinterização

Brito, Medeiros e Lourenço (2007), afirmam que a sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. É necessário aplicar calor durante ou após a compactação de partículas (pós-metálicos) para aumentar o número de ligações. Assim, esse aquecimento que ocorre abaixo do ponto de fusão é caracterizado como sinterização.

Gomes (1995) aduz que sinterização é um processo termodinâmico de não equilíbrio e irreversível, com excesso de energia livre, onde um conjunto de partículas (agregado de pó ou compactado) adquire uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica, resultando na formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interparticular, levando normalmente o sistema a densificação e redução volumétrica.

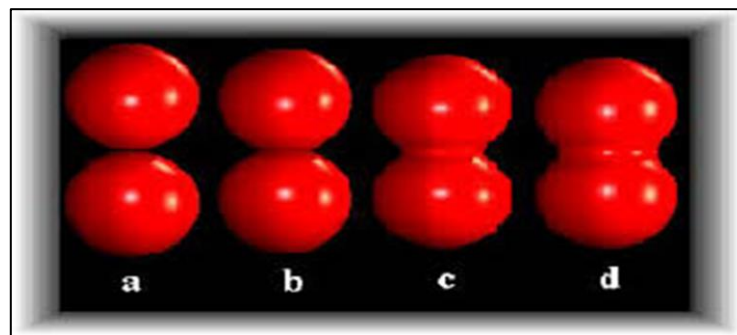
Rahaman (2008) afirma que a sinterização é um método em que partículas finas de um determinado material se unem para diminuir sua energia livre e formar um único sólido. Nesse instante, a matéria-prima é aquecida de modo que seja atingida a energia de ativação de fenômenos de transporte de massa como difusão de superfície e de contorno de grão.

A sinterização sofre interferência de diversos parâmetros, tais como: autodifusividades e interdifusividades, solubilidades mútuas, molhabilidade etc. associados aos materiais sinterizantes e os sistemas são tão diversos que ainda não foi possível encontrar um modelo único de sinterização que seja capaz de atender a todos os possíveis sistemas. (ABREU E SKURY,2015)

Com base em Dondi (2005) o mecanismo de sinterização acontece em três estágios. A Figura 10 nos mostra:

- a) Definição da área de contato das partículas cerâmicas.
- b) Rearranjo: leve movimento de rotação das partículas adjacentes para aumentar os pontos de contato, formação inicial do pescoço e difusão nos pontos de contato.
- c) Crescimento do pescoço, os tamanhos dos pontos de contato aumentam e a porosidade decresce, ocorre o crescimento do grão. As partículas maiores crescem consumindo a menores.
- d) Definição da porosidade fechada com a remoção final da porosidade por difusão de vazios ao longo do contorno do grão.

Figura 10 – Mecanismo de sinterização para sistema de duas partículas

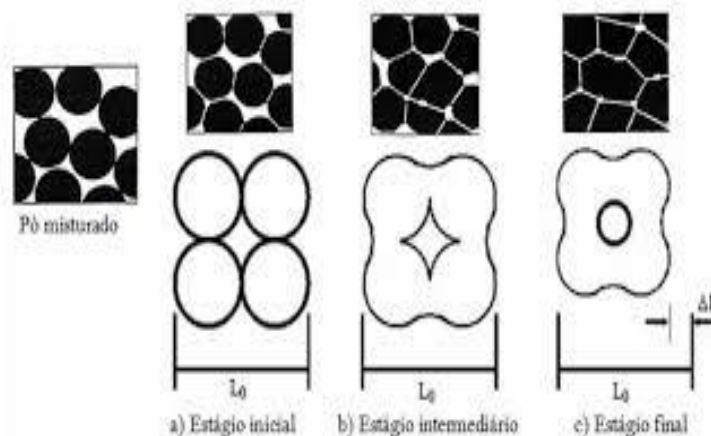


Fonte: Kupchak *et al* (2004)

Lee e Reinfoth (1994) elucidam estes mecanismos através da Figura 11 que apresenta uma visão bidimensional.

No estágio inicial ocorre a formação da área de contato. A microestrutura inicial do material compactado é composta por partículas discretas, ele começa a partir do momento que o aquecimento permite alguma mobilidade atômica significativa, ocorrendo a formação do pescoço (*Neck*) entre as partículas. O efeito da densificação ainda é pequeno. Neste estágio, ocorre a difusão nos pontos de contato. No estágio intermediário a curvatura do *Neck* diminui, a microestrutura consiste em uma rede tridimensional de partículas sólidas com a formação de uma rede contínua de poros ficando clara a presença de porosidade. Neste estágio o crescimento do grão começa a ser efetivo. No estágio final, a porosidade diminui e se fecha, gerando porosidade isolada, o crescimento do grão se torna evento importante, nesta fase ainda há dificuldade em eliminar a porosidade final. (DONDI *et al* 2005 e HUTCHINGS *et al* 2006).

Figura 11 – Estágios do mecanismo de sinterização



Fonte: Lee & Reinfoth com adaptações, 1994.

2.10 VALIDAÇÃO DO SPRC

As propriedades tecnológicas de validação das cerâmicas de revestimento são determinadas de acordo com procedimentos padronizados por normas nacionais, internacionais e artigos científicos, conforme demonstra o Quadro 3.

Quadro 3 – Normas utilizadas para os ensaios

Ensaio	Norma ou Referência Utilizada
Densidade Aparente	ISO 10545-3 Determinação da densidade relativa aparente e da densidade aparente
Retração Linear	AICE & ITC Manual para el Control de la Calidad de Materias primas Arcillosas. Valência. Espanha, 1992
Absorção de Água	ABNT NBR 13.818 - Anexo B Determinação da absorção de água
Módulo de Ruptura à Flexão	ABNT NBR 13.818 - Anexo C Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão
Expansão de Extração	Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões, Cerâmica Industrial , vol. 1, pp. 27–33, (MELCHIADES <i>et al</i> , 2001)
Expansão por Umidade	NBR 13.818 - Anexo J Determinação da expansão por umidade
Coefficiente de Dilatação Térmica	NBR 13.818 - Anexo K Determinação do coeficiente de dilatação térmica
Perda ao Fogo	M-CIENTEC. C-028: Materiais cerâmicos - Determinação da perda ao fogo. Porto Alegre - RS, 1995

FONTE: A autora (2018).

2.10.1 Análises Prévias

2.10.1.1 Análise Química e Mineralógica

A caracterização químico-mineralógica de argilas e a determinação das propriedades que seus componentes atribuem às massas cerâmicas permitem estudar as alterações que devem ser feitas nas massas cerâmicas para melhorar as propriedades de corpos cerâmicos e do produto.

Um dos caminhos que pode ser seguido para o melhor conhecimento das propriedades da matéria-prima é o emprego de duas técnicas, concomitantemente: análise química e análise mineralógica. As análises por difração de raios X e fluorescência de raios X fornecem como resultados as fases presentes na argila e a relação dos elementos constituintes da argila com a sua proporção na forma de óxidos, respectivamente. Por meio da combinação da análise mineralógica qualitativa e da análise química quantitativa, em que os elementos são todos considerados existindo na

forma de óxidos, têm-se informações suficientes para determinar a composição mineralógica das fases presentes na argila. Essa técnica, conhecida como análise racional, tem como fundamento básico a resolução simultânea de equações lineares montadas para cada fase detectada por difração de raios X (COELHO *et al*, 2002).

A análise química consiste na aplicação de um processo ou série de processos de forma a se extrair informações químicas ou físicas, sobre uma amostra ou sobre algum componente de uma amostra. A análise química quantitativa pode ser classificada segundo a maneira de executá-la, ou seja, por métodos tradicionais denominados métodos clássicos ou por técnicas modernas chamadas de métodos instrumentais (SKOOG *et al*, 2008).

A análise quantitativa é empregada para se determinar a quantidade de uma espécie ou elemento químico numa amostra. Sendo utilizada para a determinação de concentrações, volumes ou massa exata da substância, através de técnicas de: gravimetria, volumetria, instrumentais, entre outras. Esta análise quantitativa é expressa por resultados numéricos dos componentes da amostra.

De acordo com Pérez *et al.* (2010) esta composição mineralógica deve possibilitar a observação adequada relação de materiais plásticos/não plásticos, elevado percentual de óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), baixo teor de óxidos alcalino terrosos ($\text{CaO} + \text{MgO}$), baixa perda ao fogo e teor de matéria orgânica e valor de plasticidade intermediários.

A proporção entre os minerais presentes nas massas é a principal responsável pelas fases cerâmicas formadas na queima do revestimento, além das condições de queima (temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera do forno) e do tamanho das partículas no produto a verde. Conseqüentemente, junto às condições de processamento, a composição mineralógica influencia diretamente a propriedade do produto acabado (Barba *et al.*, 2002).

2.10.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A utilização da técnica de espectroscopia de FTIR permite avaliar os grupos funcionais envolvidos no processo de sinterização da massa padrão. O espectro de absorção da massa padrão e dos corpos de prova na região de infravermelho médio pode ser registrado no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com a finalidade de observar as possíveis mudanças no perfil do espectro.

A presença das bandas de absorção de média intensidade aproximadamente em 3600 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} são características pelo alongamento de vibrações de O-H. Após a ação da temperatura de sinterização esta banda não é mais observada. Isso é justificável, pois, antes da sinterização há presença de água na massa padrão. Bandas devido às vibrações de alongamento de SiO_2 são vistas em 999 cm^{-1} (GOES *et al.*, 2014).

2.10.1.3 Curva de gresificação

É a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água e da retração linear da peça com a temperatura de queima. Assim, tendo-se claramente estabelecido a faixa de absorção de água desejada e a variação de tamanho admissível no produto, pode-se usar a curva de gresificação para identificar a temperatura na qual essas características são alcançadas. Além disso, a curva de gresificação permite avaliar a tolerância da massa, as variações de temperatura e as condições de processamento. Portanto, pode ser de grande utilidade como um instrumento de controle de qualidade.

A curva de gresificação também pode ser utilizada como uma ferramenta para monitorar possíveis variações da composição da massa provocadas por alterações das características entre diferentes lotes de uma mesma matéria-prima e/ou por desvios na dosagem, e tomar as ações corretivas necessárias (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1996).

Através da curva de gresificação é possível determinar qual é a retração linear de queima que uma determinada massa apresenta para a obtenção de um produto de absorção de água conhecida, e estimar quais são os limites admissíveis para a variação

da temperatura de queima do forno dentro do qual o produto ainda se apresenta com a variação dimensional exigida pela norma.

2.10.1.4 Difratoograma de Raios X

A Difratomia de Raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas muito difundida e amplamente utilizada na indústria cerâmica.

A partir dos difratogramas obtidos para uma determinada amostra, podem-se inferir informações sobre as propriedades dos diferentes compostos cristalinos. Com a difração de pó, materiais cristalinos podem ser analisados segundo os seguintes métodos: análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação de rede cristalina e parâmetros de rede, refinamento estrutural, determinação do tamanho do cristalito, tensão residual, análise de textura e estudo de defeitos cristalinos (GUINEBRETIERE, 2007).

O Difrátômetro de raios X também pode ser utilizado para identificar fases cristalinas. Por exemplo, para distinguir entre dois compostos presentes em uma mesma amostra, como ilita e quartzo presentes em argila para fabricação de cerâmica (ALBERS *et al.*, 2002).

2.10.2 Determinação da densidade aparente utilizando mercúrio

A determinação da densidade aparente de corpos cerâmicos crus é indispensável no controle do processo industrial cerâmico. A densidade aparente influi diretamente no comportamento da peça em diferentes etapas do processo cerâmico, tais como: retração linear, absorção de água e deformação piropástica, sendo também um fator crucial para a resistência mecânica da peça (DAL BÓ; NEVES; AMARAL, 2002).

De acordo com Zanelli (2011), a deformação piropástica ocorre quando, durante a queima, há a formação de abundante quantidade de fase líquida, que se torna vítrea no resfriamento, o que é comum em produtos de alta vitrificação como os porcelanatos.

As variações da densidade aparente da peça podem conduzir a contrações diferenciadas que se traduzem em diferenças dimensionais, curvaturas, entre outros. O acoplamento do suporte-esmalte também é afetado por variações da densidade aparente do suporte cerâmico, como consequência da variação do módulo de elasticidade com a densidade aparente (FONSECA, 2000).

O ensaio da densidade aparente, segundo Teixeira (2011), é feito utilizando-se o método de empuxo de mercúrio, muito embora seja rápido e de fácil utilização, preocupa devido à toxicidade elevada do metal empregado. O mercúrio é um metal pesado, de densidade $13,69 \text{ g/cm}^3$, de cor prateada e em forma líquida nas condições normais de temperatura e pressão, formando vapores à temperatura ambiente. Os vapores de mercúrio são incolores e seu cheiro pode causar sérios danos à saúde humana.

O fundamento desta técnica reside no fato de o mercúrio se comportar como um líquido não molhante, isso, quando comparado à maioria das outras substâncias, conseqüentemente ele não penetra de forma espontânea em eventuais frestas, fissuras ou mesmo furos do material imerso, exceto se houver uma pressão aplicada. Para a realização deste teste são preparados corpos de prova do biscoito cerâmico cru ou seco, de dimensões 100 mm de comprimento por 50 mm de largura, com espessura de 7 mm. A amostra é pesada e colocada sobre a superfície do mercúrio sem que esta encoste nas bordas do recipiente. É utilizado um densímetro cujo braço de imersão é baixado imergindo as amostras totalmente no mercúrio. O valor da massa imersa é registrado para que seja calculado o volume aparente da amostra.

As medidas de ordem técnica necessárias para a monitorização e controle da exposição ocupacional aos compostos mercuriais são: a avaliação permanente das concentrações de vapores e/ou poeiras de mercúrio e seus compostos no ar dos ambientes de trabalho; a substituição, sempre que possível, do mercúrio por compostos menos perigosos nos processos industriais; nas indústrias, deve-se evitar a inalação e o contato com a pele, e os processos devem ser automáticos e enclausurados; a orientação os trabalhadores sobre a toxicidade destes compostos e a necessidade de se utilizarem equipamentos de proteção individual (máscaras e vestimentas de proteção) nas

operações manuais. Se o processo é acompanhado sistematicamente por perda de mercúrio, é recomendável a instalação de um coletor de metal (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Os valores da densidade aparente, a seco ou após queima, são obtidos através da Equação 4:

$$D_{ap-Hg} = \frac{M_0 \cdot dH_g}{M_1} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

D_{ap-Hg} = Densidade aparente encontrada usando mercúrio;

M_0 = Massa do corpo de prova antes da submersão;

M_1 = Massa do corpo de prova após a submersão;

dH_g = Densidade do mercúrio.

A porosidade aparente do produto final é proporcional à absorção de água e é fixada pela sua especificação. Pode-se dizer que quanto menor o volume de poros no corpo de prova seco, ou seja, quanto maior for a sua D_{ap} , menor será a retração durante a queima. No entanto, o efeito desta variável deve ser estudado caso a caso, pois sua relevância sobre a estabilidade dimensional do produto depende do tipo de massa.

A porosidade formada durante a sinterização pode influenciar de forma negativa nas propriedades mecânicas da peça já que os poros são amplificadores de tensão e, reduzem a secção transversal, na qual a carga é aplicada, aumentando a tensão na área restante que pode gerar defeitos críticos.

2.10.3 Determinação da densidade aparente utilizando água e parafina

A parafina, neste método, é utilizada apenas para promover a impermeabilização do suporte cerâmico cru. Dessa forma, pode ser imersa na água sem que exista absorção do líquido. A parafina é a mesma usada para fabricar velas.

A modernização tecnológica imposta pela competitividade entre as empresas do ramo cerâmico mundial faz com que a busca pela qualidade total do seu processo produtivo não pare de crescer. Com o objetivo de promover um ambiente mais sadio para os profissionais que fazem o controle de qualidade da peça crua, logo após a sua prensagem, foi desenvolvido um novo método de determinação da densidade aparente do suporte cerâmico cru. Antigamente, o método usado envolvia a utilização de um metal pesado muito prejudicial à saúde humana, o Mercúrio (Hg), com o método proposto a seguir este é totalmente eliminado utilizando apenas água e parafina (DAL BO *et al.*, 2002).

O procedimento experimental é realizado a partir das sete etapas: preparação das amostras do SPRC cru; fundição de parafina; pesagem destas amostras; imersão do suporte na parafina (impermeabilização); pesagem do suporte cru impermeabilizado; imersão do suporte impermeabilizado na água e pesagem da massa de fluido deslocado pela peça. Ao final, o cálculo da densidade aparente é feito com a Equação 5.

$$D_{ap} = \frac{m \cdot D_{H_2O} \cdot D_{Parafina}}{M' \cdot D_{Parafina} - m_{Parafina} \cdot D_{H_2O}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

D_{ap} = Densidade aparente do suporte cerâmico cru;

$D_{Parafina}$ = Densidade da parafina;

D_{H_2O} = Densidade da água;

m = Massa do suporte;

$m_{parafina}$ = Massa da parafina que impermeabilizou o suporte;

M' = Massa de água deslocada pelo suporte cerâmico cru;

2.10.4 Retração linear

Entre as características das cerâmicas, observa-se a retração linear, uma consequência do processo de sinterização que se define pelo agrupamento de moléculas que compõem a cerâmica à medida que a temperatura aumenta, estando sempre abaixo do ponto de fusão do material e fazendo com que as imperfeições e poros diminuam, aumentando assim a densidade do material e diminuindo suas dimensões.

Para controlar a variação da retração linear em função da temperatura é utilizada uma ferramenta chamada curva de gresificação, que permite avaliar a sensibilidade das massas cerâmicas frente às variações de temperatura e condições de processamento, como teor de umidade, pressão de compactação e variações no processo de secagem e queima (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1997).

A retração linear de uma placa se refere à etapa que ocorre durante o tratamento térmico. Ao passo que a temperatura aumenta ocorre a remoção da umidade, fazendo com que as imperfeições e os poros diminuam chegando a um estado de densificação máxima, resultando em uma diminuição de suas dimensões.

A determinação dessa propriedade é parte importante das etapas de caracterização das argilas, pois, indica as condições ideais do processamento da cerâmica, incluindo taxas patamares e temperaturas de queima adequadas para manter as propriedades dentro das normas estabelecidas (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1996, 1997).

O controle da retração linear é amplamente utilizado no controle do tamanho do produto final, pois os requisitos de qualidade das placas cerâmicas para revestimentos são estabelecidos através de normas nacionais (NBR 13818) e internacionais (ISO 13006), sendo que um destes requisitos é a uniformidade dimensional.

O alto encolhimento provoca a destruição do material cerâmico, tanto nas etapas de queima quanto nas de secagem, e o menor grau de retração linear é um fator que pode contribuir para reduzir o risco de aparecimento de rachaduras e defeitos dimensionais em amostras de cerâmica (VIJAYARAGAVAN *et al.*, 2018).

O registro da medição da variação dimensional sofrida pelo SPRC após secagem ou queima é realizado com o auxílio de um paquímetro, e seu valor, em milímetros é obtido utilizando a Equação 6.

$$RL_{\%} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100$$

**Equação
6**

Onde:

$RL_{\%}$ = retração linear;

l_0 = comprimento inicial;

l_1 = comprimento final.

2.10.5 Absorção de água

A absorção de água (Abs) é uma propriedade do corpo cerâmico que está diretamente relacionada com a porosidade da peça. A Abs está relacionada com a porosidade aberta dos corpos de prova. Quanto menor for absorção de água maior será sua resistência mecânica. No entanto, existe influência da absorção de água em outras propriedades como a resistência ao impacto, resistência ao gelo, resistência química, entre outras.

De acordo com o padrão internacional, a Abs é uma propriedade principal a ser considerada na caracterização de peças cerâmicas de qualquer tipo. Sua porcentagem revela a porosidade aberta da peça que reflete no seu grau de vitrificação (MARLES-MARQUEZ; RICÓN; ROMERO, 2008).

Para cumprir o padrão internacional para Abs <10%, é necessário não adicionar mais de 15,0% de resíduos e sinterizar em temperatura próxima a 1.150 °C. Se os corpos de prova forem classificados como tendo uma absorção de água >10%, então mais resíduos podem ser adicionados e temperaturas mais baixas podem ser aplicadas (ABNT, 1993, NBR 13006; AMIN *et al.*, 2017).

A análise da absorção de água é de extrema importância, uma vez que as normas de qualificações se baseiam principalmente nesta para homologar uma classe a um revestimento. Esta análise é feita pesando-se os corpos de provas depois de queimados e em seguida os mesmos são mantidos imersos em água fervente por duas horas. Após a fervura, esses corpos de provas são pesados e esses dados são aplicados na Equação 7, apresentada a seguir.

$$\%Abs = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \cdot 100$$

**Equação
7**

Onde:

Abs = Absorção de água;

M_0 = Massa inicial;

M_1 = Massa final.

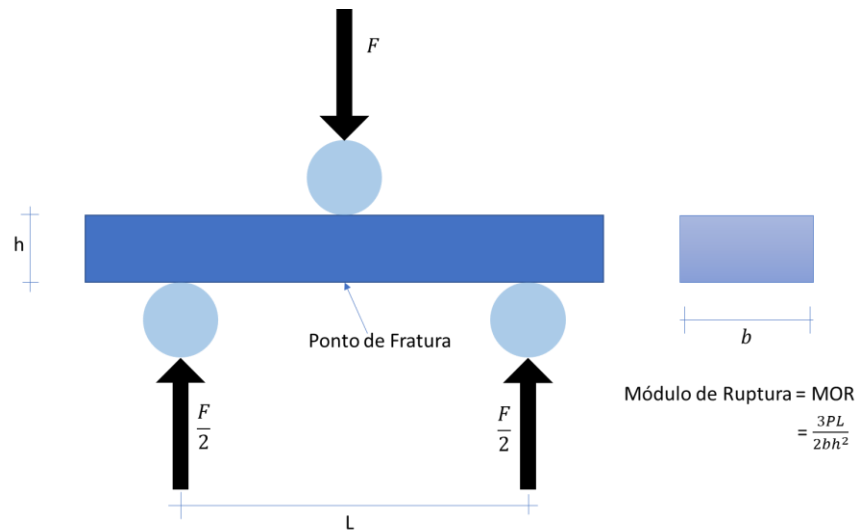
2.10.6 Módulo de Ruptura à Flexão - MRF

É a resistência que a peça cerâmica oferece a uma força aplicada ortogonalmente à sua superfície, estando ela apoiada na parte inferior em dois pontos. Pode ser medida na peça úmida, seca ou queimada. A resistência à ruptura pode ser medida de duas maneiras: pelo módulo de resistência à flexão (N/mm² ou Kgf/cm²), que é a resistência própria do material; ou pela carga de ruptura (N ou Kgf), a qual depende do material (quanto menor a porosidade, maior a resistência à compressão) e da espessura da peça.

Para avaliação de materiais cerâmicos utiliza-se comumente o conceito de módulo de resistência à flexão como um parâmetro de processo e qualidade nas etapas de fabricação de um determinado corpo cerâmico (ARANTES *et al.*, 2001). Segundo a ABNT NBR 13818 (1997), a resistência da placa cerâmica é chamada de módulo de resistência à flexão (MPa, N/mm² ou Kgf/cm²) que é a medida de coesão interna do material. A carga de ruptura (N ou Kgf) depende não só do material cerâmico como também da espessura da placa.

Em um corpo cerâmico, antes da queima, somente as partículas de argila encontram-se em contato, sendo assim, a resistência do corpo à verde se dá em função das forças de ligação entre as partículas de argila, logo, a resistência mecânica será função do número de ligações existentes ao longo da superfície de fratura e da energia de uma ligação simples entre as partículas. Alguns fatores que influenciam a resistência à flexão de peças cerâmicas são: variação na conformação, dimensões da peça, distribuição granulométrica e temperatura (VIEIRA; MONTEIRO; PINATTI, 1999). A Figura 12 apresenta o esquema básico de funcionamento do ensaio, em que a distância entre os apoios é L e o ponto de fratura se localiza a L/2 dos apoios.

Figura 12 – Esquema do ensaio de flexão.



Fonte: Adaptado de Callister (2016).

Em geral, não se empregam ensaios de tração para caracterizar materiais cerâmicos, pois, os materiais são difíceis de confeccionar (caros) e escorregam das garras da máquina, já que não sofrem deformação plástica, entretanto sofrem esmagamento pelas garras de fixação do equipamento. Por essas razões, o ensaio empregado para se estudar o comportamento tensão (σ) e da deformação (ϵ) em materiais cerâmicos é o de flexão em 3 ou 4 pontos. Neste estudo foi utilizado o ensaio à flexão de três pontos. Esses valores podem ser calculados com base na Equação 8.

$$MRF = \frac{3PL}{2bh^2}$$

**Equação
8**

Na qual:

P = carga de ruptura;

L = distância entre os suportes;

b = largura da amostra;

h = espessura da amostra.

Em algumas cerâmicas com alto teor de óxido de alumínio, titanato de bário e nitreto de silício, o aumento do comprimento de uma trinca pode ser causado pelas condições ambientais: temperatura e umidade. O que determina a resistência mecânica de um material é a existência de falhas críticas na região de máxima sollicitação mecânica (APPENDINO *et al.*, 2004).

2.10.7 Expansão de extração

A energia elástica, que permanece armazenada na peça durante a fase de compactação, começa a ser dissipada à medida que se retira a carga e extrai-se a peça, provocando um aumento de suas dimensões. Essa expansão, após a prensagem, chamada de expansão de extração, se dá tanto na direção em que se aplicou a carga durante a compactação como também na direção perpendicular à aplicação da carga.

De acordo com Amorós *et al* (1994) esta ampliação, ou recuperação elástica, corresponde ao aumento de tamanho que as peças apresentam durante a extração dos estampos da prensa. Expansão tem sua origem na restauração variável das partículas quando as pressões da punção e do estampo deixam de atuar durante a extração das peças.

Apesar de uma pequena expansão de extração ser necessária, pois favorece o descolamento entre a punção e a peça durante a extração, se o aumento das dimensões ocorrer de forma excessiva, ele ocasiona com frequência problemas e defeitos nas peças. Considera-se aceitável uma expansão de extração linear inferior a 0,75% (ALBARO, 2001b).

O tamanho do produto final pode ser determinado a partir das dimensões do estampo da prensa e das variações de tamanho sofridas pela peça durante o processo, como expressa a Equação 9.

$$L_i = L_0 + EE - RLs - RLq$$

**Equação
9**

Onde:

L_i = comprimento final;

L_0 = comprimento do molde;

EE = expansão na extração do molde;

RLs = retração linear de secagem;

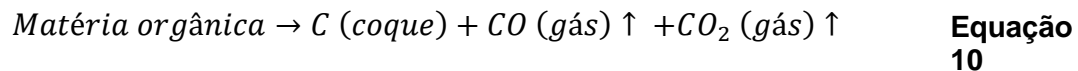
RLq = retração linear de queima.

2.10.8 Tendência à formação do coração negro

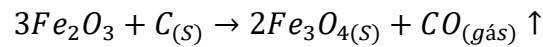
As matérias orgânicas são compostas de carbono incorporados à matéria-prima na natureza. Quando encontradas em percentuais específicos nas argilas, elas geram, nos SPRCs, o defeito conhecido como coração negro, que consiste numa região escura, geralmente acinzentada, que se estende paralelamente à face e próxima à meia altura da espessura, ao longo da peça. A região escura tende a desaparecer nas proximidades das bordas da peça.

Segundo Damiani *et al.* (2001), existem duas principais reações responsáveis pelo desenvolvimento do coração negro.

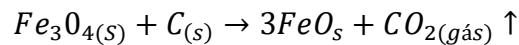
A primeira ocorre quando a matéria orgânica sofre uma carbonização ou pirólise, catalisadas pelo silicato de alumínio também presente nos argilominerais, se transformando em coque (Equação 10).



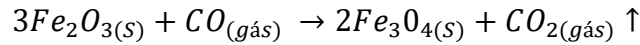
A segunda ocorre quando as elevadas capacidades redutoras de C e CO produzidas pela reação apresentada na Equação 10 provocam a redução do Ferro (Fe_3O_4 e FeO), também presente na argila (Equação 11, Equação 12, Equação 13 e Equação 14).



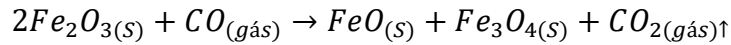
**Equação
11**



**Equação
12**



**Equação
13**



**Equação
14**

O Ferro reduzido apresenta coloração mais escura e é mais fundente do que no seu estado oxidado. Assim sendo, a fusibilidade da massa na região em que o ferro está reduzido (coração negro) é maior do que o restante da peça e isso dificulta a saída dos gases liberados pelas reações nas equações anteriores.

Algumas consequências danosas podem ocorrer com a presença do coração negro, como inchamento da peça, deformações piro plásticas, deterioração das características técnicas e estéticas do produto, entre outras. Isso justifica o interesse em evitá-los.

Um método eficaz para analisar a tendência à formação de coração negro é preparar corpos de prova com espessura maior que as normalmente utilizadas (em torno de 40 gramas), com uma pressão de compactação de 110 Kgf/cm² e queimá-los em ciclos rápidos. Submetendo o material a situações mais críticas que as condições reais, não alcançando, desta forma, o tempo necessário para a eliminação da possível matéria orgânica presente no produto. Deve-se, então, cortá-las perpendicularmente e observar a presença ou não do defeito.

2.10.9 Expansão por umidade

A expansão de uma placa cerâmica pode ocorrer por dilatação térmica ou por umidade. Os minerais que entram na composição da matéria-prima das placas cerâmicas contêm água em suas moléculas, porém, no processo de queima durante a fabricação,

essa água é volatilizada (BAUER; RAGO, 2000). Logo após o processo de queima e durante meses e anos após a fabricação ocorrerá a reidratação por absorção de água, provocando um aumento dos minerais e expandindo o corpo cerâmico.

A expansão por umidade, também chamada de dilatação higroscópica, é, portanto, o aumento de tamanho da placa cerâmica na presença de umidade. Ela tem início assim que a peça entra em contato com o meio ambiente na saída do forno. Por conseguinte, quando da aplicação do revestimento, uma pequena parte da dilatação já ocorreu e o restante ocorrerá com o revestimento já assentado.

O tempo de estocagem da placa cerâmica também pode influenciar, uma vez que grande parte deste aumento pode ter ocorrido no período de armazenamento, resultando em pequena dilatação após o assentamento. Para se obter placas cerâmicas com baixos valores de expansão por umidade, são necessários alguns cuidados no processo de fabricação visando à formação de estruturas bem organizadas. Para a avaliação da expansão por umidade existente e a ocorrer, são empregadas as seguintes definições:

- Expansão por umidade ocorrida: remoção da água adsorvida (comprimento da peça no momento da determinação em relação ao comprimento após requeima em Mufla);
- Expansão por umidade efetiva: processos que aceleram a reidratação total do produto cerâmico que iria ocorrer durante anos (comprimento do corpo de prova após o ensaio acelerado em relação ao comprimento após requeima em Mufla) (BAUER, 2000).

Para evitar problemas de descolamento das placas cerâmicas, o limite da expansão por umidade efetiva, embora não esteja especificado na NBR 13818, é recomendado (a depender do uso da placa) como 0,6 mm/m (NASTRI *et al.*, 2016). A expansão por umidade é calculada de acordo com a Equação 15.

$$EU = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 1000$$

**Equação
15**

Onde:

EU = expansão por umidade;

l_1 = corpo de prova úmido;

l_0 = corpo de prova seco.

Os resultados são expressos em mm/m.

2.10.10 Coeficiente de dilatação térmica

A dilatação térmica que a maioria dos materiais experimenta pela ação do calor é uma consequência do aumento da sua energia interna, a qual determina uma maior amplitude das vibrações térmicas moleculares e, portanto, um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. Esta dilatação é uma propriedade característica do material e é denominado de coeficiente de expansão térmica, podendo se referir a um volume, à superfície ou ao comprimento.

Os sólidos policristalinos apresentam diferentes coeficientes de dilatação, segundo as direções aos eixos cristalográficos. Por outro lado, os corpos isotrópicos apresentam valores de coeficiente de dilatação linear (α) constantes, em qualquer que seja a direção cristalográfica que as medidas sejam realizadas.

A variação dimensional de um material em função da temperatura ocorre continuamente, desde que não ocorram mudanças estruturais. Se o corpo experimentar, durante o aquecimento, alguma transformação como: transições polimórficas, cristalização ou devitrificação e transição vítrea, a curva dilatométrica registrará uma descontinuidade cuja intensidade dependerá do grau de transformação sofrido pelo material (AMORÓS *et al.*, 1994).

O coeficiente de dilatação linear ocorre quando a temperatura de um corpo sólido se eleva de um T a outro valor T + ΔT, seu comprimento L sofre um aumento ΔL. O coeficiente de dilatação médio entre as temperaturas T e ΔT é dado pela Equação 16.

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

**Equação
16**

Onde:

L = comprimento total da amostra;

ΔL = variação do comprimento;

ΔT = variação da temperatura.

2.10.11 Perda ao fogo

Esta perda é utilizada para determinar o teor de materiais orgânicos e da água de cristalização contidos nos constituintes dos materiais para fundição, a fim de prevenir defeitos causados por gases. A perda ao fogo é a quantificação da perda de massa do material cerâmico após a etapa de queima (M-CIENTECC – 0 – 28,1995).

Os princípios da perda de fogo são: avaliar durante a queima, a decomposição e a eliminação de materiais orgânicos presentes nos sólidos dos materiais utilizados em sinterização, bem como os carbonatos, a água de cristalização e os gases em uma temperatura com variação entre 940°C e 960°C. Para materiais contendo óxidos, deve-se efetuar o ensaio em atmosfera inerte.

Consiste na determinação da porcentagem de materiais eliminados por calcinação em temperaturas específicas (Equação 17).

$$\text{Perda ao Fogo (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_1}$$

Equação 17

Onde:

M_1 = Massa do corpo de prova seco;

M_2 = Massa do corpo de prova queimado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste estudo foi o rejeito químico industrial e a massa cerâmica, identificados, respectivamente, como RSTS e Massa Cerâmica.

A partir da massa padrão fornecida, foram formuladas várias composições acrescentando o RSTS em diversas proporções. Testes foram conduzidos com estas massas visando à fabricação de revestimentos semiporosos (classe de absorção de água BIIb) e porcelanatos (classe de absorção de água BIa).

Inicialmente, o RSTS, de constituição pastosa, foi incorporado na massa, sem secagem prévia. Em um segundo momento este rejeito foi seco em estufa a 110 °C, moído com almofariz e pistilo até passagem completa em peneira em malha ABNT #80 (abertura de 180 µm), dimensionamento adequado para facilitar a homogeneização do resíduo e, posteriormente, foi caracterizado quanto às suas composições química e mineralógica. A composição química foi realizada por fluorescência de raios X a partir de pastilha fundida com tetraborato de lítio em equipamento Rigaku, modelo ZSX Primus II, e a perda ao fogo foi determinada por calcinação a 1000 °C. A análise mineralógica foi realizada pelo método do pó através de difração de raios X em equipamento Rotaflex, modelo RU200B.

Após essa caracterização, corpos de prova foram produzidos em dois laboratórios em Alagoas, inicialmente no Laboratório Industrial na empresa parceira, situada na cidade de Marechal Deodoro e depois na UFAL de Maceió, no Laboratório de Eletroquímica e Microsistemas de Análise (LEMAN).

Um terceiro laboratório foi utilizado, em São Paulo, o Centro de Revestimento Cerâmico (CRC), na cidade de São Carlos.

Foram formuladas, preparadas e ensaiados 13 lotes de massa cerâmica, incorporando-se 08 percentuais de resíduo, sendo: 0,5%; 1,0%, 1,5%; 2,0%, 4,0%, 5,0%; 6,0% e 10 % em peso de resíduo de RSTS. Além desta variação de percentuais de incorporação os corpos cerâmicos foram submetidos a 12 temperaturas diferentes,

sendo: 1.170°C / 1.184 °C; 1.180 °C / 1.184 °C; 1.170 °C / 1.180 °C; 1.060 °C; 1.080 °C; 1.160 °C; 1.180 °C; 1.115 °C; 1.120 °C; 1.130°C; 1.200 °C e 1.175°C.

3.1 CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS EM ALAGOAS: LABORATÓRIO INDUSTRIAL E LEMAN

3.1.1 Preparação da massa

Foram produzidos 632 corpos de prova, sendo 449 no laboratório industrial e 183 no LEMAN.

As matérias-primas principais utilizadas para composição dos corpos de prova são os argilitos, siltitos e varvitos, fornecidas pela Pointer.

Após a caracterização inicial, realizou-se a homogeneização da massa em moinho de bolas de laboratório durante 30 s para cada peça visando aumentar a intimidade de mistura entre as matérias primas da massa, para o corpo de prova padrão. Para os corpos de prova dosados com o rejeito industrial, o procedimento foi o mesmo acrescido apenas da adição do RSTS com a composição descrita na Tabela 4.

As massas obtidas foram umidificadas adicionando-se 8,0%, em massa de água sobre a massa total de cada composição e homogeneizando-as por 40s para cada peça.

A partir da Massa Cerâmica, foram formulados dois tipos distintos de peças: o grupo com corpos de prova apenas compactadas e os com corpos de prova queimados após compactação. Em Alagoas os experimentos envolveram duas cidades Marechal Deodoro e Maceió.

A primeira etapa foi realizada no Laboratório Industrial da empresa parceira, situada em Marechal Deodoro, neste laboratório foram produzidos cinco lotes, sendo o lote 01 com corpos de prova apenas compactados. Para todos os lotes foram produzidos corpos de prova padrão, isento de RSTS. Quatro lotes tiveram seus corpos de prova queimados, lotes 02, 03, 04 e 05 com seis percentuais diferentes de incorporação de resíduo, conforme mostra a parte superior da Tabela 4.

Na segunda etapa utilizou-se o LEMAN (Laboratório de Eletroquímica e Microsistema de Análises) da UFAL - Maceió, neste laboratório foram produzidos também cinco lotes, sendo o lote 06 com corpos de prova apenas compactado. Para todos os lotes foram produzidos corpos de prova padrão, isento de RSTS e os demais lotes 07, 08, 09 e 10 foram queimados com três percentuais diferentes de incorporação de resíduo, conforme mostra a parte inferior da Tabela 4.

A produção de lote padrão foi considerada obrigatória pois, desta forma, é sempre possível estabelecer o paralelo entre peças com RSTS e peças isentas de resíduo.

Tabela 4 – Composições dos CPs - Indústria e LEMAN.

INDÚSTRIA – Marechal Deodoro (%)						
Matérias-primas	RSTS	RSTS	RSTS	RSTS	RSTS	RSTS
Padrão Industrial	99,50	99,00	98,50	98,00	95,00	90,00
% de Incorp.	0,50	1,00	1,50	2,00	5,00	10,00
LEMAM – UFAL (%)						
Matérias-primas	RSTS		RSTS		RSTS	
Padrão Industrial	99,00		97,50		98,00	
% de Incorp.	1,00		1,50		2,00	

Fonte: A autora (2018).

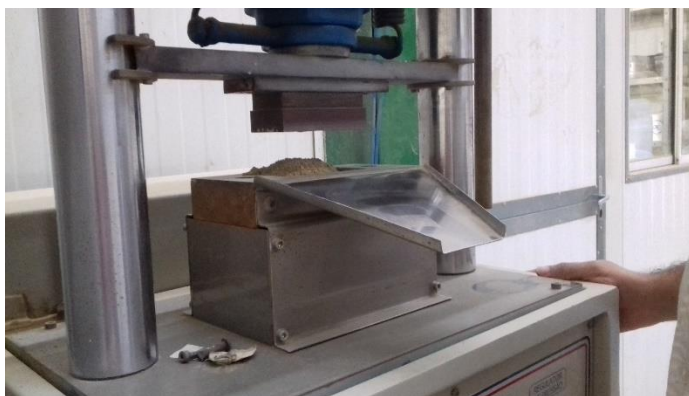
3.1.2 Compactação dos corpos de prova

Os corpos de prova prismáticos foram moldados em uma matriz de dimensões 100 mm x 50 mm x 7mm e prensados em prensa uniaxial (Figura 13), hidropneumática de bancada da marca SERVITECH, modelo CT-335, com carga de compactação aplicada de 250 toneladas, fornecendo uma pressão de $\pm 34,5$ MPa.

Esta prensa é munida com um manômetro, acionamento de descida rápida, alavanca manual e porta amostra. O procedimento foi realizado em oito etapas: (1) fechamento para direita da manípula de subida; (2) carregamento do molde com um

recipiente; (3) retirada do excesso com uma rasqueta; (4) acionamento o botão de descida rápida; (5) movimentação da alavanca manual para chegar à pressão desejada, com capacidade de 30 toneladas; (6) abertura suave para esquerda do manípulo de subida; (7) levantamento do botão de extração; e (8) retirada do corpo de prova do suporte.

Figura 13 – Prensa hidráulica para compactação dos corpos de prova.



Fonte: A autora (2018).

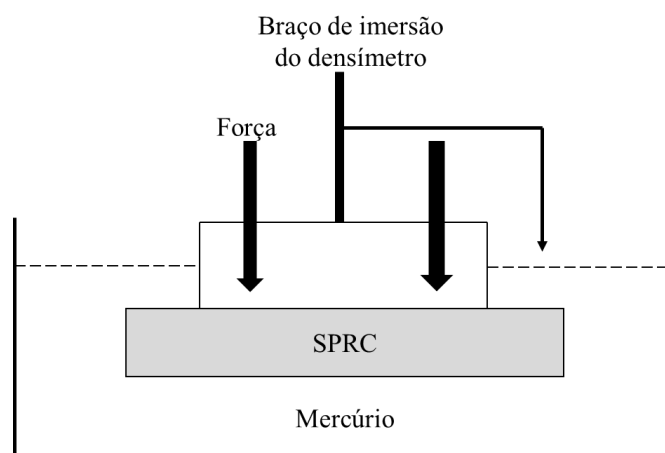
3.1.3 Secagem

Após moldados, os corpos de prova foram colocados nas diversas prateleiras da estufa observando que a carga utilizada sobre cada prateleira não pode exceder 40,0% do espaço entre as prateleiras, a fim de proporcionar uma perfeita circulação de ar e manter suas características técnicas de funcionamento, controlando a temperatura para proporcionar uniformidade. Foi utilizada uma estufa da SOLOTEST, modelo QS 3176-50, com temperatura de 110 °C durante 2,5 horas.

3.1.4 Ensaio de densidade aparente no mercúrio

Realizado com os corpos de prova secos, determinando-se a massa com a utilização de uma balança semi analítica, Marte, modelo 3300, com precisão 0,001. Na sequência, o corpo de prova foi colocado sobre a superfície do mercúrio, evitando contato com as bordas do recipiente, constituído de material inerte. O braço de imersão do densímetro foi movido para baixo promovendo a imersão total do corpo de prova no mercúrio (Figura 14). A densidade aparente foi calculada através da Equação 4, aqui rerepresentada para conveniência do leitor, a partir da relação entre a massa da amostra e o seu volume aparente.

Figura 14 – Esquemática do ensaio de densidade aparente com mercúrio.



Fonte: A Autora (2018).

$$D_{ap-Hg} = \frac{M_0 \cdot dH_g}{M_1}$$

**Equação
4**

3.1.5 Sinterização

Após a compactação e secagem, os corpos de prova produzidos na indústria foram sinterizados em forno industrial e os produzidos no LEMAN em Mufla, seguidos de testes para caracterização.

No laboratório industrial foi utilizado um forno industrial com três queimadores e ciclo de 25 minutos, sendo operado em quatro períodos diferentes: o primeiro período com rampa superior a 1.170°C e rampa inferior a 1.184°C; o segundo período com rampa superior a 1.180°C e rampa inferior a 1.184°C; o terceiro período com as mesmas condições do primeiro; e o último período com rampa superior a 1.170°C e rampa inferior a 1.180°C.

No LEMAN, foram utilizadas as temperaturas crescentes de 1.060 °C, 1.080 °C, 1.160 °C e 1.180 °C.

3.1.6 Ensaio de absorção de água

Os corpos de prova secos tiveram suas massas medidas em balança semi analítica com resolução de 0,01%, de 0,001 g. O ensaio foi realizado em água em ebulição a 120 °C durante duas horas e esfriando durante 2 horas, promovendo, assim, a saturação dos poros dos corpos de prova. Logo após, retirou-se a água superficial e os corpos de prova foram secos em dessecador e pesados novamente.

O cálculo da absorção de água foi realizado de acordo com a Equação 7 aqui reproduzida novamente.

$$\%Abs = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \cdot 100$$

**Equação
7**

3.1.7 Ensaio de retração linear

A retração linear é um dos itens que possibilita a construção da curva de gresificação. Nos lotes 01 e 06, a retração foi determinada com corpos de prova compactados antes do processo de queima. Já nos lotes 02 a 05 e 07 a 10, o ensaio foi realizado em corpos de prova compactados e queimados.

Inicialmente, realizou-se a retração linear a seco a partir da medição no sentido do comprimento do corpo de prova seco, sendo feito a leitura, utilizando um paquímetro digital 150mm/ 6, CSX-B (sem saída) da marca MINUTOYO, precisão 0,01 mm e registro expresso em mm. Posteriormente, realizou-se a mesma operação com o corpo prova sinterizado. O cálculo foi efetuado empregando a Equação 6 aqui rerepresentada.

$$\%RL = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100$$

**Equação
6**

3.1.8 Ensaio de carga de ruptura

Inicialmente, com corpos de prova úmidos, determinaram-se as cargas de ruptura a verde, ou seja, logo após extração da prensa, e em seguida a carga de ruptura a seco para os corpos de prova secos em estufa a 110 °C. Utilizou-se o teste de flexão através do ensaio de tensão de ruptura à flexão por três pontos, utilizando um flexímetro SERVITCH, modelo 5582.

3.1.9 Análises prévias de investigação da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi feito um estudo comparativo do comportamento da argila e das peças padrão em temperaturas diferentes, através de uma análise por FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer). Esta análise se baseia na teoria de Morero (1959). Como esta teoria considera que as bandas de absorção são resultantes de contribuições específicas dos diferentes isômeros configuracionais, são introduzidas transformações na formulação original da Lei de Lambert-Beer.

Os grupos funcionais que têm momento de dipolo intenso dão em geral, origem a absorções intensas no infravermelho. As regiões mais importantes do espectro de infravermelho estão envolvendo o início e o final do espectro, e compreendem as faixas de 4000 - 1300 cm⁻¹ (2,5 - 7,7 μm) e 900 - 690 cm⁻¹ (11 - 15,4 μm). A região inicial, de

alta energia, é chamada região dos grupamentos funcionais, aqui se encontram as absorções de hidroxila de álcool, ácido carboxílico, fenol, enol, vibrações de NH de aminas primárias e secundárias, grupo carbonila e outros (SILVERSTEIN, 2000).

3.2 CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS EM SÃO PAULO NO CRC

3.2.1 Preparação dos corpos de prova

Foram produzidos 322 corpos de prova, sendo 306 com as dimensões 60mm x 20mm x 6 mm e 16 com dimensões 60mm x 20mm x 10mm, com a espessura ampliada para os testes de tendência à formação do coração negro. A massa foi homogenizada no moinho de bolas de laboratório durante 30s para cada peça, para o corpo de prova padrão. Os corpos de prova foram dosados com técnicas similares às dosagens em laboratório industrial e no LEMAM.

Neste laboratório, localizado na cidade de São Carlos, foram produzidos 03 lotes, apenas o lote 11 compactado. Para os três lotes foram produzidos corpos de prova padrão, com Zero % de RSTS. Os lotes 12 e 13 foram queimados com três percentuais. A Tabela 5 mostra a incorporação destes três percentuais de resíduos, 2 %, 4% e 6%. As massas obtidas foram umidificadas adicionando-se 8,0% em massa de água sobre a massa total de cada composição.

Tabela 5 – Composição dos CPs no CRC

CRC – São Carlos (%)				
Matérias-primas	Padrão Industrial	RSTS	RSTS	RSTS
Padrão Industrial	100,00	98,00	96,00	94,00
% de Incorp.	-	2,00	4,00	6,00

Fonte: A autora (2018).

3.2.2 Compactação dos corpos de prova

A seguir, os corpos de prova prismáticos foram prensados em prensa hidráulica de laboratório NANNETTI (Figura 15), cuja matriz para corpos de prova duplos, munida

com caixa de proteção em acrílico, tem dimensões de 60 mm x 20mm x 6 mm. A carga de compactação aplicada foi de 260 toneladas, fornecendo uma pressão de ± 40 MPa.

Figura 15 – Compactação dos corpos de prova.



Fonte: A autora (2018).

3.2.3 Secagem

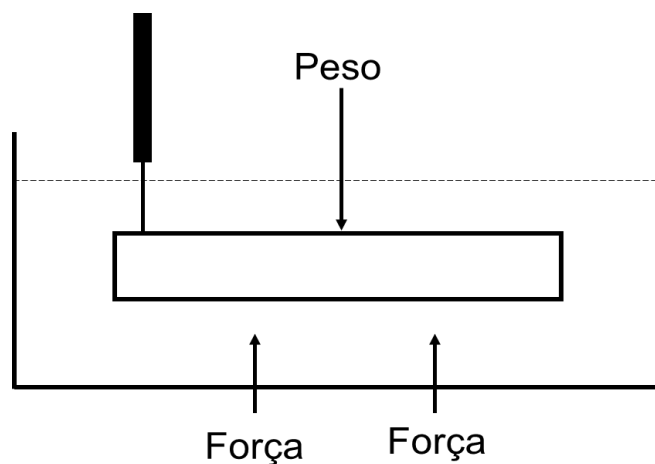
Após moldados, os corpos de prova foram colocados em estufa SOLOTEST-QS, modelo 3176-52, com temperatura de 110 °C durante 24 horas, observando que a carga utilizada sobre cada prateleira não pode exceder 30,0% a fim de produzir uma coluna de circulação de ar e manter suas características técnicas de funcionamento. Controlou-se a temperatura para proporcionar a uniformidade da mesma.

3.2.4 Ensaio de densidade aparente na água

Após a secagem dos corpos de prova, a massa foi determinada em balança analítica (incerteza de 0,01 g). Posteriormente, o corpo de prova foi imerso em parafina para impermeabilização e uma nova pesagem foi realizada. Na sequência, o corpo de

prova foi imerso na água (Figura 16) em um balanço de forças e, assim, calculado a massa do fluido deslocada pelo corpo de prova. Seu valor é calculado empregando a Equação 5 rerepresentada a seguir.

Figura 16 – Esquemática do ensaio de densidade aparente com água.



Fonte: A Autora (2018).

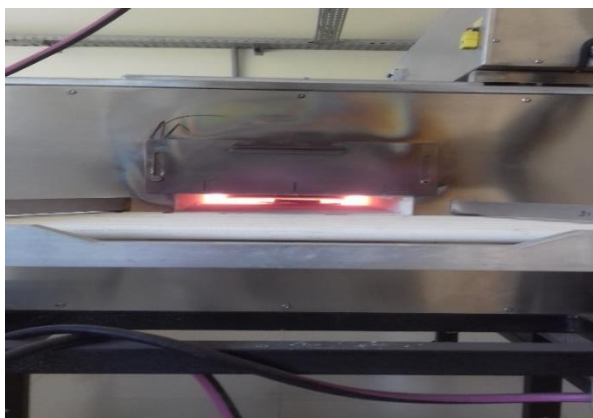
$$D_{ap} = \frac{m \cdot \rho_{H_2O} \cdot \rho_{Parafina}}{M' \cdot \rho_{Parafina} - m_{Parafina} \cdot \rho_{H_2O}}$$

Equação 5

3.2.5 Sinterização

A seguir, os corpos de prova foram queimados em fornos de queima rápida de laboratório (Figura 17). Este processo ocorre por meio de ciclos de queima similares aos ciclos industriais utilizados em cada processo e variam entre 25 e 35 minutos aproximadamente. As temperaturas de sinterização aplicadas em cada um dos lotes são apresentadas no Quadro 4.

Figura 17 – Sinterização das SPRCs



Fonte: A Autora (2018).

As temperaturas de sinterização estão resumidas no Quadro 4. Os lotes 02,03,04 e 05 foram queimados em forno industrial que possuem rampa inferior e rampa superior. Os lotes 07, 08,09 e 10 foram queimados em uma mufla. Os lotes 12 e 13 foram queimados em uma miniatura de forno industrial.

Quadro 4 – Temperaturas de sinterização para os lotes analisados (°C)

Local	Lote	Padrão	Incorporação (%) RSTS								Tipo	
			0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	5,0	6,0	10,0		
IND.	01											
	02	1.170 1.184				1170 1184			1170 1184		1170 1184	BIlb
	03	1.180 1.184	1180 1184	1180 1184	1180 1184	1180 1184						BIlb
	04	1.180 1.184	1180 1184	1180 1184	1180 1184	1180 1184						BIlb
	05	1.170 1.180	1180 1184	1180 1184	1180 1184	1180 1184						BIlb
LEMAN	06											
	07	1.060		1060	1060	1060						BIlb
	08	1.080		1080	1080	1080						BIlb
ΔT 80°C	09	1.160		1160	1160	1160						BIa
	10	1.180		1180	1180	1180						BIa
CRC	11											
	12	1.120				1.130	1.120		1.115			BIlb
ΔT 80°C	13	1.200				1.175	1.175		1.175			BIa

FONTE: A autora (2018).

Os lotes 01, 06 e 11 são apenas compactados, não submetidos à temperatura para sinterização. Os lotes padrão são com incorporação nula de resíduo.

3.2.6 Ensaio de absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de maneira idêntica à da indústria e do LEMAN, sendo diferente apenas a marca da balança analítica utilizada, que neste processo foi a MARTE/SHIMADZU, modelo AY e capacidade de 220 g x 0,1 mg.

Os ensaios de absorção de água e de retração linear são consolidados na curva de gresificação. Para os corpos porcelanatos foram avaliadas oito temperaturas, no intervalo de 1.130 °C a 1.200 °C, com $\Delta T = 10$ °C. Os corpos semi-porosos foram avaliados em quatro temperaturas no intervalo de 1.100 °C a 1.1400 °C, com variação de temperatura de 10°C.

3.2.7 Ensaio de retração linear

Este ensaio avaliou a variação dimensional no sentido do comprimento (l). Primeiro o corpo de prova úmido (retração linear de secagem), imediatamente após a extração da prensa, teve esta dimensão medida e registrada com paquímetro digital STARRET 780 (incerteza 0,001 cm). Após a secagem foram procedidas novas medições (retração linear de queima). A fórmula utilizada para os cálculos é a Equação 6 aqui rerepresentada.

$$\%RL = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 6}$$

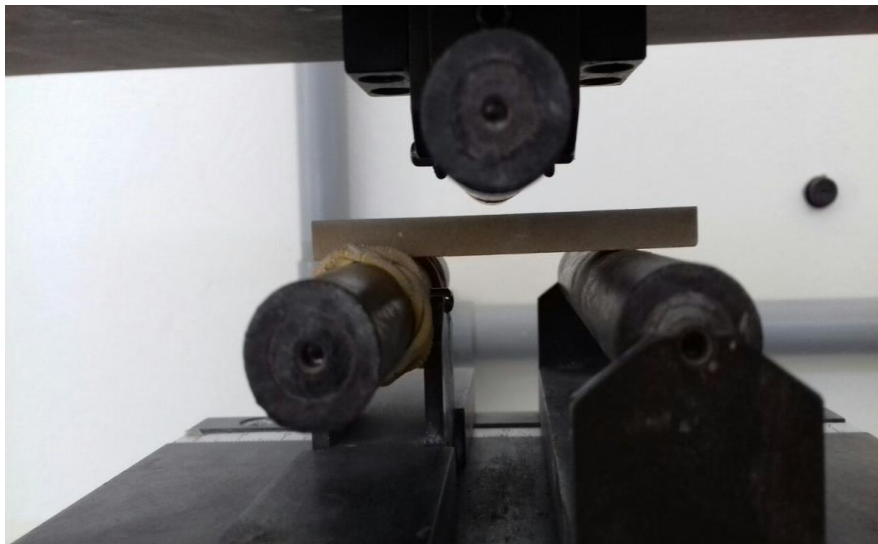
3.2.8 Ensaio de carga de ruptura

Os corpos de prova foram escolhidos por amostragem representativa dentro do lote ensaiado, sendo todos placas inteiras. Os corpos de prova foram secos na estufa SOLOTEST-QS 3176-52 (110±5 °C) até se obter uma massa constante, esfriando dentro da estufa ou no dessecador até atingir a temperatura ambiente.

As placas foram ensaiadas até 26 horas depois que o aquecimento começou. Foi utilizado um flexímetro NANNETTI CC-96-2006 (Figura 18), com teste de flexão em três pontos, sendo a flexão à verde feita com corpos de prova úmidos, ou seja, logo após a extração da prensa e secado em estufa.

O teste de carga de ruptura à flexão a seco foi realizado após a etapa de sinterização. Existe uma relação entre a porosidade do corpo cerâmico e a sua resistência mecânica, medida pela carga de ruptura (N) ou pelo módulo de resistência à flexão do material (N/mm^2), em que se pode verificar, experimentalmente, que quanto maior a porosidade menor a resistência mecânica e vice-versa. Então, nota-se pelas tabelas apresentadas nos resultados, com as características dos corpos de prova queimados, que um produto com maior resistência mecânica, ou seja, com uma qualidade técnica superior, necessita de uma absorção de água tendendo a zero, ou a menor possível.

Figura 18 – Flexímetro



Fonte: A Autora (2018).

3.2.9 Ensaio de expansão de extração

Este ensaio considerou a variação dimensional de comprimento do corpo de prova após extração da prensa em relação ao comprimento do estampo. As medidas foram realizadas com paquímetro digital STARRET 780 (incerteza de 0,001 cm).

3.2.10 Ensaio de perda ao fogo

Inicialmente, os corpos de prova foram secados naturalmente, apoiados em bancada submetida ao vento e a posteriori foram secados artificialmente na estufa SOLOTEST-QS 3176-52, pesa-os secos e registra-se sua massa, com o auxílio de balança analítica. Procedeu-se, em seguida, a queima com regime de aquecimento monitorado até a temperatura máxima em aquecimento constante, específico para materiais cerâmicos, permanecendo em estufa durante aproximadamente 3 horas nessa temperatura. Na sequência, submeteu-se ao resfriamento natural e à medida que a temperatura chega até aproximadamente 50,0 °C, os corpos de prova foram transferidos ao dessecador até chegar à temperatura ambiente.

O ensaio para determinação da perda ao fogo seguiu a norma M - CIENTEC – 028 (1995), em que primeiramente secaram-se os corpos de prova natural e artificialmente, pesaram-se secos e determinaram-se suas massas, adotando a nomenclatura M1. Procede-se a queima com regime de aquecimento controlado até a temperatura máxima em aquecimento constante, específico para materiais cerâmicos, permanente durante 3 horas nessa temperatura. Assim, pesam-se novamente os corpos de prova e obtêm-se a sua massa, denominando-os de M2.

Por fim, pesam-se novamente os corpos de prova e obtêm-se a sua massa. O cálculo deste ensaio é representado na Equação

$$\text{Perda ao Fogo (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_1}$$

Equação 17

3.2.11 Ensaio de expansão por umidade

Os corpos de prova foram hidratados em autoclave SERVITECH à pressão 5 atm, mantendo-se nessa condição por duas horas. A variação dimensional dos corpos de prova antes e após a hidratação foi avaliada em mesa de três apoios equipada com micrômetro digital de 0,0001mm de precisão, calculada usando a Equação .

$$EU = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 1000$$

**Equação
15**

3.2.12 Ensaio de coeficiente de dilatação térmica

Inicialmente, os corpos de prova foram secados à temperatura de $100 \pm 5^\circ\text{C}$. Em seguida, utilizando dessecadores, foram esfriados até a temperatura ambiente. Foi utilizado um termodilatômetro BP Engenharia, modelo RB 3000–20, com distribuição uniforme de temperatura sobre os corpos de prova e temperatura conservada na faixa de 25 a 325°C . Para o cálculo utilizou-se a Equação reapresentada a seguir.

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

**Equação
16**

3.2.13 Tendência à formação de coração negro

Inicialmente, foram prensados corpos de prova em molde metálico de dimensões 60 mm x 20 mm e 10 mm de espessura, os mesmos foram impermeabilizados a partir de sua superfície com esmalte fundente para, após secagem a 110°C e queima em ciclo rápido de 15 minutos de duração em forno a rolos de laboratório, fazer a avaliação da tendência à formação de coração negro. Esta avaliação é feita visualmente a partir da seção transversal dos corpos de prova rompidos após a queima.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção aborda os principais resultados e as discussões sobre os ensaios laboratoriais realizados com os corpos de prova de SPRC.

4.1 ANÁLISES DA MASSA PADRÃO

A seleção de matérias-primas para compor as massas cerâmicas teve como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto bem como as características inerentes ao processo de fabricação. Entretanto, estas propriedades são criticamente dependentes da própria composição química e mineralógica das matérias-primas. A Tabela 6 – apresenta a análise química, feita através da espectrometria de fluorescência de raios-X, técnica não destrutiva, que permitiu identificar os elementos presentes em amostras (cedidas pela indústria cerâmica) assim como estabelecer a proporção (concentração) de cada um deles.

4.1.1 Análise química da massa

Considerando que a massa utilizada para desenvolver esse trabalho foi cedida pela Indústria cerâmica, as análises química e mineralógica desse material basearam-se em um relatório interno desta empresa. A Tabela 6 traz os resultados da análise química quantitativa da massa cerâmica utilizada mostrando em percentual do peso dos compostos óxidos bem como a perda ao fogo. A massa apresenta uma composição típica de matéria-prima argilosa e percentuais inferiores de Fe, Ca, K, Mg, P, Na e Ti.

Desta tabela, nota-se que a composição das massas demonstra uma concentração maior de óxido de silício, SiO_2 . Os teores de óxido de alumínio, Al_2O_3 , componente que confere refratariedade aos materiais cerâmicos. Observa-se, também, que a quantidade de ferro é compatível com o tom ocre da massa. Este óxido de alumínio transformou-se durante a fase de vitrificação da massa em um regulador do equilíbrio das reações. Os baixos teores de óxido de magnésio, MgO , e a falta de óxido de cálcio, CaO , sugerem que os minerais que formam as amostras não são do tipo carbonato. Os dois primeiros integrantes da Tabela 6, representam a forma mais pura da argila com

nove óxidos que a integram, em conjunto com o percentual de Perda ao Fogo (PF), determinam a característica da argila.

Tabela 6 – Composição química da massa padrão.

Compostos	Porcentagem (%)
SiO ₂	66,73
Al ₂ O ₃	14,9
Fe ₂ O ₃	5,40
CaO	1,97
K ₂ O	2,70
MgO	1,88
Na ₂ O	1,07
P ₂ O ₅	0,13
TiO ₂	0,80
Perda ao Fogo	4,39

Fonte: Documento Interno da Indústria (2017).

Com base na tabela 6 identificamos o percentual de 86% de silicato de alumínio hidratado (massa pura) e 14% de impurezas representando óxidos de alguns elementos como o ferro, o cálcio, o manganês e o sódio que particularizam a massa. Destacamos ainda, com base na Tabela 6 que o percentual de óxidos alcalinos (Na₂O + K₂O) é 3,77%, já o percentual de óxidos alcalinos terrosos (CaO + MgO) perfaz 3,85%.

4.1.2 Análise mineralógica da massa

A análise mineralógica apresentou seis minerais diversos, em proporções favoráveis, que geraram fases cristalinas adequadas para a produção do SPRC. O argilo mineral predominante é o quartzo, sendo um integrante da massa que fundamentalmente tem a função de ajustar o coeficiente de expansão térmica. Ele favoreceu a eliminação de composto voláteis que se desenvolveu durante o processo de queima.

Foram indicados um pico alto característico de SiO₂ que se apresentou bastante intenso e de forma bem definida, evidenciando que esta massa possui um elevado grau de pureza. Verificou-se, através de pico menos intensos a caulinita. Estão presentes, em menor escala a albita, o microclínio a muscovita e a tremolita.

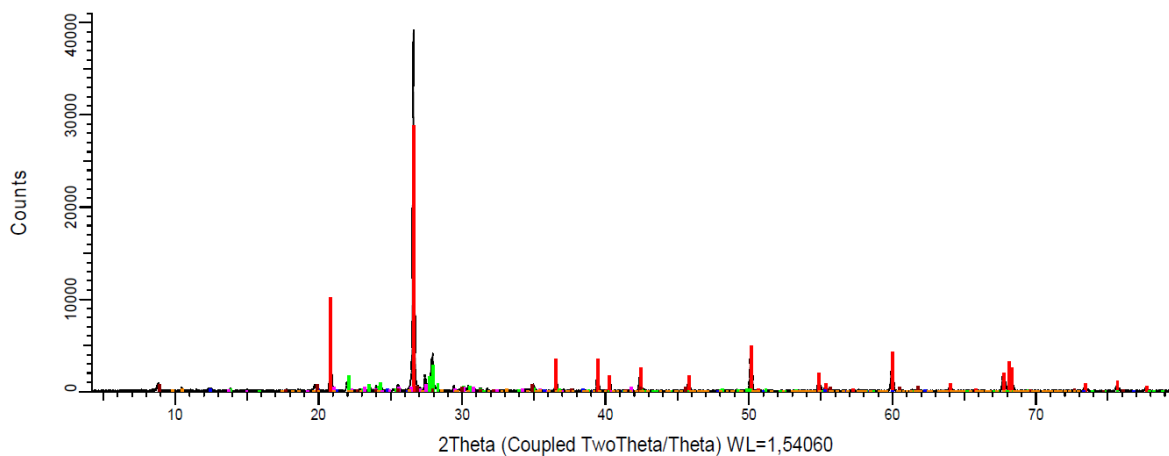
Quadro 5 – Análise mineralógica da massa padrão.

Minerais presentes na Massa	Funções
Quartzo	Formador de fase vítrea
Caulinita	Estabilizador de rede cristalina
Albita	Feldspato de sódio
Microclínio	Feldspato de potássio
Muscovita	Mica
Tremolita	Similar ao asbesto
Montimorilonita	Aumenta a plasticidade

Fonte: A autora

O Quadro 5 apresenta a análise mineralógica da massa padrão, enquanto a Figura 19 apresenta o difratograma de raio-X da massa padrão.

Figura 19 - Difratograma de raio-X da massa padrão.



Fonte: Relatório interno Colorminas.

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Para realização do estudo prévio da massa padrão cedida pela Indústria cerâmica, na produção dos SPRCs, os corpos de prova foram moldados e sinterizados nas temperaturas de 1060 °C, 1080 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1160 °C, 1180 °C e 1200 °C.

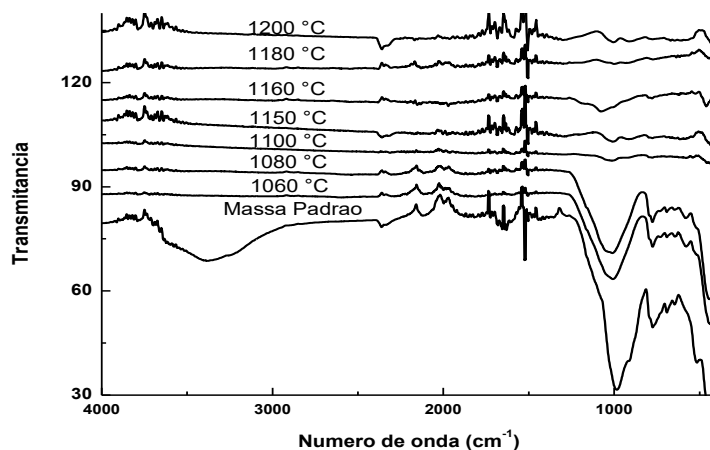
Os principais testes utilizados para validação do SPRC foram realizados, além destes os corpos de prova ainda foram avaliados por FTIR, bem como a massa padrão antes da moldagem e sinterização.

A análise de FTIR teve por objetivo avaliar a influência da temperatura nas principais características do SPRC, efetuando um paralelo entre argila e peças. O uso do FTIR serviu como parâmetro para análise dos grupos funcionais envolvidos no processo de sinterização da massa padrão.

O espectro de absorção na região do infravermelho médio foi registrado com a finalidade de observar as possíveis mudanças no perfil do espectro, conforme indicado na

Figura 20. Indicativos de absorção de média intensidade surgiram no intervalo entre 3.000 e 3.500 cm^{-1} e caracterizam alongamento de vibrações de O-H. Essa banda não ocorre após a ação da temperatura de sinterização. Isso é justificável pois há resquícios de água na massa padrão. Em outro aspecto, bandas de SiO_2 são identificadas a 999 cm^{-1} .

Figura 20 – FTIR da massa padrão realizada no LEMAN.



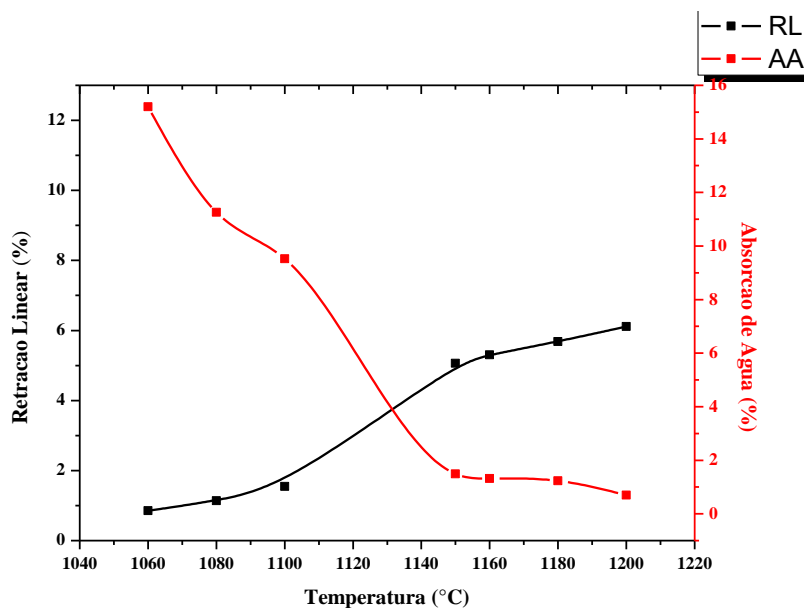
Fonte: A autora (2018).

4.1.4 Curva de gresificação da massa padrão

Para a faixa de absorção de água desejada e para a variação de tamanho admissível no produto, pode-se usar a curva de gresificação. Com os dados obtidos nas avaliações de absorção de água e retração linear, elaborou-se a curva específica conforme demonstra a Figura 21, na qual foi possível correlacionar as faixas de absorção de água desejadas com as variações do tamanho admissível no suporte final.

O RSTS é proveniente de um processo industrial, logo, fez-se necessário sua caracterização para avaliar se haveria uma possível interferência nas características das SPRCs produzidas. A gresificação das massas cerâmicas mediu a evolução da microestrutura do material durante a queima através da curva de gresificação (Figura 21) e teve como objetivo comparar os suportes padrão com os suportes incorporados com RSTS. Esta curva ilustrou o comportamento térmico do material em função da temperatura representada por dois parâmetros: porosidade e sinterização. A porosidade foi medida pela absorção de água enquanto que a sinterização foi medida pela retração linear.

Figura 21 – Curvas de gresificação das massas padrão no LEMAN



Fonte: A Autora (2018).

Pode-se notar nessa curva que a retração vai aumentando de forma proporcional a partir de 1.100°C, onde se inicia uma reta com inclinação ascendente média até aproximadamente atingir 1.150°C, a medida que a temperatura aumenta a retração linear também aumenta. Um comportamento inverso foi observado com o índice de absorção de água, ou seja, a inclinação descendente se estabeleceu com o aumento da temperatura, apresentando baixa variação no mesmo intervalo da curva de absorção de água, a medida que a temperatura aumenta a absorção de água diminui. Esse comportamento é normalmente esperado em massa padrão.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO RSTS

4.2.1 Análise química do RSTS

A Tabela 7 apresenta o resultado de análise química da amostra, enquanto a composição mineralógica pode ser visualizada na Figura 22 e na Tabela 8.

Tabela 7 – Composição química do rejeito RSTS³

Óxidos	Porcentagem (%)
PF	29,71
Fe ₂ O ₃	0,32
TiO ₂	0,02
CaO	17,81
MgO	12,63
Na ₂ O	23,70
P ₂ O ₅	10,55
SO ₃	2,75

Fonte: Relatório interno da Indústria (2017).

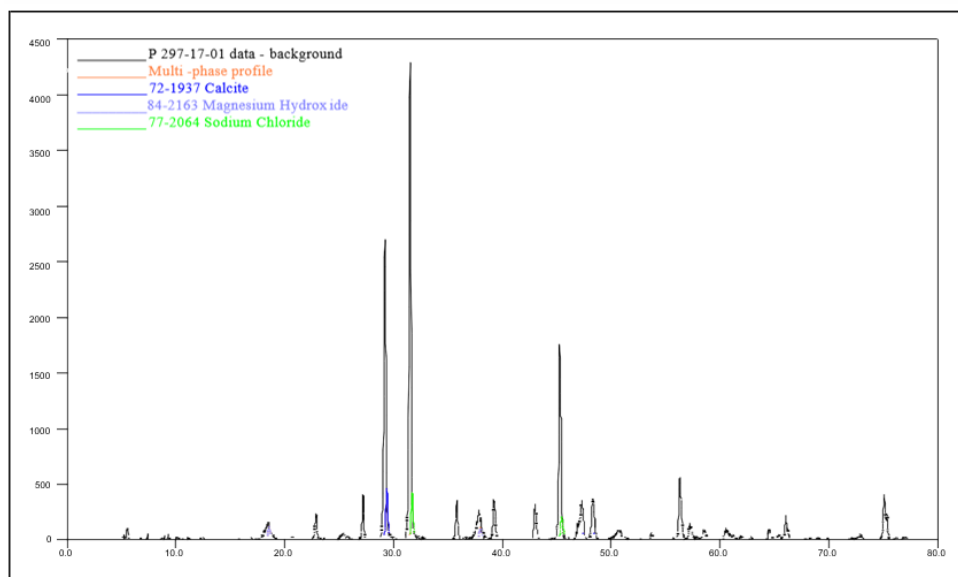
Esta composição química, representa o percentual de elementos presentes na amostra do rejeito da indústria química dada a necessidade de conhecê-los, tendo em vista que a composição integra a massa cerâmica e pode resultar em transformações físico-químicas durante o processo de queima.

4.2.2 Análise mineralógica do RSTS

A Figura 22 mostra o Difratoograma de raios X do RSTS com a identificação de três picos de Bragg associados a cada uma das fases majoritárias presentes na amostra. A presença de calcita, hidróxido de magnésio e cloreto de sódio foi observada nas amostras cedidas pela indústria química em um percentual significativo de 95%.

³ O Anexo 3 apresenta a composição detalhada da salmoura, emitida pela Braskem. Nesta composição PF significa Perda ao Fogo.

Figura 22 – Difratoograma de raios X do RSTS.



Fonte: A Autora (2018).

A partir dos dados da Figura 22, elaborou-se a Tabela 8.

Tabela 8 – Composição mineralógica da amostra do RSTS.

Fases cristalinas	Teor estimado (%)
Calcita	32,00
Hidróxido de magnésio	18,00
Cloreto de sódio	45,00
Outros	5,00

Fonte: A Autora (2018).

4.3 TESTES REALIZADOS NA INDÚSTRIA

Após o processo de prensagem dos SPRCs faz-se necessária a avaliação da compactação das partículas por meio da densidade aparente. O grau de compactação pode afetar significativamente as características finais do corpo de prova, pois quanto menor for os espaços entre as partículas, menor será o grau de porosidade da SPRC após queima, sendo este o parâmetro utilizado para as primeiras análises da SPRC antes da sinterização.

Desse modo, os testes iniciais se deram pela caracterização das principais variações sofridas pela SPRC após a sinterização, que são: a diminuição da porosidade, aqui caracterizada pela densidade aparente; a retração linear e resistência mecânica.

A Tabela 9 apresenta os resultados da caracterização dos corpos de prova antes da queima, preparados com cada uma das massas.

A Figura 23 ilustra uma análise comparativa dos CPs compactados, em que o paralelo entre as colunas evidencia as diferenças entre um corpo de prova padrão (sem RSTS) com os corpos incorporados com o resíduo. Ao se estabelecer paralelo entre as linhas, o comportamento das peças compactadas à verde com estas, depois da secagem fica claro. O MRF, prioritariamente, aumenta com a presença do RST. Neste lote, entretanto para o percentual de 5,0%, excepcionalmente, houve uma redução. A unidade do módulo de resistência à flexão aqui utilizada foi Kgf/ cm².

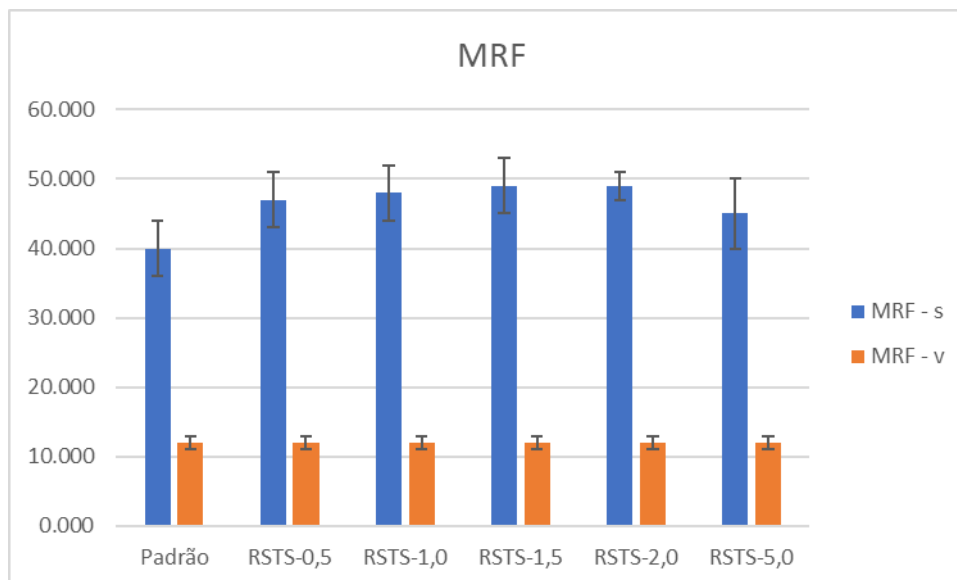
Tabela 9 – Lote 1: Características dos corpos de prova compactados na indústria

Item	Padrão	RSTS-0,5	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0	RSTS-5,0
Dap - v	2,1 ± 0,01	2,1 ± 0,01	2,1 ± 0,01	2,1 ± 0,01	2,1 ± 0,01	2,1 ± 0,01
RL - s	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,2 ± 0,01
MRF - v	12 ± 1	12 ± 1	12 ± 1	12 ± 1	12 ± 1	13 ± 1
Dap - s	2,0 ± 0,02	2,0 ± 0,02	2,0 ± 0,02	2,0 ± 0,02	2,0 ± 0,02	2,04 ± 0,02
MRF - s	40 ± 4	47 ± 4	48 ± 3	49 ± 4	49 ± 2	45 ± 5

Notas: Dap = densidade aparente; RL = retração linear; MRF = módulo de resistência à flexão (Kgf/cm²); v = verde; s = seco.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 23 – Comportamento do MRF-s dos CPs compactados.



Fonte: A Autora (2018).

Durante o processo de queima, parte da massa formulada se transformou em um líquido viscoso que teve a finalidade de ocupar os espaços entre as partículas e, assim, reduzir a porosidade devido às forças de capilaridade provocadas pela aproximação destas partículas, causando a retração dos corpos de prova.

Após a sinterização, o material seguiu para resfriamento e os corpos de prova, que antes da sinterização eram compactados, transformaram-se em um material refratário e com um aumento da resistência mecânica.

Com base nos ensaios das massas estudadas, construíram-se as Tabelas 9, 10, 11 e 12, evidenciando o comportamento padrão com a ação do rejeito incorporado.

As características dos corpos de prova na indústria foram avaliadas em quatro lotes. A sinterização ocorreu com a utilização de um forno de rolos industrial.

Para o primeiro lote foi utilizada uma temperatura de queima com rampa superior de 1.170°C e rampa inferior de 1.184°C, para três percentuais de resíduo químico: 2,0%, 5,0% e 10,0%. O corpo de prova RSTS 10 rompeu-se durante a queima provavelmente

porque, provavelmente, esta incorporação resultou no maior grau de retração linear, quase 5% e isto é um fator que pode contribuir para ampliar o risco de aparecimento de rachaduras em CPs de cerâmica (Tabela 10 e Figura 24).

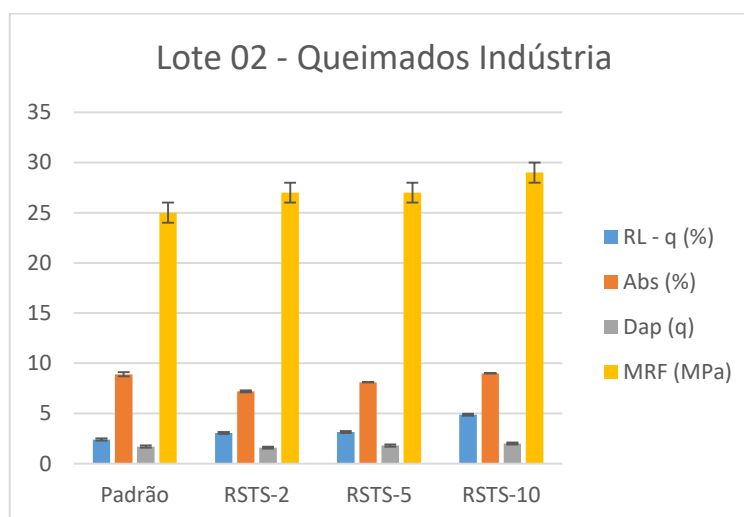
Tabela 10 – Lote 2: Características dos corpos de prova queimados na indústria – Tipologia B11b ($6,0\% \leq \text{Abs} \leq 10,0\%$).

Item	Padrão	RSTS-2	RSTS-5	RSTS-10
TQ (°C)	1.170 -1.184	1.170- 1.184	1.170- 1.184	1.170- 1.184
RL - q (%)	2,40 ± 0,10	3,05 ± 0,10	3,15 ± 0,10	4,88 ± 0,1
Abs (%)	8,9 ± 0,20	7,20 ± 0,10	8,10 ± 0,01	9,00 ± 0,01
Dap (q)	1,70 ± 0,10	1,60 ± 0,10	1,80 ± 0,10	2,00 ± 0,10
MRF (MPa)	25 ± 1	27 ± 1	27 ± 1	29 ± 1

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 24 – Características dos CPs queimados na indústria - Tipologia B11b.



Fonte: A Autora (2018)

A Tabela 11 e a Figura 25 demonstram o acréscimo do MRF bem como a absorção relativamente crescente, ou seja, não houve mudança de grupo de absorção.

A temperatura de queima selecionada no segundo lote foi com rampa superior de 1.170 °C e rampa inferior de 1.184 °C, sendo aplicado para os quatro percentuais de

resíduos químicos: 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% (Tabela 11 e Figura 25). Neste momento, resolve-se repetir o experimento utilizando o resíduo sólido da lama de salmoura seco.

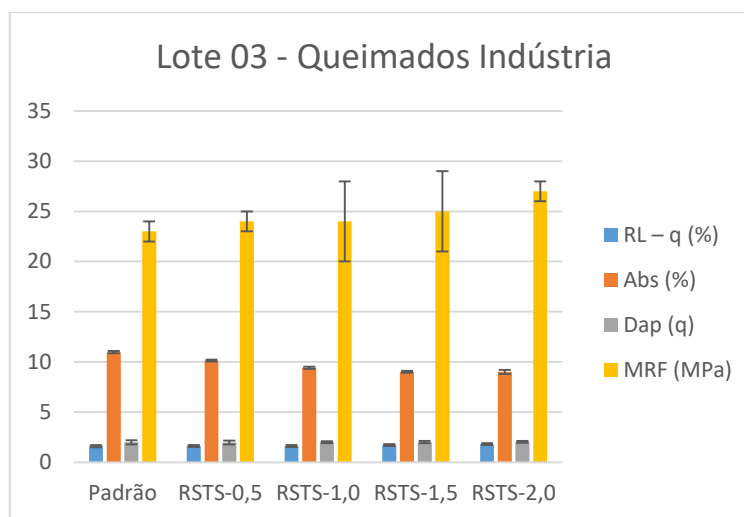
Tabela 11 – Lote 3: Características dos corpos de prova queimados na indústria – Tipologia BIIb (6 % ≤ Abs ≤ 10 %).

Item	Padrão	RSTS-0,5	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0
TQ (°C)	1.180 - 1.184	1.180 - 1.184	1.180 - 1.184	1.180 - 1.184	1.180 - 1.184
RL – q (%)	1,60 ± 0,10	1,61 ± 0,10	1,61 ± 0,10	1,72 ± 0,10	1,81 ± 0,10
Abs (%)	10,97 ± 0,10	10,12 ± 0,10	9,41 ± 0,10	9,01 ± 0,10	9,00 ± 0,20
Dap (q)	1,98 ± 0,20	1,97 ± 0,20	2,00 ± 0,10	2,01 ± 0,10	2,02 ± 0,10
MRF (MPa)	23 ± 1	24 ± 1	24 ± 4	25 ± 4	27 ± 1

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão

Fonte: A Autora (2018).

Figura 25 – Características dos CPs queimados - Tipologia BIIb.



Fonte: A Autora (2018).

Na Tabela 11 e na Figura 25, o acréscimo de temperatura permitiu evidenciar com base nos valores de absorção, que as peças incorporadas com RSTS possibilitam a manutenção de produtividade das peças semi-porosas BIIb, o que não foi possível em peças padrão. Este lote reforça que a incorporação de RSTS aumenta o MRF.

A temperatura de queima selecionada para o terceiro lote foi conservada com rampa superior de 1.180 °C e rampa inferior de 1.184 °C, sendo mantidos os quatro percentuais de resíduo químico do lote anterior (Tabela 12 e Figura 26), com o resíduo sólido da lama de salmoura seco.

Comparando os resultados das Tabelas 10 e 11, nota-se uma mudança nas condições gerais de queima, a partir da observação das peças tipo padrão. Isso ocorreu devido às diferentes produções diárias da fábrica, onde cada produto tem parâmetros específicos para o forno. Assim, há variações como o tempo de permanência (ciclos) e com os queimadores (rampas). No lote 2, cada ciclo foi de 29 minutos e, no lote três, os ciclos foram reduzidos em dois minutos. Estas variáveis são motivadas pela demanda da indústria, que oscila de acordo com o setor comercial e com as exportações, por isso, o tratamento térmico foi transferido após o lote 04 para o LEMAN.

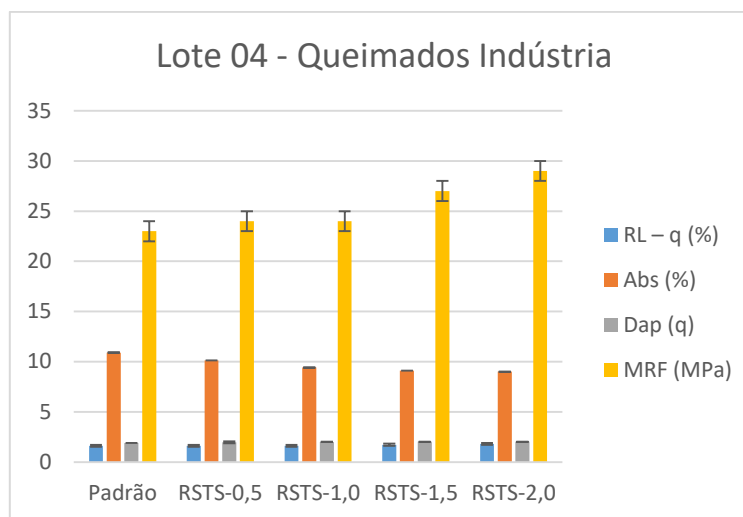
Apesar da rapidez de um forno de rolos industrial, munido com quatro queimadores, o funcionamento ininterrupto impossibilitou a seleção de rampas e dos ciclos de operação. A grande vantagem foi a rapidez na sinterização em todos os corpos necessários aos diversos ensaios.

Tabela 12 – Lote 4: Características dos corpos de prova queimados na indústria – Tipologia B11b ($6\% \leq \text{Abs} \leq 10\%$).

Item	Padrão	RSTS-0,5	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0
TQ (°C)	1.180 - 1.184	1.180 - 1.184	1.180 - 1.184	1.180 - 1.184	1.180 - 1.184
RL – q (%)	1,60 ± 0,10	1,61 ± 0,10	1,60 ± 0,10	1,72 ± 0,10	1,80 ± 0,10
Abs (%)	10,90 ± 0,01	10,12 ± 0,01	9,41 ± 0,01	9,09 ± 0,00	9,00 ± 0,01
Dap (q)	1,90 ± 0,01	1,96 ± 0,10	2,00 ± 0,01	2,01 ± 0,01	2,01 ± 0,01
MRF (MPa)	23 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	27 ± 1	29 ± 1

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 26 – Características dos CPs queimados - Tipologia Bllb..

Fonte: A Autora (2018)

Na Tabela 12 e na Figura 26 conclui-se que mesmo sem acréscimo de temperatura e com base nos valores de absorção, as peças incorporadas com RSTS possibilitam a manutenção de produtividade de peças semi-porosas Bllb, o que não foi possível em peças padrão. Este lote confirma ainda que a incorporação de RSTS aumenta o MRF.

No último lote realizado na indústria, a temperatura de queima selecionada foi reduzida para uma rampa superior de 1.170 °C e uma rampa inferior de 1.180 °C, sendo mantidos os quatro percentuais de resíduo químico do lote anterior (Tabela 13 e Figura 27).

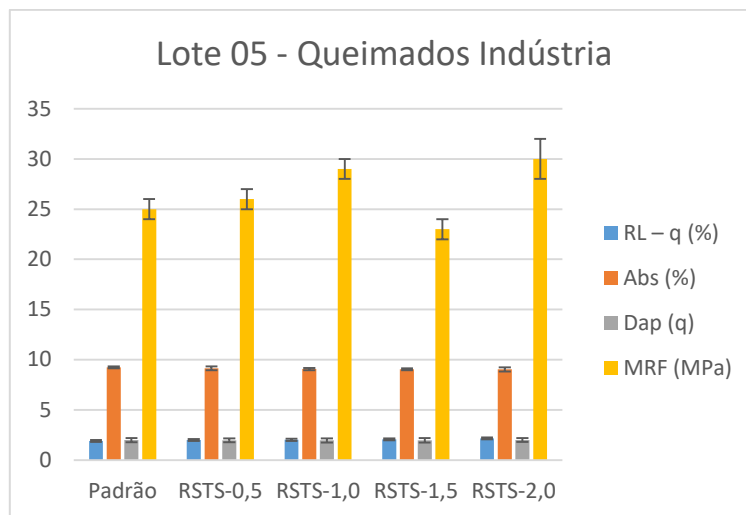
Tabela 13 – Lote 5: Características dos corpos de prova queimados na indústria – Tipologia Bllb (6% ≤ Abs ≤ 10%).

Item	Padrão	RSTS-0,5	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0
TQ (°C)	1.170 - 1.180	1.170 - 1.180	1.170 - 1.180	1.170 - 1.180	1.170 - 1.180
RL - q (%)	1,89 ± 0,10	2,00 ± 0,10	2,01 ± 0,10	2,05 ± 0,10	2,15 ± 0,10
Abs (%)	9,24 ± 0,10	9,14 ± 0,20	9,06 ± 0,10	9,05 ± 0,10	9,03 ± 0,20
Dap (q)	1,98 ± 0,20	1,96 ± 0,20	1,95 ± 0,20	1,97 ± 0, 23	2,00 ± 0,20
MRF (MPa)	25 ± 1	26 ± 1	29 ± 1	23 ± 1	30 ± 2

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 27 – Características dos CPs queimados - Tipologia B11b.



Fonte: A Autora (2018)

Na Tabela 13 e na Figura 27, fica evidenciado que a incorporação de resíduo em todos os percentuais analisados permitiu: mobilidade nos grupos de absorção de água, elevação da resistência à flexão da peça, níveis aceitáveis de retração linear e absorção de água adequada neste lote nos lotes anteriores.

4.4 TESTES REALIZADOS NO LEMAN

A Tabela 14 apresenta os resultados da caracterização dos corpos de prova antes da queima, preparados com cada uma das massas, bem como a Figura 28 apresenta uma análise comparativa dos CPs compactados, em que o paralelo entre as características de corpos de prova permitiu conclusões nos mesmos padrões do Lote 01. A unidade do módulo de resistência à flexão aqui utilizada foi Kgf/ cm².

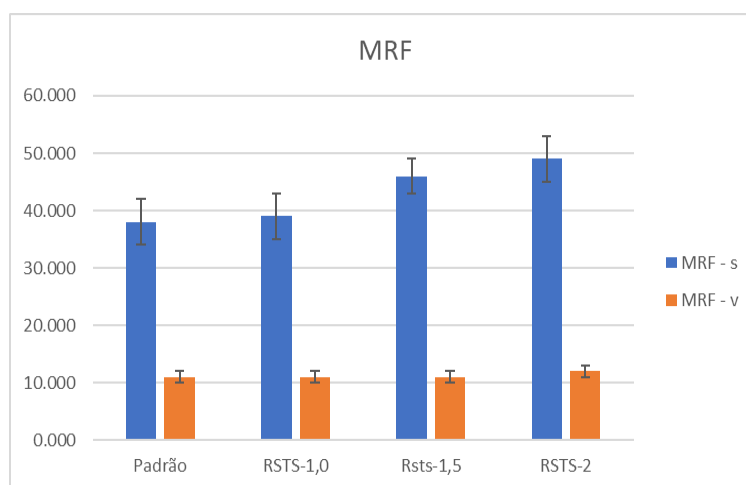
Tabela 14 – Lote 6: Características dos corpos de prova compactados no LEMAN

Item	Padrão	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0
Dap - v	2,09 ± 0,01	2,10 ± 0,01	2,11 ± 0,01	2,11 ± 0,01
RL - s	0,33 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,34 ± 0,01
MRF - v	11 ± 1	11 ± 1	11 ± 1	12 ± 1
Dap - s	2,03 ± 0,02	2,04 ± 0,02	2,03 ± 0,01	2,03 ± 0,01
MRF - s	38 ± 4	39 ± 4	46 ± 3	49 ± 4

Notas: Dap = densidade aparente; RL = retração linear; MRF = módulo de resistência à flexão (Kgf/cm²); v = verde; s = seco.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 28 – Comportamento do MRF-s dos CPs compactados.



Fonte: A Autora (2018)

Nas tabelas 15, 16, 17 e 18 encontram-se os resultados da caracterização dos corpos de prova queimados, preparados com cada uma das massas.

As características dos corpos de prova foram avaliadas em quatro lotes. A sinterização ocorreu com a utilização de uma mufla. No primeiro lote foi utilizada temperatura de queima de 1.060 °C, para três percentuais de resíduo químico: 1,0%, 1,5% e 2,0% (Tabela 15 e Figura 29). Constatamos, neste momento, que, secar o RSTS antes de misturar para homogeneizar a massa foi o procedimento ideal. O produto gerado é classificado como semi-poroso (BIII), já que o percentual da absorção de água ultrapassa 10%, sendo produto BIII diferente da proposta inicial.

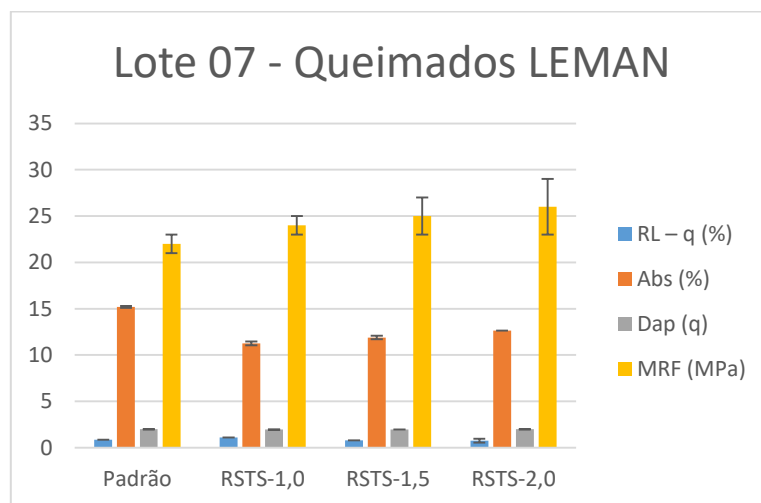
Tabela 15 – Lote 7: Características dos corpos de prova queimados no LEMAN – Tipologia BIII (10% ≤ Abs ≤ 20%).

Item	Padrão	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0
TQ (°C)	1.060	1.060	1.060	1.060
RL – q (%)	0,85 ± 0,10	1,09 ± 0,10	0,79 ± 0,10	0,76 ± 0,20
Abs (%)	15,20 ± 0,10	11,26 ± 0,20	11,89 ± 0,20	12,63 ± 0,10
Dap (q)	1,98 ± 0,01	1,95 ± 0,01	1,96 ± 0,01	1,98 ± 0,01
MRF (MPa)	22 ± 1	24 ± 1	25 ± 2	26 ± 3

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 29 – Características dos CPs queimados - Tipologia BIIIb.



Fonte: A Autora (2018).

Para o oitavo lote foi utilizada a temperatura de queima de 1.080 °C, sendo conservados os três percentuais de resíduo químico 1,0%, 1,5% e 2,0% (Tabela 16 e Figura 30). O produto gerado pode ser classificado como poroso (BIII), com indicativo de uso adequado apenas em paredes, evidenciando a importância da temperatura na geração do produto final.

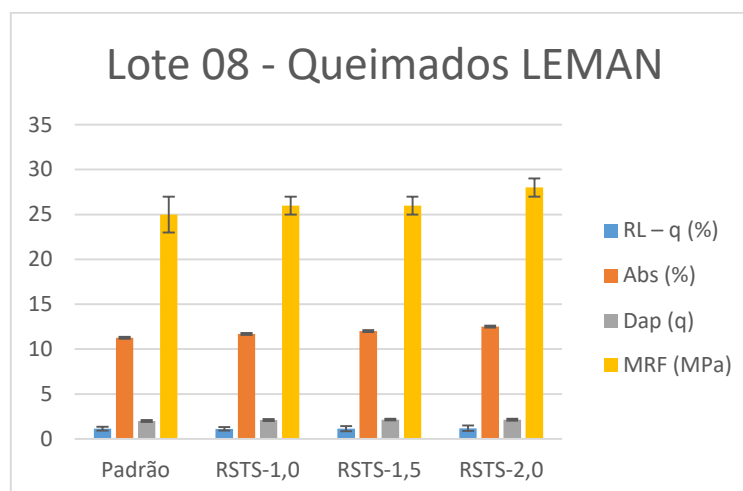
Tabela 16 – Lote 8: Características dos corpos de prova queimados no LEMAN – Tipologia BIII (10% ≤ Abs ≤ 20%).

Item	Padrão	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0
TQ (°C)	1.080	1.080	1.080	1.080
RL – q (%)	1,14 ± 0,20	1,12 ± 0,20	1,14 ± 0,30	1,19 ± 0,30
Abs (%)	11,27 ± 0,10	11,69 ± 0,10	12,01 ± 0,1	12,50 ± 0,1
Dap (q)	1,99 ± 0,10	2,10 ± 0,10	2,15 ± 0,10	2,14 ± 0,10
MRF (MPa)	25 ± 2	26 ± 1	26 ± 1	28 ± 1

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 30 – Características dos CPs queimados - Tipologia BIIIb.



Fonte: A Autora (2018).

Para o nono lote, promoveu-se um acréscimo de 80 °C na temperatura, sendo a temperatura de queima ampliada para 1.160 °C e conservados os três percentuais de resíduo químico (Tabela 17 e Figura 31). O produto gerado pode ser classificado como grês BIIb com comportamento análogo ao lote 7. Destacamos que a incorporação de 2% de RSTS possibilitou a transformação para a tipologia grês (absorção de água > 0.5%) denominada porcelanato.

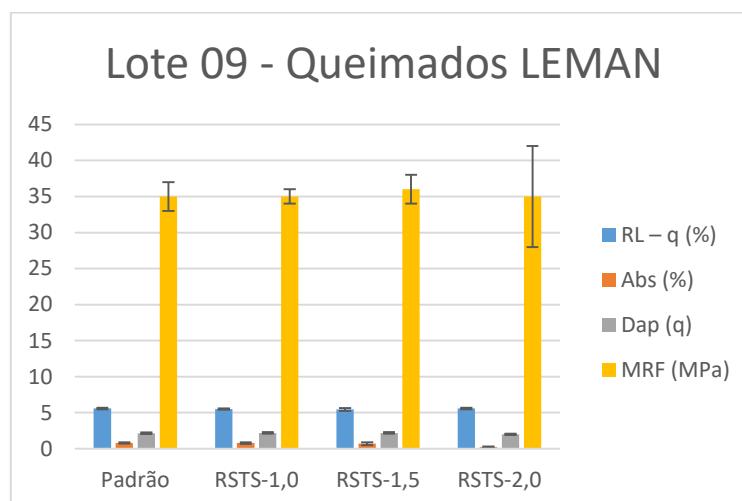
Tabela 17 – Lote 9: Características dos corpos de prova queimados no LEMAN – Tipologia Blb ($0.5\% \leq \text{Abs} \leq 3\%$).

Item	Padrão	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0
TQ (°C)	1.160	1.160	1.160	1.160
RL – q (%)	5,58 ± 0,10	5,50 ± 0,10	5,44 ± 0,20	5,58 ± 0,10
Abs (%)	0,79 ± 0,10	0,78 ± 0,10	0,69 ± 0,20	0,21 ± 0,10
Dap (q)	2,15 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,00 ± 0,10
MRF (MPa)	35 ± 2	35 ± 1	36 ± 2	35 ± 7

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 31 – Características dos CPs queimados – Tipologia Bla.



Fonte: A Autora (2018).

No décimo lote promoveu-se um acréscimo de 20 °C na temperatura, sendo a temperatura de queima ampliada para 1.180 °C e conservando-se os três percentuais de resíduo químico. O produto gerado pode ser classificado como próximo de porcelanato, conforme a Tabela 18 e a Figura 32.

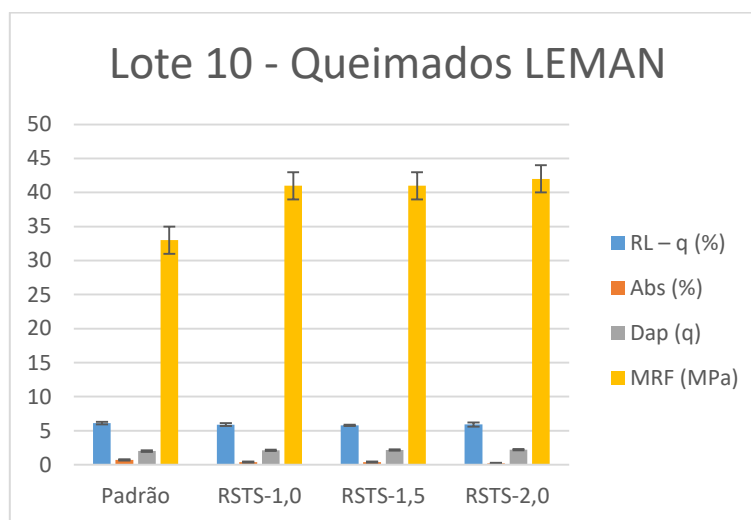
Tabela 18 – Lote 10: Características dos corpos de prova queimados no LEMAN – Tipologia Bla (Abs ≤ 0,5 %).

Item	Padrão	RSTS-1,0	RSTS-1,5	RSTS-2,0
TQ (°C)	1.180	1.180	1.180	1.180
RL – q (%)	6,11 ± 0,20	5,89 ± 0,20	5,79 ± 0,10	5,90 ± 0,30
Abs (%)	0,70 ± 0,10	0,37 ± 0,10	0,39 ± 0,10	0,19 ± 0,10
Dap (q)	2,00 ± 0,10	2,10 ± 0,10	2,17 ± 0,10	2,21 ± 0,10
MRF (MPa)	33 ± 2	41 ± 2	41 ± 2	42 ± 2

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 32 – Características dos CPs queimados– Tipologia Bla.



Fonte: A Autora (2018).

Durante os testes no LEMAN, a utilização da mufla para sinterização apresentou vantagens e desvantagens. O controle da temperatura facilitou significativamente a construção de curvas de gressificação, entretanto, o processo foi extremamente lento, demandando, em média, 90 minutos para atingir a temperatura com o range ideal de queima e 90 minutos para o resfriamento gradual adequado.

Com comportamento análogo ao lote anterior. Evidencia-se que, neste último lote trabalhado no LEMAN, todas as incorporações de RSTS possibilitaram a transformação da Tipologia Grês (absorção de água > 0,5%) em porcelanato.

4.5 TESTES REALIZADOS NO CENTRO DE REVESTIMENTO CERÂMICO

A Tabela 19 mostra as características dos corpos de prova compactados no CRC, na última etapa dos testes. As temperaturas não foram mantidas fixas, já que a ação potencial do resíduo de diminuir a fusibilidade da massa constituía-se como uma possibilidade. A Tabela 19 e Figura 33 apresentam uma análise comparativa dos CPs compactados, onde o paralelo entre as características de CPs permitiu conclusões nos mesmos padrões dos Lotes 01 e 06. A unidade do módulo de resistência à flexão aqui utilizada foi Kgf/ cm².

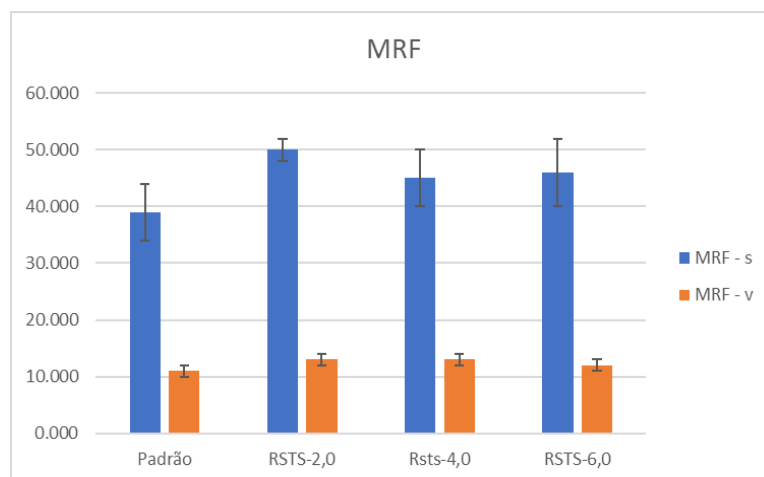
Tabela 19 – Lote 11: Características corpos de prova compactados no CRC.

Item	Padrão	RSTS-2,0	RSTS-4,0	RSTS-6,0
Dap - v	2,09 ± 0,01	2,12 ± 0,01	2,10 ± 0,01	2,10 ± 0,01
RL - s	0,32 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,26 ± 0,01
MRF - v	11 ± 1	13 ± 1	13 ± 1	12 ± 1
Dap - s	2,02 ± 0,02	2,04 ± 0,01	2,03 ± 0,02	2,05 ± 0,02
MRF - s	39 ± 5	50 ± 2	45 ± 5	46 ± 6
EE	0,36 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,30 ± 0,01	0,35 ± 0,01

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; Dap = densidade aparente; MRF = módulo de resistência à flexão (Kgf/cm²); EE = expansão de extração.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 33 – Comportamento do MRF-s dos CPs compactados



Fonte: A Autora (2018)

As características dos corpos de prova foram avaliadas em dois lotes e a sinterização ocorreu com a utilização de um forno de rolos de laboratório, constituindo uma miniaturização de um forno industrial.

No décimo segundo lote foram utilizadas temperaturas de queima de 1.115 °C, 1.120 °C e 1.130 °C para três percentuais de resíduo químico: 2,0%, 4,0% e 6,0%, conforme Tabela 20 e Figura 34.

Analisados os diversos lotes anteriores fica claro o resultado: com uma temperatura de 1.115 °C, inferior a utilizada para a produção do corpo de prova padrão, foi possível gerar a tipologia BIIb, de CPs semi-porosos com absorção de água adequada, bem como módulo de ruptura à flexão de 27 MPa, logo MRF > 18 MPa (valor de referência normativo).

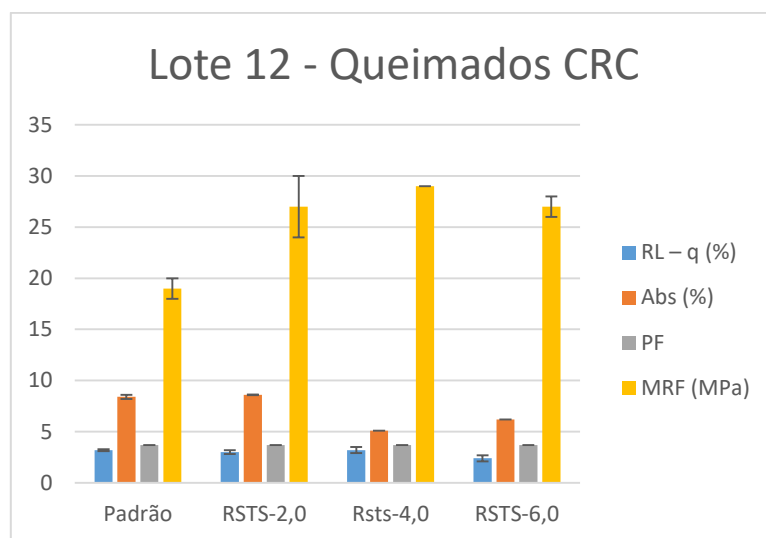
Tabela 20 – Lote 12: Características dos corpos de prova queimados no CRC – Tipologia BIIIb ($6\% \leq \text{Abs} \leq 10\%$)

Item	Padrão	RSTS-2	RSTS-4	RSTS-6
TQ (°C)	1.120	1.130	1.120	1.115
RL – q (%)	3,20 ± 0,10	3,00 ± 0,20	3,20 ± 0,30	2,40 ± 0,30
Abs (%)	8,40 ± 0,20	8,60 ± 0,02	5,10 ± 0,00	6,20 ± 0,00
PF	3,70 ± 0,00	3,70 ± 0,02	3,70 ± 0,00	3,70 ± 0,00
MRF (MPa)	19 ± 1	27 ± 3	29 ± 0	27 ± 1
α 25 – 325 (oC-1)	73,9.10 ⁻⁷	79,7.10 ⁻⁷	81,2.10 ⁻⁷	79,6.10 ⁻⁷
TCN	Média	Média	Média	Média

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; PF = perda ao fogo; MRF = módulo de resistência à flexão; α = Coeficiente de dilatação térmica, TCN = tendência ao coração negro.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 34 – Características dos CPs queimados.



Fonte: A Autora (2018).

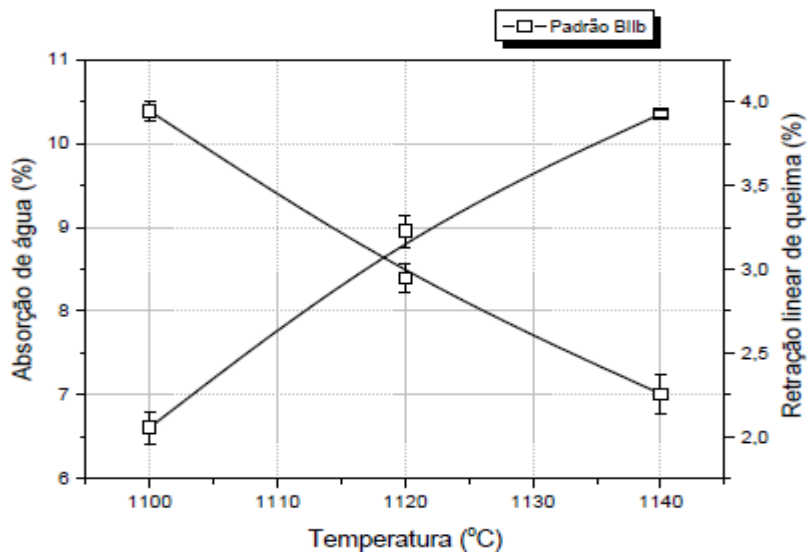
Além das características dos corpos de prova queimados que atingiram absorção de água entre 6 e 10%, acima identificados, foram construídas as curvas de gresificação nas temperaturas 1.100 °C, 1.110 °C, 1.120 °C, 1.130 °C e 1.140 °C (Figura 35).

Com base nos resultados obtidos na Tabela 20 dos valores de absorção de água (Abs) e retração linear em função da temperatura de queima, foram construídas quatro curvas de gresificação presentes na Figura 35: A curva (a) para massa porosa padrão; a

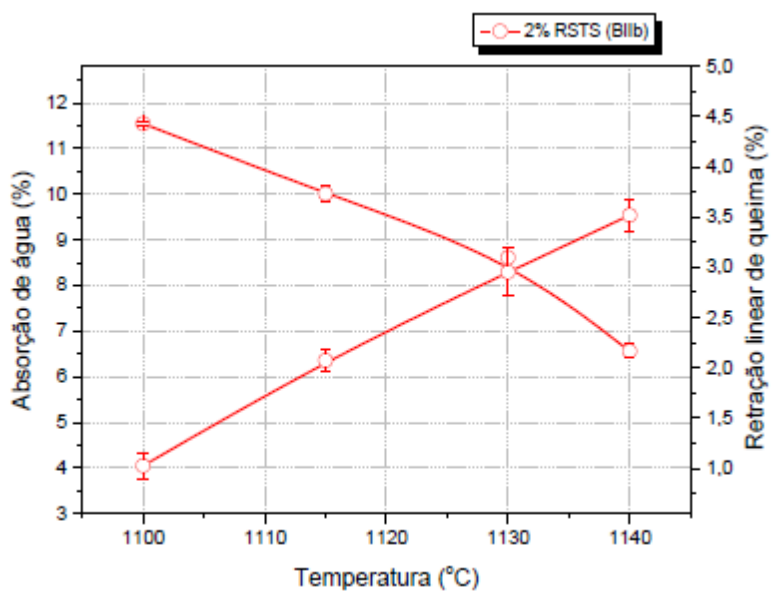
curva (b) para massa porosa padrão incorporada com 2% de RSTS; a curva (c) para massa porosa padrão incorporada com 4% de RSTS e a curva (c) para massa porosa padrão incorporada com 6% de RSTS.

Estes gráficos constituíram a representação simultânea das variações de Abs e RL. A utilidade principal desta ferramenta foi permitir a identificação da temperatura na qual uma faixa de absorção de água associada a uma retração linear desejada, ou admissível, pudesse ser atingida. Permitiram também avaliar a tolerância de massa e a variação de temperatura, bem como as condições de processamento que puderam ser utilizadas para monitorar possíveis variações de composição de massa provocadas por alterações das características nas quatro incorporações de RSTS utilizadas.

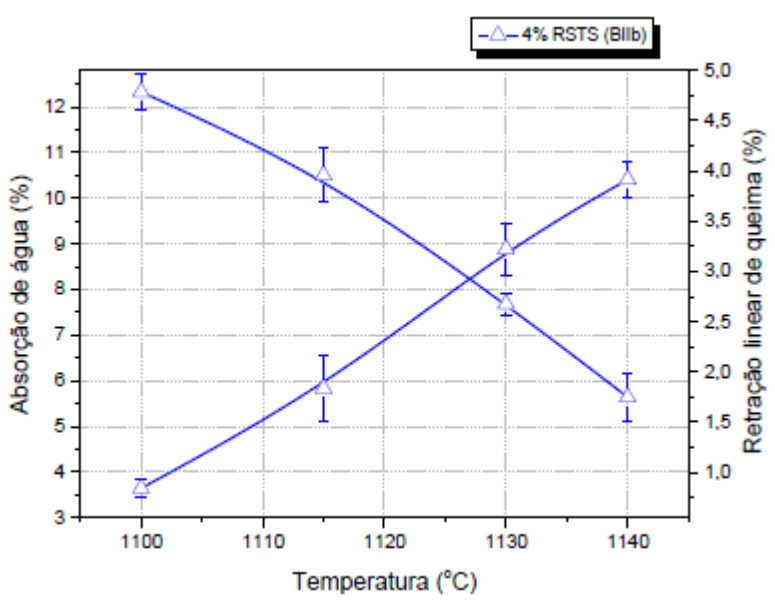
Figura 35 – Curvas de gresificação das massas para $6\% \leq \text{Abs} \leq 10\%$ - (a) Padrão, (b) RSTS 2%, (c) RSTS 4%, (d) RSTS 6%.



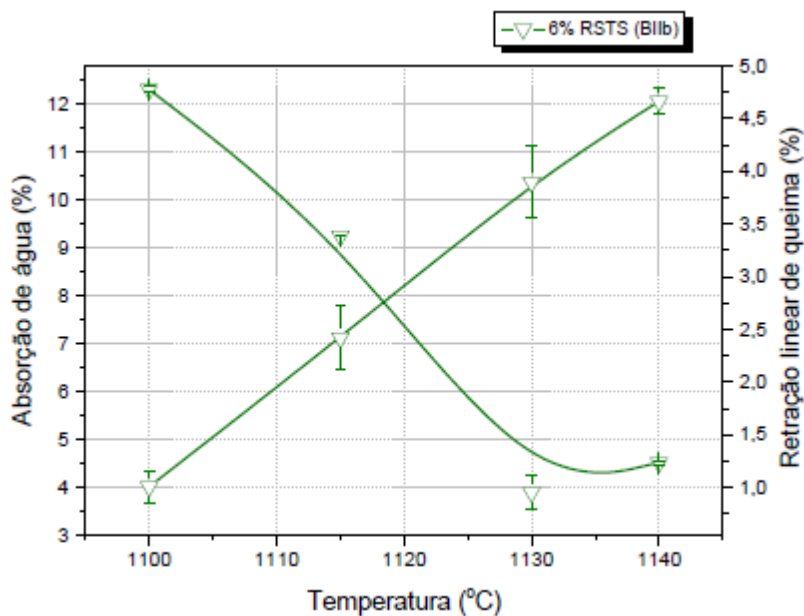
(a)



(b)



(c)



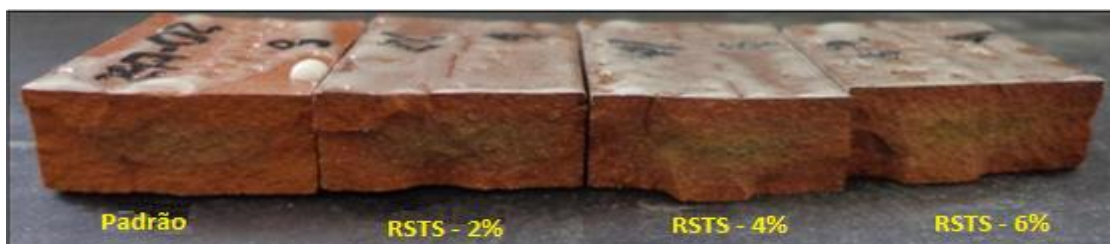
(d)

Fonte: A Autora (2018).

Neste lote testado, a tendência à formação de coração negro foi registrada através da imagem da seção transversal dos corpos de prova (Figura 36). Após o ensaio apresentando, notou-se a formação de uma região cinza medianamente escurecida para absorções de água de semi-porosos.

Observa-se que na região de formação do coração negro, o volume de fase líquida é maior. Logo, a sua viscosidade é menor do que no restante da peça. Entretanto, estes corpos de prova, por possuírem um volume de coração negro médio, não apresentaram tendência significativa de deformação durante a queima, tendo em vista a deformação pirolástica. Não há deterioração de características técnicas nem estéticas comprometedoras.

Figura 36 – Imagem digital da tendência à formação de coração negro para Abs entre 6 e 10%.



Fonte: A Autora (2018).

No lote 13 foram utilizadas as seguintes temperaturas de queima: 1.200 °C para o corpo de prova padrão e 1.175 °C para os três percentuais de incorporação de resíduos químico (2,0%, 4,0% e 6,0%). Os resultados da caracterização para absorção inferior ou igual a 0,5% (visando à fabricação de porcelanatos) encontram-se na Tabela 21 e Figura 37.

A análise da Tabela 21, lote 13, bem como da Figura 37, nos permitiu verificar que a incorporação à massa cerâmica de 6% de RSTS gerou um produto com absorção de água mínima registrada para uma máxima incorporação, em uma temperatura de 1.175 °C, retração linear adequada, podendo ainda atingir a resistência de 35 MPa, que é o valor de referência normativo.

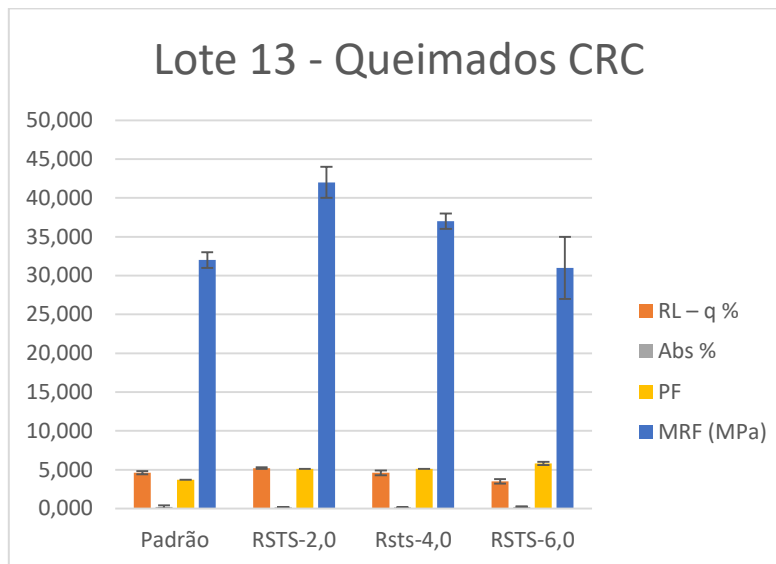
Tabela 21 – Lote 13: Características dos corpos de prova queimados no CRC – Tipologia Bla (Abs ≤0,5%).

Item	Padrão	RSTS-2	RSTS-4	RSTS-6
TQ (°C)	1.200	1.175	1.175	1.175
RL – q %	4,60 ± 0,20	5,20 ± 0,10	4,60 ± 0,30	3,50 ± 0,30
Abs %	0,19 ± 0,20	0,16 ± 0,03	0,16 ± 0,02	0,20 ± 0,07
PF	3,70 ± 0,00	5,10 ± 0,01	5,10 ± 0,01	5,80 ± 0,20
MRF (MPa)	32 ± 1	42 ± 2	37 ± 1	31 ± 4
α 25 – 325 (oC-1)	84,8.10 ⁻⁷	80,9.10 ⁻⁷	85,6.10 ⁻⁷	87,10.10 ⁻⁷
TCN	Média	Média	Média	Média

Notas: TQ = temperatura de queima; RL = retração linear; Abs = absorção de água; PF = perda ao fogo; MRF = módulo de resistência à flexão; TCN = tendência ao coração negro.

Fonte: A Autora (2018).

Figura 37 – Características dos CPs queimados.



Fonte: A Autora (2018).

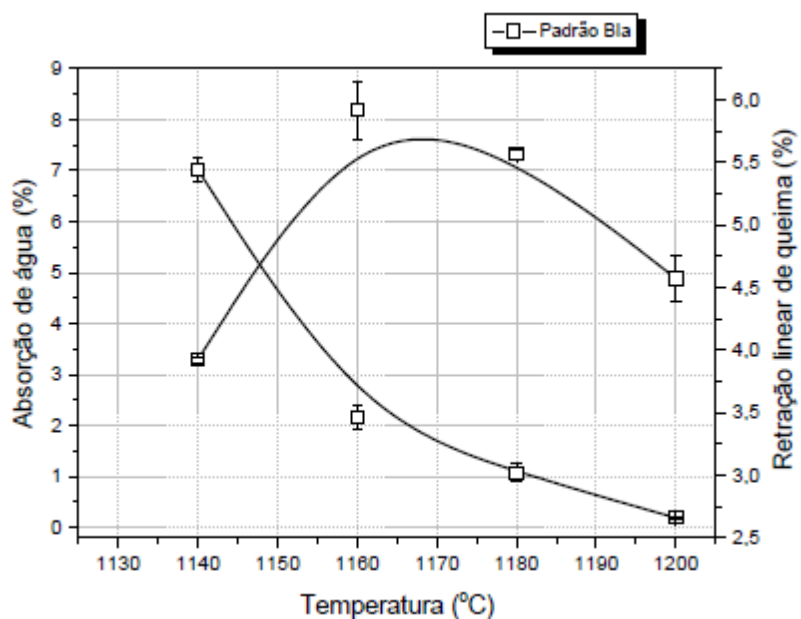
Em complemento às características dos corpos de prova queimados que atingiram absorção de água inferior à 0,5 %, acima identificados, foram construídas quatro curvas de gresificação nas temperaturas 1.130°C, 1.140°C, 1.150°C, 1.160° C, 1.170° C, 1.180° C, 1.190° C e 1.200° C que se encontram registradas na Figura 38.

Com base nos resultados obtidos na Tabela 21 dos valores de absorção de água (Abs) e retração linear em função da temperatura de queima foram construídas quatro (04) curvas de gresificação presentes na Figura 38: A curva (a) para massa porcelanato padrão; a curva (b) para massa porosa padrão incorporada com 2% de RSTS; a curva (c) para massa porosa padrão incorporada com 4% de RSTS e a curva (c) para massa porosa padrão incorporada com 6% de RSTS.

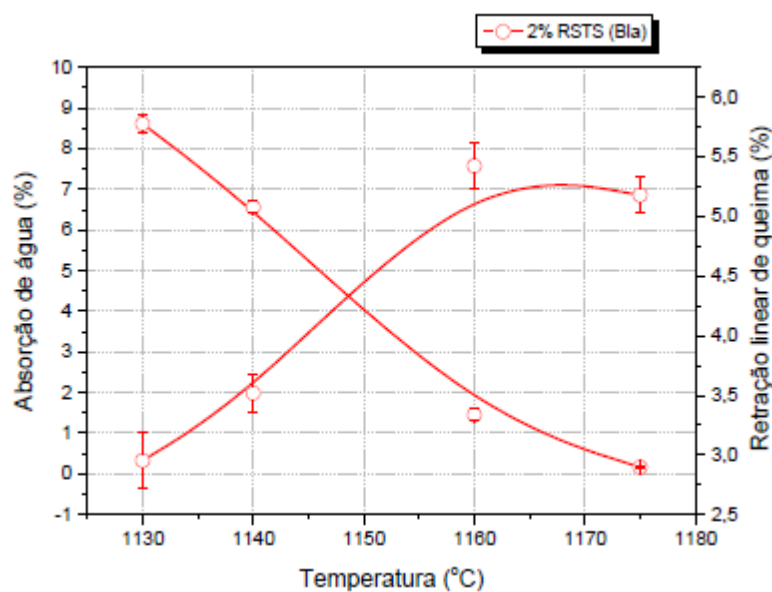
Estes gráficos constituíram a representação simultânea das variações de Abs e RL. A utilidade principal desta ferramenta foi permitir a identificação da temperatura na qual uma faixa de absorção de água associada a uma retração linear desejada ou admissível, pudesse ser atingida. Permitiram também avaliar a tolerância de massa e a variação de temperatura, bem como as condições de processamento que puderam ser

utilizadas para monitorar possíveis variações de composição de massa provocadas por alterações das características nas quatro incorporações de RSTS utilizadas.

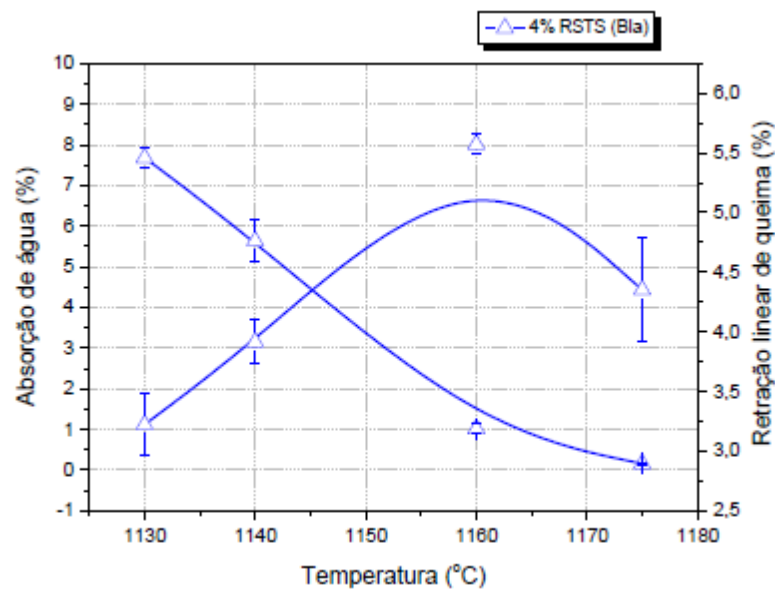
Figura 38 – Curvas de gresificação das massas para Abs $\leq 0,5\%$, - (a) Padrão, (b) RSTS 2%, (c) RSTS 4%, (d) RSTS 6%.



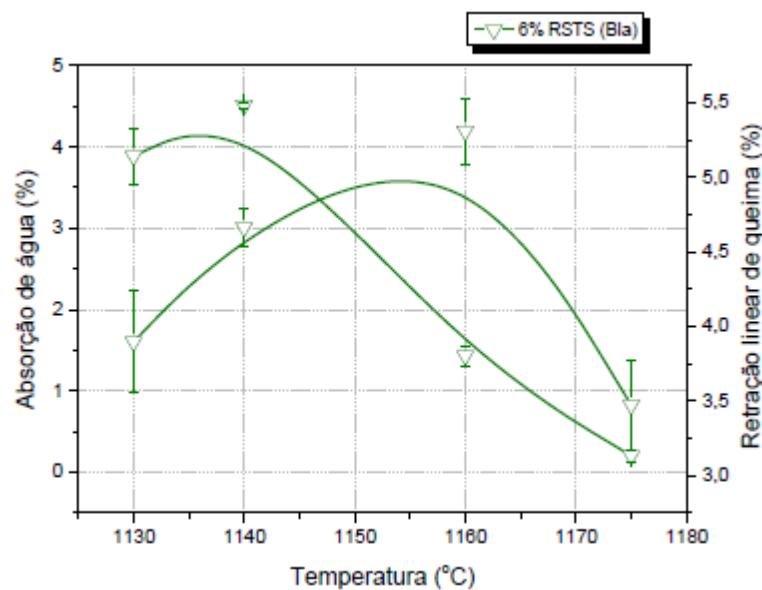
(a)



(b)



(c)

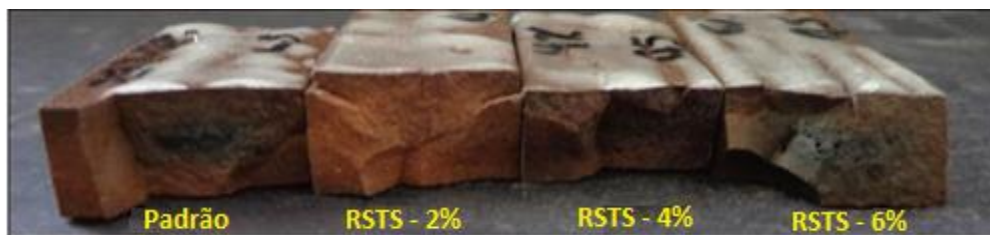


(d)

Fonte: A Autora (2018).

Os ensaios foram finalizados com a avaliação da tendência à formação de coração negro por meio de imagens da seção transversal dos corpos de prova conforme mostra a Figura 39. Nesse aspecto, registrou-se a formação de uma região cinza de proporções médias, um pouco mais escurecidas que a massa porosa.

Figura 39 – Imagem digital da tendência à formação de coração negro para Abs $\leq 0,5\%$.



Fonte: A Autora (2018).

Nos porcelanatos, observou-se que o volume de fase líquida foi maior na região do corpo de prova onde o coração negro foi formado. Logo, a viscosidade na região central dos corpos de prova porosos foi menor, sendo mais nítida do que no restante da peça. A presença do coração negro é mais preocupante em porcelanatos porque a alteração da cor da superfície do suporte pode provocar variações de tonalidade da superfície esmaltada ou mesmo afetar a cor característica dos SPRCs.

Os testes realizados no CRC forneceram as melhores condições e resultados mais significativos, primeiro porque os testes anteriormente nortearam o processo de homogeneização, necessidade de secagem dos resíduos e limites de percentual de resíduo incorporado. A disponibilidade de equipamentos e uma equipe qualificada e experiente constituíram um diferencial significativo no processo de preparo e análise das amostras.

5. CONCLUSÕES

Nesta tese de doutoramento, foi estudada a influência da incorporação do RSTS nas propriedades do SPRC tanto em peças classificadas como semi-porosas como em porcelanatos. Os resultados experimentais e discussão permitiram as seguintes conclusões:

1. Verificou-se que é possível o desenvolvimento de SPRC de dois tipos, BIIb e Bla incorporados com RSTS. Além disso, o destino deste resíduo pode ser uma alternativa tecnológica viável para o descarte final mais apropriado.

2. Verificou-se que a adição do resíduo de RSTS influenciou positivamente as propriedades tecnológicas, mesmo antes da queima, após secagem, como se observa no Módulo de Ruptura à Flexão (MRF), quando comparadas peças à verde com peças secas.

3. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a aplicação do rejeito industrial em massas de revestimentos cerâmicos é viável, desde que algumas precauções sejam tomadas. Entre alguns fatores, citam-se o percentual de incorporação e o processo de homogeneização desse material na mistura.

4. A incorporação do resíduo de RSTS influencia as propriedades tecnológicas de sinterização. A porcentagem da retração linear aumenta com o aumento da temperatura de sinterização bem como com a adição deste resíduo. Já a absorção de água possui efeito contrário. A porosidade aparente segue o mesmo comportamento da absorção de água, o volume dos poros diminui com o aumento da temperatura. Para a densidade aparente, o efeito da temperatura foi de promover uma maior densificação das peças cerâmicas, principalmente nas temperaturas mais elevadas. A tensão de ruptura à flexão aumentou com a temperatura de sinterização e com a adição de RSTS, sendo a incorporação RSTS-6 o resultado que apresentou maiores valores de MRF, nas diversas temperaturas utilizadas.

5. O comportamento dos corpos de prova após a queima em diversas temperaturas mostrou-se dentro da variabilidade admitida, considerando as composições químicas e mineralógicas do rejeito industrial: em temperaturas mais baixas (entre 1120 °C e 1125 °C), a adição do rejeito diminuiu a fusibilidade da massa, sendo necessárias temperaturas mais elevadas para obtenção de absorções próximas ao valor obtido na massa padrão. Isso ocorreu nas composições com incorporações de RSTS-2 e RSTS-4.

6. Em relação aos resultados obtidos na formulação RSTS-6, percebe-se que embora a curva de gresificação inicie com absorção de água mais elevada em relação à massa padrão, essa característica diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Neste caso, para obter um nível de absorção de água próximo ao valor obtido na massa padrão, foi necessária uma temperatura menor, o que indica um aumento expressivo de fusibilidade em temperaturas superiores.

7. Em todos os teores testados, os rejeitos contribuíram para a resistência mecânica dos corpos queimados, considerando os produtos obtidos com absorção de água dentro da especificação da classe BIIb. A partir da temperatura aproximada de 1.125 °C, incrementos pequenos de temperatura promoveram grandes diminuições na absorção de água. Para o material RSTS-6, esse efeito é notado a partir de 1.115 °C. Esse comportamento foi ainda mais acentuado nos testes realizados em temperaturas superiores, possibilitando a validação normativa para porcelanatos. Como se percebeu, a incorporação do rejeito industrial na massa favoreceu importante redução na temperatura de queima do produto. Este aumento de resistência mecânica deve-se à formação de ligações químicas mais fortes por meio da interação dos carbonatos e hidróxidos na composição mássica.

8. Não obstante, o aumento de fusibilidade ser interpretado como um fator positivo em cerâmicas. O efeito negativo observado foi a expansão dimensional das peças em temperaturas acima de 1.160°C (sobre queima), incluindo os resultados observados na massa padrão da indústria cerâmica. O desempenho assemelhou-se ao de massas cerâmicas com incorporações de carbonatos como a calcita, material de presença

significativa no rejeito industrial. Ou seja, observa-se a diminuição da fusibilidade, o que aumenta a absorção de água e reduz a retração de queima quando comparada com a massa isenta de carbonatos queimada à mesma temperatura.

9. Ao elevar-se a temperatura de queima, a fusibilidade aumentou devido à formação de fases líquidas de baixa viscosidade. Isso aconteceu em decorrência de reações entre o óxido de cálcio com a sílica e a alumina presentes na massa. A presença de cloreto de sódio do RSTS no material contribuiu ainda mais para o aumento da fusibilidade da massa em altas temperaturas.

10. Quanto à tendência de formação de coração negro, de modo geral, não foram observadas variações entre os comportamentos das massas formuladas em relação à massa padrão.

11. Observou-se que a faixa de adição deste resíduo no intervalo entre 4% e 6% produz um aumento de resistência mecânica a seco sem alterar de forma prejudicial à absorção de água e à retração linear para cada uma das composições. Adições superiores a esta faixa percentual conduz a maiores aumentos da resistência mecânica, entretanto pode tornar a peça frágil, a exemplo do que ocorreu com a incorporação RSTS-10.

12. Nos SPRCs classificados como semi-porosos (classe BIIb), o RSTS pôde contribuir para o aumento da resistência mecânica das peças antes e depois da queima mesmo em pequenas proporções – percentual ideal de 6,0%. Ao longo do tratamento térmico de queima, observou-se a necessidade de um pequeno incremento de temperatura para que o efeito fundente do rejeito se manifestasse. Considera-se que o rejeito seja adicionado em proporções pequenas para evitar que a peça apresente comprometimento de suas dimensões.

13. Para os SPRC classificados como porcelanatos (classe BIa), observam-se três benefícios: a melhoria das propriedades mecânicas; a possibilidade de o rejeito industrial ser utilizado como um aditivo capaz de melhorar a fusibilidade da massa; e a redução do

custo do processo de execução, uma vez que menores temperaturas são necessárias para atingir o índice de absorção de água indicado em norma.

14. Esta incorporação deve ser realizada em uma massa propícia para a fabricação de porcelanatos, observando que a massa padrão utilizada nesta pesquisa apresentou deficiências quando testada para essa finalidade. Para aplicação em SPRC do tipo porcelanato esmaltado por via seca, recomenda-se que o rejeito seja incorporado em baixos teores percentuais com um limite de incorporação máxima de 5,0%, tendo em vista a provável redução do intervalo de queima e o incremento das deformações pirolásticas que podem ser potencializadas por materiais ricos em sódio, cálcio e magnésio em altas temperaturas.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

1. Este trabalho teve a finalidade de contribuir como uma alternativa sustentável para o descarte de resíduos gerados na indústria química, transformando-os em matéria-prima na indústria cerâmica com o intuito em racionalizar os recursos naturais utilizados nas fases de produção de SPRC bem como contribuir para a destinação ambientalmente adequada do RSTS.

2. Estes resultados serão patenteados tendo em vista a melhoria da resistência mecânica das peças incorporadas com o RSTS que mantiveram a boa formulação da massa gerando um suporte com boa fundência, estabilidade dimensional e cor adequados bem como a constatação de real redução de gasto energético na etapa de queima.

3. O aumento da resistência mecânica pode permitir pesquisa futuras que visem a redução da espessura dos suportes ou mesmo a produção de placas de tamanhos maiores que as atuais. Estas duas possibilidades de alterações nas peças implicarão em uma redução do consumo de recursos diversos: água, matérias-primas e energia, bem como uma maior produtividade.

4. Ainda como trabalhos futuros para a incorporação do RSTS, pode-se estabelecer um processo em escala industrial de peças de piso cerâmico da classe B11b e Bia. Recomendam-se análises de diferentes aspectos do processo e do material, não mais desenvolvendo um suporte para placa de revestimento cerâmico, mas uma placa completa com o suporte, o engobe e o esmalte.

5. Realizar o estudo de viabilidade financeira, fazendo uma comparação entre o custo de produção do suporte com incorporação de RSTS com o custo de produção do suporte padrão, isento de resíduo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIR, M. F.; SALLAM, E. H.; BAKR, I. M. Preparation of Porcelain Tiles from Egyptian Raw Materials. **Ceramics International**, v. 28, p. 303-310, 2002.

ABREU, Y.V. **Estudo comparativo da eficiência energética da indústria da cerâmica de Campinas**. Faculdade de Engenharia Mecânica. Comissão de pós-graduação em engenharia - planejamento de sistemas energéticos. São Paulo, 2001.

ABREU, G.S. e SKURY, A.L.D. **Um recorte sobre a tecnologia de sinterização por plasma pulsado (sps)**. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais UENF, Rio de Janeiro, 2015.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V. Descrição da etapa de prensagem. **Cerâmica industrial**, v. 6, n. 1, p. 15-23, 2001a.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte IV: Extração da Peça e Resistência Mecânica a Verde. **Cerâmica industrial**, v. 6, n. 2, p. 46, 2001b.

ALBARO, J. L. A. Operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I. O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica industrial**, v. 5, n. 5, p. 23-28, 2000.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R. BALDO, J. B. BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. n.48. 2002.

ALBUQUERQUE, F. R.; SANTOS, I.M.G; LIMA, S.J.G; SANTOS, C.M.R; SOLEDADE, L.E; SOUZA, A.G.; MARTINELLI, A.E. Planejamento Experimental Aplicado à Otimização de Massas Cerâmicas Contendo Matérias Primas Naturais. **Cerâmica**, v.53 p. 300- 308, 2007.

ALVES, H.J. Análise do consumo de energia térmica no setor brasileiro de revestimento cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v.15, n.4 p.1-7, 2010.

ALVES, M.R.F., HOLANDA, F.S.R., **Reciclagem de Borra Oleosa através da Incorporação em Blocos Cerâmicos de Vedação**, *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 3, pp. 41-46, 2005.

AMBROZEWICZ, P.H.L. **Materiais de construção**. São Paulo: PINI, 2012.

AMIN, S. K.; ABDEL HAMID, E. M.; EL-SHERBINY, S. A.; SIBAK, H. A.; ABADIR, M. F. The use of sewage sludge in the production of ceramic floor tiles. **HBRC Journal**, 2017. Disponível em:<<https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2017.02.002>>. Acesso em: 21 jun. 2018.

AMORÓS, J.L.; FELIU, C.; GINES, F.; MESTRE, S. – **La extracción de la pieza del molde durante la fase de prensado. Influência de algunas variables de operación** – Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, vol. 33, no 4, 207-211, 1994.

ANGELO, S. M. M. A.; ROCHA, H. L.P.; MENDES, E. S.; NAHASS, SAMIR. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos**, Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Brasília, Julho 2018.

APPENDINO, P.; FERRAIS, M.; MATEKOVITS, M.; SALVO, J. Production of glass-ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators. **European Ceramic Society**, v. 24, p. 803-810, 2004.

ARANTES, F. J. S.; GALES, D. F.; QUINTEIRO, E.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. **O efeito de condições de processamento sobre resistência ao manchamento de placas de grês porcelanato parte1: análise quantitativa das dimensões dos grânulos utilizados nos processos de fabricação**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis/SC. **Anais...** Florianópolis:2001. [CDROM]

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABCERAM. **Anuário Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: ABCERAM, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABCERAM. **Informações técnicas: definição e classificação**. 2017. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13006**: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. Rio de Janeiro. 2001.

_____. **NBR 13816**: Pintura de corpos-de-prova para ensaios de tintas – Procedimento. Rio de Janeiro. 1993.

_____. **NBR 13817**: Placas cerâmicas para revestimento – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

_____. **NBR 13818**: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

_____. **NBR 14040**: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. Rio de Janeiro. 2001.

ASOCIACION DE INVESTIGACION DE LAS INDUSTRIA CERÁMICAS (AICE) E INSTITUTO DE TECNOLOGIA CERÁMICA (ITC). Manual para el Control de la Calidad de Materias primas Arcillosas. Valência. Espanha, 1992.

ASSOCIAÇÃO EUROPEIA DAS INDÚSTRIAS DE CERÂMICA - CERAME-UNIE (The European Ceramic Industry Association). **Annual Report**, 2016.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA PARA REVESTIMENTO - ANICER. O suprimento de matérias-primas para a indústria de cerâmica vermelha no Brasil. **Revista da ANICER**, n. 14, v. 73, p. 54-63, 2011.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO – ANFACER. **Perfil da Produção**. Disponível em: <www.anfacer.org.br/brasil>. Acesso em: 10. Maio. 2017.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO – ANFACER. O mercado brasileiro: a indústria brasileira de cerâmica para revestimento. Disponível em: <www.anfacer.org.br/brasil>. Acesso em: 20 nov. 2017.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

BACCI, D. C.; LANDIM, P.M.B. and ESTON, S. M.i de. Aspectos e impactos ambientais de pedreira em área urbana. Rem: Rev. Esc. Minas [online]. 2006, vol.59, n.1, pp.47-54. ISSN 0370-4467. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672006000100007>. Acesso em 22 de junho de 2018.

BARALDI, L. Acimac Research: World production and consumption of ceramic tiles. **Tile International**, n. 3, p. 42–48, 2017. Disponível em: <http://www.materialicasa.com/file/Home/materialicasa/pdf/tile-international/2017/3/042_049%20Statistic%20PROD%20CONS%20Mondiale.pdf>. Acesso em: 21 maio 2018.

BARBA, A., BELTRÁN, V., FELÍU, C. GARCIA, J., GINÉS, F., SÁNCHEZ, E., SANZ, V. **Matérias primas para la fabricación de soportes baldosa- cerâmicas**. 2. Ed. Castellón, Espanha: Instituto de Tecnologia Cerâmica, 2002.

BARBA, A.; BELTRAN, V.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINES, F.; SANCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Institutode Tecnología Cerámica, Espanha, 1997. 138 p.

BABISK, Michelle Pereira; VIDAL, Francisco Wilson Hollanda; RIBEIRO, Wagner Souza; AGUIAR, Mariane Costalonga; GADIOLI, Mônica Castoldi Borlini; VIEIRA, Carlos Maurício Fontes. **Incorporação de resíduo de quartzitos em cerâmica vermelha**, HOLOS, Ano 28, 169-177, Vol. 6, 2012.

BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. N. **Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha**. Revista Cerâmica Industrial, 2002.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: McGraw-Hill, 1996.

BASTOS, R. S., ULIANA, J. G., CALMON, J. L., Tristão, F. A., VIEIRA, G. L., DEGEN M. K. (2013) Revisão bibliográfica dos estudos sobre a aplicação da lama do beneficiamento de rochas ornamentais na produção de materiais de construção. **Anais do 55° Congresso Brasileiro do Concreto**, Rio Grande do Sul: Instituto Brasileiro do Concreto, p. 1-16.

BAUER, R. F. F.; RAGO, F. Expansão por umidade de Placas Cerâmicas para Revestimento. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 3, p. XX-XX, 2000.

BOLTAKOVA, N. V., FASEEVA, G. R., KABIROV, R. R., Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics: Review of Russian experience for the years 2000-2015. **Waste Management**, n. 60, p. 230-246, 2017.

BORBA, C. D. G.; OLIVEIRA NETO, J. B. R.; ECHUDE, E. C. F.; ALARCÓN, O. E. Estudo de matérias-primas fundente. **Cerâmica Industrial**, v. 1, p. 34-39, 1996.

BORLINI, M. C.; Sales, H. F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A.; PINATTI, D. G.; MONTEIRO, S. N. **Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha parte I: características da cinza**. **Cerâmica**. 51, 319, p. 192-196, 2005.

BRASKEM. Anexo: composição da lama de salmoura. 2017. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br>>. Acesso em: 24 maio 2017.

BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. (2007). **Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó**. *Holos*, ano 23, v. 3, p. 204-211.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; DE NONI JR Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo B11a. **Cerâmica**, v. 57, n. 344, p. 461-466, 2011.

CERÂMICA PORTOBELLO. **Catálogo 2018**. Disponível em: <<https://www.portobello.com.br>>. Acesso em 12 jan. 2018.

CHATTERJEE, A.; CHITWADGI, S.; KULKARNI, M.; KAVIRAJ, A.K. Efeito da razão entre feldspatos sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 23-26, 2001.

COELHO, C; ROQUEIRO, N., HOTZA, D; Rational mineralogical analysis of ceramics, Mater. Lett. **52**, 6 (2002) 394-398.

COELHO, J. M. **Cadeia da Cerâmica de Revestimento** – Perfil da Cerâmica de Revestimento. Relatório Técnico 69. Produto 43. Ministério das Minas e Energia/Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação, Brasília, DF, 2009.

COLLATO, D., BERGMANN, C. P. (2009) Emprego de Resíduo de Celulose da Indústria de Papel como Matéria-prima para Fabricação de Material Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, 14 (3): 30-35.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – CPRM. **Argilas – Levantamento Geológico**. Disponível em: <www.cprm.gov.br>. Acesso em 12 nov. 2017.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Lei Nº 12305/2010** - Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Publicada em 3 de agosto de 2010.

COSSU, R., WILLIAMS, D.I. Disponível em Waste Management 45 (2015) 1–3 , **Waste Management - Urban mining: Concepts, terminology, challenges** journal homepage: <www.elsevier.com/locate/wasman>. Acesso em: 20 out. 2018.

COUVIGNOU, E. M. **Análise da conformidade e caracterização da matéria-prima empregada na fabricação de blocos cerâmicos na região metropolitana de Salvador**. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

CRUZ, R.C.D., ZORZI, J.E., EMILIANO, J.V., ECHEVERREGARAY, S.G., SUSINETO, A., TITTON, A.P., OLIVEIRA, K., **Boletim Técnico Processamento Cerâmico**. Instituto de Material Cerâmico do Rio Grande do Sul. Caxias do Sul, RS: 2010.

DAL BÓ, M.; NEVES, W. F.; AMARAL, S. Substituição do mercúrio por água na determinação da densidade aparente do suporte cerâmico cru. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 42-46, 2002.

DAMIANI, J. C.; PEREZ, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Coração negro em revestimentos cerâmicos: Principais causas e possíveis solução. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 17-27, 2001.

DARLEY, H.C.H. and GRAY, G.R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. **Introduction to Environmental Engineering**. 5. ed. New York, NY: McGrawHill: 2013.

DE NONI, A.; HOTZA, D.; SOLLER, V.; VICHES, E. S. Influence of composition on mechanical behavior of porcelain tile subject to different colorants. **Journal of Ceramic Society**, v. 29, n. 6, p. 1039-1046, 2005.

DONDI, M.; IGLESIAS, C.; DOMINGUEZ, E.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M. The effect of kaolin properties on their behaviour in ceramic processing as illustrated by a range of kaolin from the Santa Cruz and Chubut provinces Patagonia (Argentina). **Applied Clay Science**, v. 40, n. 1-4, p. 143-158, 2008.

DONDI, M.; ERCOLANI, G.; GUARINI, G.; MELANDRI, C.; RAIMONDO, M.; ALMENDRA, E.R.; CAVALCANTE, P.M.T. The role of surface microstructure of the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. **JOURNAL of the ECS**, v.25, n p. 375-385, 2005.

DONDI, M.; ERCOLANI, G.; MELANDRI, C.; MINGAZZINI, C.; MARSIGLI, M. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties. **Interceram**, v. 48, n.2, p. 75-83, 2004.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. Recycling of Industrial and Urban Wastes in Brick Production: A Review. **Tile & Brick Int.**, v. 13, n. 3, 1997.

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

ESPOSITO, L.; SALÉM, A.; TUCCI, A.; GUATIERE, A.; JAZAYERE, S. H. The use of Nepheline-Syentite via Bary mix for porcelain stoneware tiles. **Ceramics Internacional**, v. 31, p. 233-240, 2005.

EVANGELISTA, N. **Estudo da utilização de resíduos industriais de lâ cerâmica e lâ de vidro em argamassas e concreto**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT – UFOP – CETEC – UEMG, Ouro Preto – MG, (2011) 186 p.

FERNANDES JR, R. **Mineral Commodities Sumaries**. DNPPP/PIPPLAM-AMB USGS (Dados Brasil) ,2014.

FONSECA, A. T. **Tecnologia do Processamento Cerâmico**. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.

FORD, R. W. **Ceramics Prying**. Oxford: Pergama Preso, 1986.

FREITAS, L.; MONTEIRO, S. N.; SÁNCHEZ, R.; VIEIRA, C. M. F. **Incorporação de coque de petróleo em cerâmica vermelha**. *Cerâmica* 57, 206-211, 2011.

GALLUCCI, L.; CUNHA, R. D. Cerâmica vermelha para construção: telhas, tijolos e tubos. Revista Técnica ESPM. Estudos de Mercado SEBRAE, 2008.

GIBERTONI, C.; PAULIN, P. I.; MORELLI, F. M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 331-335, 2005.

GOES, J. R., AZEVEDO, T. F., DUTRA, T. X. C., SANTOS, V. B., SEVERO JUNIOR, J. B., BARRETO, L. S., Avaliação da potencialidade de argilas da formação geológica Calumbi e Riachuelo em Sergipe para aplicação em revestimento cerâmico. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 211–217, 2014.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. 457p.

GOMES, U. U. (1995) **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Editora Universitária da UFRN, Natal-RN.

GOULART, E. P.; KWASSHIRA, T. Curso Internacional em grupo em tecnologia IPT/JICA - Matérias-primas. **Caracterização mineralógica**, 1995.

GRIGOLETTI, G.C; SATTTLER, M. A. Estratégias ambientais para indústrias de cerâmica vermelha do Estado do Rio Grande do Sul. **Ambiente Construído**, Revista da ANTAC, v.3, n.3, p. 19-32, 2003.

GUINEBRETIERE, R. **X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. Londres: ISTE, 2007.

GUO, H.; GUO, I.; BAKER, A.; RANDALL. Hydrothermal Assisted Cold Sintering Process: a new guidance for low temperature ceramic sintering. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 32, p. 20909–20915, 2016.

HOCENSKI, Y. **Movie approach for reduction ceramic tile industry environmental impact based on neural networks**. Dissetation (Master Degree in Chemical Engeneering) - University of Zagreb, Faculty of Chemical Engeneering and Thechinology, Croatia, 2012.

HUTCHINGS, I.M.; XUA, Y; SANCHEZ, E; IBANEZ, M.J. QUEREDA, M.F. Porcelain tile microestructura: implication for polishability. **JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY**, v26, n.p. 1035 – 1042, 2006.

IBRAHIM, D. M.; ABDELAZIZ, D. A.; AWAD, S. A.; ABDELMONEM, A. M.; Utilization of black shales in earthenware recipes. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 817-1070, 2004.

KIELING, A.C. Setor de revestimentos cerâmicos começa a mostrar sinais de retomada, em: <https://www.datamark.com.br/noticias/2017/8/setor-de-revestimentos-ceramicos-comeca-a-mostrar-sinais-de-retomada-232174/>. Acesso em 14 de Junho de 2018.

KINGERY, W. D. **Firing - The Proof Test for Ceramic Processing**. In: ONODA, G.; HENCH, L. L. (Orgs.). *Ceramic Processing Before Firing*. John Wiley & Sons, 1978. p. 291-305.

KINGERY, W. D.; BOWEN, K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2. ed. New York, NY: Wiley, 1976.

KRINDGES, I. **Avaliação da incorporação de pós de rochas e da temperatura de sintetização no desempenho e microestrutura de cerâmicas vermelhas**.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009. 110p.

KUPCHAK, L; ANTUNES, PARIZOTTO, M.V. **Determinação da Energia de ativação e energia de GIBBS para cerâmico SnO₂**. 2004.

LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures property control by processing**. In: LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. London: Chapman & Hall, 1994. p. 34.

LOLLI, L.; NASSETTI, G.; MARINO, L. F. B. **A Preparação a Seco de Massas Cerâmicas**, v. 5, n. 2. p. 23-27, 2000.

LOPES, D. C. **Estudo da viabilidade de adição de resíduos de pó de fumo à massa cerâmica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2005. 94p.

LOT, A. V.; SANTOS, L. R.; NASTRI, S.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Avaliação Comparativa de Massas Industriais Utilizadas na Fabricação de Revestimentos Cerâmicos por via seca**. *Cerâmica Industrial*, v. 22, n. 4, p. 07-14, 2017.

LUI, C.; LUI, P.; KOBAYASSKI, K.; QU, W. G.; RANDALL, C. A. Enhancement of Piezoelectric Performance of Lead-Free NKN-Based Ceramics via a High-Performance Flux-NaF-Nb₂O₅. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, p. 3120-3126, 2013.

MACHADO, T. G. **Estudo da Adição de Resíduo de Sheelita em Matriz Cerâmica: formulação, propriedades físicas e microestrutura**. 143 f. 2012. Tese (Doutorando em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MAHMOUDI, S.; BENNOUR, A.; MEGUEBLI, A.; SARSA, E.; ZARGAINI, F.
Characterization and traditional ceramic application of clays from the Dairiet region in the south Tunisia. **Applied Clay Science**, v. 127–128, p. 78-87, 2016 a.

MAHMOUDI, S.; BENNOUR, A.; MEGUEBLI, A.; SARSA, E.; ZARGAINI, F.
Determination and adjustment of firing parameters of Tunisian ceramic bodies. **Journal of African Earth Sciences**, v.124, p. 211-215, 2016b.

MARLÉS-MARQUEZ, J.; RICÓN, J. M.; ROMERO, M.; Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tile. **Ceramic International**, v. 34, p. 1867-1873, 2008.

M-CIENTEC. C-028: **Materiais cerâmicos - Determinação da perda ao fogo**. Porto Alegre - RS, 1995.

MELCHIADES, F.G.; **Estudo Comparativo entre as tecnologias por via úmida e por via seca para a preparação de massas de porcelanato**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharias dos Materiais, 2011.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A. Curva de Gresificação: Parte I, **Cerâmica Industrial**, vol. 1, pp. 30–31, 1996.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A.; Curva de Gresificação: Parte II, **Cerâmica Industrial**, vol. 1, pp. 23–26, 1997.

MELCHIADES, F. G.; ROVERY, C. D.; SOTERIO, J., SILVA, L. L.; BOSCHI, A. O.; Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões, **Cerâmica Industrial**, vol. 1, pp. 27–33, 2001.

MELCHIADES, F.G; DAROSA; M. T. ZANELATO, F. C; BOSCH, A. O.; Viabilidade da Fabricação de Porcelanatos Por via seca a Partir de Massas de Cor de Queima Clara. Parte I: Condições de Moagem e Homogeneização da Massa, **Cerâmica Industrial**, vol.1, pp 13-21, 2012.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matéria-prima cerâmicas alternativas. **Revista brasileira engenharia agrícola e ambiental**, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MINEROPAR. **A preparação de argilas para a produção de telhas e blocos cerâmicos**. Curitiba, 2007. p.36.

MONFORT, E., MEZQUITA, A., VAQUER, E., MALLOL, G., ALVES, H. J., BOSCHI, A. O., **Consumo de energía térmica y emisiones de CO2 en la fabricación de baldosas cerámicas**: análisis de las industrias española y brasileña. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2012.

MONTEIRO S. N.; VIEIRA, C. M. F. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 229-234, 2004.

MORELLI, M. **Curso de formulação de materiais cerâmicos e sua aplicação**. Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar/UNESP, São Paulo, Brasil. 2000.

MORERO, D.; SANTAMBROGIO, A.; PORRI, L.; CIAMPELLI, F.- **La Chimia e L'Industria**, 41(8), 758-61, 1959.

MOTTA, J. F. M., CHRISTOFOLETTI, S.R., GARCEZ, L. L., FLORÊNCIO, R. V. S., BOSCHI, A. O., MORENO, M. M. T., CUCHIERATO, G., ZANARDO, A. Características do Polo de Revestimentos Cerâmicos de Santa Gertrudes - SP, com Ênfase na Produção de Argilas. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 1, p. 01-06, 2004.

MUSSOLIN, S.; DONEDA, C.; VITÓRIO, C.; ALARCON, O. Caracterização do fonólito utilizado na formulação de pavimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 2, p. 23-29, 1996.

NASSETTI, G.; PALMONARI, C. Moagem Fina a Seco e Granulação vs. Moagem à Úmido e Atomização na Preparação de Massas de Base Vermelha para Monoqueima Rápida de Pisos Vidrados. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 56, p. 11-15, 1997.

NASTRI, S.; CONSERVA, L. R. S.; CONTRATESI, F., SOUZA, D. F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Expansão por umidade: influência da temperatura de requeima e tempo de hidratação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60, 2016, Águas de Lindóia/SP. **Anais**. Aguas de Lindóia/SP: ABCERAM, 2016.

NEGRE, F.; SANCHES, E. Avanço no processamento de pós atomizados para a fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica industrial**, v. 3, n. 1-2, p. 22-28, 1998.

NETO, J.C. **Meio Ambiente e Mineração**. EEEP - Escola Estadual de Educação Profissional. Secretaria Estadual do Governo do Ceará. 1ª Edição. Fortaleza, 2013.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgar Blucher LTDA, 1973.

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

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimento cerâmicos**. 2. ed.. Florianópolis: Editora da UFSC, 2015.

OLIVEIRA, E. M. S.; MACHADO, S. Q. HOLANDA, J. N. F. **Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha.** *Cerâmica* 50: 324-330, 2004.

OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. B. **Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos.** São Paulo: CETESB: 2006. 84p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao_limpa/documentos/ceramica.pdf> . Acesso em: 18 jun. 2017.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. **Applied Clay Science**, 2007.

PASCHOAL L.G.; CUNHA, C.M.L. **Cartografia geomorfológica e as transformações morfohidrográficas em áreas de atividade de mineração de argila: o caso do afluente do Ribeirão Santa Gertrudes/Sp.** 2010. Mestrado (Geologia Regional) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro - SP, 2010.

PAULETTI, M. C. **Modelo para introdução de nova tecnologia em agrupamentos micro e pequenas empresas: estudo de caso das indústrias de cerâmica vermelha no Vale do Rio Tijucas.** 154 p. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

PÉREZ, C.A.; PADUANI, C.; ARDISSON, J.D.; GOBBI, D.; THOMÉ, A. Caracterização de Massas Cerâmicas Utilizadas na Indústria de Cerâmica Vermelha em São Domingos do Sul – RS. **Cerâmica Industrial.** v.2 p. 38-43.

POINTER. **Pointer revestimentos cerâmicos.** 2017. Disponível em: <www.pointer.com.br>. Acesso em: 12 maio 2017.

RAHAMAN, M.N., **Ceramic Processing.** CRC Press, 2017 Missouri, USA.

RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; LABRINCHA, J. A. **Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products.** *Ceramics International*, v. 32, n. 2, p. 173-179, 2006.

REBMANN, M. S.; COELHO, H. P. T.; SALVETTI, A. R. **Efeito da adição de filler de basalto em massa cerâmica vermelha.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 45, Florianópolis, 2001.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering.** New York, NY: Marcel DeKker Inc., 1982.

ROSS, C.S.; SHANNON, E.V. Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties. **Journal of American Ceramic Society**, v. 9, n. 77, p. 77-96, 1926.

SANCHÉZ, E., MONFORT, E. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento (ASPACER), Rio Claro, SP. Apostila do Curso. 2003.

SÁNSHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento pocalâmico e seus processos de manufatura. Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 7-16, 2003.

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

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 408 p.

SCHNEIDER, S.J. **Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses**. ASM Internacional, v. 4, 1991. 1217 p.

SILVA, M.R. **Materiais de construção**. 2.ed. São Paulo: Pini, 1991.

SILVA, L.D.; SILVA, W.P.; SILVA, C.M.D.P.S.; FARIAS, V.S.O. **Descrição da secagem de placas cerâmicas por meio de um modelo de difusão**. *Cerâmica* [on-line], v.59, n.351, 2013. p.409-416.

SILVA, A. G.; ROVERO, C. D.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. **Formulação de massa para revestimentos cerâmicos conformados por via-seca utilizando-se a Lei da Aditividade**. 2000. Disponível em:
<<http://athena.nit.ufscar.br/cbecimat/resumos/>>. Acesso em: 22 maio 2018.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 460pp, 2000.

SIQUEIRA, F. B. (2013) **Estudo da Incorporação de Resíduo Sólido de Grits nas propriedades e microestrutura de tijolo solo-cimento**. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 121 p.

SKOOG D. A.; WEST D. M.; HOLLER F. J.; CROUCH S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOARES, R. A. L. (2010) **Efeito da adição de carbonatos em formulação de massa para revestimento cerâmico utilizando matéria-prima do Piauí**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Natal – RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 146p.

SOUZA, G.P., SANTOS, R.S., HOLANDA, J.N.F., **Recycling of a Petroleum Waste in Ceramic Bodies**, *Materials Science Forum*, v. 418, pp.743-747, 2003.

SOUZA, G.P., HOLANDA, J.N.F., **Densification Behaviour of Petroleum Waste Bearing clay-based Ceramic Bodies**, *Ceramics International*, v. 30, n. 1, pp. 99-104, 2004.

TEIXEIRA, J. E. **Estudo das condições de segurança necessárias para a realização do ensaio de densidade aparente com utilização de mercúrio na indústria cerâmica Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC**. 36 f. 2011. Monografia (Especialização em engenharia de segurança do trabalho) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2011.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Tradução: Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

VENTURI, V. **Tecnologia cerâmicas: le piastrelle**. 2.ed. Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1992.

VIANA, C. E., DIAS, D. P. PARANHOS, R. P. R. HOLANDA, J. N. F. **Influência da incorporação de resíduo de escória de fluxo de soldagem nas propriedades tecnológicas de argamassa de múltiplo uso e cerâmica vermelha para construção civil**. *Revista Cerâmica* 56: 83-90, São Paulo, 2010.

VIEIRA, C. M. F.; CARDOSO, B. R.; MONTEIRO, S. N. **Influência da adição de argila fundente em massa de cerâmica vermelha caulinitica**. In: JORNADAS SAM/ CONAMET/ SIMPÓSIO MATÉRIA. **Anais...** 2003.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; PINATTI D. G. **Caracterização de argilas da Baixada Campista**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43. 1999. Florianópolis/S. **Anais...** Florianópolis/SC, 1999.

VIEIRA, L. E. **Avaliação do comportamento térmico de uma placa cerâmica ao longo do processo de mono queima em forno a rolos**. 88 f. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de ciência e engenharia de materiais, Florianópolis, SC: 2002.

VIJAYARAGAVAN, R., MUULLAANATHAN, S., AMBALAVANAN, P., NITHIYANANTHAN, S., Physico-mechanical investigations on mineralogical clay-based ceramic bodies with rock residue. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 30, n. 2, p. 188–194, 2018.

WANG, W.; CHEN, W.; LIU, H.; HAN, C. Recycling of waste red mud for production of ceramic floor tile with high strength and lightweight. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 876-881, 2018.

WENDER, A. A.; Baldo, B.B. **O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico - Parte II**. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.3, n.1-2, p.34-36, 1998.

WU, Y.; LIU, Z.; LUI, M.; Pollution status and control technology of building ceramic industry in China. **Environmental Production Industry of China**, v. 6, p. 57-60, 2013.

YANG, S., ZHANG Y., YU, J., HUANG, T., TANG, Q., CHU, P.K. Multi-functional honeycomb ceramic materials produced from bauxite residues. **Materials & Design**, v. 59, p. 333-338, 2014.

ZANELLI, C. et al. The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 16, p. 3251-3260, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.02>. Acesso em 12 de setembro de 2018.

APÊNDICES
APÊNDICE A - TABELAS

Tabela 22 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 2

INDUSTRIA (22-01-2016)				
Temperatura	RS: 1170 °C		RI: 1184 °C	
LS 2%				
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ³)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	3.10	9.10	2.05	2.970
2	3.15	8.89	2.06	2.980
3	3.05	9.00	2.05	2.960
4	3.11	8.87	2.06	2.970
5	2.90	9.04	2.05	2.980
6	2.90	9.04	2.05	2.990
7	3.05	8.88	2.05	3.000
8	2.98	9.08	2.06	3.000
9	2.82	9.05	2.06	3.000
10	2.96	9.08	2.06	2.970
Média	3.02	9.04	2.05	2.980
Padrão	2.70	9.20	2.04	3.000
LS 5%				
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	2.18	9.12	2.06	3.020
2	3.15	8.88	2.07	3.050
3	2.80	8.97	2.06	3.010
4	2.80	8.97	2.06	2.980
5	3.59	8.53	2.07	3.020
6	2.89	8.97	2.06	3.010
7	2.81	8.97	2.06	3.060
8	2.31	9.00	2.05	3.040
9	2.31	9.00	2.05	3.050
10	2.61	8.99	2.06	3.050
Média	2.80	8.97	2.06	3.030
Padrão	2.70	9.20	2.04	3.000
LS 10%				
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	3.80	8.12	2.07	3.080
2	3.59	8.34	2.07	3.060
3	3.60	8.30	2.07	3.100
4	2.61	8.30	2.07	3.090
5	4.61	8.00	2.07	3.060
6	4.88	7.84	2.07	3.050
7	4.61	7.80	2.07	3.080
8	4.80	7.80	2.07	3.090
9	4.80	7.80	2.07	3.190
10	3.80	7.80	2.07	3.190
Média	4.21	7.92	2.07	3.085
Padrão	2.70	9.20	2.04	3.000

Fonte: A Autora (2018).

Tabela 23 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 3.

INDUSTRIA (22-06-2016)				
Temperatura	RS: 1180 °C		RI: 1184 °C	
	LS 0,5%			
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	1.61	10.12	1.98	2.65
2	2.00	9.14	1.97	2.64
3	1.99	9.13	1.96	2.66
4	2.00	9.13	1.96	2.65
5	1.86	9.92	1.95	2.65
6	1.98	9.14	1.98	2.65
7	1.98	9.12	1.93	2.61
8	2.01	9.20	1.98	2.58
9	2.01	8.90	1.93	2.65
10	2.01	8.90	1.91	2.65
Média	2.00	9.14	1.96	2.65
Padrão	1.60	10.07	1.96	
	LS 1%			
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	1.60	9.06	1.95	2.87
2	2.01	9.05	1.98	2.90
3	2.00	8.99	1.96	2.86
4	1.98	8.98	1.95	2.87
5	1.97	9.10	1.94	2.93
6	2.00	9.10	1.95	2.98
7	2.01	9.05	1.93	2.99
8	1.99	9.00	1.97	2.99
9	1.98	9.00	1.97	2.97
10	1.98	9.00	1.95	2.65
Média	1.99	9.03	1.95	2.92
Padrão	1.80	9.20		
	LS 1,5%			
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	2.05	9.05	1.97	2.98
2	2.06	10.00	1.94	2.97
3	2.05	9.03	1.93	2.98
4	1.99	9.04	1.94	2.97
5	2.04	9.03	1.97	2.98
6	2.01	9.05	1.96	2.93
7	2.05	9.01	1.97	2.95
8	2.04	9.01	1.95	2.99
9	2.01	9.02	1.98	3.00
10	2.09	9.05	1.99	3.00
Média	2.05	9.04	1.97	2.98
Padrão	1.89	9.24	1.98	2.50

Fonte: A Autora (2018).

Tabela 24 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 4.

INDUSTRIA (22-06-2016 a 23-06-2016)				
Temperatura	RS: 1180 °C		RI: 1184 °C	
	LS 2%			
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	2.90	9.03	2.02	3.00
2	2.90	9.20	1.98	2.99
3	2.80	8.99	2.01	2.98
4	2.90	9.15	2.02	3.00
5	2.90	9.23	1.99	2.98
6	2.80	9.13	2.00	3.00
7	2.80	9.00	2.00	3.00
8	2.80	9.01	2.00	2.99
9	2.80	9.01	2.02	3.00
10	2.90	9.03	2.02	3.00
Média	2.85	9.03	2.01	3.00
Padrão	2.70	9.24	1.98	2.50
	LS 5%			
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	3.30	8.12	2.21	3.20
2	3.20	7.99	2.11	3.18
3	3.55	8.10	2.10	3.12
4	3.45	8.11	2.09	3.15
5	3.30	8.00	2.03	3.05
6	3.20	7.98	2.01	3.11
7	3.25	8.12	2.09	3.06
8	3.00	8.11	2.13	3.25
9	3.35	8.13	2.88	3.04
10	3.35	8.10	2.88	3.24
Média	3.30	8.11	2.11	3.14
Padrão	2.70	9.24	1.98	2.50

Fonte: A Autora (2018).

Tabela 25 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 5.

INDUSTRIA (28-07-2016 a 29-07-2016)				
Temperatura	RS: 1170 °C		RI: 1180 °C	
LS 0,5%				
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	1,86	9,92	1,98	2,36
2	1,63	10,12	2,09	2,35
3	1,89	9,20	1,84	2,37
4	1,80	9,75	1,95	2,38
5	1,81	9,74	1,94	2,37
6	1,79	9,91	1,98	2,35
7	1,79	10,13	2,02	2,35
8	1,69	9,30	1,86	2,36
9	1,80	9,75	1,95	2,36
10	1,82	9,76	1,95	2,36
Média	1,80	9,76	1,95	2,36
Padrão	1,70	10,05	2,01	2,30
LS 1%				
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	1,85	9,88	2,00	2,40
2	1,50	9,41	1,88	2,25
3	1,88	8,49	1,69	2,02
4	1,74	9,26	1,85	2,22
5	1,85	9,27	1,85	2,22
6	1,49	9,25	1,85	2,22
7	1,89	9,26	1,86	2,23
8	1,75	8,48	1,70	2,03
9	1,74	9,40	1,88	2,25
10	1,73	9,87	2,00	2,40
Média	1,75	9,27	1,86	2,23

Fonte: A Autora (2018).

Tabela 26 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 7.

UFAL				
Temperatura	1060 °C			
LS 1%				
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	0.85	12.00	1.96	2.09
2	0.85	11.89	1.96	2.09
3	0.90	11.59	1.96	2.09
4	0.92	11.48	1.96	2.09
5	0.85	12.00	1.96	2.08
6	0.84	11.06	1.98	2.09
7	0.86	11.04	1.98	2.09
8	0.90	11.07	1.98	2.09
9	0.75	11.03	1.98	2.09
10	0.86	11.05	1.98	2.09
Média	0.86	11.28	1.97	2.09
Padrão	1.09	11.05	1.98	2.10
LS 1,5%				
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	0.75	12.50	1.96	2.08
2	0.80	12.00	1.96	2.09
3	0.80	12.38	1.96	2.09
4	0.75	13.38	1.96	2.07
5	0.80	11.05	1.60	2.09
6	0.79	11.03	1.97	2.09
7	0.81	11.07	1.97	2.09
8	0.83	11.05	1.97	2.09
9	0.78	12.50	1.97	2.08
10	0.80	12.00	1.97	2.09
Média	0.80	12.00	1.96	2.09
Padrão	1.80	9.20	1.98	2.10
LS 2%				
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	0.71	13.00	1.95	2.07
2	0.72	13.00	1.95	2.07
3	0.72	12.99	1.95	2.07
4	0.70	12.93	1.95	2.07
5	0.70	11.05	1.97	2.08
6	0.69	13.01	1.95	2.07
7	0.68	12.96	1.95	2.08
8	0.69	12.97	1.95	2.08
9	0.71	13.00	1.95	2.08
10	0.70	11.50	1.95	2.08
Média	0.70	12.98	1.95	2.08

Fonte: A Autora (2018).

Tabela 27 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 8

UFAL				
Temperatura	1160 °C			
	LS 1%			
Amostra	RL (%)	AA (%)	D. Ap (g/cm ²)	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	5.68	0.80	2.23	12.50
2	5.48	0.78	2.23	12.50
3	5.58	0.79	2.23	12.50
4	5.60	0.81	2.23	12.50
5	5.69	0.80	2.23	12.41
6	5.47	0.78	2.23	12.50
7	5.47	0.79	2.23	12.50
8	5.58	0.83	2.23	12.50
9	5.60	0.79	2.23	12.50
10	5.47	0.80	2.23	12.40
Média	5.58	0.80	2.23	12.50
Padrão	5.58	0.79	2.23	11.10
	LS 1,5%			
Amostra	RL	AA	D. Ap	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	5.52	0.70	2.25	12.85
2	5.52	0.69	2.25	12.84
3	5.62	0.71	2.25	12.79
4	5.52	0.73	2.25	12.79
5	5.51	0.68	2.25	12.79
6	5.41	0.68	2.25	12.79
7	5.42	0.70	2.25	12.79
8	5.52	0.69	2.25	12.79
9	5.39	0.68	2.25	12.79
10	5.26	0.69	2.25	12.80
Média	5.52	0.69	2.25	12.79
Padrão	5.58	0.79	2.23	12.11
	LS 2%			
Amostra	RL	AA	D. Ap	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	5.61	0.20	2.27	13.41
2	5.61	0.21	2.27	13.41
3	5.61	0.20	2.27	13.58
4	5.42	0.21	2.26	13.41
5	5.72	0.21	2.26	13.41
6	5.60	0.22	2.27	13.41
7	5.60	0.21	2.26	13.41
8	5.61	0.21	2.26	13.43
9	5.73	0.23	2.27	13.42
10	5.86	0.23	2.27	13.00
Média	5.61	0.21	2.27	13.41
Padrão	5.58	0.79	2.23	12.11

Fonte: A Autora (2018).

Tabela 28 – Corpos de Prova Selecionados dos Lotes 9

UFAL				
Temperatura	1180 °C			
LS 1%				
Amostra	RL	AA	D. Ap	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	6.15	0.40	2.25	12.10
2	6.10	0.35	2.26	13.09
3	6.15	0.35	2.26	13.10
4	5.98	0.36	2.27	13.10
5	6.10	0.37	2.26	13.11
6	6.20	0.37	2.26	13.12
7	6.10	0.37	2.26	13.14
8	6.15	0.38	2.28	13.10
9	6.15	0.38	2.27	13.10
10	6.15	0.38	2.27	13.11
Média	6.15	0.37	2.26	13.10
Padrão	6.20	0.60	2.24	12.80
LS 1,5%				
Amostra	RL	AA	D. Ap	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	6.30	0.40	2.27	13.82
2	6.20	0.41	2.27	13.82
3	6.25	0.38	2.28	13.73
4	6.30	0.40	2.27	13.73
5	6.30	0.40	2.27	13.76
6	6.25	0.38	2.26	13.74
7	6.25	0.38	2.26	12.84
8	6.30	0.40	2.27	13.84
9	6.20	0.41	2.26	13.81
10	6.20	0.41	2.26	13.80
Média	6.25	0.40	2.27	13.78
Padrão	6.20	0.60	2.24	12.80
LS 2%				
Amostra	RL	AA	D. Ap	CR (kg.f.cm ⁻²)
1	6.10	0.20	2.30	14.08
2	6.10	0.21	2.31	14.07
3	6.10	0.20	2.33	14.08
4	6.00	0.19	2.33	14.08
5	6.00	0.19	2.33	14.08
6	5.59	0.18	2.33	14.10
7	5.98	0.20	2.30	14.10
8	6.10	0.20	2.30	14.10
9	6.10	0.20	3.30	14.12
10	6.10	0.20	2.30	14.12
Média	6.10	0.20	2.32	14.09
Padrão	6.20	0.60	2.24	12.80

Fonte: A Autora (2018).

APÊNDICE B - ELECTRONIC ACKNOWLEDGEMENT RECEIPT

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	33928838
Application Number:	62741672
International Application Number:	
Confirmation Number:	9055
Title of Invention:	SUPPORTFORCERAMICCOATINGPLATESWITH INCORPORATIONOF SOLID WASTE FROM PURE TREATMENT
First Named Inventor/Applicant Name:	Tania Maria Gomes Voronkoff Carnauba
Customer Number:	105118
Filer:	Richard A. Paikoff/Donna Burke
Filer Authorized By:	Richard A. Paikoff
Attorney Docket Number:	F9373-00515
Receipt Date:	05-OCT-2018
Filing Date:	
Time Stamp:	12:22:45
Application Type:	Provisional

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	DA
Payment was successfully received in RAM	\$ 280
RAM confirmation Number	100518INTEFSW00009682041679
Deposit Account	
Authorized User	

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

File Listing:					
Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part/.zip	Pages (if appl.)
1	Application Data Sheet	ApplicationDataSheet.pdf	1256343	no	9
			80a98c30b0cf21d9db501a4b1b3b7b9762d5d8d0		
Warnings:					
Information:					
2	Specification	Application.pdf	831525	no	21
			150f3183fe19feac3860010521d4f5507d5a1ecc		
Warnings:					
Information:					
3	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30369	no	2
			45a3d3e943919ea31ccf484763c2a492accf7ca1		
Warnings:					
Information:					
Total Files Size (in bytes)			2118237		
<p>This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.</p> <p><u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u> If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.</p> <p><u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u> If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.</p> <p><u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u> If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.</p>					

APÊNDICE C - PEDIDO DE PATENTE

1 - TÍTULO DA INVENÇÃO:

OBTENÇÃO DE SUPORTE PARA PLACAS DE REVESTIMENTO CERÂMICO COM INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO DO TRATAMENTO DE SALMOURA.

2 - OBJETO DA INVENÇÃO:

Refere-se a obtenção de um Suporte para Placas de Revestimento Cerâmico (SPRC) utilizando um material composto por uma mistura fina de argila e outras matérias-primas inorgânicas, incorporando a estas um resíduo químico sólido resultado do tratamento da salmoura que antecede o processo de eletrólise do cloreto de sódio (NaCl) para a produção de cloro-soda e que é denominado Lama de Salmoura (RSTS).

O revestimento cerâmico como definido na norma NBR 13 816 – 1997 é um material composto de argila e outras matérias primas inorgânicas geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformadas por extrusão, por prensagem, ou ainda por outros processos. Assim conformadas as placas são secadas e queimadas a temperatura de sinterização, são incombustíveis e não são afetadas pela luz.

Usualmente, as cerâmicas para revestimento possuem formato quadrado ou retangular com dimensões variadas. As costas das placas, base do suporte, possuem garras para auxiliar na aderência com a superfície onde serão assentadas e são denominadas de tardez, que permitem uma melhor ancoragem da peça. A principal finalidade da aplicação da placa cerâmica como revestimento é a proteção do substrato onde ela é assentada, proporcionando para os locais onde é aplicado características salubres devido à impermeabilidade de seu esmalte. Desta forma avaliou-se a incorporação de rejeito industrial RSTS em massa cerâmica destinada à fabricação de produtos das tipologias B11b e B1a, buscando por uma destinação mais adequada destes resíduos e o melhoramento técnico de características do material.

3 - PROBLEMA QUE A INVENÇÃO SE PROPÕE A RESOLVER

Um dos mais sérios problemas que a sociedade moderna enfrenta, é o da geração de resíduos industriais (EVANGELISTA, 2011). Sua disposição de forma inadequada provoca a degradação do meio ambiente como, por exemplo, a contaminação dos mananciais de água e do solo (Collatto e Bergmann, 2009). No entanto, o reaproveitamento desses resíduos torna-se uma forma de proporcionar um destino nobre e ecologicamente correto (SIQUEIRA, 2013).

A geração de resíduos varia de país para país, *status* socioeconômico e a partir dos resultados de muitas outras práticas. Uma vez que o resíduo sólido é gerado, ele deve ser tratado adequadamente e processado na origem. O processamento e o manuseio podem incluir triagem ou segregação, lavagem e armazenamento, de modo a garantir a reciclagem de partes dos resíduos (DAVIS; CORNWELL, 2013).

Em todo o mundo têm sido desenvolvidas políticas de gerenciamento de resíduos sólidos, no intuito de levar os geradores a se responsabilizarem no objetivo de uma eliminação controlada (EVANGELISTA, 2011). A destinação adequada de resíduos representa um dos maiores desafios para as indústrias e o resíduo da produção de cloro-soda, a RSTS, constitui um exemplo clássico desta problemática.

Assim, a incorporação gradual de RSTS em placas de revestimento cerâmico é uma solução viável que possibilita, prioritariamente, a destinação adequada ao resíduo, além de não demandar produção sofisticada e robusta, nem aquisição de equipamentos, tendo sua realização e sua logística simples. O RSTS incorporado à SPRC proporciona o aumento de fusibilidade em temperaturas superiores, e destacadamente um aumento da resistência mecânica.

De acordo com Callister (2002), a incorporação necessita satisfazer três critérios para torna-se possível:

- Critério Ambiental, cujo processo de incorporação e os produtos incorporados não devem ser tão ou mais poluidores que o resíduo original;
- Critério Técnico, no qual o processo de incorporação e as propriedades do produto incorporado não devem ser prejudicados além de um valor tolerável;

- Critério Econômico, cujo custo da incorporação não deve comprometer a comercialização dos produtos incorporados.

Estes três critérios são atendidos. Do ponto de vista ambiental, soluciona-se a destinação dos resíduos; tecnicamente, não há alterações no processo produtivo de um SPRC sem incorporação de RSTS; e economicamente, a incorporação da RSTS não aumenta o custo final das placas, além da placa requerer os mesmos testes já exigidos pelas normas técnicas.

4 - ESTADO DA TÉCNICA

A indústria cerâmica é uma das que mais se destaca na reciclagem de resíduos tanto industriais como urbanos em virtude de possuir culminante volume de produção que pode possibilitar o consumo de grandes quantidades de rejeitos, aliado às características físico-químicas das suas matérias-primas e às particularidades do processamento cerâmico.

Com base em Bastos *et al.* (2013) se pode afirmar que o processo de reutilização de resíduos industriais poluentes por incorporação em materiais cerâmicos para a construção civil tem ganhado grande destaque no Brasil e no mundo. Este processo consiste, por exemplo, em incorporar o resíduo em uma matriz cerâmica usada na fabricação de materiais como tijolos maciços, blocos cerâmicos, telhas, revestimentos de piso e parede, argamassas e tijolos solo-cimento, entre outros.

Desta forma é possível incorporar resíduos industriais de forma benéfica à massa cerâmica, como por exemplo, a adição de cinza pesada, obtida da queima de carvão mineral; pode se também a inclusão de até 5% de lodo de gemas à fabricação de revestimento; resíduo de vidro plano; resíduos sólidos galvânicos; ou seja, resíduos sólidos constituindo assim importante alternativa para a gestão ambiental.

Freitas *et al.* (2011), avaliaram o efeito da incorporação do coque de petróleo nas propriedades físicas e mecânicas de cerâmica vermelha. Foram preparadas composições com 1%,2% e 4% em peso de coque de petróleo incorporado numa massa argilosa caulinítica.

As propriedades físicas e mecânicas determinadas foram: tensão de ruptura à flexão e absorção de água. A microestrutura das cerâmicas queimadas foi avaliada por microscopia ótica.

Os resultados mostraram que o resíduo de coque de petróleo pode contribuir significativamente para a redução do consumo de energia durante a etapa de queima. Entretanto, incorporações devem ser realizadas em quantidades ao redor de 1% em peso para não prejudicar a absorção de água da cerâmica.

Com a incorporação de 30% de filler, proveniente da britagem do basalto para a obtenção de brita, as características dos produtos cerâmicos quase não foram alteradas, mostrando-se um ótimo material de enchimento (REBMANN, COELHO; SALVETTI, 2001).

Babisk et al. (2012) caracterizaram e avaliaram os efeitos da incorporação do resíduo de quartzito em cerâmica vermelha. Foram estudadas incorporações de até 40% em peso de resíduo em massa cerâmica e os corpos de prova foram queimados a 800°C. A incorporação de resíduo de quartzitos em cerâmica vermelha se mostrou viável através desse estudo, dando uma destinação ambientalmente correta aos resíduos que poluem e que em menores valores de incorporações mantém as propriedades tecnológicas da massa cerâmica pura, ou mesmo com maiores valores de incorporações possuem propriedades dentro de limites estabelecidos por normas. Alguns artigos abordaram as dificuldades e vantagens da incorporação de resíduo oleoso provenientes dos separadores de água e óleo de atividade petrolífera em produção cerâmica. (SOUZA et al, 2003 e 2004)

Segundo Alves e Holanda (2005) o teor mais adequado para incorporação de borra oleosa para fabricação de blocos cerâmicos situa-se na faixa de 10 a 20% em peso, onde as suas características encontram-se maximizadas, tais como a resistência mecânica e a absorção de água, além de apresentar estabilidade química comprovada pelos resultados das análises de lixiviação e solubilização.

Outro estudo apresentou a viabilidade da adição de resíduos de pedreiras de granito, diabásico e riodacito. Sendo, que o granito apresentou o melhor desempenho.

A melhor combinação dos parâmetros alcançados foi com a incorporação de 10% de resíduo de granito (KRINDGES, 2009).

A incorporação de resíduos de sólidos galvânicos na massa cerâmica vermelha estrutural é uma excelente alternativa para a inertização do rejeito. Com a adição de até 2% do rejeito lavado mostrou que as propriedades técnicas não foram alteradas (BALATON; GONÇALVES; FERREIRA, 2002).

O próprio processo produtivo das “olarias” gera resíduo, nos quais se destacam quebras de produto final e as cinzas do processo de combustão. As quebras são resíduos decorrentes das perdas do produto acabado após a queima que só podem ser reaproveitados como matéria prima após sofrer um processo de moagem, classificando-se como um resíduo inerte. As cinzas obtidas da combustão da lenha predominantemente de eucalipto também classificando como um resíduo inerte é especialmente rico em cálcio, sendo composta por carbonato de cálcio, apresenta aglomerados de partículas esféricas e porosas e com tamanho médio de 0,15 mm. Estudos apontam que a cinza pode atuar como um fundente e pode contribuir para melhorar as propriedades de queima através da redução da porosidade pela formação de fase líquida (BORLINI et al, 2005).

Lopes (2005) adicionou resíduo de pó de fumo e a cinza do pó de fumo a três amostras de solos argilosos de jazidas de morro. Os resultados obtidos apresentaram a viabilidade da incorporação tanto do resíduo do pó de fumo como o da cinza do pó de fumo.

O resíduo proveniente da Estação de Tratamento de Águas (ETA) da região de Campos dos Goytacazes-RJ, constitui-se num material com grande potencial para aproveitamento na indústria de cerâmica vermelha. Este resíduo pode ser considerado como sendo uma formulação de massa argilosa natural. (OLIVEIRA et al, 2004)

Para Menezes et al (2002) a indústria cerâmica tem elevada capacidade de absorção de resíduos, sejam industriais ou urbanos, em virtude do seu volume de produção bem como por possuir destaque na reciclagem de materiais devido à sua capacidade de neutralizar e estabilizar vários resíduos tóxicos.

Existe ainda a possibilidade de uso de resíduo de escória de fluxo de soldagem, gerado por empresas do setor metal-mecânico, como uma matéria prima alternativa de baixo custo para fabricação de produtos cerâmicos para construção civil como argamassa de múltiplo uso e cerâmica vermelha (tijolos maciços e blocos cerâmicos). A argamassa de múltiplo uso incorporada com resíduo de escória de fluxo de soldagem, quando comparada à argamassa tradicional obtida com areia natural, apresentou melhor comportamento em termos de propriedades físico-mecânicas (consistência, densidade no estado fresco, teor de ar incorporado e resistência mecânica). O resíduo de escória de fluxo de soldagem pode ser usado como matéria-prima alternativa em substituição parcial de argila natural na fabricação de cerâmica vermelha. (VIANA et al, 2010).

Esposito et al. (2005) investigaram o uso de nefelina-sienito como agente fundente em uma composição de grês porcelanato. A influência da nefelina-sienito na microestrutura e nas propriedades mecânicas das amostras sinterizadas foi avaliada. Partindo de uma composição padrão, o feldspato potássico foi substituído por 5, 10 e 15,6% em peso de nefelina-sienito. A nefelina-sienito favorece fortemente o comportamento de sinterização, causando elevada redução do tempo necessário para alcançar um valor de absorção de água inferior a 0,5%.

Os principais problemas técnicos quando da incorporação de resíduos em placas cerâmicas, são os gastos energéticos dos processos, devido a alta temperatura de fusão necessária para a obtenção da placa cerâmica, e placas com módulo de ruptura à flexão (MFR) adequados.

5 - DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Placas com o suporte obtido, objeto da presente invenção, podem ser utilizadas para revestir pisos e paredes, produzidas de acordo com as normas NBR 13.816, NBR 13.817 e NBR 13.818, sendo, especificamente, de dois tipos: o revestimento semi-poroso (BIIb), cuja Abs encontra-se no intervalo de $6,0\% < \text{Abs} < 10,0\%$; e o

porcelanato (Bla), que são produtos caracterizados por excelente desempenho técnico, alta densidade, Abs < 0,5%, resistência à abrasão e a manchas e dureza superficial. O percentual gradual de RSTS incorporado aos dois tipos de placas cerâmicas, anteriormente citadas, está compreendido entre os limites de 0,5% a 10,0%.

Foram moldadas peças-padrão, sendo os resultados satisfatórios identificados nas peças com 2,0%, 4,0% e 6,0% de incorporação de RSTS, conforme os dados comparativos mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Composições das massas com RSTS.

CRC – São Carlos (%)				
Matérias-primas	Padrão Industrial	RSTS	RSTS	RSTS
Padrão Industrial	100,00	98,00	96,00	94,00
% de Incorp.	-	2,00	4,00	6,00

Figura 1 – vista lateral do SPRC

Figura 2 – vista superior da SPRC

Figura 3 - fluxograma do processo de obtenção do SPRC com incorporação de RSTS.

6 - DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

1 - Preparação da matéria prima compreende quatro etapas: extração, mineração, beneficiamento e eventual purificação. A extração ocorre diretamente da natureza, em depósitos espalhados na crosta terrestre. Após a extração, ocorre a mineração, onde podem ser desagregados ou moídas. Na sequência, tem-se a etapa de beneficiamento, na qual a matéria-prima é classificada de acordo com a granulometria e muitas vezes purificada. Além das matérias-primas natural, pode-se usar as

sintéticas que geralmente são fornecidas prontas para uso, necessitando apenas, em alguns casos, de um ajuste de granulometria.

2 - Preparação da RSTS através da secagem a 110°C e moagem até passagem completa em malha ABNT #80 (abertura de 180 µm).

3 - Incorporação de 0,5% a 10,0% de RSTS, preferencialmente entre 2,0% a 6,0% de RSTS, e homogeneização para aumentar a intimidade de mistura entre a massa e o rejeito industrial.

4 – Umidificação da massa obtida com a adição de 1,0% a 15%, mais preferencialmente 8,0% em massa de água sobre a massa total da composição.

5 – Secagem total ou parcial da massa, na forma granulada e com baixo teor de umidade.

6 – Prensagem para obtenção do suporte com pressão de compactação na faixa entre 180 e 260Kgf/cm².

7 – Tratamento térmico das placas (Processo de sinterização) com temperatura na faixa de 800 °C a 1650°C por um período de tempo de 20 a 75 minutos e resfriamento a temperaturas de até 200 °C.

Para o processo de preparação da massa observa-se a importância da dosagem das matérias-primas e dos aditivos, que deve seguir com rigor formulações de massas previamente estabelecidas. Os mais diferentes tipos de massas são preparados de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma à peça.

As massas utilizadas nesse processo são secas ou semi-secas, na forma granulada, para obtenção de peças por prensagem. Utiliza-se, sempre que possível, massas granuladas e com baixo teor de umidade. Também, diversos são os tipos de prensa utilizadas, tais como: fricção, hidráulica e hidráulica-mecânica, podendo ser de mono ou dupla ação e ainda ter dispositivos de vibração, vácuo e aquecimento.

O RSTS é composto quimicamente principalmente por Óxido de Sódio (Na₂O), Óxido de Cálcio (CaO) e Óxido de Magnésio (MgO). Além disso, este resíduo sólido possui alta perda ao fogo (29,71 %). Do ponto de vista mineralógico, é constituído principalmente por Cloreto de Sódio, com alto teor de Calcita e significativo teor de Óxido de Magnésio.

Na etapa 5, etapa de secagem ocorre a evaporação da umidade residual da massa, com base na faixa de 3,0% a 9,0%. Observa-se, simultaneamente, um aumento da resistência mecânica da PRC devido ao aumento do empacotamento e atração entre as partículas.

Após secagem, as peças são submetidas a um tratamento térmico com temperaturas elevadas (processo de sinterização), em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases:

- a. Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- b. Patamar durante certo tempo na temperatura especificada;
- c. Resfriamento até temperaturas inferiores a 200 °C.

Assim, o SPRC sofre um tratamento térmico onde é queimado, ou seja, submetido a determinadas temperaturas situadas na faixa de 800 °C a 1650°C, preferencialmente na faixa entre 1100 °C e 1300 °C, e em ciclos com durações variando de 20 a 75 minutos, 20 a 70 minutos, 20 a 60 minutos dependendo da natureza da massa cerâmica e das dimensões das placas. Desta forma, como é pretendido na invenção, as queimas foram realizadas visando atingir os níveis de absorção (Abs) de água para produtos da tipologia BIIb e BIa.

Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Portanto, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas, são obtidos produtos para as mais diversas aplicações.

7 - RESULTADOS OBTIDOS

Como o RSTS é um resíduo proveniente de um processo industrial, fez-se necessário sua caracterização para avaliar se haveria uma possível interferência nas características dos SPRCs produzidas.

Realizou-se então análises de composição química e mineralógica da RSTS, apresentadas nas Tabelas 2 e 3 e na Figura 4.

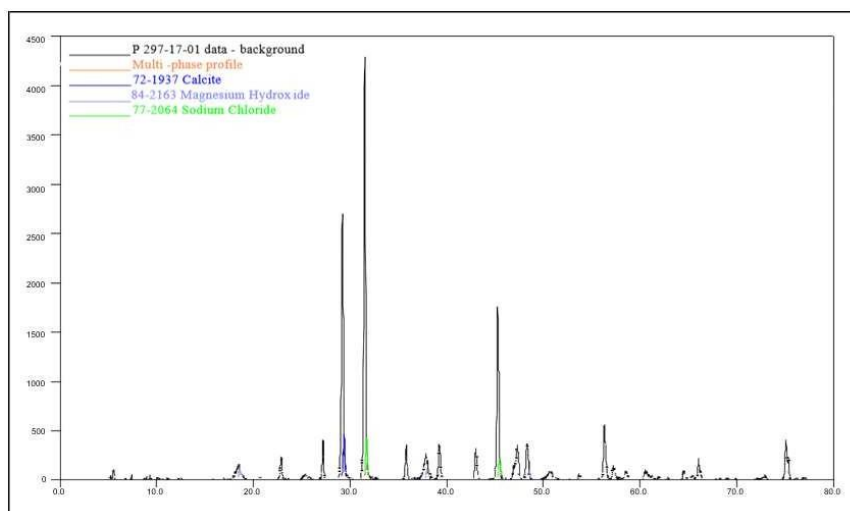
Tabela 4. Composição química da amostra de RSTS.

Óxidos	Porcentagem (%)
PF	29,71
Fe ₂ O ₃	0,32
TiO ₂	0,02
CaO	17,81
MgO	12,63
Na ₂ O	23,70
P ₂ O ₅	10,55
SO ₃	2,75

Esta composição química representa o percentual de elementos presentes na amostra de RSTS, dada a necessidade de conhecê-los, tendo em vista que a composição integra a massa cerâmica e pode resultar em transformações físico-químicas durante o processo de queima.

Foi então determinado que o RSTS é composto quimicamente principalmente por Óxido de Sódio (Na₂O), Óxido de Cálcio (CaO) e Óxido de Magnésio (MgO) e possui alta perda ao fogo (29,71%). Do ponto de vista mineralógico, é constituído principalmente por Cloreto de Sódio, com alto teor de Calcita e significativo teor de Óxido de Magnésio.

Figura 5. Difratograma de raios X da amostra de SL.



O resultado da técnica de análise estrutural apresentado na Figura 4 permitiu identificar os diferentes materiais por meio da difração de Raio-X, a partir dele foi elaborada a Tabela 3.

Tabela 3. Composição mineralógica da amostra de RSTS.

Fases cristalinas	Teor estimado (%)
Calcita	32,00
Hidróxido de magnésio	18,00
Cloreto de sódio	45,00
Outros	5,00

Fonte: Carnauba, Tania M G V; Galindo, Fabiane C de A; Tavares Neto, Julio I H. (2017)

Com base nestes resultados iniciais, a RSTS foi incorporada a uma massa padrão industrial para posterior avaliação e caracterização dos SPRCs.

Para validação dos SPRCs foram avaliados no mínimo dez corpos de prova antes da queima através dos seguintes parâmetros:

Densidade aparente a verde: obtida com os corpos de prova secos a 110°C, determinando-se a massa em balança analítica (incerteza de 0,01 g) e o volume aparente por método geométrico utilizando-se paquímetro digital;

- Expansão de extração: considerando-se a variação dimensional de comprimento do corpo de prova após extração da prensa em relação ao comprimento do estampo. As medidas foram realizadas com paquímetro digital (incerteza de 0,001 cm);

- Valores obtidos através da Equação:

$$L_i = L_0 + EE - RLs - RLq$$

Onde:

L_i = comprimento final;

L_0 = comprimento do molde;

EE = expansão na extração do molde;

RLs = retração linear de secagem;

RLq = retração linear de queima.

- Retração linear de secagem: variação dimensional no sentido do comprimento do corpo de prova úmido (após extração da prensa) e após secagem
- Valores obtidos através da Equação 2.

$$RL_{\%} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100$$

Onde:

$RL_{\%}$ = retração linear;

l_0 = comprimento inicial;

l_1 = comprimento final.

- Módulo de ruptura à flexão: determinada com os corpos de prova úmidos (logo após extração da prensa), e secos a 110° C através do teste de flexão em três pontos em flexímetro; (Equação 3).

$$MRF = \frac{3PL}{2bh^2}$$

Na qual:

P = carga de ruptura;

L = distância entre os suportes;

b = largura da amostra;

h = espessura da amostra.

- Densidade aparente após tratamento térmico: obtida com os corpos de prova sinterizados, determinando-se a massa em balança analítica (incerteza de 0,01 g) e o volume aparente por método geométrico utilizando-se paquímetro digital.

A densidade pode ser medida através de dois métodos:

- Os valores da densidade aparente, a seco ou após queima, são obtidos através da Equação 1:

$$D_{ap-Hg} = \frac{M_0 \cdot dH_g}{M_1}$$

Onde:

D_{ap-Hg} = Densidade aparente encontrada usando mercúrio;

M_0 = Massa do corpo de prova antes da submersão;

M_1 = Massa do corpo de prova após a submersão;

dH_g = Densidade do mercúrio.

Ou ainda pelo método experimental:

$$D_{ap} = \frac{m \cdot D_{H_2O} \cdot D_{Parafina}}{M' \cdot D_{Parafina} - m_{Parafina} \cdot D_{H_2O}}$$

Onde:

D_{ap} = Densidade aparente do suporte cerâmico cru;

$D_{Parafina}$ = Densidade da parafina;

D_{H_2O} = Densidade da água;

m = Massa do suporte;

$m_{Parafina}$ = Massa da parafina que impermeabilizou o suporte;

M' = Massa de água deslocada pelo suporte cerâmico cru;

A Tabela 4 mostra os resultados da caracterização dos corpos de prova antes da queima, preparados com cada uma das massas.

Tabela 4. Características dos corpos de prova após compactação.

Características	Padrão Industrial	RSTS-2	RSTS-4	RSTS-6
Densidade aparente a verde (g/cm ³)	2,09 ± 0,01	2,12 ± 0,01	2,10 ± 0,01	2,11 ± 0,02
Expansão de extração (%)	0,36 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,30 ± 0,01	0,35 ± 0,01
Retração linear de secagem (%)	0,32 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,26 ± 0,02

Módulo de ruptura à flexão a verde(Kg.f.cm ⁻²)	11 ± 1	13 ± 1	13 ± 1	12 ± 1
Densidade aparente após secagem (g/cm ³)	2,02 ± 0,02	2,04 ± 0,01	2,03 ± 0,02	2,03 ± 0,01
Módulo de ruptura à flexão a seco (Kg.f.cm ⁻²)	39 ± 5	50 ± 2	45 ± 5	46 ± 6

Na Tabela 4 observa-se o comportamento das massas testadas, com melhora do módulo de ruptura à flexão nas peças incorporadas, que variou de 11 a 13 Kg.f.cm⁻².

Os corpos de prova obtidos após a queima foram caracterizados quanto à:

- Absorção de água: avaliada através do ganho percentual em massa após saturação dos poros com água por fervura durante duas horas e medidas em balança analítica com precisão de 0,001 g;
- Retração linear de queima: medida da variação dimensional no sentido do comprimento do corpo de prova seco e após queima, utilizando-se paquímetro digital com precisão de 0,01 mm;
- Perda ao fogo: considerando-se a perda percentual em massa do corpo de prova seco em relação ao queimado e avaliado em balança analítica;
- Módulo de ruptura à flexão: determinada com os corpos de prova úmidos (logo após extração da prensa) e secos a 110 °C através do teste de flexão em três pontos em flexímetro.

Tabela 5. Temperatura de queima para absorção de água entre 6,0% e 10,0% (tipologia BIIb) e características das peças queimadas.

Características	Padrão Industrial	RSTS-2	RSTS-4	RSTS-6
Temperatura de queima (°C)	1120	1130	1120	1115
Absorção de água (%)	8,4 ± 0,2	8,6 ± 0,2	7,7 ± 0,2	9,2 ± 0,0
Retração linear de queima (%)	3,2 ± 0,1	3,0 ± 0,2	3,2 ± 0,3	2,4 ± 0,3
Perda ao fogo (%)	3,7 ± 0,0	5,0 ± 0,2	5,1 ± 0,0	6,2 ± 0,0
Módulo de ruptura à flexão (MPa)	19 ± 1	27 ± 3	29 ± 0	27 ± 1

α_{25-325} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	73,9 x 10 ⁻⁷	79,7 x 10 ⁻⁷	81,2 x 10 ⁻⁷	79,6 x 10 ⁻⁷
Tendência ao coração negro	Média	Média	Média	Média

Foi possível observar que o módulo de ruptura à flexão foi ampliado nas três peças incorporadas.

Logo após foram avaliados os resultados da caracterização para absorção inferior ou igual a 0,5% (Tabela 6).

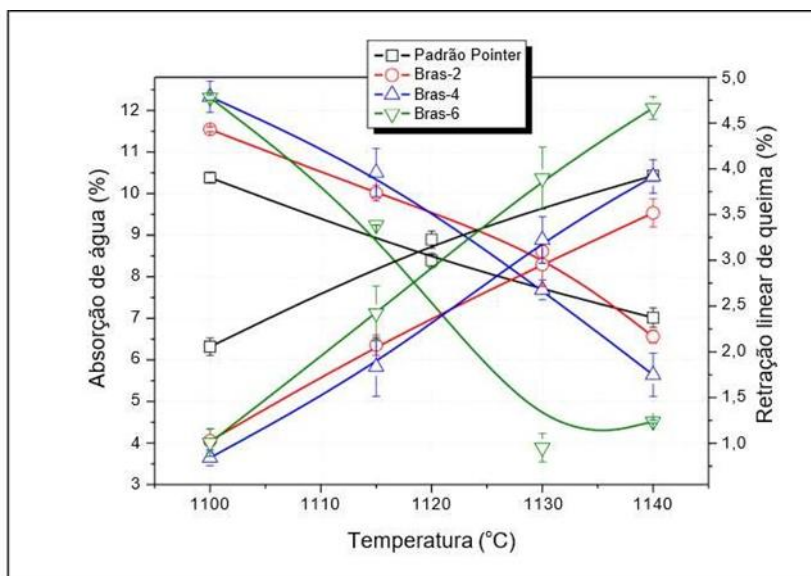
Tabela 6. Temperatura de queima para absorção de água $\leq 0,5\%$ (tipologia Bla) e características das peças queimadas.

Características	Padrão Industrial	RSTS-2	RSTS-4	RSTS-6
Temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$)	1200	1175	1175	1175
Absorção de água (%)	0,19 \pm 0,23	0,16 \pm 0,03	0,16 \pm 0,02	0,20 \pm 0,07
Retração linear de queima (%)	4,6 \pm 0,2	5,2 \pm 0,1	4,6 \pm 0,3	3,5 \pm 0,3
Perda ao fogo (%)	3,7 \pm 0,0	5,1 \pm 0,1	5,1 \pm 0,1	5,8 \pm 0,2
Módulo de ruptura à flexão (MPa)	32 \pm 1	42 \pm 2	37 \pm 1	31 \pm 4
α_{25-325} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	84,8 x 10 ⁻⁷	80,9 x 10 ⁻⁷	85,6 x 10 ⁻⁷	87,2 x 10 ⁻⁷
Tendência ao coração negro	Média	Média	Média	Média

Fonte: Carnauba, Tania M G V; Galindo, Fabiane C de A; Tavares Neto, Julio I H. (2017)

A Tabela 6 apresenta seis características e pode ser destacado que o módulo de ruptura à flexão apresentou crescimento, em especial, para o acréscimo de 2% da RSTS. Os resultados de absorção de água e da retração linear de queima permitem a construção da curva de gresificação, em que se avalia o efeito da temperatura sobre essas variáveis. As características dos corpos de prova queimados para atingirem absorção de água entre 6 e 10%, bem como as curvas de gresificação dessas amostras encontram-se na Figura 5.

Figura 5. Curvas de gresificação das massas para absorção de água entre 6,0% e 10%.

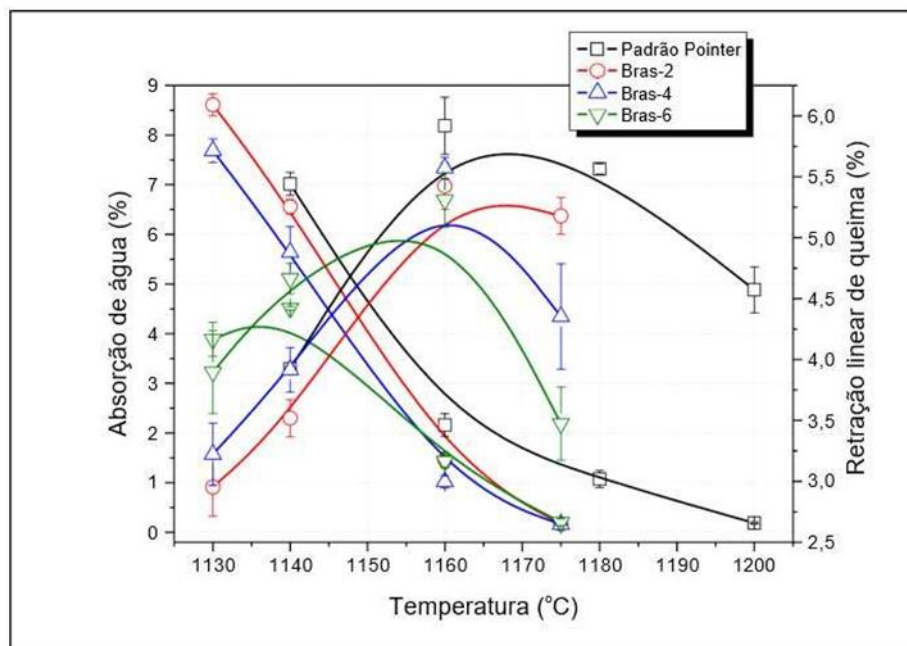


Fonte: Carnauba, Tania M G V; Galindo, Fabiane C de A; Tavares Neto, Julio I H. (2017)

A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água e da retração linear da peça com a temperatura de queima. Além disso, a curva de gresificação permite avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento, e portanto, pode ser de grande utilidade como um instrumento de controle de qualidade (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1996).

De acordo com o padrão, a medida que a absorção de água evolui, a retração linear também diminui. Pode-se observar assim que para a amostra RSTS-2, o comportamento da absorção de água está coerente com o padrão, no entanto a curva da retração linear correspondente evolui, caracterizando assim a ação da lama na peça. O mesmo comportamento se repete nas outras proporções da lama (RSTS-4 e RSTS-6). Foi possível observar que o módulo de ruptura à flexão foi ampliado nas três peças incorporadas. Por outro lado, a formulação RSTS-6, embora inicie a curva de gresificação com absorção de água mais elevada em relação à Padrão, essa característica diminui rapidamente com o aumento da temperatura e, neste caso, a temperatura para absorção de água próxima ao valor obtido na massa padrão é menor, indicando pronunciado aumento de fusibilidade em temperaturas superiores.

Figura 6. Curvas de gresificação das massas para absorção de água $\leq 0,5\%$.



Fonte: Carnauba, Tania M G V; Galindo, Fabiane C de A; Tavares Neto, Julio I H. (2017)

Outro parâmetro analisado é a tendência à formação de coração negro, onde foram prensados corpos de prova em molde metálico de dimensões 60 mm x 20 mm com 10 mm de espessura. Os mesmos foram impermeabilizados a partir de sua superfície com esmalte fundente para, após secagem a 110°C e queima em ciclo rápido de 15 minutos de duração, avaliação da tendência à formação de coração negro. Esta avaliação é feita visualmente a partir da seção transversal dos corpos de prova rompidos após a queima.

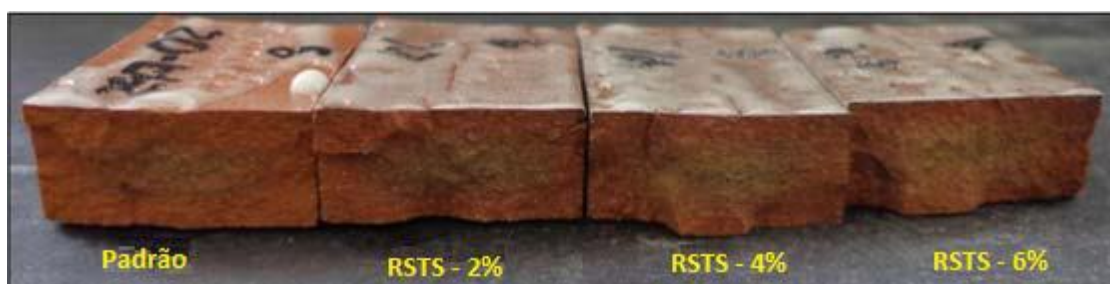
Como mostra a Figura 7, o coração negro consiste em uma região escura (geralmente cinza) que se estende, paralelamente à face e próxima à meia altura da espessura, ao longo da peça. A região escura geralmente desaparece nas proximidades das bordas da peça. Algumas das principais consequências danosas da presença do coração negro, que justificam os esforços para evitá-lo (BARBA et al., 1997) são:

- Inchamento das peças;
- Deformações pirolásticas;

- Deterioração das características técnicas;
- Deterioração das características estéticas.

As imagens da seção transversal dos corpos de prova após o ensaio de tendência à formação de coração negro estão apresentadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente para as absorções de água mencionadas.

Figura 6. Imagem digital da tendência à formação de coração negro para Abs = 6-10%.



Fonte: Os Autores (2017).

Verifica-se, visualmente que a imagem escurecida, no centro da peça, das amostras incorporadas com RSTS, RSTS-2 (2%), RSTS-4 (4%) e RSTS-6 (6%), comportam-se de forma semelhante ao padrão.

A Figura 7 apresenta a imagem dos produtos finais com calcinação das matérias-primas.

Figura 7. Imagem digital da tendência à formação de coração negro para Abs $\leq 0,5\%$.



Fonte: Os Autores (2017).

A amostra RSTS-2 apresentou menor índice de formação de coração negro.

À adição do resíduo de RSTS influenciou positivamente as propriedades tecnológicas, mesmo antes da queima, após secagem, como se observa no Módulo de Ruptura à Flexão (MRF), quando comparadas peças à verde com peças secas.

A incorporação do resíduo de RSTS influencia as propriedades tecnológicas de sinterização. A porcentagem da retração linear aumenta com o aumento da temperatura de sinterização bem como com a adição deste resíduo. Já a absorção de água possui efeito contrário. A porosidade aparente segue o mesmo comportamento da absorção de água, o volume dos poros diminui com o aumento da temperatura. Para a densidade aparente, o efeito da temperatura foi de promover uma maior densificação das peças cerâmicas, principalmente nas temperaturas mais elevadas. A tensão de ruptura à flexão aumentou com a temperatura de sinterização e com a adição de RSTS, sendo a incorporação RSTS -6 o resultado que apresentou maiores valores de MRF, nas diversas temperaturas utilizadas.

Em todos os teores testados, os rejeitos contribuíram para a resistência mecânica dos corpos queimados, considerando os produtos obtidos com absorção de água dentro da especificação da classe BIIb. A partir da temperatura aproximada de 1.125 °C, incrementos pequenos de temperatura promoveram grandes diminuições na absorção de água. Para o material RSTS-6, esse efeito é notado a partir de 1.115 °C. Esse comportamento foi ainda mais acentuado nos testes realizados em temperaturas superiores, possibilitando a validação normativa para porcelanatos. Como se percebeu, a incorporação do rejeito industrial na massa favoreceu importante redução na temperatura de queima do produto. Este aumento de resistência mecânica deve-se à formação de ligações químicas mais fortes por meio da interação dos carbonatos e hidróxidos na composição mássica.

Quanto à tendência de formação de coração negro, de modo geral, não foram observadas variações entre os comportamentos das massas formuladas em relação à massa padrão.

Nos SPRCs classificados como semi-porosos (classe BIIb), o RSTS pôde contribuir para o aumento da resistência mecânica das peças antes e depois da queima mesmo em pequenas proporções – percentual ideal de 6,0%. Ao longo do

tratamento térmico de queima, observou-se a necessidade de um pequeno incremento de temperatura para que o efeito fundente do rejeito se manifestasse. Considera-se que o rejeito seja adicionado em proporções pequenas para evitar que a peça apresente comprometimento de suas dimensões.

Para os SPRC classificados como porcelanatos (classe Bla), observam-se três benefícios: a melhoria das propriedades mecânicas; a possibilidade de o rejeito industrial ser utilizado como um aditivo capaz de melhorar a fusibilidade da massa; e a redução do custo do processo de execução, uma vez que menores temperaturas são necessárias para atingir o índice de absorção de água indicado em norma. Todos os teores de adição da RSTS implicam em ganhos específicos para a resistência mecânica dos copos de prova queimados.

BIIb

Em temperaturas em torno de 1125 °C nota-se que, incrementos pequenos de temperatura promovem diminuição brusca de absorção de água. Na massa RSTS-6 esse efeito é notado a partir de 1115 °C para massas de produtos semiporosos (classe BIIb), o rejeito pode contribuir para o aumento da resistência mecânica das peças antes e após queima, mesmo em adições realizadas em pequenas proporções (teores inferiores a 5,0%).

Bla

No caso de massas para fabricação de PRCs da classe Bla, além dos benefícios nas propriedades mecânicas antes da queima, o rejeito industrial caracterizado pode atuar como um aditivo capaz de incrementar a fusibilidade da massa e, com isso, promover importantes reduções na temperatura de queima.

8- DESENHOS

Figura 1



Figura 2

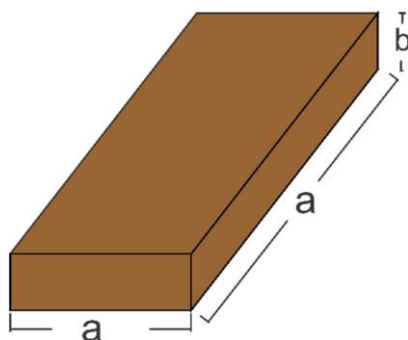
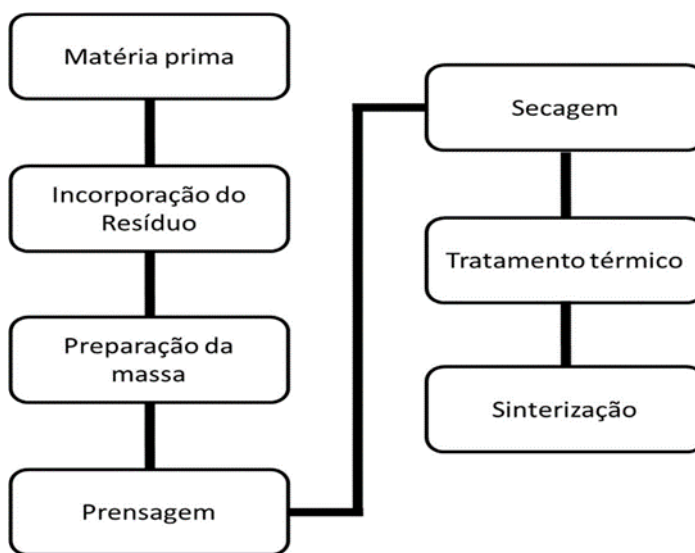


Tabela 7

BII b	BII b	BI a	BI a
a	5 - 80 cm		10 - 240 cm
b	0,3 - 1,2 cm		0,6 - 1,2 cm

Tabela de medidas

Figura 3



9- RESUMO

O setor industrial é importante para o desenvolvimento econômico de qualquer país. Os impactos ambientais causados pelos processos de produção desse setor vêm sendo discutidos de forma crescente. Assim, é objeto da presente invenção a

obtenção de Suporte para Placas de Revestimento Cerâmico (SPRCs) do tipo semi-poroso (classe BIIb), com absorção de água na faixa de $6,0\% < \text{Abs} \leq 10,0\%$; e do tipo porcelanato (classe BIa), com absorção de água $\leq 0,5\%$ através da incorporação de resíduo sólido proveniente do tratamento da salmoura, resultando em um material de composição físico-química e morfológica característica. Assim, verificou-se o efeito de diferentes percentuais de incorporação do resíduo e diferentes temperaturas no processamento e na densificação dos SPRCs mediante os ensaios de densidade aparente, retração linear, absorção de água, módulo de ruptura à flexão, expansão de extração, tendência à formação de coração negro, expansão por umidade, coeficiente de dilatação térmica e perda ao fogo, sendo que . Em todos os teores testados, os rejeitos trouxeram ganhos específicos para a resistência mecânica dos corpos queimados, considerando, especialmente, os produtos obtidos com absorção de água dentro da especificação da classe BIIb.

10 - REIVINDICAÇÕES

1 Obtenção de suporte para placa de revestimento cerâmico caracterizado por ser constituído das seguintes etapas:

a - Preparação da matéria prima compreende quatro etapas: extração, mineração, beneficiamento e eventual purificação, onde a extração ocorre diretamente da natureza, em depósitos espalhados na crosta terrestre, seguida de mineração e etapa de beneficiamento, na qual a matéria-prima é classificada de acordo com granulometria específica e purificada.

b - Preparação da RSTS através da secagem a 110°C e moagem até passagem completa em malha ABNT #80 (abertura de $180\ \mu\text{m}$).

c - Incorporação de $0,5\%$ a $10,0\%$ de RSTS, preferencialmente entre $2,0\%$ a $6,0\%$ de RSTS, e homogeneização para aumentar a intimidade de mistura entre a massa e o rejeito industrial.

d – Umidificação da massa obtida com a adição de 1,0% a 15%, mais preferencialmente 8,0% em massa de água sobre a massa total da composição.

e – Secagem total ou parcial da massa na forma granulada com evaporação da umidade residual da massa na faixa de 3% a 9%,


f – Prensagem para obtenção do suporte com pressão de compactação na faixa entre 180 e 260Kgf/cm².

g – Tratamento térmico das placas (Processo de sinterização) com temperatura na faixa de 800 °C a 1650°C por um período de tempo de 20 a 75 minutos e resfriamento a temperaturas de até 200 °C.

2 – Obtenção de Suporte para placa de revestimento cerâmico (SPRS) de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por compreender a incorporação de resíduo sólido resultado do tratamento da salmoura que antecede o processo de eletrólise do cloreto de sódio (NaCl) para a produção de cloro-soda e que é denominado Lama de Salmoura (RSTS).

ANEXOS

ANEXO A – ANÁLISE MINERALÓGICA DA MASSA

	Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica
---	---

SOLICITANTE: Juliano

DATA DA EMISSÃO: 03/10/2016

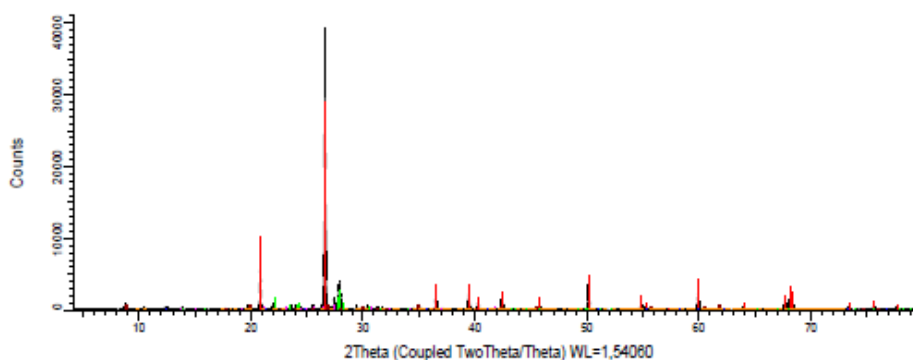
TIPO DE ANÁLISE: Análise mineralógica por difratometria de raios X

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA: Massa Pointer

CÓDIGO DA AMOSTRA: 135/0916

RESULTADOS: Composição Mineralógica

Cor	Mineral
Vermelho	Quartzo
Azul	Caulinita
Verde	Albita
Rosa	Microclínio
Marrom	Muscovita
Laranja	Tremolita




Luara P. Bernardini
Assist. de Desenvolvimento

Fernando M. Bertan
Gerente Técnico

Colorminas Colorífico e Mineração S/A Endereço: Rod. SC 443, Km 01 -
Fone/Fax: (48) 3431-9000. CEP 88.820-000 – Bairro Pres. Vargas – Içara – SC

ANEXO B – ANÁLISE QUÍMICA DA MASSA

	Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica
---	---

SOLICITANTE: Juliano / GPP

DATA DA EMISSÃO: 03/10/2016

TIPO DE ANÁLISE: Análise química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA: Massa Pointer

CÓDIGO DA AMOSTRA: 559/0916

RESULTADO:

Análise Química	
Compostos	Quantidade
SiO ₂	66,73%
Al ₂ O ₃	14,90%
Fe ₂ O ₃	5,40%
CaO	1,97%
K ₂ O	2,70%
MgO	1,88%
Na ₂ O	1,07%
MnO	-
P ₂ O ₅	0,13%
TiO ₂	0,80%
SrO	-
P.F	4,39%

Luara P. Bernardini
Assist. de Desenvolvimento

Fernando M. Bertan
Gerente Técnico

Colorminas Colorifício e Mineração S/A Endereço: Rod. SC 443, Km 01 -

Fone/Fax: (48) 3431-9000. CEP 88.820-000 – Bairro Pres. Vargas – Itápolis – SC

ANEXO C – COMPOSIÇÃO DO RSTS (INDÚSTRIA QUÍMICA)

Figura AN1 - Composição da lama de salmoura (Indústria química)



Composição da lama de Salmoura

Tabela 1 – Composição da Lama de Salmoura

	Corrente		Lama
	Descrição	Unidade	
Componentes	NaCl	Kg/h	380,7
	NaOH	Kg/h	0,3
	Na ₂ CO ₃	Kg/h	0,7
	Na ₂ SO ₂	Kg/h	Traços
	H ₂ O	Kg/h	1140,2
	MgCl ₂	Kg/h	
	CaCl ₂	Kg/h	
	FeCl ₃	Kg/h	
	Mg(OH) ₂	Kg/h	11
	CaCo ₃	Kg/h	68,7
	Fe(OH) ₃	Kg/h	0,4
	NH ₃	Kg/h	Traços
	CO ₂	Kg/h	
	O ₂	Kg/h	
	N ₂	Kg/h	
Condições Normais	Vazão Mássica	Kg/h	1602
	Vazão Vol. Real	m ³ /h	1,29
	Vazão Vol. Normal	Nm ³ /min	
	Massa Específica	Kg/m ³	1246
	Temperatura	°C	30
	Pressão Absoluta	Abs (Kg/cm ²)	
	Peso Mol. Médio		
	pH		11,8
	Concentração NaCl	g/l	295,1
	Concentração NaOH	g/l	0,23
Concentração Na ₂ CO ₃	g/l	0,54	

Nº. Revisão: 00	Data: 24/05/17	Código do Sistema:	Total de Páginas: 1/1
Palavras-chave:			
Público <input checked="" type="checkbox"/>	Reservado <input type="checkbox"/>	Confidencial <input type="checkbox"/>	Sigiloso <input type="checkbox"/>

Fonte: Braskem (2017)