



# **Desenvolvimento de material cerâmico de baixo custo de produção utilizando rejeito industrial**

**Andressa Martire da Silva**

## **Projeto Final de Curso**

**Orientador**

**Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, DSc**

**Julho de 2017**

# **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL CERÂMICO DE BAIXO CUSTO DE PRODUÇÃO UTILIZANDO REJEITO INDUSTRIAL**

**Andressa Martire da Silva**

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

---

Marcelo Mendes Viana, DEng

---

Everton Grippa Marques, MSc

---

Rocio Macarena Moyano Dip, MSc

Orientado por:

---

Armando Lucas Cherem da Cunha, DSc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2017

Silva, Andressa Martire.

Desenvolvimento de material cerâmico de baixo custo de produção utilizando rejeito industrial. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

vii, 51p.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017. Orientador: Armando Lucas Cherem da Cunha.

1. resíduo. 2. cerâmica. 3. reciclagem 4. monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Armando Lucas Cherem da Cunha I. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Armando, pela oportunidade de aprendizado, pelo incentivo e por toda ajuda.

Ao pessoal do LABAT, especialmente à Maria Teresa, por toda a ajuda e apoio durante o projeto.

Ao professor Jo Dweck, pelos ensinamentos.

Ao meu namorado, Diego, por ter-se feito tão presente nesse momento.

Às minhas amigas da UFRJ e da vida – Nathália, Juliana, Mariana e Luciana – porque o apoio e amizade de vocês durante esses anos foi fundamental pra que eu tenha concluído essa etapa.

Aos meus pais, Sonia Cristina e Luiz Claudio, e ao meu padrasto Fernando, pelo amor incondicional e por colocarem a minha educação em primeiro lugar, me permitindo alcançar meus sonhos.

À todos os meus amigos e familiares.

À Deus, por tudo.

Muito obrigada!

## **RESUMO**

### **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL CERÂMICO DE BAIXO CUSTO DE PRODUÇÃO UTILIZANDO REJEITO INDUSTRIAL**

Andressa Martire da Silva

Julho, 2017

Orientador: Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, DSc

A indústria de catalisadores gera uma elevada quantidade de resíduo durante o processo de produção de zeólitas Y. Esse resíduo é, em geral, descartado em aterros gerando custos aos fabricantes e pode se tornar um passivo ambiental, caso não seja adequadamente destinado. Portanto, esse trabalho tem por objetivo caracterizar o resíduo da produção de zeólitas Y e analisar a viabilidade de sua utilização como matéria-prima para materiais cerâmicos, através de um processo produtivo simples e de baixo custo. A composição química e mineralógica do material foi determinada por difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX), e teve seu comportamento mediante tratamento térmico analisado por análises de termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA). A amostra inicial contém caulitina, faujasita, gibbsita e sulfato de sódio; e a amostra final: mulita, aluminas de transição e o grupo sodalita (zeólitas A/X/Y). Após as etapas de conformação, secagem e queima dos corpos de prova a 600, 800 e 1000°C, determinou-se as propriedades físicas finais do produto por testes de desempenho: a variação linear dimensional (VLD), perda de massa ( $\Delta m$ ) e densidade aparente (DA); densidade de massa ( $\rho_b$ ), porosidade aparente ( $\pi_a$ ) e absorção de água (AA); módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) e módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ ). O corpo cerâmico formado é rígido com coloração variando de bege à branco, dependendo da temperatura de queima. Possui elevada porosidade e absorção de água, e baixa resistência mecânica.

Palavras chave: rejeito, reciclagem, cerâmica.

# ÍNDICE

<b>RESUMO.....</b>	<b>v</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUÇÃO .....	1
1.2 OBJETIVOS .....	2
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS SÓLIDOS.....	3
2.1.1 Definição.....	3
2.1.2 Impacto Ambiental.....	4
2.1.3 Reciclagem.....	5
2.2 PRODUÇÃO DE CATALISADORES E SEUS RESÍDUOS.....	6
2.3 MATERIAIS CERÂMICOS.....	9
2.3.1 Matérias-primas.....	9
2.3.2 Refratários.....	11
2.3.3 Cerâmica branca.....	12
2.3.4 Cerâmica vermelha.....	13
2.4 PROCESSAMENTO CERÂMICO.....	15
2.4.1 Conformação.....	15
2.4.2 Secagem.....	15
2.4.3 Queima.....	16
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
3.1 MATERIAL.....	18
3.1.1 Preparo dos corpos de prova.....	18
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA .....	20
3.2.1 Análise por Fluorescência de Raios X – FRX .....	21
3.2.2 Análise por Difração de Raios X – DRX.....	21
3.2.3 Análises térmicas – TG/DTG, DTA .....	22
3.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO.....	22
3.3.1 Variação linear dimensional (VLD), perda de massa ( $\Delta m$ ) e densidade aparente (DA) .....	23
3.3.2 Densidade de massa ( $\rho_b$ ), porosidade aparente ( $\pi_a$ ) e absorção de água (AA).....	25

3.3.3 Propriedades mecânicas – Módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) e módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ ).....	27
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>30</b>
4.1 MATERIAL.....	30
4.1.1 Preparo dos corpos de prova.....	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA .....	31
4.2.1 Análise por Fluorescência de Raio X – FRX.....	31
4.2.2 Análise por Difração de Raio X – DRX .....	33
4.2.3 Análise térmica – TG/DTG, DTA.....	36
4.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO .....	42
4.3.1 Variação linear dimensional (VLD), perda de massa ( $\Delta m$ ) e densidade aparente (DA) .....	42
4.3.2 Densidade de massa ( $\rho_b$ ), porosidade aparente ( $\pi_a$ ) e absorção de água (AA).....	43
4.3.3 Propriedades mecânicas – Módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) e módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ ).....	45
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO .....</b>	<b>47</b>
5.1 SUGESTÕES .....	47
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>48</b>

# **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## **1.1 INTRODUÇÃO**

A partir da década de 90 houve uma evolução significativa em relação a preocupação com a redução do impacto ambiental e com a economia energética. Empresas que atuam de forma sustentável, priorizando a reutilização de resíduos e ações de economia de energia, tem vantagens tanto no setor econômico, quanto no organizacional e comercial. Além de aumentar o rendimento produtivo pela reutilização de resíduos, melhora a imagem da empresa e motiva seus colaboradores (MONFORT & ENRIQUE, 1996).

Geralmente, os resíduos industriais sólidos são compostos de restos de matérias-primas, aditivos e peças cruas, e apresentam diferentes características dependendo da etapa do processo em que são formados, da tecnologia utilizada e do produto obtido. A reciclagem é o aproveitamento desses detritos e rejeitos reintroduzindo-os na cadeia produtiva, e em alguns lugares do mundo, como América do Norte e Europa, já é considerada um mercado altamente rentável (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002; MONFORT & ENRIQUE, 1996).

Considerada como uma indústria de destaque em relação a reciclagem, a indústria cerâmica tem investido na otimização do processo produtivo e melhoria da qualidade do produto final, através da incorporação de resíduos nas massas cerâmicas. Devido ao alto custo e escassez das matérias-primas convencionais, busca-se a diversificação de matérias-primas e a reinserção de resíduos no processo, gerando economia de energia e redução de custos. Buscam-se soluções que conciliem o custo de tratamento e disposição, o tipo e a quantidade de resíduo e o impacto econômico e ambiental da reciclagem (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).



## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a utilização do resíduo de uma fábrica de catalisadores como matéria-prima para produção de materiais cerâmicos. O material será caracterizado, antes e depois da queima, utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e por análises térmicas (termogravimetria, termogravimetria derivada (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA)), afim de elucidar sua composição química e mineralógica, e suas transformações – durante e após - o processamento térmico.

Também serão realizados ensaios de desempenho nos corpos de prova queimados, para avaliar se suas propriedades físico-químicas são adequadas para a aplicação como um material cerâmico. As propriedades definidas nos ensaios de desempenho são: variação linear dimensional (VLD), perda de massa ( $\Delta m$ ) e densidade aparente (DA); densidade de massa ( $\rho_b$ ), porosidade aparente ( $\pi_a$ ) e absorção de água (AA); módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) e módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ ).

O resíduo utilizado foi avaliado como matéria-prima para compostos cerâmicos por Valle e Segatto (2016). Os autores realizaram uma pré secagem antes da conformação a 350°C, além de terem feito um processo de queima a 1100°C. Desta forma, neste trabalho, tem-se como objetivo específico realizar um processo de conformação e queima menos oneroso, utilizando temperaturas menores que façam com que o produto tenha menor custo de produção e, assim, maior valor agregado.

## **CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS SÓLIDOS**

#### **2.1.1 Definição**

Os resíduos sólidos apresentam-se nos estados sólidos e semi-sólidos e podem ser representados por lodos, cinzas, plásticos, papéis, resíduos ácidos ou alcalinos, fibras, metais, escórias, entre outros. Esses resíduos resultam de atividades da comunidade, de origem doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e também provenientes de diversos ramos da indústria como petroquímica, química, papelreira, metalúrgica etc. (NAUMOFF & PERES, 2000; ABNT, 2004).

Os resíduos de origem industrial, por apresentar potencial periculosidade, são classificados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) de acordo com a norma NBR 10.004 Resíduos Sólidos - Classificação, como:

- Resíduos classe I – Perigosos: aqueles que apresentam periculosidade. Estes resíduos podem ter características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

- Resíduos classe II – Não perigosos:

- Resíduos classe II A – Não inertes: podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Não se enquadram nas classificações de resíduos classe I ou resíduos classe II B.
- Resíduos classe II B – Inertes: qualquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT, 2004).

## **2.1.2 Impacto ambiental**

Desde a antiguidade, o homem explora os recursos naturais do planeta e despeja resíduos com pouca ou nenhuma preocupação. A partir do século XVIII, com a Revolução Industrial, intensificou-se a exploração de energia e matérias-primas utilizadas em novos processos produtivos visando crescimento econômico em curto prazo. Apesar do grande acúmulo de riquezas, esse modelo trouxe consigo problemas sociais e ambientais, como os resíduos (CASAGRANDE et al., 2008).

Os resíduos sólidos têm sido considerados um grave problema ambiental contemporâneo. O gerenciamento inadequado desses resíduos aliados ao aumento da sua produção e a presença de elementos perigosos aos ecossistemas causa impactos diretos ao meio ambiente e à saúde da população. Torna-se necessária a reflexão e implementação de um sistema de gestão de resíduos sólidos eficaz, buscando minimizar essa questão (GOUVEIA, 2012).

De acordo com DASKALOPOULOS & PROBERT (1997) a gestão de resíduos é definida como a associação do controle da geração de resíduos, sua disposição temporária ou armazenamento, transferência, processamento e disposição final (RIBEIRO, 2010). Um diagrama de estratégias de gestão de resíduos é mostrada na Figura 3.

No Estado do Rio de Janeiro as principais formas de tratamento e destinação final de resíduos industriais inertes são: reciclagem, aterro municipal, co-processamento, aterro industrial, estocagem, incineração, incorporação, fertilização e landfarming. Já para os não-inertes, são mais comuns a reciclagem, a estocagem na indústria geradora e o despejo em aterros municipais. Porém, como o Rio de Janeiro não possui aterros para resíduos não-inertes, muitos resíduos dessa classe estão sendo depositados em aterros municipais, transformando-se em fontes potenciais de contaminação ambiental e de riscos à saúde humana (SISINNO, 2003).

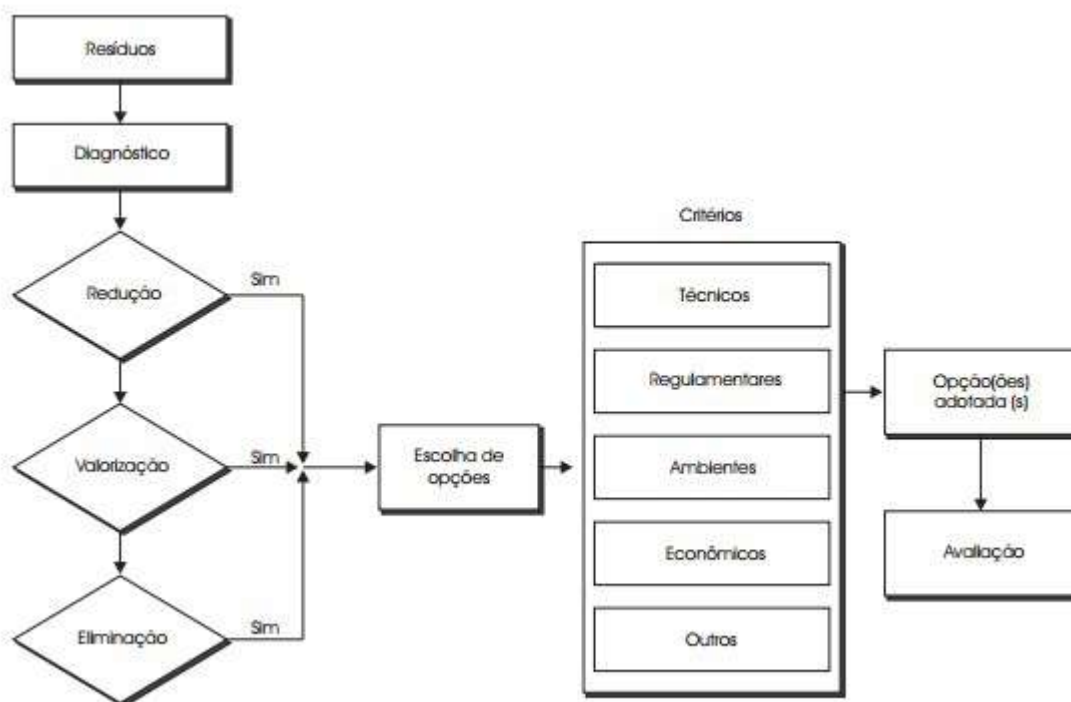


Figura 3. Estratégias da gestão de resíduos (Fonte: BIDONE, 2001)

Em 2010, no Brasil, foi sancionada a lei 12.305 – Política Nacional de Resíduos Sólidos, um marco regulatório para tratar da problemática dos resíduos sólidos, incluindo metas e procedimentos para minimização, reciclagem e reutilização, e a explicitação dos responsáveis por cada etapa do gerenciamento dos resíduos sólidos (Lei 12.305 – PNRS, 2012; SIMIÃO, 2011).

### 2.1.3 Reciclagem

A problemática ambiental que o descarte inadequado causa, somado à maior rigidez nas leis ambientais fez com que a reciclagem e reutilização dos resíduos fossem cada vez mais explorados ao longo dos anos. Atualmente, com a considerável diminuição da disponibilidade dos recursos naturais e a ênfase no modelo de desenvolvimento sustentável, houve a necessidade de investir em pesquisa e desenvolvimento em busca de matérias-primas alternativas, como os resíduos industriais (MARQUES et al., 2007).

As indústrias brasileiras estão realizando programas internos para reciclagem dos seus resíduos sólidos, pois a separação adequada do material na fonte geradora, diminui o volume total de resíduos, reduz os gastos operacionais e pode até gerar uma nova receita para a indústria. Ou seja, a utilização de um resíduo sólido em um novo processo produtivo é interessante tanto do ponto de vista ambiental, quanto do econômico.

Entre os principais tipos de reciclagem estão a de material orgânico, para fabricação de compostos e fertilizantes; a de papel, cartolinas e papelões, para fabricação de papel reciclado; a de plásticos, vidro e metais, para uso na própria indústria ou fabricação de produtos recicláveis, como embalagens.

A indústria cerâmica vem demonstrando grande potencial para a reutilização de resíduos inorgânicos. O potencial de incorporação de resíduos nas formulações de cerâmicas tradicionais, destaca a importância da reutilização de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, racionalizando o uso dos recursos naturais. Resíduos de catalisador têm sido utilizados na obtenção de materiais cerâmicos, substituindo o caulim, devido à similaridade da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre os compostos (PEREIRA, 2002; PRADO et al., 2013).

É importante que o resíduo contribua com as quantidades apropriadas de agentes vitrificantes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), fundentes ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) e estabilizadores (óxidos de cálcio, zinco, magnésio) para que sejam obtidas características físico-químicas adequadas no produto final (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).

## **2.2 PRODUÇÃO DE CATALISADORES E SEUS RESÍDUOS**

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados constituídos por tetraedros do tipo  $\text{XO}_4$  (onde  $\text{X} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co} \dots$ ), mais comumente  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , ligados entre si por átomos de hidrogênio (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

Possuem em sua composição metais alcalinos e alcalinos terrosos, principalmente sódio, potássio, cálcio e magnésio. Dentre suas aplicações, podemos citar: catalisadores, dessecantes, trocadores iônicos em detergentes e purificadores de gases e líquidos.

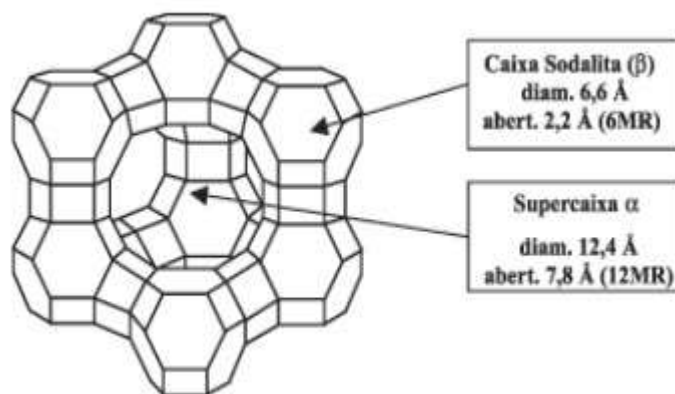


Figura 1. Estrutura da zeólita Y (Fonte: Araújo et al., 2009)

As zeólitas podem ser de origem natural ou sintética. As zeólitas naturais são formadas a partir de processos geológicos como ocorrências hidrotermais ou pela alteração de vidros vulcânicos, em rochas basálticas, vulcânicas e sedimentares. Temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores que influenciam as espécies de zeólitas naturais formadas. Dentre algumas das espécies de zeólitas naturais amplamente utilizadas podemos citar: mordenita, clinoptilolita e heulandita (SOARES, 2010; LUZ, 1995).

No geral, as zeólitas sintéticas são formadas a partir de soluções aquosas saturadas, sob condições de temperatura entre 25-300°C e pressão. Variando a composição do gel de síntese (ou solução) e as condições de operação, podem ser obtidas zeólitas com estruturas e composições químicas distintas. Alguns fatores que afetam essas características são: temperatura, tempo de cristalização, relação sílica/alumina da solução e tipo de íon presente. Para a produção de zeólitas sintéticas existem dois processos mais comumente usados: o Processo Hidrogel e o Processo de conversão do Caulim.

No Processo Hidrogel, uma solução de aluminato de sódio, silicato de sódio e hidróxido de sódio é preparada formando um gel de aluminossilicato. A formação da zeólita de sódio ocorre pelo processo de cristalização controlada do gel, onde o aluminato e os ânions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina.

No Processo de Conversão do Caulim, inicialmente o caulim é desidratado por calcinação à 500-600°C. Posteriormente, há adição de solução de hidróxido de sódio à 100°C sobre o caulim calcinado, sem adição de aglutinantes, que é convertido “in situ” formando zeólitas do tipo A.

A produção brasileira de zeólitas é feita majoritariamente pela Fábrica Carioca de Catalisadores, localizada no Rio de Janeiro, com produção estimada de aproximadamente 25 mil t/ano do catalisador (LUZ,1995).

O processo produtivo da zeólita Y da Fábrica Carioca de Catalisadores, pode ser subdividido em cinco etapas: síntese de aluminas, síntese de NaY, tratamento da zeólita Y, adição de outros componentes (matriz sintética, matriz inertes, entre outros) e a finalização do produto, como esquematizado na Figura 2.

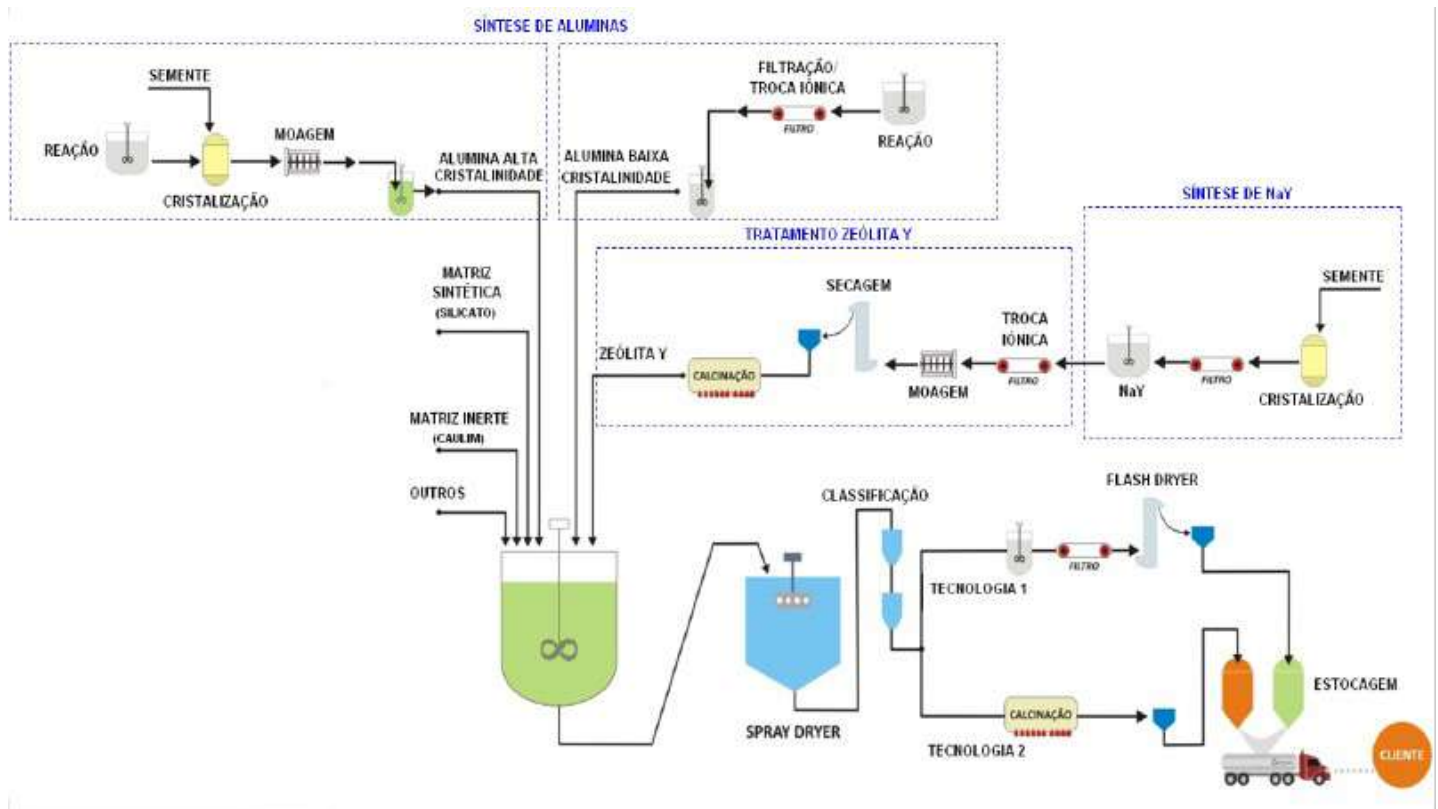


Figura 2. Esquema do processo produtivo da zeólita Y (Fonte: FCC, 2017)

As etapas do processo de produção e seus objetivos, resumidamente, são:

I) Síntese de aluminas:

i) Síntese de alumina de alta cristalinidade: passivante de metais presentes na carga;

ii) Síntese de alumina de baixa cristalinidade: função ligante; Pré-craqueamento de frações mais pesadas da carga;

II) Síntese da zeólita NaY: a cristalização é influenciada pela composição da mistura reacional (relação Si/Al e Na/Al), temperatura de reação, tempo de reação e qualidade da semente.

III) Tratamento da zeólita Y: ativação da zeólita (retirada do Na da estrutura); Calcinação para formação de sítio ácido HY; Estabilização;

IV) Adição ao reator: além das aluminas e da zeólita Y, são adicionadas a matriz sintética (silicatos), a matriz inerte (caulim) e outros aditivos.

V) Finalização: o produto formado passa por um spray dryer e em seguida pode receber dois tipos de tratamento final para então ser armazenado, embalado e remetido ao consumidor (FCC, 2017).

Analisando o processo produtivo, pode-se inferir que o resíduo sólido formado ao final desse processo irá conter matérias-primas não reagidas (aluminas e zeólita Y), aditivos (caulim e silicato), NaY e resíduos da etapa de troca iônica (compostos de enxofre e sódio).

## **2.3 MATERIAIS CERÂMICOS**

### **2.3.1 Matérias-primas**

Segundo MOTTA et al. (2002), as massas que compõem os corpos cerâmicos (massas cerâmicas) podem ser classificadas como massa simples ou massa composta, de acordo com as matérias-primas utilizadas em sua composição. A massa simples é formada por apenas uma matéria-prima. No caso da fabricação de telhas,



por exemplo, a matéria-prima é a argila, podendo conter mistura de argilas ou materiais argilo-arenosos.

A massa composta é formada por diversas matérias-primas, que podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. As matérias-primas plásticas (argilas e caulim) conferem características como trabalhabilidade, resistência mecânica a cru, estrutura e cor, importantes para as etapas de conformação e processamento térmico dos corpos cerâmicos. As matérias-primas não-plásticas, que ainda podem ser classificadas como fundentes (feldspatos, carbonatos), inertes (sílica, cinza natural) e vitrificantes (sílica), conferem características importantes nas etapas de secagem e queima, reduzindo a retração das peças cerâmicas, controlando as deformações e transformações.

Para a fabricação de materiais cerâmicos são utilizados três tipos de matérias-primas: as argilas, os feldspatos e areia (VALLE & SEGATTO, 2016).

A argila é um material natural de textura terrosa e granulação fina, constituída essencialmente por partículas cristalinas muito pequenas, os argilominerais. Os argilominerais são compostos quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, e ainda elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Um argilomineral com vasta aplicabilidade na indústria cerâmica é o caulim, constituído principalmente de caulinita (um silicato de alumínio hidratado com célula unitária expressa por  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ), devido as suas propriedades físicas e químicas e grande abundância na natureza (VALLE & SEGATTO, 2016).

Além dos argilominerais, as argilas podem conter matéria orgânica, sais solúveis e minerais residuais como quartzo, pirita, mica e calcita (SANTOS, 1992i).

Os feldspatos são silicatos de alumínio de fórmula geral  $\text{XY}_4\text{O}_8$  (onde  $\text{X} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}$  e  $\text{Y} = \text{Si}, \text{Al}$ ) contendo diferentes proporções de cálcio, sódio e potássio. Na indústria cerâmica, o feldspato atua como fundente (reduzindo o ponto de fusão) além de fornecer sílica ( $\text{SiO}_2$ ) (DNPM, 2014).

Os feldspatos de maior importância para a indústria cerâmica são o potássico ( $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ ) e o sódico ( $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ ), devido à baixa temperatura de fusão, assim sendo empregados como geradores de “massa vítrea” nas massas

cerâmicas e nos vidrados. Dificilmente são encontrados puros, geralmente estão na forma de mistura, contendo impurezas (SCHETTINO, 2013).

A areia é constituída predominantemente por quartzo, e é utilizada para ajustar a plasticidade da massa cerâmica, facilitando a etapa de secagem, reduzindo a absorção de água da cerâmica queimada e reduzindo da perda de massa durante a queima. Por outro lado, se utilizada em excesso, a areia pode reduzir a resistência mecânica da peça e causar trincas no material após a queima (QUEIROZ; MONTEIRO; VIEIRA, 2010).

### **2.3.2 Refratários**

Para a fabricação de materiais refratários (sílico-aluminoso e aluminosos), podem ser utilizados três tipos de argilas: argila refratária, argila altamente aluminosa e argila *flint-clay*. A argila refratária é composta essencialmente por caulinita e/ou haloisita e pode ser plástica ou não. A argila altamente aluminosa é uma argila refratária plástica com teor de alumina maior que 46% após a queima, além de hidróxidos de alumínio livres. A argila *flint-clay* é uma argila refratária sedimentar, com elevada dureza devido à compactação natural (SANTOS, 1992ii).

O setor de materiais refratários compreende produtos como tijolos refratários e revestimentos de fornos, e tem aplicações na fabricação de vidros e tratamento térmico metalúrgico, entre outros. Esses materiais são constituídos de fases cristalinas, vítreas e poros, e possuem características típicas como: isolantes térmicos, resistência à altas temperaturas sem fundir ou decompor e comportamento inerte em ambientes de condições severas (BÓ; BARBETTA; HOTZA, 2007).

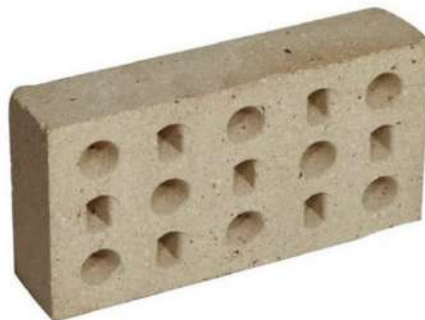


Figura 4. Tijolo refratário

Em torno de 70% da produção de refratários é destinada a indústria do aço, para revestimento e peças de alto forno. Para que o material tenha essa aplicabilidade é necessário que o refratário tenha resistência a temperaturas elevadas, resistência a abrasão e ao impacto, e caráter inerte ao entrar em contato com a escória e o ferro fundido. As propriedades exigidas dos refratários variam significativamente de acordo com a sua aplicação e uso em diferentes processos (SCHACHT, 2004).

### **2.3.3 Cerâmica branca**

O setor de cerâmica branca compreende produtos como louças, porcelanas e sanitários. A massa cerâmica utilizada para confecção das peças é do tipo composta, contendo argilas plástica, quartzo, caulins, feldspato e fundentes. Os materiais cerâmicos brancos podem ser classificados pelo teor de água absorvido pelo material.

O material é considerado uma porcelana se a absorção é quase nula, aceitando-se até um valor de 0,5%; grês, se possui baixa absorção (entre 0,5% e 3%); e louças sendo os materiais mais porosos (absorção superior a 3%) (MOTTA; ZANARDO; JUNIOR, 2001).

As porcelanas são queimados à temperaturas muito elevadas (acima de 1250°C), e utilizam matérias primas de alta pureza. Os produtos de porcelana

compreendem a porcelana doméstica, porcelana elétrica (peças para componentes eletrônicos) e porcelana técnica (alta resistência física e à ataque químico).

O grês é queimado à temperatura de 1250°C, e é produzido utilizando rochas cerâmicas (granito, pegmatito e filito) como fundentes, já que não há a mesma exigência de pureza como nas porcelanas. Os principais produtos do grês são os artigos sanitários (louças sanitárias).

A louça é queimada a temperaturas inferiores à 1250°C, e é composta por uma massa cerâmica semelhante a do grês, porém podem conter fundentes carbonáticos, com a presença dos minerais calcita e dolomita. Os principais produtos são aparelhos de jantar, canecas e peças decorativas (MOTTA; ZANARDO; JUNIOR, 2001).



Figura 5. Peças de porcelana

#### **2.3.4 Cerâmica vermelha**

O setor de cerâmica vermelha (ou estrutural) caracteriza-se pela cor vermelha de seus produtos, devido a presença de ferro na composição: tijolos, blocos, telhas, vasos ornamentais e outros. A maioria dos produtos apresenta alta porosidade, pouca fase vítrea e boa resistência mecânica para as devidas aplicações (MOTTA; ZANARDO; JUNIOR, 2001).

A massa cerâmica utilizada por esse setor é a massa simples (ou natural), composta somente por argila. Busca-se uma composição para a massa cerâmica que tenha trabalhabilidade e resistência mecânica na queima, misturando uma argila de granulometria fina, composta por argilominerais e de alta plasticidade com uma argila rica em quartzo, redutora de plasticidade. A composição mineralógica dessa argila é de uma mistura de caulinita com com illita ou montmorilonita, e alto teor de ferro. Devido ao elevado teor de óxidos de ferro em sua composição, após a queima à 950°C, os produtos adquirem cor avermelhada (DIAS, 2004; MOTTA, ZANARDO & JUNIOR, 2001).



Figura 6. Tijolos e telhas

No processo de produção, a massa é umidificada até aproximadamente 20% acima do limite de plasticidade, misturada e homogeneizada, e segue para a conformação em uma extrusora, prensa ou tornearia, dependendo do produto final desejado (MOTTA; ZANARDO; JUNIOR, 2001).

## **2.4 PROCESSAMENTO CERÂMICO**

### **2.4.1 Conformação**

De acordo com PARDO (2005), o produto cerâmico pode ser conformado de diversas formas (por via plástica, via seca e via líquida), dentre elas: por extrusão, colagem, conformação plástica, técnicas coloidais etc. Mas para o processamento de materiais de revestimento, os métodos mais utilizados são: extrusão e prensagem (PUREZA, 2004).

A extrusão é utilizada para conformação plástica de produtos com seção constante e para mistura e homogeneização das pastas cerâmicas. O processo consiste na injeção de uma massa plástica, no interior de uma câmara, em um molde no formato do produto desejado. As variáveis controladas no processo são a velocidade e a pressão de extrusão, a plasticidade da pasta cerâmica e o vácuo. Dentre as vantagens da utilização do processo de extrusão, podemos citar o baixo custo e a diversificação do formato final do produto. As desvantagens são: o fato de promover a orientação das partículas e necessidade de uma etapa posterior para remoção do ligante (água, no caso dos materiais cerâmicos).

A prensagem à seco consiste na colocação de uma massa em pó granulado no interior de um molde flexível ou uma matriz rígida, que é conformada devido à compactação por uma pressão aplicada (FREITAS et al., 2009). Esse método é usualmente utilizado para massas com baixo teor de água, entre 5 e 15%. Uma desvantagem da prensagem é o gradiente de pressão no interior do molde que depende de como a pressão é aplicada. Usa-se um lubrificante na mistura ou nas paredes do molde e prensagem bilateral para corpos mais uniformes (NORTON, 1973).

### **2.3.2 Secagem**

O processo de secagem consiste na remoção da água superficial do corpo cerâmico por evaporação, a qual anteriormente conferia a trabalhabilidade necessária da peça, fazendo com que o corpo adquira resistência mecânica para queima (SCHETTINO, 2013). Nas massas cerâmicas, a etapa de secagem tem grande

importância porque se um corpo cerâmico excessivamente úmido for diretamente ao forno, com o aumento da temperatura ocorrerá uma rápida evaporação da água, causando fissuras e trincas na peça (VICENZI, 1999).

Os parâmetros que determinam o quanto um corpo cerâmico retrai na secagem são: o tamanho das partículas e a composição mineralógica da massa cerâmica. Quando a massa está úmida, as partículas estão envolvidas por uma película de água, que durante a secagem é gradualmente evaporada, causando a retração. Logo, a intensidade da retração também irá depender da umidade do corpo cerâmico após a conformação (SOUZA, 2003).

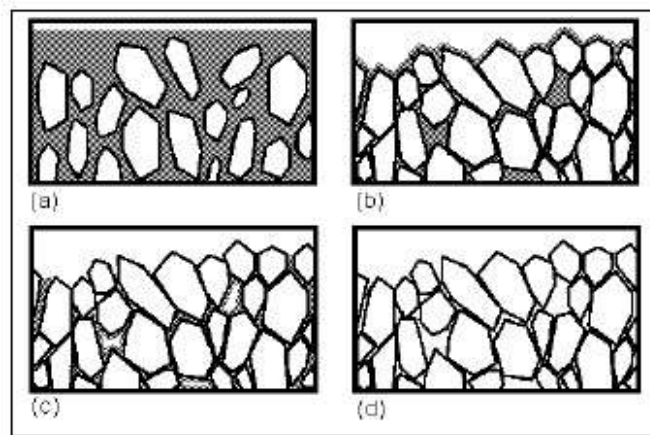


Figura 7. Mecanismo de contração de secagem  
(PUREZA, 2004)

O mecanismo no interior do ambiente de secagem funciona da seguinte forma (Figura7): absorve os vapores formados a medida que a água superficial evapora enquanto fornece o calor necessário para compensar o calor consumido pela reação endotérmica que ocorre (evaporação da água) (SCHETTINO, 2013).

### 2.3.3 Queima

O processo de queima, conhecido também por sinterização, tem como objetivo consolidar o formato do corpo definido pela conformação, transformando-se em um corpo rígido com maior resistência mecânica e obter as propriedades físicas desejadas dos corpos cerâmicos.

A queima das peças cerâmicas a temperaturas altas em fornos contínuos ou intermitentes ocorre em três etapas:

- I) Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura determinada;
- II) Patamar durante tempo determinado na temperatura determinada;
- III) Resfriamento até temperatura ambiente;

Durante a queima, os corpos recebem calor viabilizando as transformações físicas e químicas, de forma que o corpo cerâmico adquire as características e propriedades físico-químicas desejadas, como: perda da massa, resistência mecânica, formação de fase vítrea e fase cristalina, entre outros (PINHEIRO, 2005; SCHETTINO, 2013).

As transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima estão relacionadas à temperatura, e podem ser resumidas:

- I) Até 200°C: eliminação da água residual e da água zeolítica;
- II) De 350°C a 650°C: decomposição de substâncias orgânicas e dissociação de sulfetos (liberação  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ );
- III) De 600°C a 800°C: colapso do retículo dos argilominerais com liberação de água de constituição;
- IV) De 800°C a 950°C: decomposição dos carbonatos (liberação de  $\text{CO}_2$ );
- V) De 900°C a 1000°C: reações de sílica e alumínio com outros elementos, formando silicoaluminatos complexos; (PUREZA, 2004).



## **CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 MATERIAL**

O material utilizado neste estudo é um resíduo sólido resultante de um processo de produção de catalisadores do tipo zeólita Y. Ao final do processo, este rejeito é retirado da corrente líquida de efluentes, através de um filtro manga. Foram realizadas análises de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e análises térmicas (TG/DTG e DTA) para caracterização do material. As mesmas análises foram feitas no produto final, após queima, a fim de caracterizá-lo.

#### **3.1.1 Preparo dos corpos de prova**

Inicialmente, aproximadamente 30g do material bruto úmido foi diretamente conformado por prensagem manual para obter os corpos de prova, visando um método simples e de fácil adaptação industrial.

Os corpos de prova seriam submetidos à secagem na estufa em 40°C e em seguida, seriam queimados no forno. Porém, ao colocá-los na estufa para secagem ocorreram muitas fissuras no material, devido ao seu alto grau de umidade e também à presença de aglomerados sólidos no material, ou seja, o material não estava homogêneo. Desta forma, foi desenvolvida uma nova metodologia para preparo dos corpos de prova conforme indicado no fluxograma da Figura 8 a seguir.

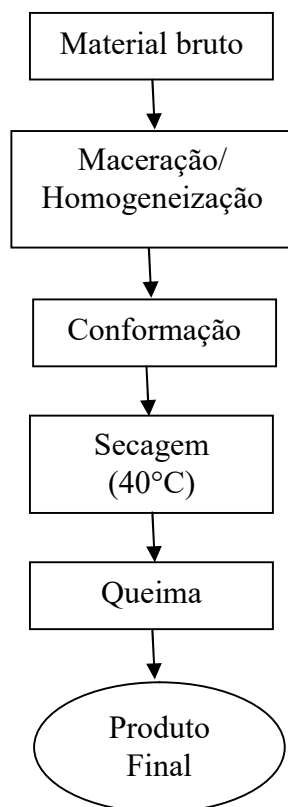


Figura 8. Fluxograma do processamento do material cerâmico

Primeiramente, foi pesado  $20\text{g} \pm 1\text{g}$  do material bruto. Em seguida, o material foi macerado em um cadinho cerâmico para homogeneização e uniformização do material, adquirindo consistência pastosa. Essa massa foi colocada em um molde em formato de prisma com dimensões de  $60\text{mm} \times 20\text{mm}$ , para conformação dos corpos de prova, conforme mostra a Figura 9.

A conformação foi feita utilizando uma prensa hidráulica manual, com peso de prensagem inferior a  $100\text{kg}$ , correspondente a menor leitura da prensa, somente para padronizar a força aplicada em todos os corpos de prova.

O processo buscou a menor força de prensagem possível buscando diminuir os custos quando aplicado em maiores escalas na indústria.

Do mesmo modo, a secagem a 40°C por 24 horas, foi consideravelmente inferior ao feito VALLE & SEGATTO (2016), que realizaram uma pré-queima do mesmo material a 350°C antes da conformação.

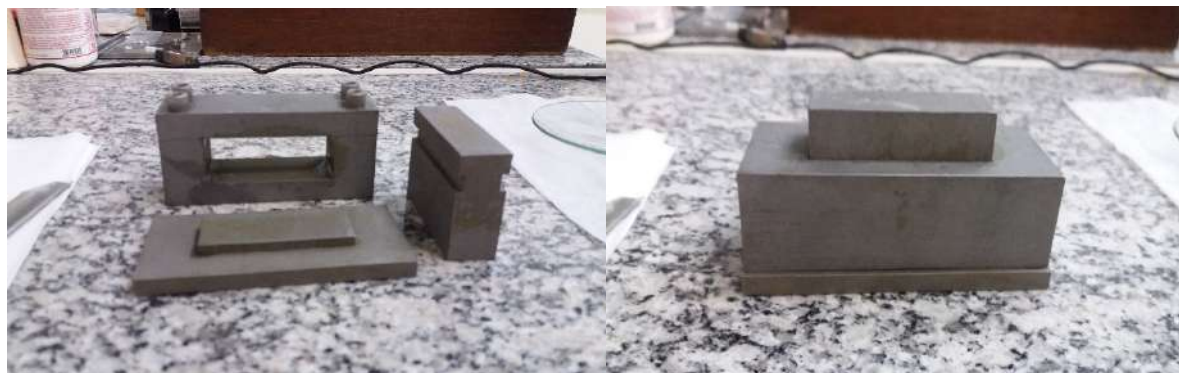


Figura 9. Molde para conformação de dimensões 60mm x 20mm

Depois de resfriados, os corpos verdes foram queimados com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizadas 3 diferentes temperaturas de queima: 600°C, 800°C e 1000°C, para avaliar a influência da temperatura nas propriedades físicas do material. Essas temperaturas de queima foram escolhidas a partir da análise termogravimétrica feita no material, visando um menor gasto energético e possibilitando um material com aplicabilidade em cerâmicos.

Foram retiradas amostras para análise do material após a secagem (denominado R40) e após a queima, denominados R600, R800 e R1000, de acordo com a temperatura utilizada na queima do corpo de prova.

### **3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA**

As amostras para caracterização foram retiradas antes e depois da queima, para comparação do efeito da temperatura nas transformações químicas e mineralógicas do material, assim como seu comportamento mediante tratamento térmico. Para as análises de FRX e DRX, foram caracterizados apenas as amostras R40 e R1000, de acordo com a disponibilidade dos equipamentos. Para as análises térmicas, foram utilizados as amostras R40, R600, R800 e R1000.

### 3.2.1 Análise por Fluorescência de Raios X – FRX

A análise por fluorescência de raios-X é uma técnica elementar não-destrutiva que pode ter fins qualitativos e quantitativos. Os princípios físicos da fluorescência X baseiam-se no fato de que é possível induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas (raios X e raios gama). Essas transições podem resultar na emissão de raios X de energia característica que permitem a identificação do elemento, e a intensidade permite medir a concentração do elemento na amostra (FERRETTI, 2009).

O ensaio foi conduzido utilizando equipamento Rigaku modelo Primini, aplicando o método *Qualitative Analysis*, com varredura completa. As amostras foram preparadas com diluição do material em ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), em proporção de 1:2.

### 3.2.2 Análise por Difração de Raios X – DRX

A difração de raios X tem como princípio o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção do feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam organizados periodicamente no espaço, ou seja, com estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (GOBBO, 2003).

O ensaio foi realizado pelo método do pó (*Powder Diffraction*), operando com as seguintes condições: raio X de 40 kV/20 mA; varredura de  $5^\circ$  a  $80^\circ$   $2\Theta$ ; step de  $0,02^\circ$ . A interpretação qualitativa do difratograma gerado por esta análise foi efetuada no *software MDI Jade 5*, usando a base de dados PDF02 ICDD, de 2006, para comparação com o resultado obtido.

### **3.2.3 Análises térmicas – TG/DTG, DTA**

O conceito de análises térmicas baseia-se em um conjunto de técnicas que permitem medir variações de propriedades físicas e químicas de um material em função da temperatura ou do tempo. As análises térmicas (TG/DTG e DTA) foram realizadas no material de estudo com o objetivo de caracterização e avaliação do comportamento do material durante o tratamento térmico.

A Termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica que determina a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura, através de uma balança que faz a pesagem de forma contínua. Essa variação de massa é consequência de uma transformação física ou química. Essa técnica é empregada para determinar a estabilidade térmica de um material ou traçar seu perfil de degradação. A Termogravimetria Derivada (DTG) é um arranjo matemático, onde a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica termoanalítica na qual é medida a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. É gerada uma curva DTA, com a diferença de temperatura no eixo das ordenadas, onde as reações endo e exotérmicas podem ser identificadas, e o tempo ou temperatura, no eixo das abscissas. (DENARI, 2013; OLIVEIRA, 2016).

As análises foram realizadas em um equipamento de análise simultânea TG/DSC, da TA Instruments, modelo Q600. As amostras R40, R600, R800 e R1000 foram analisadas utilizando ar como gás de purga, a uma vazão de 100mL/min. em cadinho de alumina.

### 3.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO

Com o objetivo de determinar as propriedades físicas finais do corpo cerâmico e avaliar o potencial do rejeito estudado como matéria-prima para materiais cerâmicos, foram conduzidos ensaios de desempenho. Os corpos de prova R600, R800 e R1000 foram testados.

#### 3.3.1 Variação linear dimensional (VLD), perda de massa ( $\Delta m$ ) e densidade aparente (DA)

A retração linear ocorre em corpos cerâmicos como consequência do processo de sinterização. A sinterização pode ser definida como o agrupamento de moléculas à medida em que a ocorre a queima do material, fazendo com que as imperfeições e poros diminuam, aumentando assim a densidade do material e diminuindo suas dimensões (JUNG et al., 2012).

Para a determinação da VLD dos corpos de prova foi utilizada como referência a norma brasileira ABNT NBR 6225:2013. O procedimento consiste em medir as dimensões (comprimento (C), largura (L) e espessura (E)), em triplicata, dos corpos de prova antes e após a queima utilizando um paquímetro com resolução mínima de 0,1mm. A medição do comprimento, largura e espessura dos corpos de prova segue o padrão ilustrado na Figura 10.

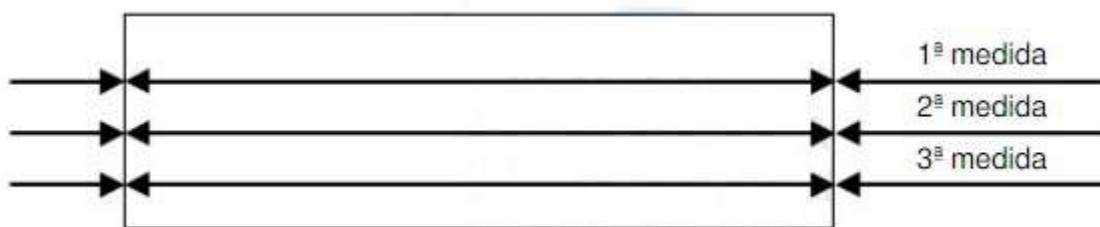


Figura 10. Representação das medidas em triplicata

A variação linear dimensional (VLD) para cada dimensão foi calculada baseada na expressão:

$$VLD_X = \frac{\bar{X}_F - \bar{X}_I}{\bar{X}_I} \times 100$$

Onde:

$VLD_X$  é a variação linear dimensional da variável X (%)

$\bar{X}_I$  é a média aritmética das medidas iniciais de X, antes da queima (cm)

$\bar{X}_F$  é a média aritmética das medidas finais de X, após a queima (cm)

A variável X representa as dimensões de comprimento (C), largura (L) e espessura (E). Para calcular a VLD (%) total do corpo de prova, foi feita a média aritmética entre os valores da VLD de cada dimensão.

Para avaliação da perda de massa ( $\Delta m$ ) após a etapa de queima, os corpos de prova foram pesados em uma balança analítica de 0,001g de exatidão, antes e após a queima. A porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ) pode ser calculada pela equação:

$$\Delta m = \frac{m_I - m_F}{m_I} \times 100$$

Onde:

$\Delta m$  é a perda de massa (%)

$m_I$  é a massa inicial, antes da queima (g)

$m_F$  é a massa final, após a queima (g)

Para obter a densidade de massa aparente (DA), baseou-se na norma ABNT NBR 6115:2012 utilizando a seguinte equação:

$$DA = \frac{m}{\bar{C} \times \bar{L} \times \bar{E}}$$

Onde:

DA é a densidade de massa aparente (g/cm<sup>3</sup>)

$m$  é a massa do corpo de prova após a queima (g)

$\bar{C}$  é a média aritmética do comprimento (C) do corpo de prova após a queima (cm)

$\bar{L}$  é a média aritmética da largura (L) do corpo de prova após a queima (cm)

$\bar{E}$  é a média aritmética da espessura (E) do corpo de prova após a queima (cm)

### **3.3.2 Densidade de massa ( $\rho_b$ ), porosidade aparente ( $\pi_a$ ) e absorção de água (AA)**

Pode-se definir a porosidade aparente ( $\pi_a$ ) como um parâmetro que fornece o percentual do volume de poros abertos, após a sinterização, dos corpos de prova em relação ao seu volume total. E a absorção de água, como o valor em porcentagem, da massa de água absorvida pelo corpo cerâmico (MORAES; MENEZES; VARELA, 2016).

Para a determinação da densidade de massa ( $\rho_b$ ), da porosidade aparente ( $\pi_a$ ) e da absorção de água (AA) utilizou-se como referência a norma brasileira ABNT NBR ISO 5017:2015. O procedimento experimental foi realizado com os corpos de prova após a queima (R600, R800 e R1000), em duplicata, seguindo as seguintes etapas:

Inicialmente, o corpo de prova foi pesado em uma balança analítica com precisão de 0,001g, para determinação da massa do corpo seco ( $m_s$ ).

Em seguida, os corpos de prova secos foram colocados em um vaso dessecador vazio, o qual foi fechado e submetido a vácuo por 15 minutos. Após esse intervalo de tempo, a bomba foi desligada e desconectada. Então, sob atmosfera de vácuo, conectou-se uma mangueira a saída de ar do dessecador para inserção do líquido de imersão, no caso, a água destilada. O líquido de imersão foi introduzido no sistema até que os corpos de prova ficassem completamente submersos, e então permaneceram nesse sistema à pressão reduzida por 30 minutos. Após esse intervalo de tempo, abriu-se o dessecador e os corpos de prova permaneceram submersos por mais 30 minutos, à pressão ambiente.

Na próxima etapa é medida a massa de líquido deslocado pelo corpo de prova encharcado ( $m_d$ ). Em uma balança analítica de precisão 0,001g, é colocado um



recipiente contendo o mesmo líquido de imersão utilizado na etapa anterior. Utilizando um aparato com um fio de cobre suspenso, de massa desprezível, o corpo de prova encharcado foi mergulhado no recipiente e a massa de líquido deslocado pelo volume do corpo imerso foi medida.

Por fim, o corpo de prova retirado do recipiente após a etapa anterior, teve o excesso de líquido em sua superfície removido utilizando um pano de linho umedecido com o líquido de imersão. Então, o corpo de prova foi pesado em uma balança com precisão de 0,001g e obteve-se a massa do corpo de prova encharcado ( $m_e$ ). Com a determinação dos valores da massa de líquido deslocado pelo corpo de prova encharcado ( $m_d$ ) e da massa do corpo de prova encharcado ( $m_e$ ), pode-se obter a massa aparente do corpo submerso ( $m_a$ ), através da equação:

$$m_a = m_e - m_d$$

Definidos os valores de  $m_s$ ,  $m_d$ ,  $m_e$ ,  $m_a$ , e conhecendo o valor da massa específica do líquido de imersão ( $\rho_{liq}$ ), os resultados podem ser expressos pelas seguintes equações:

Volume de massa ( $V_b$ )

$$V_b = \frac{m_e - m_a}{\rho_{liq}}$$

Densidade de massa ( $\rho_b$ )

$$\rho_b = \frac{m_s}{V_b} = \frac{m_s}{m_e - m_a} \times \rho_{liq}$$

Onde:

$\rho_b$  é a densidade de massa ( $\text{g/cm}^3$ )

$V_b$  é o volume de massa ( $\text{cm}^3$ )

$\rho_{liq}$  é a massa específica do líquido de imersão ( $1,0 \text{ g/cm}^3$ )

$m_s$  é a massa do corpo de prova seco (g)

$m_e$  é a massa do corpo de prova encharcado (g)

$m_a$  é a massa aparente do corpo de prova imerso (g)

Porosidade aparente ( $\pi_a$ )

$$\pi_a = \frac{V_p}{V_b} = \frac{m_e - m_s}{m_e - m_a} \times 100$$

Onde:

$\pi_a$  é a porosidade aparente (%v/v)

$V_p$  é o volume de poros abertos (cm<sup>3</sup>)

$V_b$  é o volume de massa (cm<sup>3</sup>)

$m_s$  é a massa do corpo de prova seco (g)

$m_e$  é a massa do corpo de prova encharcado (g)

$m_a$  é a massa aparente do corpo de prova imerso (g)

Absorção de água (AA)

$$AA = \frac{m_e - m_s}{m_e} \times 100$$

Onde:

AA é a absorção de água (%p/p)

$m_s$  é a massa do corpo de prova seco (g)

$m_e$  é a massa do corpo de prova encharcado (g)

### **3.3.3 Propriedades mecânicas – Módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) e módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ )**

A maioria dos materiais cerâmicos sofre ruptura frágil, com pouca ou nenhuma deformação plástica. O módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) é a medida de coesão interna do material. A carga de ruptura depende tanto do material cerâmico quanto da espessura da peça (ABNT NBR 13818, 1997).

O módulo de ruptura do material é inversamente proporcional a absorção de água (AA). Quanto maior for a absorção de água no corpo cerâmico, menor será a carga suportada. Ou seja, as placas porosas possuem resistência mecânica e as placas menos porosas são mais resistentes. O módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ ) é a razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo, quando o comportamento é linear.

Para determinação do módulo de ruptura e elasticidade, foi utilizada a norma brasileira ABNT NBR ISO 5014:2012 adaptada. O equipamento de aplicação de carga utilizado foi o EMIC DL 2000, com célula de carga máxima de 5kN. Integrado ao software Tesc 3.04, o equipamento aplica uma força com taxa de aplicação de carga selecionada, em mm/min, detectando a força aplicada e a deformação sofrida pelo corpo de prova. A carga desce em direção ao corpo a um taxa de 1mm/min até que haja ruptura na estrutura do material testado.

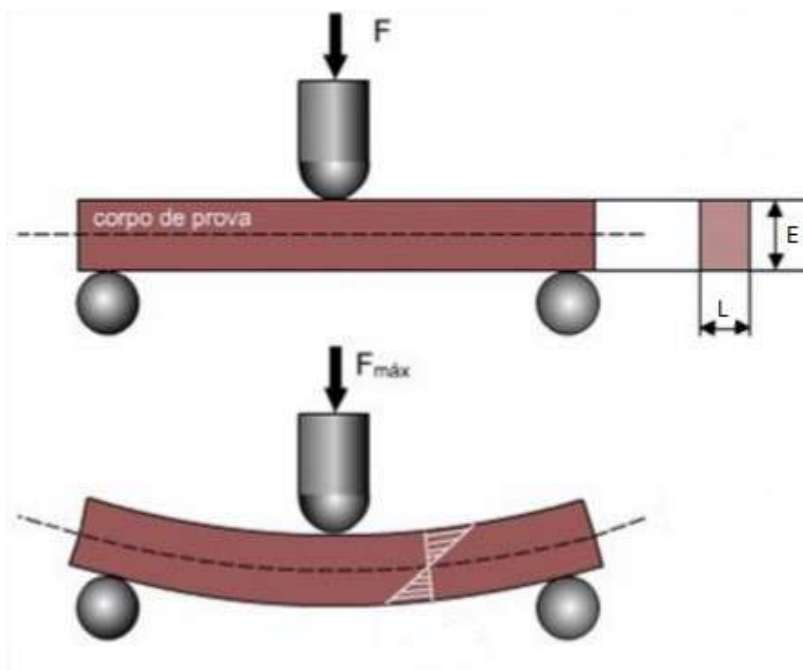


Figura 11. Esquemática do ensaio de ruptura

O módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) foi calculado usando a seguinte expressão:

$$\sigma_F = \frac{3F_{m\acute{a}x} \times l}{2L \times E^2}$$

Onde:

$\sigma_F$  é o módulo de ruptura ou tensão máxima (Pa)

$F_{m\acute{a}x}$  é a força máxima exercida no corpo de prova (N)

$l$  é a distância entre os apoios no equipamento (mm)

$L$  é a largura do corpo de prova (mm)

$E$  é a espessura do corpo de prova (mm)

A distância entre os apoios ( $l$ ) foi definida como 30mm para todos os ensaios.

A partir do módulo de ruptura calculado é possível obter o valor do módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ ) a partir da Lei de Hooke:

$$\sigma_F = \sigma_E \times \varepsilon$$

Onde:

$\sigma_F$  é o módulo de ruptura ou tensão máxima (Pa)

$\sigma_E$  é o módulo de elasticidade (Pa)

$\varepsilon$  é a deformação do corpo (mm/mm)

O módulo de elasticidade do corpo de prova pode ser obtido através do coeficiente angular da região linear (região elástica) da curva de tensão x deformação.

## **CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 MATERIAL**

#### **4.1.2 Preparo dos corpos de prova**

Inicialmente, o material bruto tem muita umidade e coloração bege, com textura pastosa e alguns aglomerados sólidos.



Figura 12. Material bruto

Após a conformação e secagem dos corpos de prova, há um leve clareamento da coloração do material e sua textura é mais firme. Após a queima, o material adquiriu textura rígida e apresentou variações na coloração dependendo da temperatura de

queima, de bege à branco. Devido as etapas de conformação e secagem ocorrerem com o material em forma pastosa, a superfície do material formado tem aspecto irregular.



Figura 13. Corpos de prova após a queima: (A) R600, (B) R800, (C) R1000

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

### 4.2.1 Análise por Fluorescência de Raios X – FRX

As amostras R40 e R1000 foram analisadas e o resultado da caracterização é expresso em função dos óxidos dos componentes químicos encontrados na amostra. A perda ao fogo foi determinada a partir do ensaio de Termogravimetria (TG) na Seção 4.2.3. As tabelas 1 e 2 mostram os resultados da caracterização das amostras.

Tabela 1. Resultado do FRX da amostra R40, em base seca

Amostra R40	
Elementos	Porcentagem (%m)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25,61
$\text{SiO}_2$	23,97
$\text{Na}_2\text{O}$	7,41

<b>SO<sub>3</sub></b>	5,27
<b>Cl</b>	0,88
Outros	4,15
Perda ao fogo (PF)	32,71

Tabela 2. Resultado do FRX da amostra R1000, em base seca

<b>Amostra R1000</b>	
Elementos	Porcentagem (%m)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	38,88
<b>SiO<sub>2</sub></b>	32,96
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	14,95
<b>SO<sub>3</sub></b>	3,81
Outros	7,59
Perda ao fogo (PF)	1,81

De acordo com a norma ABNT NBR 10237, refratários silicoaluminosos devem ter o teor de óxido de alumínio entre 22 e 45,99%. Tudo indica que o material é composto majoritariamente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, óxidos que constituem a maioria das massas cerâmicas.

No entanto, não se pode concluir apenas pelo FRX a composição do material, pois como dito anteriormente, a técnica identifica a composição elementar e fornece o resultado, representativamente, na forma de óxidos, ou seja, o alumínio e o silício identificados podem estar presentes de outras formas, combinados com outros elementos.

O sódio (7,41%) e o enxofre (5,27%) na amostra pode indicar a presença de três compostos: sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (da etapa de troca iônica da zeólita Y), zeólita NaY e NaCl (devido a presença de 0,88% de cloro). O cloro não foi identificado na amostra R1000, visto que na temperatura de queima (1000°C) já ocorreu decomposição de NaCl e volatilização do mesmo.

Dentre os elementos presentes em menor proporção na amostra, foram detectados MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e CaO, elementos usualmente encontrados em caulins (SANTOS, 1992ii).

A baixa presença de ferro (<1%) justifica a coloração clara dos corpos de prova queimados.

#### **4.2.2 Análise por Difração de Raios X – DRX**

As amostras R40 e R1000 foram analisadas com o objetivo de elucidar quais são as fases cristalinas presentes na amostra inicial, e quais as transformações sofridas nas fases cristalinas após queima a 1000°C. A análise foi feita com variação de 2 $\theta$  entre 5° e 80°, mas como não foram observados picos relevantes depois de 50°, o difratograma foi exibido apenas no intervalo de 5° a 50°. A figura 14 mostra a comparação do resultado da caracterização da amostra inicial e final.



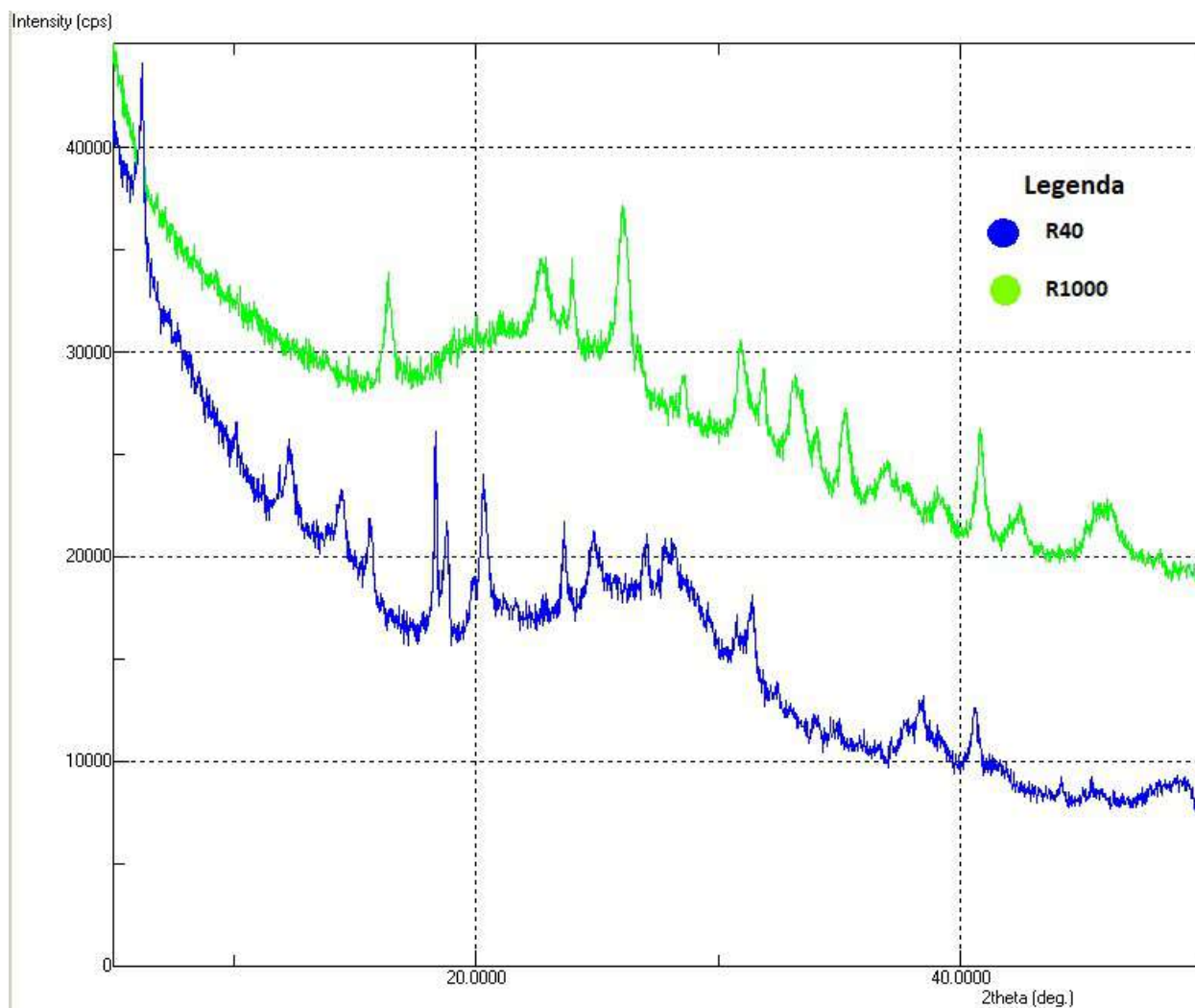


Figura 14. Difratoograma das amostras R40 e R1000

As figuras 15 e 16, exibem os difratogramas separadamente, com o objetivo de facilitar a visualização da identificação dos compostos obtidos pela análise.

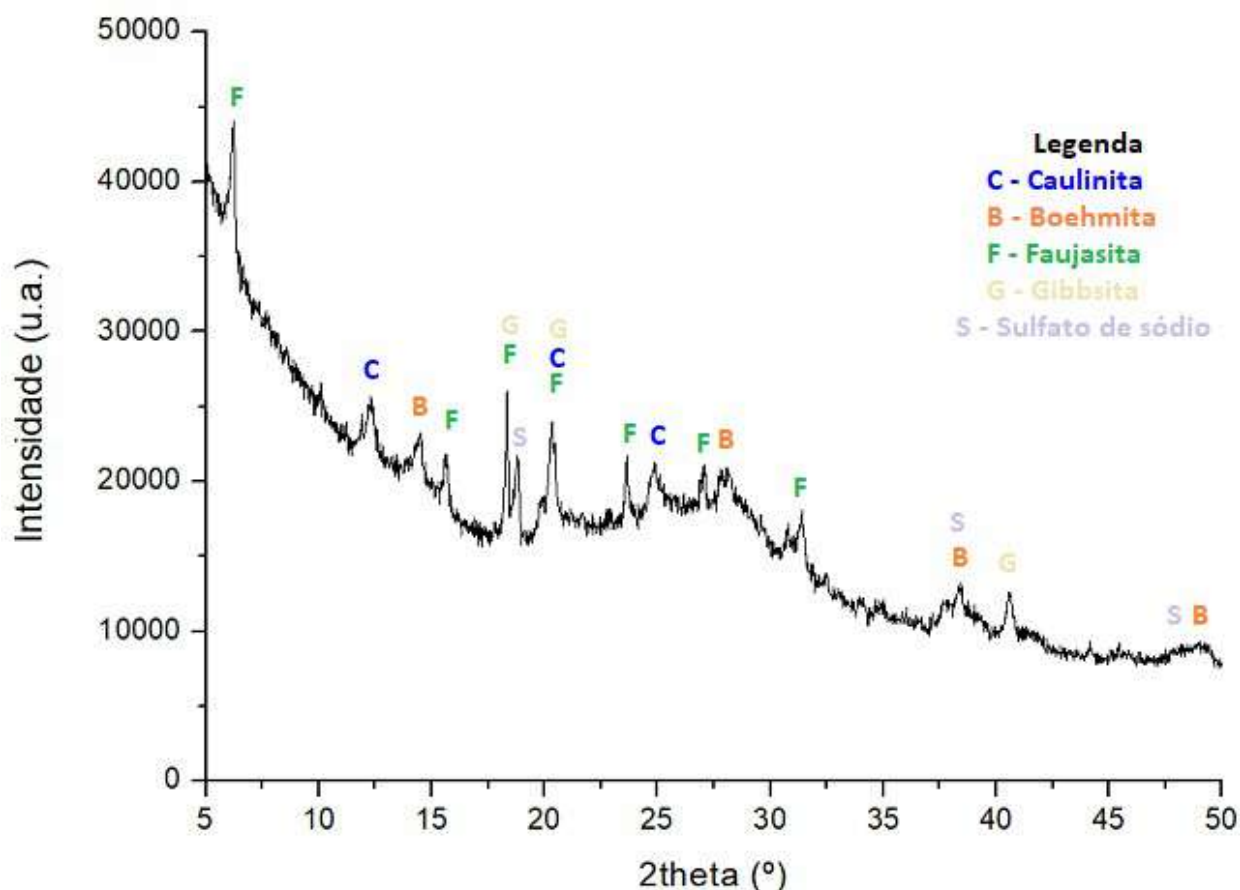


Figura 15. Difratoograma da amostra inicial (R40)

Por ser um rejeito, a amostra apresenta grande parte de sua composição de característica estrutural amorfa. Isso explica a presença de muitos ruídos no difratograma obtido, assim como a sobreposição de picos. Pode-se observar que foram identificadas as seguintes espécies mineralógicas na amostra inicial: caulinita ( $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ), faujasita (zeólita X ou Y), boehmita ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ), gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Esse resultado é consistente com o esperado para a composição do rejeito final da produção do catalisador zeólita Y.

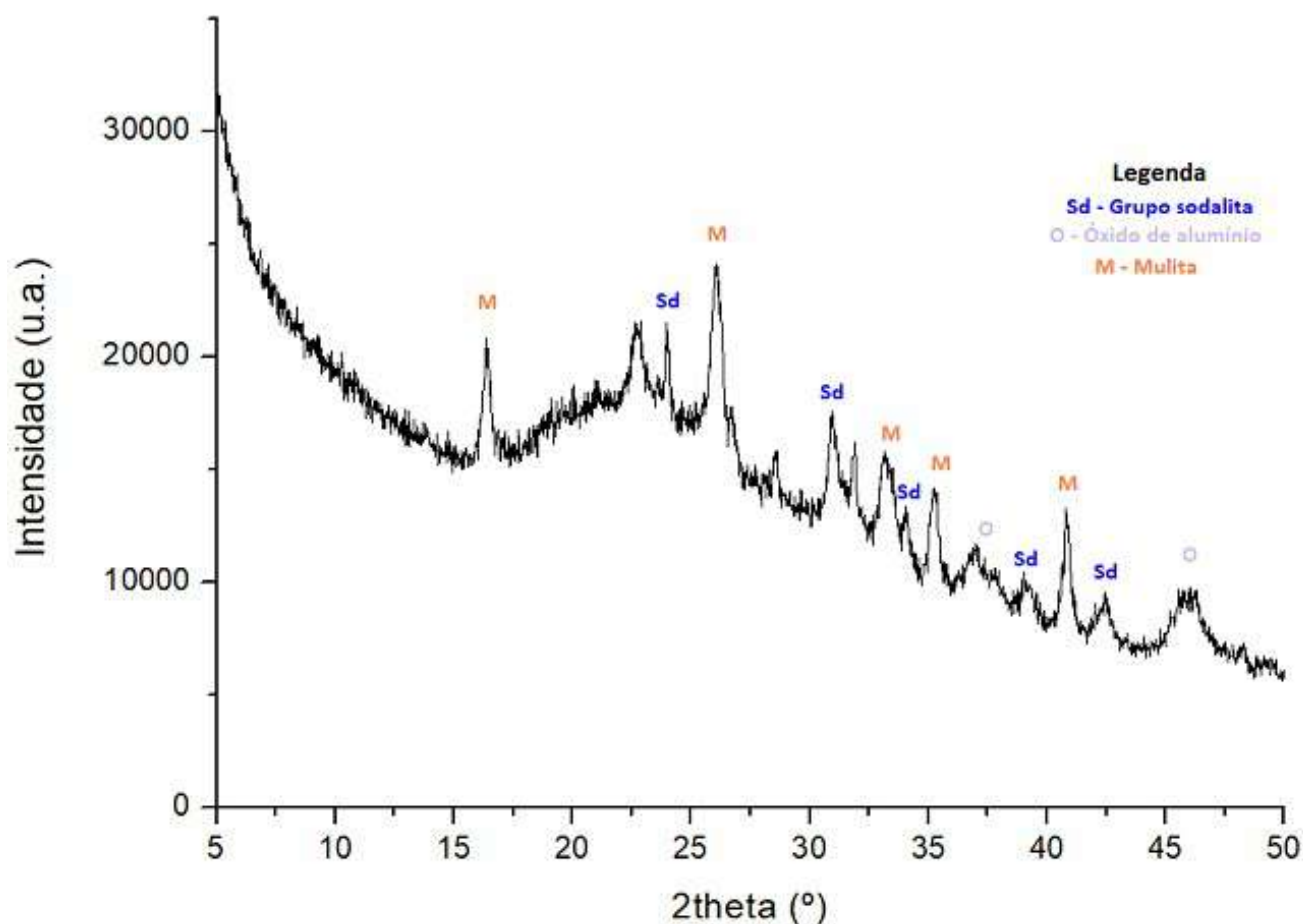


Figura 16. Difratoograma da amostra queimada a 1000°C (R1000)

Pode-se observar que foram identificadas as seguintes espécies mineralógicas na amostra queimada a 1000°C: mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), aluminas de transição e o grupo sodalita, que pertence ao grupo das zeólitas, mais comumente como zeólitas A, X/Y e EMT (PAZ; ANGELICA; NEVES, 2010).

A presença de mulita pode ser explicada pela transição de fases da caulinita. Entre 530-590°C, a caulinita é desidroxilada formando a meta-caulinita, que entre 900-1000°C, forma a mulita (FÖLDEVÁRI, 2011).

Quando submetida à tratamento térmico, a faujasita passa por uma transição cristalina para sodalita. Quanto maior a temperatura e o tempo de cristalização, maior será a quantidade de sodalita formada (Kaminishikawahara et al., 2015).

As aluminas presentes na amostra são formadas a partir dos hidróxidos de alumínio, como a gibbsita e a boehmita, que a temperaturas abaixo de 1000°C são

chamadas de aluminas de transição, sendo elas:  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre outras (WEFERS, 1987).

#### 4.2.3 Análises térmicas – TG/DTG, DTA

As amostras R40, R600, R800 e R1000 foram analisadas com o objetivo de elucidar o comportamento do material mediante processamento térmico. A análise foi feita usando uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1000^\circ\text{C}$ , com ar como gás de arraste com vazão de  $100\text{mL}/\text{min}$ . Os gráficos a seguir mostram as curvas resultantes da análise de termogravimetria (TG/ DTG) e da análise térmica diferencial (DTA).

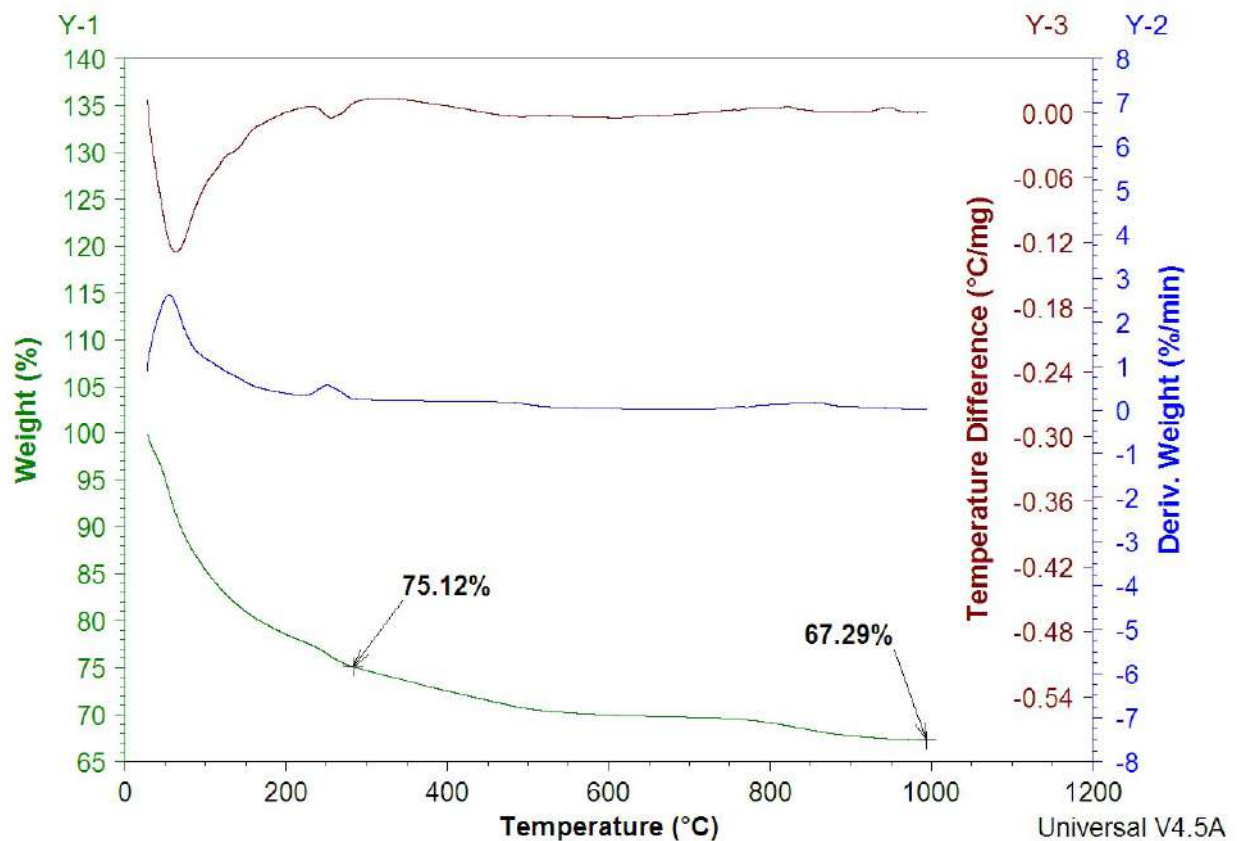


Figura 17. Curva TG, DTG E DTA do R40

Na Figura 17, inicialmente, pela curva TG pode-se identificar a perda de massa total da amostra até  $1000^\circ\text{C}$ , correspondente a 32,71%. Ainda na curva TG, entre 35-

250°C, ocorre a perda de água superficial (pico endotérmico na curva DTA entre 35-100°C) e intersticial (pico endotérmico na curva DTA entre 100-250°C).

Devido à alta perda de massa do corpo cerâmico (32,49%) e sua elevada umidade (aproximadamente 25%) é necessário que o processo de secagem do corpo cerâmico seja feito lentamente e à baixas temperaturas, para evitar trincas e fissuras no material (VALLE & SEGATTO, 2016; FÖLDVÁRI, 2011).

A presença de caulinita pode ser identificada por dois picos na curva DTA: pico endotérmico entre 530-580°C, representando a desidroxilação da caulinita formando metacaulinita (amorfa) e o pico exotérmico entre 900-1000°C, representando uma transformação de fase cristalina, da metacaulinita para mulita primária,  $\text{SiO}_2$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (FÖLDVÁRI, 2011). Na curva DTA fica evidente o pico exotérmico característico.

Entre as temperaturas de 280-700°C, a perda de massa está associada a processos de desidroxilação (da caulinita, gibbsita e faujasita, por exemplo) (VALLE & SEGATTO, 2016; FÖLDVÁRI, 2011).

Entre 770-900°C, o pico exotérmico na curva DTA pode estar relacionado à transformação de fase cristalina da faujasita (FÖLDVÁRI, 2011).

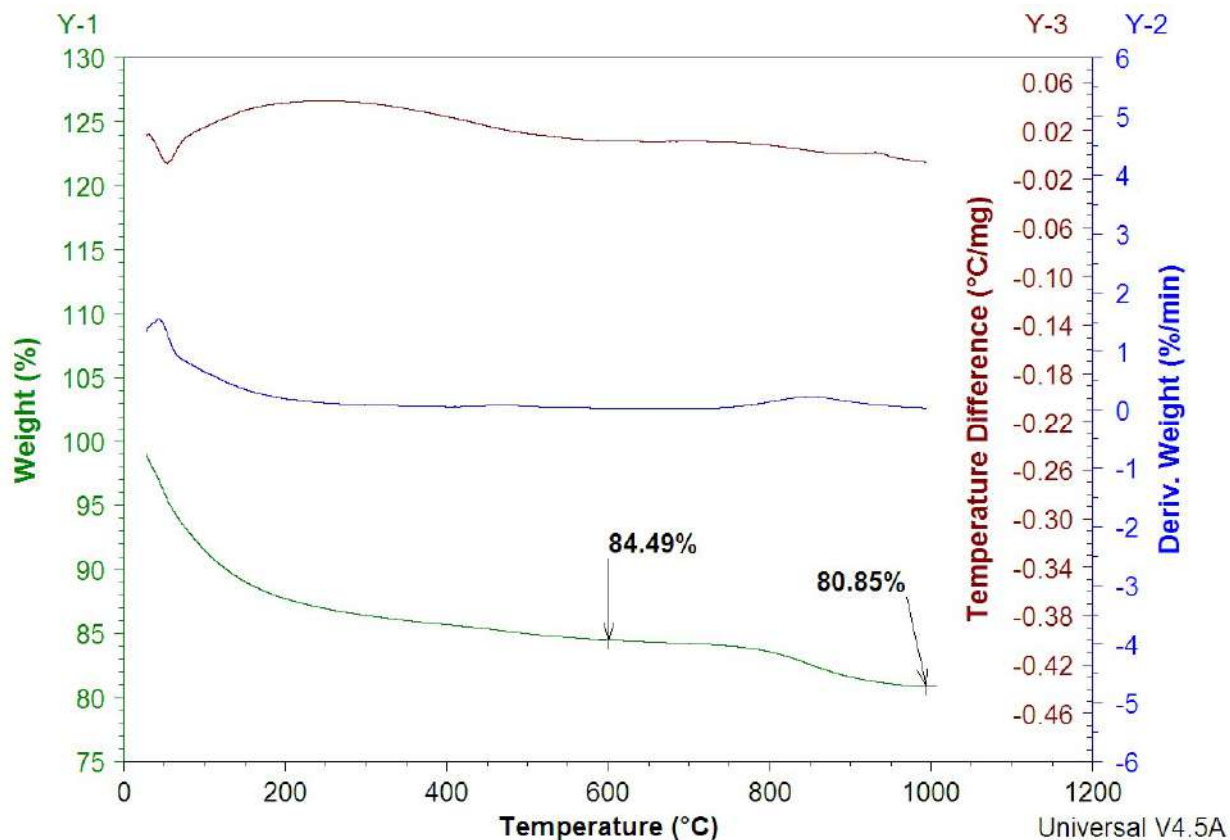


Figura 18. Curva TG, DTG E DTA do R600

Na curva TG da amostra R600, inicialmente nota-se uma perda de massa de aproximadamente 16% devido a umidade, um valor elevado mas que pode ser justificado pela alta porosidade do material. A perda de massa total é de 19,15%.

Pela curva TG é possível identificar que após a perda de massa inicial a massa se mantém constante até 600°C (temperatura de queima do material). Entre 700-1000°C, há uma perda de massa de aproximadamente 4% associada à decomposição de carbonatos presentes (FÖLDVÁRI, 2011).

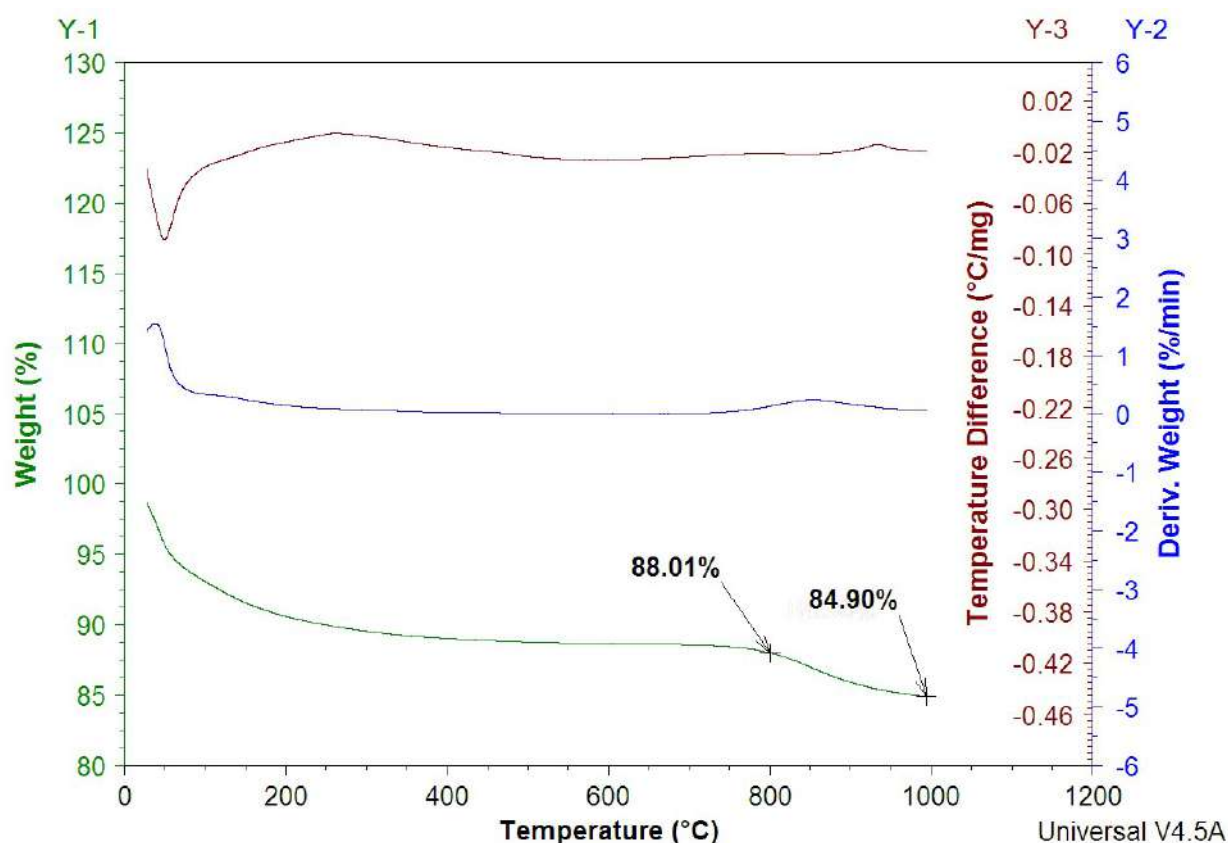


Figura 19. Curva TG, DTG E DTA do R800

Na curva TG da amostra R800, inicialmente nota-se uma perda de massa de aproximadamente 12% devido ao desprendimento de gases adsorvidos e umidade e a perda de massa total é de aproximadamente 15%.

Pela curva TG é possível identificar que após a perda de massa inicial atribuída ao desprendimento de gases, a massa se mantém constante até 800°C (temperatura de queima do material). Entre 800-1000°C, há uma perda de massa de aproximadamente 2% associada à um fenômeno exotérmico, que possivelmente representa decomposição de carbonatos presentes (FÖLDVÁRI, 2011).

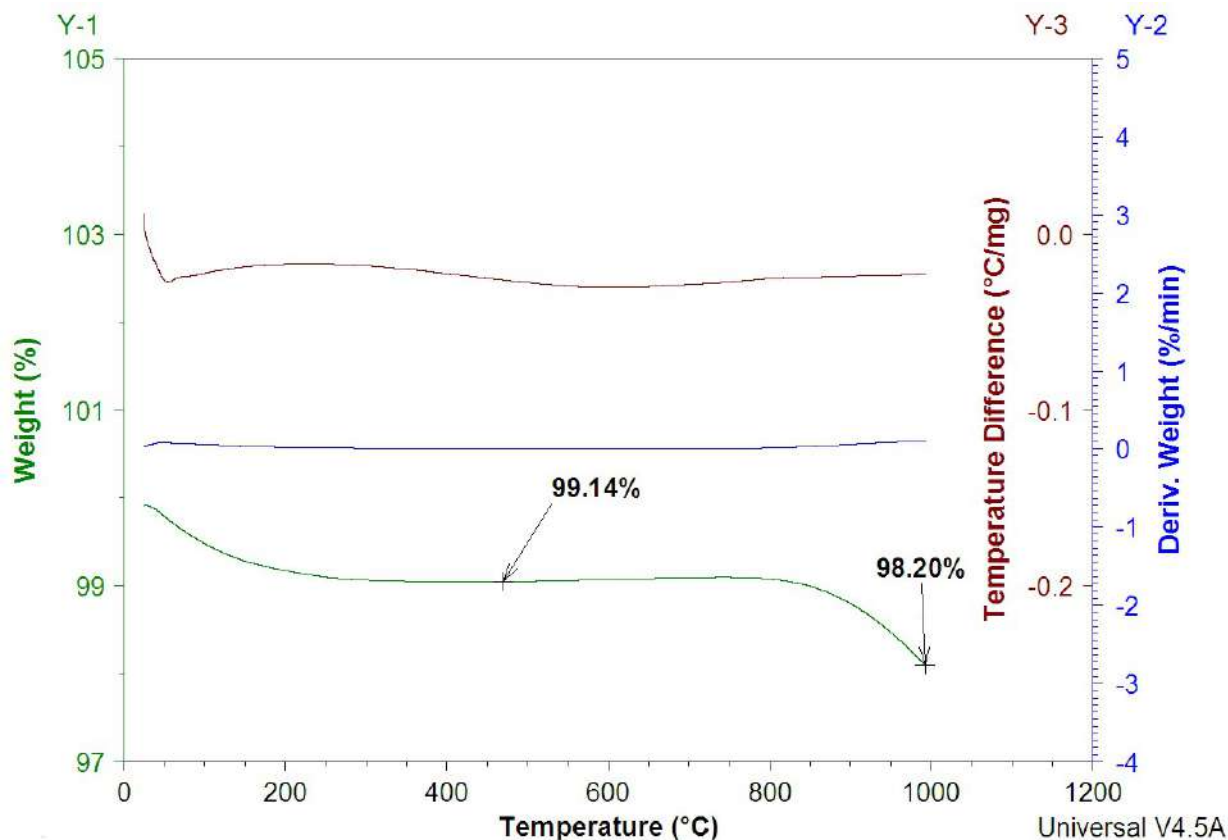


Figura 20. Curva TG, DTG E DTA do R1000

Na curva TG da amostra R1000, a perda de massa inicial de 0,86% com pico endotérmico na curva DTA pode ser associada a perda de gases adsorvidos no material e umidade. Apesar do corpo de prova ter sido queimado a 1000°C, entre 800-1000°C ocorre perda de massa de 0,94%. Essa perda de massa pode ser justificada pela decomposição de algum carbonato residual presente (FÖLDVARI, 2011) que não teve tempo de se decompor durante o processo de queima.



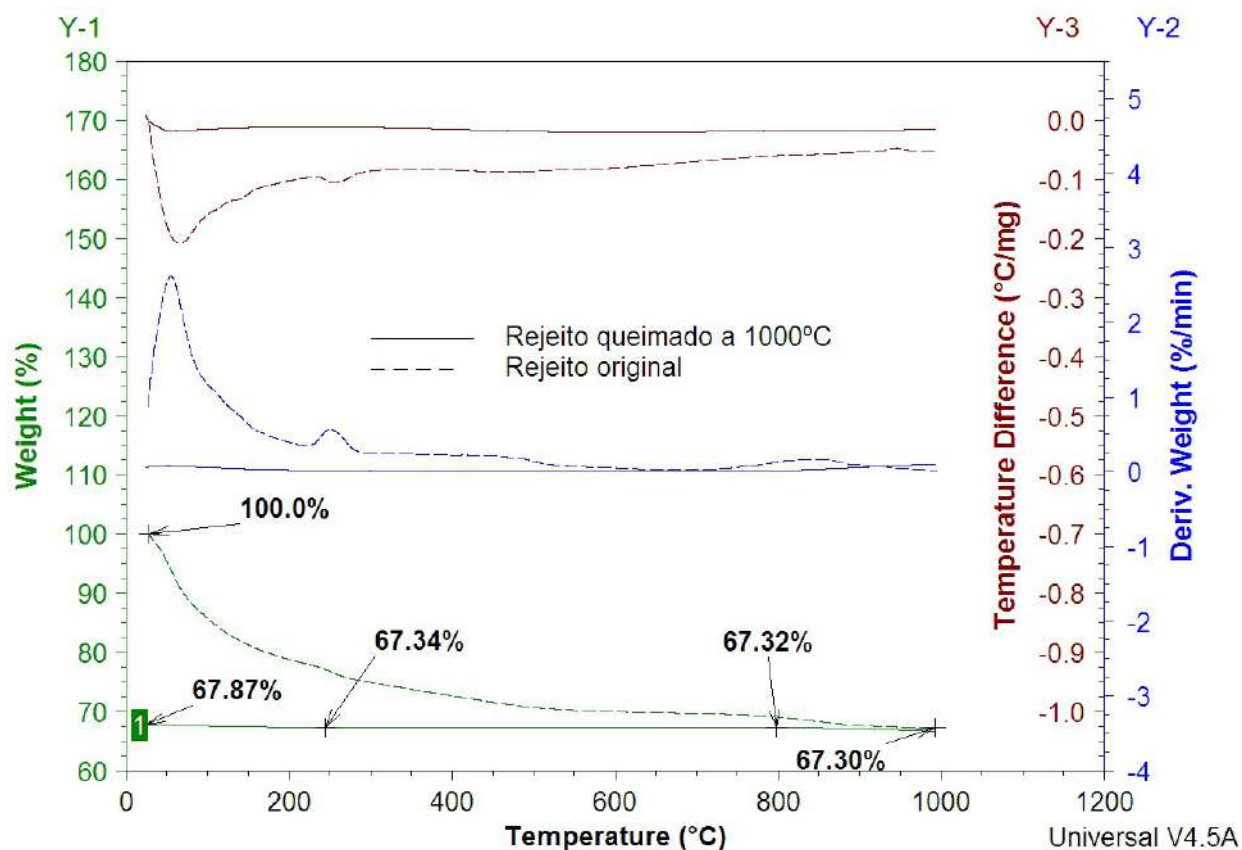


Figura 21. Curvas de TG, DTG E DTA do R40 e R1000 comparadas

No geral, observou-se que todos os corpos de prova queimados (R600, R800 e R1000) não sofreram alterações estruturais relevantes até sua temperatura de queima. Ou seja, poderiam ser utilizados como agentes refratários até essas temperaturas (VALLE & SEGATTO, 2016).

Nota-se também que com o aumento da temperatura de queima, há um decaimento da perda de massa relacionada à liberação de gases adsorvidos e umidade, representando a redução da porosidade do material.

## 4.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO

### 4.3.1 Variação linear dimensional (VLD), perda de massa ( $\Delta m$ ) e densidade aparente (DA)

Os resultados obtidos para os ensaios de VLD e  $\Delta m$  foram calculados utilizando os corpos de prova (CP) antes (R40) e após a queima (R600, R800 e R1000). Os resultados da DA foram calculados para os corpos de prova após a queima. A média e o desvio padrão dos resultados também foram calculados. Os dados obtidos para as três temperatura de queima podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de VLD,  $\Delta m$  e DA dos corpos queimados a 600°C, 800°C e 1000°C

CP	600°C			800°C			1000°C		
	VLD (%)	$\Delta m$ (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	VLD (%)	$\Delta m$ (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )	VLD (%)	$\Delta m$ (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )
1	-8,95	20,56	1,66	-10,41	19,56	1,77	-16,6	24,92	1,91
2	-7,83	23,51	1,62	-9,78	19,65	1,63	-17,17	23,5	2,24
3	-7,82	22,57	1,64	-8,86	20,34	1,68	-13,86	25,89	1,86
4	-9,98	23,61	1,67	-10,25	20,81	1,68	-18,75	27,31	1,85
<b>Média</b>	<b>-8,64%</b>	<b>22,56%</b>	<b>1,64</b>	<b>-9,82%</b>	<b>20,09%</b>	<b>1,69</b>	<b>-16,59%</b>	<b>25,40%</b>	<b>1,96</b>
Desvio padrão	1,04	1,41	0,02	0,7	0,59	0,06	2,04	1,61	0,19

Para melhor visualização dos resultados, os valores médios das propriedades para cada temperatura podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados médios da VLD,  $\Delta m$  e DA, em função da temperatura de queima

Temperatura de queima (°C)	VLD (%)	$\Delta m$ (%)	DA (g/cm <sup>3</sup> )
600	-8,64	22,56	1,64
800	-9,82	20,09	1,69
1000	-16,59	25,40	1,96

Os valores obtidos de VLD, mostram uma média de retração linear entre -8,64% e -16,59% e perda de massa entre 20,09% e 25,40%. Esses resultados são explicados devido à contração da peça na etapa de queima, tanto por perda de água superficial e de constituição, como por transformações químicas e físicas que ocorrem no material.

Verifica-se também que ao aumentar a temperatura, aumenta-se a retração linear da peça cerâmica. Esse efeito ocorre devido a maior densificação, resultando numa maior sinterização do corpo cerâmico (SCHETTINO, 2013), fenômeno que pode ser observado pelo aumento da densidade aparente com a temperatura, de 1,64 g/cm<sup>3</sup> à 600°C até 1,96 g/cm<sup>3</sup> à 1000°C.

Os valores de VLD obtidos para os corpos de prova R600 e R800, estão adequados aos valores comuns para produtos refratários e cerâmicos, entre -1 e 15%, para temperaturas de queima próximas a 1000°C. O corpo de prova R1000 apresentou uma VLD acima do limite usual (desvio inferior a 5%), mas ainda é um valor próximo ao desejado. Os valores obtidos para a densidade aparente, nas três temperaturas de queima, satisfazem os valores usuais tanto para materiais refratários quanto para cerâmica branca (entre 1,5 e 3g/cm<sup>3</sup>) (VALLE & SEGATTO, 2016; SANTOS, 1992ii).

#### **4.3.2 Densidade de massa ( $\rho_b$ ), porosidade aparente ( $\pi_a$ ) e absorção de água (AA)**

Os resultados obtidos para os ensaios de densidade de massa ( $\rho_b$ ), porosidade aparente ( $\pi_a$ ) e absorção de água (AA) foram calculados utilizando os corpos de prova após a queima (R600, R800 e R1000). A média e o desvio padrão dos resultados também foram calculados.

Tabela 5 – Valores de  $\rho_b$ ,  $\pi_a$  e AA dos corpos queimados a 600°C, 800°C e 1000°C

CP	600°C			800°C			1000°C		
	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\pi_a$ (%v/v)	AA (%p/p)	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\pi_a$ (%v/v)	AA (%p/p)	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\pi_a$ (%v/v)	AA (%p/p)
1	0,93	62,01	40,02	1,03	58,38	36,09	1,18	54,17	31,54
2	0,92	62,11	40,33	1,02	57,91	36,19	1,14	54,42	32,33
<b>Média</b>	<b>0,92</b>	<b>62,06</b>	<b>40,17</b>	<b>1,02</b>	<b>58,14</b>	<b>36,14</b>	<b>1,16</b>	<b>54,29</b>	<b>31,93</b>
Desvio Padrão	0,01	0,07	0,22	0,01	0,33	0,07	0,03	0,18	0,56

Para melhor visualização dos resultados, os valores médios das propriedades para cada temperatura podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados médios de  $\rho_b$ ,  $\pi_a$  e AA, em função da temperatura de queima

Temperatura de queima (°C)	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\pi_a$ (%v/v)	AA (%p/p)
600	0,92	62,06	40,17
800	1,02	58,14	36,14
1000	1,16	54,29	31,93

Os materiais refratários apresentam valores de absorção de água (AA) médios entre 8 e 20% e porosidade aparente ( $\pi_a$ ) entre 15 e 30%, enquanto a cerâmica branca apresenta valores entre 0 e 3% de absorção de água (VALLE & SEGATTO, 2016; SANTOS, 1992ii). Os valores de AA e  $\pi_a$  médios obtidos não satisfazem os valores usuais para esse tipo de material. O corpo de prova queimado a 1000°C, R1000, obteve dentre as três temperaturas de queima, o valor dos parâmetros “mais próximo” ao usual. Com média de absorção de água e porosidade aparente de 31,93% e 54,29%, respectivamente.

Considerando os valores de AA obtidos, os corpos cerâmicos fabricado nesse trabalho podem ser considerados porosos, com alta absorção e baixa resistência mecânica, devido a absorção de água superior a 10% (ABNT NBR 13.818:1997). As

cerâmicas porosas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, tais como: filtros, catalisadores, isolantes térmicos, materiais para proteção contra fogo, queimadores de gás, entre outros (DUTRA & PONTES, 2002).

#### 4.3.3 Propriedades mecânicas – Módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) e módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ )

Os resultados obtidos para os ensaios de módulo de ruptura ( $\sigma_F$ ) e para o módulo de elasticidade ( $\sigma_E$ ) foram calculados utilizando os corpos de prova após a queima (R600, R800 e R1000). A média e o desvio padrão dos resultados também foram calculados.

Tabela 7 – Valores de  $\sigma_F$  e  $\sigma_E$  dos corpos queimados a 600°C, 800°C e 1000°C

	600°C		800°C		1000°C	
CP	$\sigma_F$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)
1	2,18	15,16	3,71	42,11	5,68	27,12
2	3,51	21,33	5,04	35,95	3,66	28,75
3	2,85	12,20	3,48	20,58	5,92	45,85
<b>Média</b>	<b>2,85</b>	<b>16,23</b>	<b>4,08</b>	<b>31,34</b>	<b>5,09</b>	<b>33,91</b>
Desvio Padrão	0,67	4,66	0,84	15,22	1,2	10,38

Para melhor visualização dos resultados, os valores médios das propriedades para cada temperatura podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados médios de pb,  $\pi$  e AA, em função da temperatura de queima

Temperatura de queima (°C)	$\sigma_F$ (MPa)	$\sigma_E$ (MPa)
600	2,85	16,23
800	4,08	31,34
1000	5,09	33,91

Analisando as propriedades físicas e mecânicas obtidas, foi constatado que na medida em que a temperatura de queima aumenta, a porosidade aparente e a absorção de água diminuem, enquanto a densidade aparente e a resistência mecânica aumentam.

A resistência mecânica do material fabricado é considerada baixa, apresentando valores de módulo de ruptura entre 2,85 a 5,09Mpa, como consequência da alta porosidade do corpo cerâmico. Os materiais refratários usualmente possuem módulo de ruptura inferior a 20MPa, já materiais de cerâmica branca, valores superiores a 20MPa (VALLE & SEGATTO, 2016; SANTOS, 1992ii).

## **CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO**

O processamento cerâmico proposto é simples, sem adição de aditivos, com poucas etapas e de baixo gasto energético, o que implica em um processo de baixo custo. O processo consiste basicamente em conformar o rejeito bruto, secar à baixas temperaturas e queimar. É interessante reparar, na comparação com o trabalho de VALLE & SEGATTO (2016), como o processo de conformação e secagem influenciam nas propriedades físicas do material. O mesmo rejeito, passado por um número maior de etapas de processamento (como a secagem à temperaturas mais elevadas, moagem, prensagem hidráulica, pré-queima e queima) deu origem à um produto de baixa porosidade e elevada resistência mecânica. Enquanto o produto obtido neste trabalho gerou um produto de elevada porosidade e baixa resistência mecânica. O produto se enquadra na definição de cerâmico poroso ( $AA > 10\%$ ), mas os dados apresentados neste trabalho são insuficientes para garantir sua aplicabilidade nesse setor.

### **5.1 SUGESTÕES**

- i) Estudar métodos para otimizar o processo de conformação visando obter corpos cerâmicos mais uniformes;
- ii) Testar a temperatura de 1200°C no tratamento térmico e maior tempo de queima;
- iii) Realizar testes para avaliar a possibilidade da aplicação do material como cerâmico poroso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10237: Materiais refratários – Classificação, 2014.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13.818: Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios, 1997.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5014: Produtos refratários conformados densos e isolantes — Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente, 2012.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6115: Material refratário: Determinação da massa específica aparente de produtos refratários isolantes - Método de ensaio, 2012.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR ISO 5017: Produtos refratários conformados densos - Determinação da densidade de massa, porosidade aparente e porosidade real, 2015.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10.004: Resíduos sólidos: Classificação, 2004.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6225: Materiais refratários conformados - Determinação da variação linear dimensional permanente após aquecimento, 2013.
- BIDONE, F. A. Resíduos sólidos provenientes de coletas especiais: eliminação e valorização. Brasília: FINEP/PROSAB, 216p., 2001.
- BÓ, M. D., HOTZA, D., BARBETTA, P. A. - Utilização de resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos na fabricação de refratários triaxiais. Cerâmica Industrial, v.12, p.42–46., 2007.
- CASAGRANDE, M. C. et al. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. Cerâmica Industrial, v. 13, n. 1/2, p. 34-42, 2008.
- DENARI, G. B.; Contribuições ao Ensino de Análises Térmicas, Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2013.
- DIAS, J. F. Avaliação de resíduos da fabricação de telhas cerâmicas para seu emprego em camadas de pavimento de baixo custo. Tese de Doutorado – Escola Politécnica Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 251p., 2004.



DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral, 2014. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 15/06/2017.

DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. *Cerâmica*, vol.48, n.308, 2002.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. *Revista CPC*, São Paulo, n. 7, p. 74-98, 2009.

FÖLDVÁRI, M. Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. *Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary*, v. 213, n. 4, p. 61-62, 2011.

FREITAS, C.S.R.; PEREIRA, I.A.F.S.; PEREIRA, M.L.G.; SIMÕES, T.C.R.; FERREIRA, A.A.L. Influência de Diferentes Processos de Conformação nas Características Finais de Produtos Cerâmicos. *Revista Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.14, n.3, p.15-18, 2009.

GOBBO, L. A. Os compostos do Clínquer Portland: Sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 157 p., 2003.

GOUVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. *Revista ciência & saúde coletiva*, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, p. 1503-1510, 2012.

JUNG, M.; CAMISA, I. S.; ALBANAZ, I.; PEREIRA, S. L. S.; CARGNIN, M. Comparativo entre diferentes métodos de determinação da retração linear de placas cerâmicas. *Revista Técnico Científica (IFSC)*. Santa Catarina, Vol.3, Nº. 1, p. 242-251, 2012.

KAMINISHIKAWAHARA, K. K.; PEREIRA, L. J.; SOUZA, E. C. F.; ARRÚA, M. E. P.; ANTUNES, S. R. N.; ANDRADE, A. V. C.; ALVES, H. J.; ANTUNES, A. C. Transição de fases de zeólita do tipo Faujasita para Sodalita via tratamento térmico. *Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 36, n. 2, p. 71-84, 2015.

Lei 12.305 – Política nacional de resíduos sólidos. p 1-72, 2012. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em: 13/03/2017.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.

LUZ, A. B., Zeólitas: propriedades e usos industriais – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35p. - Série Tecnologia Mineral, nº 68, 1995.

MARQUES, L. N.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L.; LIRA, H.L.; FERREIRA, H. C. Re-aproveitamento do resíduo do polimento de porcelanato para

utilização em massa cerâmica. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2.2, p. 34-42, 2007.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A.; GUERRA, D. L. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - Uma pesquisa inovadora em universidades. Revista de Ciências Agro-Ambientais, v. 9, n. 1, p. 141–152, 2011.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MONFORT, E.; ENRIQUE, J. E. Economia energética e vantagens meio ambientais da reutilização de resíduos. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.1, n.4-5, p.14-20, 1996.

MORAES, M. L. V.; MENEZES, J. N. ; VARELA, D. L. V. . Avaliação da Porosidade Aparente e Absorção de água da Massa Cerâmica para Porcelanato em Função da Incorporação de Resíduo de Caulim, 2016.

MOTTA, J. F. M.; JUNIOR, M. C.; TANNOM L. C.; ZANARDO, A.; As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 33-40, 2002.

MOTTA, J.F.; ZANARDO, A.; JUNIOR, M.C. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. Revista Cerâmica Industrial, 6(2), 2001.

NAUMOFF, A.; PERES, C. Reciclagem de matéria orgânica. In: D'ALMEIDA, Maria L. O.; VILHENA, A. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

NORTON, F.H. Introdução à Tecnologia Cerâmica, Editora Edgard Blucher, 1973.

OLIVEIRA, O. Utilização de Resíduos da Indústria Cerâmica para Obtenção de Novos Produtos Cerâmicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

PARDO, A. F. R.; Processamento viscoplástico e conformação cerâmica por rolos a frio a partir de suspensões concentradas de alumina. Tese de doutorado, UFSCar, São Carlos – São Paulo, 2005.

PAZ, S. P. A.; ANGELICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. Quím. Nova, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 579-583, 2010 .

PEREIRA, J. A. Geração de resíduos industriais e controle ambiental. Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará. Belém, 2002.

Pinheiro, B.C.A. Análise microestrutural de porcelana tradicional. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 115p., 2005.

PRADO, U.S., MARTINELLI, J.R., Vieira, H., Silva, L.L., Costa, V.N.C. Características dos Resíduos de Catalisador gerados no Brasil e as Potencialidades do seu Reuso, Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal –RN, 2013.

PUREZA, J. C. Utilização de Resíduos Industriais de Baixa Granulometria em Massas Cerâmicas de Argila Vermelha: Aspectos Tecnológicos e Ambientais. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado. PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 133 p., 2004.

QUEIROZ, L. F. T.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha. Cerâmica, vol.56, n.339, pp.279-284, 2010.

RIBEIRO, A. P. Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos. São Paulo, 2010.

SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 1, 1992i.

SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992ii.

SCHACHT, C. A.; Refractories Handbook. Editora CRC Press, 2004.

SIMIÃO, J. Gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma empresa de usinagem sobre o enfoque da Produção mais Limpa. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

SISINNO, C. L. S. Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana. Cad. Saúde Pública, vol.19, no.2, p.369-374, 2003.

SOARES, F. S. C. Caracterização e Aplicação de Zeólitas Naturais. 2010. 228f.. Tese de Doutorado – Centro de ciências e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

VALLE, S.; SEGATTO, M. Caracterização de rejeito industrial de uma fábrica de catalisadores e sua aplicação como material cerâmico. Projeto final de graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 75p., 2016.

VICENZI, J. Efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1999.

WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and Hydroxides of Aluminium. Alcoa Technical Paper Nº 19, 1987.