

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

LILLIAN CARDOSO NASCIMENTO

**OTIMIZAÇÃO DE MASSA CERÂMICA DE CAULIM COM A  
INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE VIDRO E ROCHA PARA A  
PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS**

MANAUS-AM  
2019

LILLIAN CARDOSO NASCIMENTO

**OTIMIZAÇÃO DE MASSA CERÂMICA DE CAULIM COM A  
INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE VIDRO E ROCHA PARA A  
PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Geociências, Área de concentração: Geologia Sedimentar e Meio Ambiente do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Geociências.

ORIENTADOR: PROF.º DR.º RAIMUNDO HUMBERTO CAVALCANTE LIMA

MANAUS  
2019

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Nascimento, Lillian Cardoso  
N244c Otimização de massa cerâmica de caulim com a incorporação de resíduos de vidro e rocha para a produção de materiais cerâmicos / Lillian Cardoso Nascimento . 2019  
68 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Humberto Cavalcante Lima  
Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Caulim. 2. Resíduos. 3. Materiais Cerâmicos. 4. Planejamento Experimental. I. Lima, Raimundo Humberto Cavalcante. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

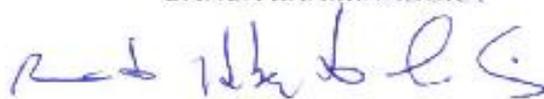
LILLIAN CARDOSO NASCIMENTO

OTIMIZAÇÃO DE MASSA CERÂMICA DE CAULIM COM A  
INCORPORAÇÃO DE PÓS DE VIDRO E ROCHA PARA A PRODUÇÃO DE  
MATERIAIS CERÂMICOS

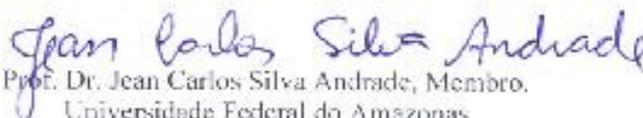
Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Geociências da  
Universidade Federal do Amazonas,  
como requisito parcial para obtenção do  
Título de Mestre em Geociências, área de  
concentração em Geociências.

Aprovado em 04 de outubro de 2019.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Raimundo Humberto Cavalcante Lima, Presidente.  
Universidade Federal do Amazonas



Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade, Membro.  
Universidade Federal do Amazonas  
Faculdade de Tecnologia



Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho, Membro.  
Universidade Federal do Amazonas  
Faculdade de Tecnologia

## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meus pais que me deram a vida, aos meus familiares e amigos que de forma direta ou indireta me ajudaram no decorrer dessa caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por ser sempre a luz que me guia em todos os caminhos da minha vida. Aos meus pais, Dona Glaucia e Senhor Josué pela minha criação e por todos os princípios dados a mim, a partir do meu nascimento. Minha amada irmã Leticia por sempre acreditar em mim e na minha capacidade, ao professor Dr<sup>o</sup> Humberto pela paciência e ensinamentos no decorrer de todo o curso de mestrado. Aos companheiros de mestrado e amigos que de alguma forma fizeram parte desta trajetória, Katy, Eliana, Patrícia, Vanessa, Elane, Tamna, Nayara, Yasmin, Asley, Pâmela, Izabela, Henrique, Renan, Thiago Neto, Roberto, Fernando, Eduardo, Roseane, Tiago, Alice, etc. Agradeço pelo companheirismo e paciência nesses longos 02 (dois) anos de mestrado. A CAPES pelo auxílio financeiro quando fui bolsita, ao Programa de Pós-graduação em Geociências da UFAM, ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC da Faculdade de Tecnologia – UFAM, aos professores e demais funcionários do programa, em especial ao secretário Marcos por seu eficiente trabalho.

*"Nossas cicatrizes servem pra nos lembrar que o passado foi real."*

*Autor: by Hannibal Lecter*

## RESUMO

Na região, os depósitos de caulim são de origem sedimentar e pertencem à Formação Alter do Chão. Depósitos estes, que possuem uma quantidade significativa dessa matéria-prima, onde, até o momento, não existe nenhuma empresa que realiza a sua exploração. Alguns destes afloramentos, são encontrados nos municípios de Manaus, Presidente Figueiredo e Rio Preto da Eva no Amazonas sendo visualizados em cortes de estradas e voçorocas. O caulim combinado com feldspato e quartzo forma uma mistura ótima para a fabricação de materiais cerâmicos. Compostos estes, que podem ser substituídos por resíduos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade da mistura cerâmica composta de caulim, pós de rocha e vidro para a produção de materiais cerâmicos, utilizando a técnica de planejamento experimental por meio da superfície de resposta. As matérias primas (caulim, pó de rocha e pó de vidro) foram caracterizadas físico quimicamente por técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), difratometria de raios-X (DRX), análise granulométrica (AG). As formulações contendo as matérias primas foram conformadas por prensagem à uma pressão de 45MPa. Após obter os corpos de provas, os mesmos foram sinterizados à temperaturas de 950°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C e, posteriormente submetidos aos seguintes ensaios: absorção de água (AA), retração linear de queima (RLq), módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF) e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que as composições (massas) formuladas a partir de caulim *in natura*, pós de rocha e vidro podem ser utilizadas na produção de materiais cerâmicos do tipo grés e semi grés cuja as amostras que obtiveram bons resultados após o processo de sinterização e ensaios tecnológicos foram: M80, M70 e M40 sinterizadas nas seguintes temperaturas: 1250°C, 1250°C e 1200°C respectivamente.

**Palavras-chave:** caulim, pó de rocha, pó de vidro, resíduos, materiais cerâmicos, planejamento experimental.

## ABSTRACT

In the region, kaolin deposits are of sedimentary origin and belong to the Alter do Chão Formation. These deposits, which have a significant amount of this raw material, where, to date, there is no company that conducts its exploration. Some of these outcrops are found in the municipalities of Manaus, Presidente Figueiredo and Rio Preto da Eva in Amazonas and are seen in road cuts and gullies. Kaolin combined with feldspar and quartz forms an optimal mixture for the manufacture of ceramic materials. These compounds, which can be replaced by waste. The objective of this work was to evaluate the potential of the ceramic mixture composed of kaolin, rock powders and glass for the production of ceramic materials, using the technique of experimental planning through the response surface. The raw materials (kaolin, rock powder and glass powder) were chemically characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (FRX), X-ray diffractometry (XRD), particle size analysis (AG) techniques. The formulations containing the raw materials were formed by pressing at a pressure of 45MPa. After obtaining the specimens, they were sintered at temperatures of 950 ° C, 1100 ° C, 1200 ° C and 1250 ° C and, subsequently subjected to the following tests: water absorption (AA), linear burning retraction (RLq), three-point flexural rupture module (MRF) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The results showed that the compositions (masses) formulated from kaolin in natura, rock and glass powders can be used in the production of ceramic materials such as stoneware and semi-stoneware whose samples obtained good results after the sintering and testing process technological were: M80, M70 and M40 sintered at the following temperatures: 1250 ° C, 1250 ° C and 1200 ° C respectively.

**Keywords:** kaolin, rock dust, glassdust, waste, ceramic materials, experimental design.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01:** Etapas das atividades realizadas nesta pesquisa; Etapa 1: Seleção e caracterização das Matérias Primas; Etapa 2: Caracterização das matéria primas; Etapa 3: Formulação da massa cerâmica 4: Conformação e sinterização dos corpos de provas; Etapa 5: Ensaio tecnológicos e MEV; Etapa 6: Planejamento experimental; Etapa 7: Análises e conclusão dos resultados.....19
- Figura 02:** Materiais; Caulim in natura coletado de afloramento nas proximidades do km 45; Fonte própria (2008).....20
- Figura 03:** Mapa de localização do ponto de coleta das amostras do caulim (P1) e do pó de rocha (P2); Fonte Própria (2018).....20
- Figura 04:** Materiais; Pó de rocha (resíduo), homogeneizado coletado da Pedreira Manaus; Fonte Própria (2018).....21
- Figura 05:** Materiais; Resíduo de Vidro (Paflon), doado pela Artek Industrial Amazônia Ltda; Fonte Própria (2018).....22
- Figura 06:** Espectroscopia de fluorescência de raios-X; Espectrômetro Panalytical, modelo EPSILON 3 XL; Fonte Própria (2018).....23
- Figura 07:** Difractometria de raios-X; SHIMADZU XRD 6000, com tudo de Cu ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ); Fonte Própria (2018).....24
- Figura 08:** Análise granulométrica; Granulômetro à Laser Mastersizer 2000; Fonte Própria (2018).....25
- Figura 09:** Formulação e preparação das massas cerâmicas; Moinho de bolas; Fonte Própria (2018).....26
- Figura 10:** Conformação e sinterização dos corpos de provas; Matriz retangular para confecção dos corpos de prova; Fonte Própria (2018).....27
- Figura 11:** Conformação e sinterização dos corpos de provas; Etapas do processo de conformação e sinterização dos corpos de prova; Fonte Própria (2018).....27
- Figura 12:** Ensaio Tecnológicos Corpos de provas sinterizados nas temperaturas 950°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C; Fonte Própria (2018).....28
- Figura 13:** Absorção de água (AA); – Corpos de provas imersos em água destilada submetidos à fervura por 2 horas; Fonte Própria (2018).....29
- Figura 14:** Absorção de água (AA); Retirada do excesso de água com pano úmido e pesagem dos corpos de prova; Fonte Própria (2018).....29
- Figura 15:** Retração linear de queima (RLq); Corpos de provas no dissecador após sinterização para serem medidos com paquímetro; Fonte Própria (2018).....30
- Figura 16:** Módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF); Equipamento para ensaios (MRF) – Fleximeter Model CC 96-2006; Fonte Própria (2018).....31
- Figura 17:** Microscopia eletrônica de varredura - MEV; Equipamento para ensaios (MEV) – Fei Company, modelo quanta 250; Fonte Própria (2018).....32

**Figura 18:** Planejamento Experimental – Delineamento de misturas; Delineamento experimental para obter a melhor a resposta entre os fatores temperatura e composição; Fonte Própria (2018).....34

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 Indústria de Materiais Cerâmicos no Brasil e no Mundo .....	12
3.2 Utilização de Caulim e Resíduos Industriais em Materiais Cerâmicos.....	13
3.3 Delineamento de Misturas - Superfície de Resposta.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
4.1 Materiais .....	19
4.2 Caracterização das matérias primas.....	23
4.2.1 Espectroscopia de fluorescência de raios-X.....	23
4.2.2 Difratomia de raios-X.....	23
4.2.3 Análise granulométrica.....	24
4.3 Formulação e preparação das massas cerâmicas .....	25
4.4 Conformação e sinterização dos corpos de provas.....	26
4.5 Ensaio Tecnológico .....	28
4.5.1 Absorção de água (AA).....	28
4.5.2 Retração linear de queima (RLq).....	30
4.5.3 Módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF).....	31
4.5.4 Microscopia de varredura eletrônica – MEV .....	32
4.6 Planejamento Experimental – Delineamento de misturas .....	32
5. RESULTADOS .....	35
6. CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS .....	59

## 1. INTRODUÇÃO

A região Amazônica apresenta, pela sua própria natureza geológica, grandes e variados depósitos de caulins de origem sedimentar pertencentes a Formação Alter do Chão (PEREIRA *et al.*, 2017). Os afloramentos, localizam-se nos municípios de Manaus, Presidente Figueiredo e Rio Preto da Eva, no Amazonas e são identificados em cortes de estradas e voçorocas. Caracterizam-se por apresentar grandes reservas totalizando cerca de 3.406.501.971 toneladas, possuindo propriedades para diversas aplicações industriais (NASCIMENTO *et. al.*, 2018 e CPRM, 2008). No entanto, no momento não existe nenhuma empresa que realiza sua exploração na região.

Em geral, a Formação Alter do Chão se caracteriza por reunir fácies sedimentares representadas por arenitos feldspáticos à caulíníticos, caulim, quartzo, arenitos (Arenito Manaus), entre outros. A ocorrência do caulim na Formação Alter do Chão é verificada sob a forma de argilito caulínítico maciço a laminado ou de arenito caulínítico, cujas espessuras variam de 1m a 10m (CPRM, 2008). As jazidas amazônicas de caulim estão localizadas nos estados do Pará, Amapá e Amazonas e representam atualmente 90% das reservas brasileiras de caulim (DNPM, 2015).

O caulim merece destaque por constituir uma matéria-prima de grande importância na produção de vários produtos, tais como: papel, cerâmicas, refratários, adubos, cosméticos, etc. É definida como sendo uma argila de granulometria (<0,004mm), sendo constituída pelos argilominerais do grupo da caulinita: dickita, halloysita, caulinita e nacrita. Outros compostos estão presentes como quartzo e o rutilo em menor teor. O principal constituinte industrial é a caulinita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), formada por intemperismo ou por alteração hidrotermal (PEREIRA *et al.*, 2017). Os tipos de caulins variam de acordo com suas características físicas, tais como: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade e forma das partículas. Eles têm composições químicas essencialmente similares, porém cada um possui diferenças estruturais (LUZ, 2008).

O caulim é a principal matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos tradicionais, onde uma mistura ótima é composta por argila caulínítica, quartzo e feldspato.

Rodrigues (2015) e Albuquerque *et al.* (2007) citaram, que as argilas para a produção de porcelanato, são geralmente plásticas e compostas de caulinita e outros

argilominerais subordinados como por exemplo: illita e argilominerais do grupo da esmectita, com variável conteúdo de quartzo, feldspato, mica e matéria orgânica. Na composição da massa, a argila tem a função de dar coloração clara na queima, prover plasticidade e características ligantes. Fornece, também, propriedades reológicas facilitando a fluidez e conferindo, com as próprias características fundentes, uma boa densidade e uma ótima resistência mecânica as peças confeccionadas.

Santos (1989) e Albuquerque *et al.*, (2007), afirmaram que o quartzo (variedade cristalina) reduz a plasticidade da massa, porém favorece a secagem das peças. Ele é um dos componentes fundamentais das massas para controle da dilatação e também para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização. O quartzo contribui, também, para a cor branca, a translucidez e a resistência mecânica das peças após a sinterização.

Luz (2008), afirma que a presença de feldspatos tem a função de fundentes nas massas cerâmicas, promovendo a diminuição da temperatura de formação da fase líquida durante a etapa de queima. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial que são geradas nos poros mais finos, fato que gera contração da peça.

Devido aos avanços tecnológicos, é possível a substituição de um ou mais componentes da massa cerâmica, sem que a mesma perca as suas propriedades. Compostos estes, que podem ser substituídos por resíduos, maximizando o melhor aproveitamento dos recursos naturais não renováveis e, conseqüentemente, minimizando os possíveis impactos ao meio ambiente.

Segundo Medeiros (2010), a indústria de materiais cerâmicos, apresenta um grande potencial para absorver os resíduos sólidos industriais. Freitas (2011), detalha que a composição química e mineralógica das argilas, bem como, o emprego de técnicas de processamento para a fabricação de produtos cerâmicos permite a incorporação de resíduos nessa massa, melhorando a qualidade do produto elaborado.

Neste sentido, os pós de rocha e vidro possuem diferentes funções se incorporados à massa cerâmica, dentre elas podemos citar: ação fundente na massa, aumento da resistência à flexão, menor absorção de água e menor retração linear das peças confeccionadas. Segundo Taguchi *et. al.*, (2012, 2014), afirmam que resíduos de rocha, tais como o granito, apresentam alguns constituintes químicos semelhantes a algumas composições de argila, e óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, que são considerados fundentes. Também afirmaram que as formulações utilizando esse tipo

de resíduo obtiveram propriedades tecnológicas superiores ao indicado pelas normas técnicas que regem essa classe de produtos.

Pereira Filho *et al.*, (2002) afirmaram, quanto maior o teor de vidro adicionado à massa cerâmica, maior a redução da absorção de água, bem como, um aumento expressivo na resistência à flexão. O que reforça a ideia que este resíduo pode ser perfeitamente utilizado na fabricação de produtos/materiais cerâmicos.

Face ao exposto, esse trabalho teve como foco avaliar a potencialidade da mistura cerâmica composta de caulim, pós de rocha e vidro para a produção de materiais cerâmicos, utilizando a técnica de planejamento experimental por meio da superfície de resposta.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral, avaliar a potencialidade da mistura cerâmica composta de caulim, pós de rocha e vidro a partir do uso da técnica de planejamento experimental para a produção de materiais cerâmicos.

Em nível específico esse trabalho teve os seguintes objetivos:

- Caracterização física, química e mineralógica do caulim e pó de rocha, além da caracterização física e química do pó de vidro com potencial a serem incorporados à massa cerâmica para fabricação de materiais cerâmicos;
- Formular as composições (misturas) com o caulim, pós de vidro e rocha de forma empírica, baseadas e adaptadas de trabalhos anteriores;
- Analisar as propriedades de absorção de água, módulo de ruptura à flexão, retração linear de queima e estrutura morfologia dos corpos de prova; e
- Identificar a faixa de composição e temperatura ótima da mistura cerâmica para fabricação de materiais cerâmicos, com baixa absorção de água (B1b-B11a 0,5% à 6%) por meio da superfície de resposta.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo será apresentado uma revisão bibliográfica que abrange os seguintes temas: Indústria de Materiais Cerâmicos no Brasil e no Mundo, Utilização de Caulim e Resíduos Industriais em Materiais Cerâmicos e Delineamento de Misturas - Superfície de Resposta.

#### **3.1 Indústria de Materiais Cerâmicos no Brasil e no Mundo**

Segundo a ANFACER (2017), o Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo, ficando atrás apenas da China. Nos últimos anos, o setor tem alcançado um grande crescimento ultrapassando produtores tradicionais como a Itália e a Espanha. Em 2015, foram produzidos 792 milhões de metros quadrados para uma capacidade instalada de 1.048 milhões de metros quadrados. Do total produzido, 62% foram de revestimentos para pisos; 20% para parede; 15% porcelanato e 3% para fachadas. As vendas totais atingiram 800,3 milhões de metros quadrados, dos quais 706 milhões de metros quadrados foram vendidos no mercado interno e 94,3 milhões de metros quadrados exportados.

Segundo a Qualitec-Appplus (2018), a indústria de cerâmica é um setor bastante heterogêneo, com uma diversidade de indústrias espalhadas pelo país, abundância de matérias-primas naturais e fontes de energia, sendo um grande consumidor de energia térmica em sua cadeia produtiva. Caracteriza-se também por ser um setor de grande importância econômica, com participação estimada em 1% no PIB (CETESB, 2006), apresentando forte participação no mercado internacional com expansão da exportação.

Prado (2012) citou, que a produção de revestimentos no Brasil atingiu em 2010 um crescimento expressivo, sendo dividido em cerâmicas para piso, parede, fachadas e porcelanatos. O mercado de revestimentos conta com cerca de 100 indústrias instaladas em 18 estados do Brasil, embora os polos cerâmicos regionais de Santa Catarina e São Paulo concentrem mais de 80% da produção.

O polo fabril sul Catarinense, apresenta grande participação na exportação de produtos cerâmicos do país, colaborando significativamente com a economia local, gerando milhares de empregos para a população. O setor de revestimentos cerâmicos no Brasil tem a região de Criciúma que é reconhecida como um dos principais polos

internacionais, empregando mais de 5,5 mil ceramistas, segundo pesquisado Sindicato das Indústrias de Cerâmica (SINDICERAM, 2016).

Segundo Prado e Bressiani (2013), a indústria de revestimento absorveu aproximadamente 23.893 empregos diretos, faturando cerca de 6,5 bilhões de reais. Embora o mercado esteja em amplo crescimento, a concorrência interna e externa, notadamente da China e o câmbio desfavorável, tem derrubado os preços médios, mesmo com o aumento significativo de produtos de maior valor como os porcelanatos.

Coelho (2009) mencionou que, mesmo com o potencial de expansão do consumo brasileiro da cerâmica de revestimento ao verificar que o consumo per capita nacional, da ordem de 3,2 m<sup>2</sup>/ habitante/ ano, é considerado baixo quando comparado ao da Espanha (8 m<sup>2</sup>/ habitante/ ano, em 2006/2007). Além disso, assinala também, a nítida preferência do consumidor brasileiro pelos revestimentos cerâmicos em relação aos materiais alternativos.

### **3.2 Utilização de Caulim e Resíduos Industriais em Materiais Cerâmicos**

A utilização de resíduos na produção de novos materiais tem sido uma alternativa aplicada pelas indústrias, já que as favorece em termos econômicos, sociais e ambientais. A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na incorporação de resíduos, em virtude de possuir elevado volume de produção, já que o Brasil é o segundo maior produtor e consumidor mundial de revestimentos cerâmicos, o que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos aliados às características físico-químicas das matérias-primas e às particularidades do processamento cerâmico.

Joaquim (2009), afirma que a indústria cerâmica apresenta um grande potencial para o reaproveitamento de diversos resíduos, que podem ser gerados tanto na própria indústria como em indústrias externas. Porém, para que o reaproveitamento do resíduo obtenha sucesso, é imprescindível o conhecimento da cadeia de geração, a análise das características físicas e químicas do mesmo e do processo ao qual se deseja integrar esse resíduo.

Devido a esse grande potencial, inúmeros autores têm estudado o aproveitamento de resíduos como matéria-prima em massa cerâmica. Dentre eles, destacam-se Zaccaron *et al.*, (2016), Mymrine (2015), Junior (2012), Acchar Vieira (2006), Pereira Filho *et al.*, (2002), Medeiros (2010), Tartari *et al.*,(2011), dentre outros.

A seguir serão apresentados, sucintamente, alguns trabalhos que abordaram a incorporação de caulim e os resíduos de vidro e pó de rocha para a fabricação de materiais cerâmicos.

O caulim é uma argila formada por um grupo de silicatos de alumínio hidratados, formada principalmente por caulinita, que queima com cores branca ou clara à 1250°C. O caulim após beneficiamento apresenta pouca contaminação de outros minerais, apresentando em geral cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro e sem matéria orgânica (Santos, 1989, Motta *et. al.*, 2004).

O caulim, além de conferir brancura à massa, fornece óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) que, durante a fase de vitrificação da massa cerâmica, torna-se um regulador do equilíbrio das reações (GIBERTONI *et. al.*, 2004).

Vida *et al.*, (2010) estudaram a potencialidade da adição de caulim *in natura* às argilas para formulações de massas cerâmicas. Onde, para a determinação das propriedades físicas e mecânicas foram confeccionados corpos-de-prova e queimados à temperaturas entre 900° e 1200°C por 3 horas. As matérias-primas foram caracterizadas por difração de raio X e análise granulométrica. Nos corpos-de-prova foram determinados retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, perda ao fogo e módulo de ruptura à flexão. O melhor resultado de formulação obtida foi para o emprego de 20% de caulim na massa cerâmica para a temperatura de 1100 °C, apresentando bom desempenho quanto à densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água.

Araújo (2008) avaliou a influência da adição de caulim, quartzo e feldspato potássio em massas cerâmicas para fabricação de telhas. As matérias-primas foram caracterizadas com as técnicas: fluorescência de raios X, difração de raios X, análise racional, análise térmica diferencial, entre outros. Os corpos-de-prova foram conformados por prensagem, seco em estufa 110° por 24hrs e queimados a 850°C, 950°C e 1050°C. Os resultados indicaram que a adição de caulim promoveu redução nos valores de absorção de água e aumento nos valores de tensão de ruptura à flexão.

Junior (2012) investigou a incorporação de filito cerâmico e resíduo de caulim sobre uma matriz argilosa. As matérias-primas foram caracterizadas por análise granulométrica, por difração a laser, determinação do índice de plasticidade pelos limites Atterberg e o estudo das formulações foi executado um modelo experimental. Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação do filito, bem como o resíduo de caulim na massa cerâmica produz uma série de benefícios nas propriedades do produto

final, tais como: redução na absorção de água, porosidade aparente, retração linear de queima e resistência mecânica nas peças.

Menezes (2007), utilizou caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. Concluiu que a incorporação do resíduo em formulações para produção de tijolos e telhas é uma excelente alternativa para a reciclagem. Sendo possível a incorporação de até 50% de resíduo em formulações para a produção de blocos e telhas.

Shelby (1997) e Moraes (2013) citaram que o vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. “Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.” Os vidros podem ser fabricados utilizando-se diversos tipos de matérias-primas, sendo que as principais são: areia, barrilha, borax, calcário, dolomita, feldspato, nefelina sienito, sulfato de sódio, silicato de chumbo, entre outros.

Santos (2009), escreveu que a reutilização dos resíduos de vidros oferece diversas vantagens financeiras, redução da poluição ambiental, aquecimento da economia e redução no consumo de recursos naturais.

Zaccaron *et al.*, (2016) estudaram a incorporação de vidro (garrafas provenientes de coleta seletiva) em diferentes frações (3%, 5%, 7%, 10% e 15% em peso). Os corpos-de-prova foram confeccionados de forma manual e queimando a temperaturas que variaram entre 850°C à 950°C. Foram analisadas absorção de água, retração linear, perda ao fogo e resistência mecânica dos corpos-de-prova. Os resultados indicaram que com o aumento do percentual do resíduo e temperatura de queima conseguiu-se a redução da absorção de água e retração total, além de um ligeiro aumento da resistência mecânica.

Mymrine (2015), realizou diversos experimentos em novas composições com lodo de ETA (Estação de tratamento de água), areia de fundição, resíduos de vidro e sais de neutralização do ácido para a produção de cerâmica vermelha. Como resultado dos experimentos obteve tensão de resistência a flexão até 18,4 MPa (corpos de provas sinterizados a 1050° C), baixos valores de absorção de água e retração linear.

Nandi *et al.* (2014) estudaram a incorporação do vidro de lâmpadas fluorescentes em massa cerâmica em frações de 2%, 3%, 5%, 7% e 12%, em seguida, essa massa foi homogeneizada e conformada por extrusão. Os corpos-de-prova foram queimados em forno industrial tipo túnel a temperaturas entre 100°C e 950°C. Os resultados demonstraram que a adição do vidro à massa cerâmica para tijolos contribuiu

para redução da umidade e retração linear de secagem. Com relação às propriedades tecnológicas depois da queima, a adição de vidro também contribuiu para o aumento da resistência mecânica e para redução dos valores de absorção de água e retração linear.

Para Luz (2008) a adição de resíduo de pó de vidro, apresentou eficiência como aditivo e acelerador no processo de densificação durante a incineração do produto cerâmico. Concluindo que esse material pode substituir o feldspato que é um mineral em estágio de exaustão, além de haver os problemas ambientais.

Godinho (2004), pesquisou o efeito da incorporação de diferentes teores de resíduos de vidros (6%, 13% e 20% em peso), sendo estes de diferentes composições (vidro de vasilhame, vidro plano e vidro de tubo de imagem de TV em cores) em massas argilosas de formulação industrial para a fabricação de telhas. Verificou-se que a adição de vidro, dos três tipos, atua na queima no sentido de aumentar a tensão de ruptura e a retração linear e de diminuir a absorção de água, em comparação a uma massa sem adição de vidro preparada e queimada sob as mesmas condições.

Bragança e Bergmann (2004) comparam as propriedades mecânicas de uma porcelana que utiliza vidro alcalino como fundente, com uma porcelana tradicional (utilização de feldspato de potássio como fundente) e constataram que apesar da incorporação do vidro na massa diminuir o módulo de ruptura e a densidade da porcelana, apresentou a vantagem por ter a temperatura de queima reduzido em 100 °C.

Giori (2018) observou que os corpos de provas confeccionados com 20% em massa de resíduo de rochas ornamentais em uma matriz cilíndrica de 37 mm de diâmetro e queima cerâmica a 1000°C estavam de acordo com as normas estabelecidas para absorção de água que está fortemente relacionado com a perda de fogo dos resíduos utilizados. Contudo, os corpos de prova com resíduos de rochas silicáticas apresentaram menores valores de absorção de água.

Souza (2017) utilizou diferentes proporções de resíduo de caulim e granito e observou que os corpos-de-prova sinterizados na temperatura de 1175°C variaram o módulo de resistência à flexão entre 19,11 MPa e 23,92 MPa. Já na temperatura de 1200°C, os corpos-de-prova sinterizados apresentaram uma variação entre 20,94 MPa e 28,57 MPa. Os maiores valores de módulo de resistência à flexão foram nas temperaturas de 1175°C (23,92 MPa), 1200°C (28,57 MPa) e 1225°C (29,90 MPa) se destacando das demais formulações.

Neves *et al.*, (2000) estudaram o uso do resíduo de granito como uma das matérias-primas para massa de revestimentos cerâmicos. As temperaturas de queima

variaram de 1050°C até 1150°C. A massa cerâmica avaliada tinha a proporção de 24% de argila, 15% de caulim, 31% de resíduo de granito, 10% de calcita e 20% de quartzo. Os resultados indicaram 19,3 MPa de resistência a flexão a 1150°C sendo classificado pela NBR 13.818 como material semi poroso (BIIB – 18 a 30 MPa) e absorção de água entre 10% e 20%.

Mello *et al.*, (2004) estudaram a incorporação de 8% até 40% de resíduo de granito e mármore proveniente de marmorarias (beneficiamento secundário). As temperaturas utilizadas foram de 850°C até 1150°C. Os resultados indicaram que com até 34% de resíduo de granito e mármore pode-se fabricar tubos cerâmicos a 1150°C já que a absorção de água é de somente 1,40%

Xavier *et al.*, (2009) estudaram sobre a durabilidade de peças cerâmicas vermelhas que foram incorporados resíduo de granito. Os resultados mostraram que dependendo da quantidade da incorporação de resíduo de granito, tem influência considerável na evolução da degradação.

Pazeto *et al.*, (2008) incorporaram resíduos de granito Iberê Crema Bordeaux em cerâmica argilosa e concluíram que esse resíduo pode ser utilizado como fundente em cerâmica, trazendo grandes benefícios, podendo melhorar as propriedades tecnológicas de queima, além de agregar valor econômico e grandes vantagens para o meio ambiente.

Obviamente, nem todos os tipos de resíduos possuem propriedades químicas e físicas para a utilização/fabricação de materiais cerâmicos, fato esse, que limita a sua aplicabilidade. Entretanto, quando não for possível a substituição total de um resíduo, deve-se buscar ao menos a substituição parcial, garantindo, desta forma, a contribuição ambiental para preservação dos recursos naturais não renováveis.

### **3.3 Delineamento de Misturas - Superfície de Resposta**

O delineamento de misturas consiste em planejar e executar um experimento de processamento de misturas e ajustar modelos empíricos, por meio de modelos matemáticos e ferramentas estatísticas, aos dados medidos (SILVA *et al.*, 2003).

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica estatística utilizada para a modelagem e análise de problemas nos quais as variáveis resposta é influenciada por vários fatores, cujo objetivo é a otimização dessas respostas (COMPARINI *et al.*, (2009) *apud* GOMES (2014)).

Diversos trabalhos foram desenvolvidos com o auxílio do planejamento estatístico experimental com o objetivo de otimizar as respostas. Dentre eles podemos citar: Rocha *et al.*, (2017) utilizou a metodologia do planejamento experimental para avaliar a incorporação de um resíduo de galvanoplastia (lodo com metais altamente poluidores, como o cromo) em cerâmica vermelha.

MEDEIROS (2010) pesquisou o uso da técnica de planejamento experimental para otimizar massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, lodo de estação de tratamento de água e cinza de lenha.

MACEDO (2007) estudou o efeito das formulações, temperatura e taxa de queima nas propriedades físico-mecânicas das massas cerâmicas para a fabricação de telhas da região do Vale do Assu, por meio do planejamento de experimentos para mistura.

SILVA (2009) utilizou a metodologia do delineamento de misturas para avaliar a resistência mecânica pós-queima, diagrama de sinterização e parâmetros de processamento em função da composição das massas de faiança. Os modelos matemáticos lineares adotados às massas apresentaram alta significância e ajustaram-se bem às propriedades estudadas, apresentando alta qualidade preditiva e a possibilidade de avaliar-se o comportamento tecnológico de cada matéria-prima envolvida.

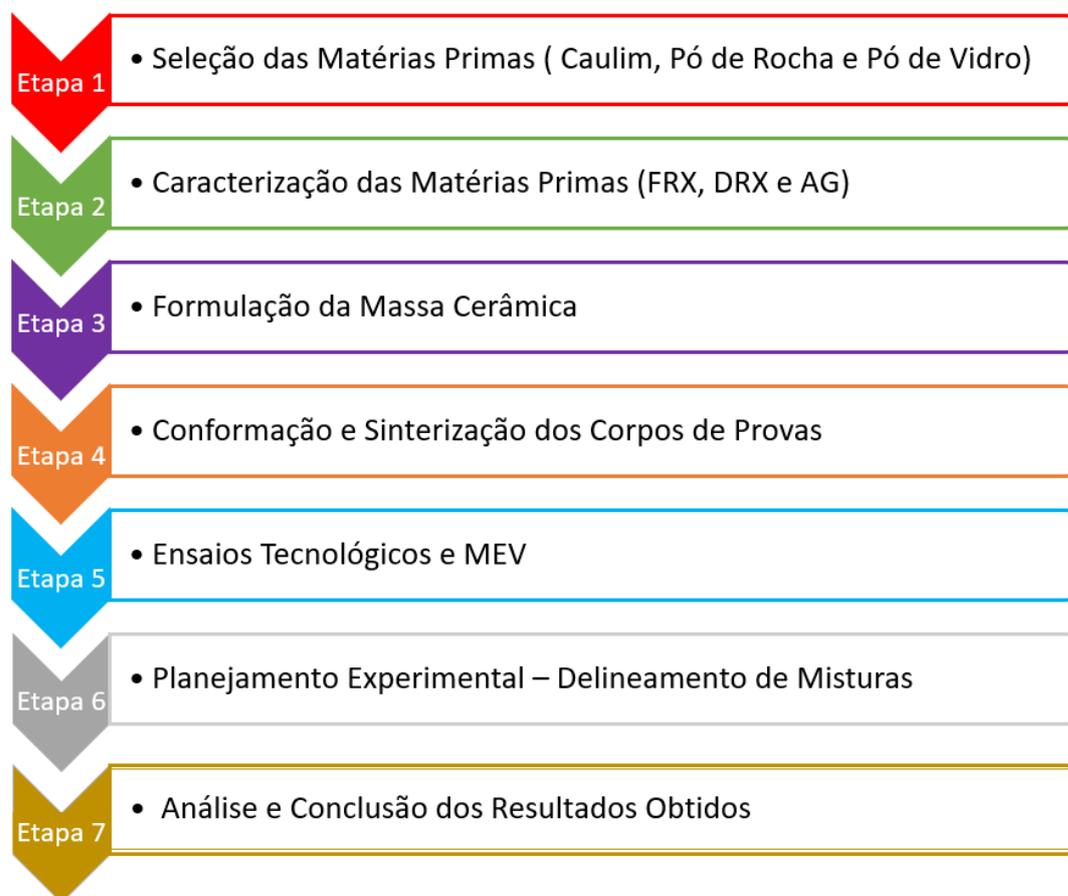
BAHIENSE *et al.*, (2008) propuseram a incorporação do resíduo cerâmico em argamassas, avaliando as diversas proporções dos constituintes por meio do planejamento de experimentos em rede simplex buscando soluções técnicas, com o objetivo de alcançar um desempenho satisfatório da propriedade analisada, ou seja, a capacidade de retenção de água.

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste tópico, serão descritos os materiais, métodos (metodologia) e equipamentos utilizados para o desenvolvimento da massa cerâmica composta por caulim, pós de vidro e rocha.

Para tanto, organizou-se um planejamento metodológico composto por 07 (sete) etapas sequenciadas cronologicamente com atividades e experimentos conforme está exposto resumidamente na figura 1.

**Figura 1 – Etapas das atividades realizadas nesta pesquisa**



## 4.1 Materiais

Neste item será apresentado o detalhamento relativo aos materiais utilizados nesta pesquisa. Neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Caulim (*in natura*);
- Pó de vidro; e
- Pó de rocha.

### 4.1.1 Caulim

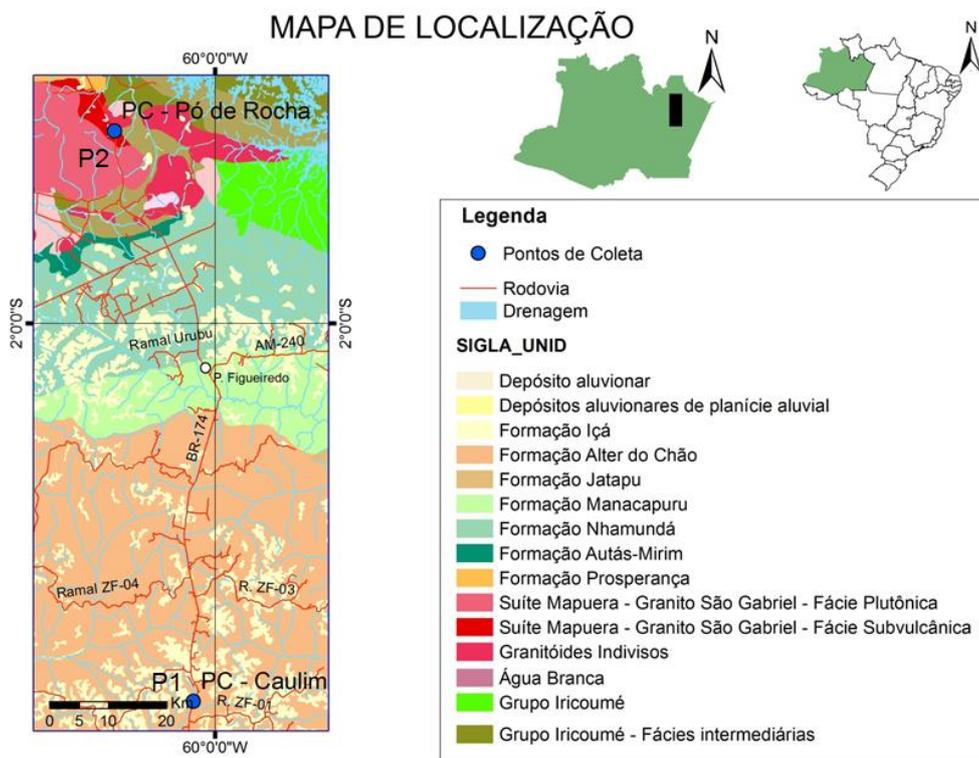
A amostra de caulim (*in natura*) (figura 2) utilizada no presente estudo foi coletada em um afloramento localizando na margem esquerda da rodovia BR-174, saindo da cidade de Manaus em direção à cidade de Presidente Figueiredo (AM) nas proximidades do km 45, conforme coordenadas mostradas no mapa de localização da área na figura 3.

**Figura 2 – Caulim *in natura* coletado de afloramento nas proximidades do km 45**



Fonte: Própria (2018)

**Figura 3 – Mapa de localização do ponto de coleta das amostras de caulim (P1) e do pó de rocha (P2)**



Fonte: Própria (2018)

Na figura 3 está demonstrada a localização dos pontos de coleta das amostras de caulim (P1) e pó de rocha (P2), bem como, indicadas as principais unidades litoestratigráficas encontradas.

Nascimento *et. al.*,(2018), citou que o caulim dessa região caracteriza-se por apresentar grandes reservas, totalizando cerca de 3.406.501.971 toneladas, distribuídas em áreas com cerca de 30.000 hectares nos municípios de Manaus, Presidente Figueiredo e Rio Preto da Eva.

Segundo CPRM (2005), o caulim integra uma fácies sedimentar da formação Alter do Chão, tendo como principais características químicas, elevados teores de sílica, moderados teores de alumina e empobrecimento em ferro e titânio.

Lima (2016) mencionou que o caulim é uma matéria-prima de suma importância no contexto atual, por ser um produto que apresenta características tecnológicas possibilitando o seu uso em diversos setores industriais, desde as indústrias de papel até as indústrias da construção civil.

#### 4.1.2 Pó de rocha

A amostra do resíduo de pó de rocha foi gentilmente doada e coletada da Pedreira Manaus (Pedreira Extração de Pedra Ltda), localizada nas proximidades do Km 152 da BR 174 no município de Presidente Figueiredo (AM), conforme demonstração no mapa de localização da área na figura 3 acima. O pó de rocha é um subproduto resultante do processo de britagem da rocha extraída, classificada como maciço granítico de cor avermelhada com matrizes cinza azuladas, inserido na suíte Mapuera (LOMBELLO, 2009).

**Figura 4 – Pó de rocha (resíduo), homogeneizado coletado da Pedreira Manaus**



Fonte: Própria (2018)

A produção da Pedreira Manaus (Pedreira Extração de Pedra Ltda), é de aproximadamente 9.000 toneladas/ano. A rocha britada (brita) corresponde o segundo item mais expressivo da produção mineral brasileira, só perdendo em quantidade para o minério de ferro segundo DNPM (2015).

#### 4.1.3 Vidro

O pó de vidro é um material não cristalino, composto por:  $\text{SiO}_2$ ; outros óxidos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esse material é proveniente da Artek Industrial Amazônia LTDA, empresa líder há 20 anos na fabricação e distribuição de lâmpadas fluorescentes na cidade de Manaus. Grande parte de seus produtos (lâmpadas incandescentes, lâmpadas fluorescentes, lâmpadas LED, Plafon, dentre outros produtos é exportado da China. O rejeito (vidro) (figura 5) utilizado nessa pesquisa, é oriundo do processo de fabricação e transporte de luminárias, onde, por algum motivo, as luminárias não foram aprovadas no controle de qualidade ou se danificaram no percurso de chegada ao cliente. Esse material (vidro) foi gentilmente doado pela empresa citada, triturado e incorporado à massa cerâmica.

**Figura 5 – Resíduo de Vidro (Paflon), doado pela Artek Industrial Amazônia Ltda**



Fonte: Própria (2018)

## 4.2 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas físico-quimicamente por técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), difratometria de raios-X (DRX), análise granulométrica (AG).

### 4.2.1 Espectroscopia de fluorescência de raios-X

A caracterização química tem como objetivo determinar a composição e elementos químicos presentes nas matérias-primas utilizadas. Essa análise foi obtida por meio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). Para a realização deste procedimento, as amostras foram transformadas em pó usando almofariz e pistilo de ágata, peneiradas em peneira de malha 325 mesh (0,044mm), secas em estufa por 24 horas a temperatura de 110°C e então depositadas o volume de 10g em pequenos tubos no equipamento. Tais análises foram determinadas pelo Espectrômetro Panalytical, modelo EPSILON 3 XL (figura 6), localizado no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC da Faculdade de Tecnologia - UFAM.

**Figura 6 – Espectrômetro Panalytical, modelo EPSILON 3 XL**



Fonte: Jesus (2018)

### 4.2.2 Difratometria de raios-X

A caracterização mineralógica por difratometria de raios-X permite a identificação das fases cristalinas dos minerais presentes nas matérias-primas. Para determinação desses minerais, as amostras (cada material) foram moídas até se obter o volume de 20g para posteriormente serem depositadas sobre uma lâmina de alumínio e

submetida á análise de difração de raios-X. Para a identificação mineralógica dessas matérias-primas (caulim e pó de rocha), foi utilizado o aparelho da marca SHIMADZU XRD 6000 (Figura 7), com tubo de Cu ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ). A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente de 25 mA. Na análise por DRX, foi utilizada irradiações angulares de  $5^\circ$  a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ), com intervalo de  $0,02^\circ$  a cada minuto. A identificação das fases de cada matéria-prima foi obtida por comparação entre os picos gerados pelo difratograma com as cartas padrões do software JCPDF cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data).

**Figura 7 – SHIMADZU XRD 6000, com tubo de Cu ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ )**



Fonte: Própria (2018)

#### 4.2.3 Análise granulométrica

A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho (LIMA & LUZ, 2001). Este tipo de análise é de importância primordial para uma completa e precisa caracterização das matérias-primas, considerando que em materiais argilosos a granulometria influencia no processamento e nas propriedades finais do material (DUTRA, 2007).

A classificação do tamanho das partículas foi baseada na classificação granulométrica de Udden-Wentworth (WENTWORTH, 1922).

As amostras (caulim, pós de rocha e vidro) foram encaminhadas para o Laboratório de Análises de Minerais (LAMIN) da CPRM em Manaus, o mesmo é equipado com um granulômetro a laser Mastersizer 2000 (figura 8). A análise gerou uma tabela com os percentuais de cada intervalo de diâmetro para a proporção de 100%

da amostra analisada e um gráfico com a curva das análises de cada amostra (diâmetro vs volume %).

A técnica de difração a laser para medir o tamanho das partículas é feita através da medição da intensidade da luz difundida com um feixe de laser que passa através de uma amostra de partículas dispersas. Estes dados são então analisados para calcular o tamanho das partículas criadas, que é o padrão de dispersão. O aparelho é constituído pela bancada óptica, unidade de dispersão e juntamente com o software, realiza três ou mais análises num intervalo de 5 segundos cada, retirando uma média destas análises para chegar a um resultado final da análise granulométrica para cada amostra desejada (Santos, 2016).

**Figura 8 – Granulômetro à Laser Mastersizer 2000**



Fonte: Própria (2018)

### **4.3 Formulação e preparação das massas cerâmicas**

Na etapa posterior, a caracterização físico química, foram preparados 06 (seis) tipos de massas cerâmicas a partir da mistura entre as matérias-primas. As proporções das composições apresentadas foram baseadas e adaptadas, empiricamente conforme os trabalhos de Ribeiro (2005); Morelli *et al.* (2005) e Pinheiro (2009). A homogeneização das amostras nas composições, foram realizadas à seco em moinho de bolas por 30 min (Figura 9). O moinho utilizado para homogeneizar a mistura, é composto por um sistema de jarro e esferas de porcelana (Figura 9).

**Figura 9 – Moinho de bolas**

**Fonte:** Própria (2018)

A tabela 2 mostra as composições de cada massa em porcentagem em peso dos constituintes.

**Tabela 2 – Formulação das massas cerâmicas estudadas**

Massa Cerâmica	Composição (% em peso)		
	Caulim	Pó de Rocha	Pó de Vidro
M100	100%	0%	0%
M80	80%	4%	16%
M70	70%	20%	10%
M60	60%	36%	4%
M50	50%	43%	7%
M40	40%	47%	13%

**Fonte:** Adaptado (Ribeiro, 2005); (Morelli *et al.* 2005); e (Pinheiro, 2009).

Como pode ser visto na tabela 2, a massa M100 é a massa de caulim sem adição de pó de rocha e pó de vidro, a mesma será referência para as demais massas.

#### **4.4 Conformação e sinterização dos corpos de provas**

Após o processo de moagem das misturas, foram confeccionados 05 (cinco) corpos de prova para cada formulação utilizando uma forma retangular (figura 10) com

dimensões (70 x 30 x 10 mm). A mistura (massa) foi umidificada com 8% (Fig.11 (a)) em peso de água e conformadas por prensagem a uma pressão de 45Mpa (Fig. 11 (b)).

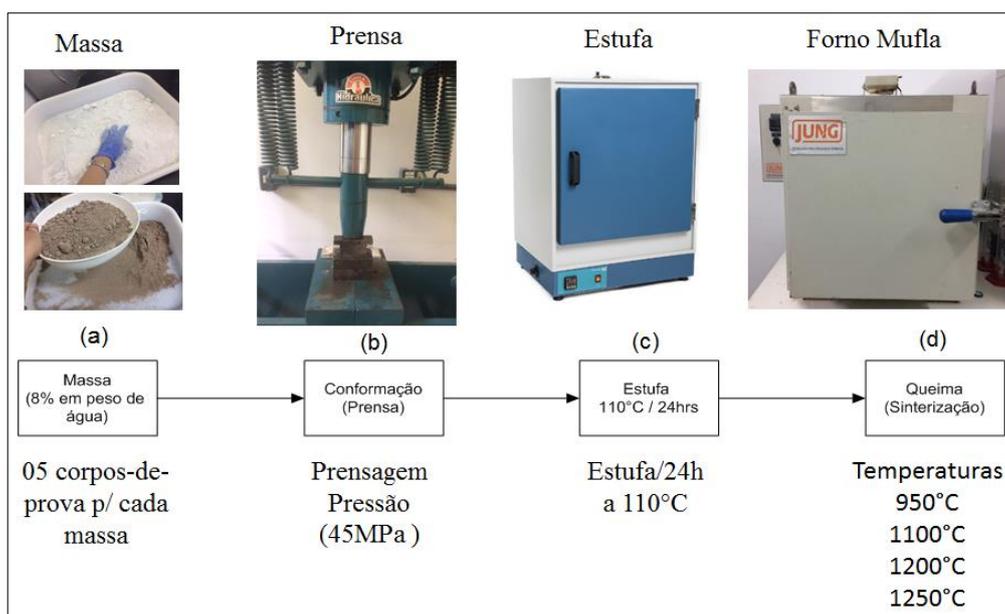
Posteriormente, os corpos de prova foram secos em estufa (Fig. 11 (c)) a 110°C por 24h e, em seguida, submetidos ao processo de queima em forno mufla de marca JUNG (Fig. 11 (d)), em 04 (quatro) temperaturas diferentes: 950°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C com permanência de 60 min na temperatura máxima de queima, etapas demonstrada na figura 11. O resfriamento ocorreu naturalmente com o forno desligado até temperatura ambiente.

**Figura 10 – Matriz retangular para confecção dos corpos de prova**



Fonte: Própria (2018)

**Figura 11 – Etapas do processo de conformação e sinterização dos corpos de prova**

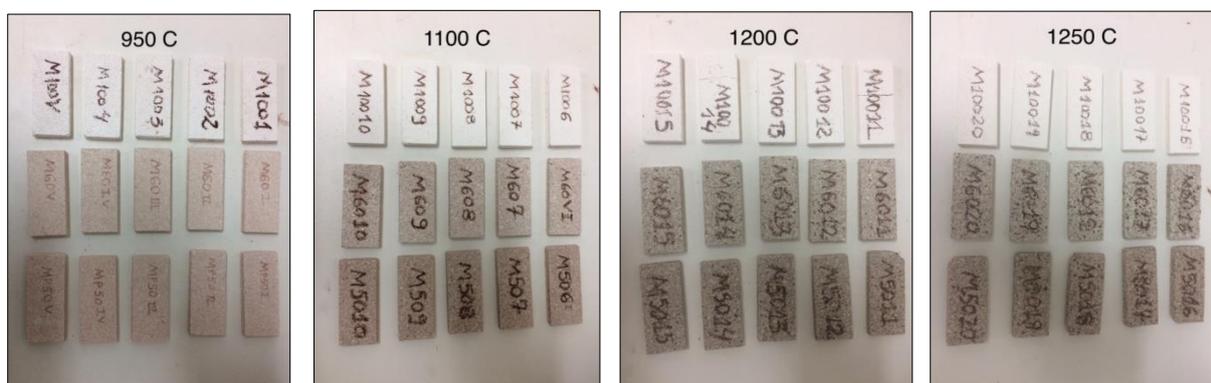


Fonte: Adaptado Santos e Lima (2016)

## 4.5 Ensaios Tecnológicos

Após o processo de sinterização, e como parâmetros de classificação tecnológica, os corpos de provas (figura 12) foram submetidos aos seguintes ensaios: absorção de água (AA), (ABNT NBR 13817:1997), retração linear de queima (RLq) e módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF), (ABNT NBR 13818:1997).

**Figura 12 – Corpos de provas sinterizados nas temperaturas 950°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C**



Fonte: Própria (2018)

### 4.5.1 Absorção de água (AA)

O ensaio referente à absorção de água (AA) é utilizado para classificar os materiais cerâmicos e definir as especificações a serem seguidas pelo fabricante. Além disso, a (AA) representa o quanto de água é absorvido pelo corpo cerâmico após a sinterização.

Para a determinação de absorção de água (AA) os corpos de prova foram pesados em balança analítica logo após a queima e depois imersos em água destilada, com total submersão da borda superior, e submetidos à fervura por um período de duas horas, conforme demonstrado na figura 13. Em seguida arrefecidos em água destilada até temperatura ambiente (ABNT NBR 13817:1997). Após o término desse procedimento, os corpos de prova foram retirados do recipiente e removidos o excesso de água superficial com um pano umedecido (Figura 14), em seguida pesados em balança analítica para a determinação da absorção de água, de acordo com a equação 1, a seguir:

$$AA(\%) = \frac{(MU-MS)}{MS} \times 100$$

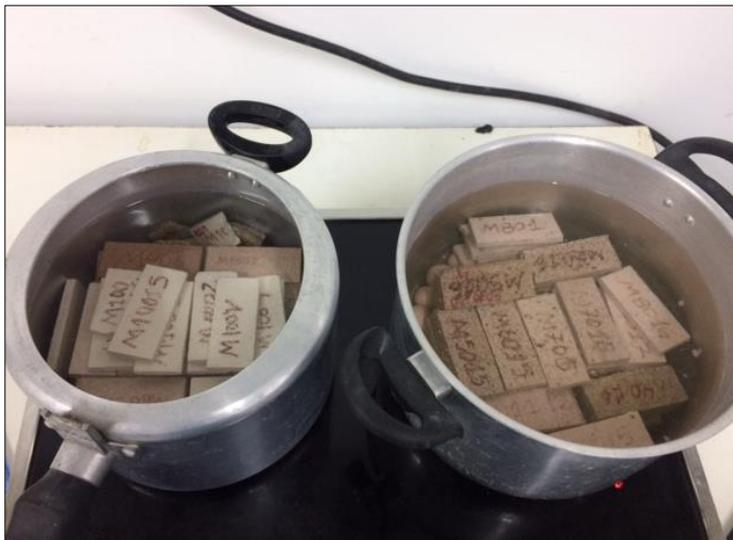
**Equação 1** – Equação para calcular a absorção de água dos corpos-de-prova

Sendo: AA = absorção de água (%);

MU = massa do corpo-de-prova úmido (g);

MS = massa do corpo-de-prova seco (g).

**Figura 13** – Corpos de provas imersos em água destilada submetidos à fervura por 2 horas



Fonte: Própria (2018)

**Figura 14** – Retirada do excesso de água com pano úmido e pesagem dos corpos de prova



Fonte: Própria (2018)

#### 4.5.2 Retração linear de queima (RLq)

A retração linear considera a variação da dimensão linear do corpo de prova cerâmico, em percentagem, após a etapa de sinterização. Para a obtenção da retração linear de queima (RLq) os corpos de prova foram medidos com paquímetro, antes e depois da sinterização e com os valores encontrados em seus comprimentos foi calculada, utilizando a equação 2 (SANTOS, 1989) a seguir:

$$RLq(\%) = \frac{[CI - CQ]}{CQ} \times 100$$

**Equação 2** – Equação para calcular a retração linear de queima dos corpos de prova

Sendo: RLq = retração linear de queima (%);

CI = comprimento inicial do corpo-de-prova seca (em mm);

CQ = comprimento do corpo-de-prova queimado (em mm).

**Figura 15** – Corpos de provas no dissecador após sinterização para serem medidos com paquímetro



Fonte: Própria (2018)

#### 4.5.3 Módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF)

O módulo de ruptura à flexão em três pontos (Carga de Ruptura Instantânea e Força de Flexão) avalia a resposta de uma placa cerâmica, quando submetida a uma carga aplicada em solicitação de flexão em três pontos. A tensão no corpo de prova é determinada à medida que ele sofre a aplicação de uma carga controlada.

A realização dos ensaios do módulo de ruptura à flexão foram estabelecidas de acordo com a norma NBR 13818:1997 “Placas cerâmicas para revestimentos” – Especificação e métodos de ensaios.

Os corpos de provas ensaiados foram submetidos à compressão no equipamento Fleximeter Model CC 96-2006, localizado no laboratório de laminação da Universidade Federal do Amazonas conforme apresentado na figura 16 abaixo.

**Figura 16 – Equipamento para ensaios (MRF) – Fleximeter Model CC 96-2006**



Fonte: Própria (2018)

O módulo de ruptura à flexão em três pontos ( $\sigma$ ) foi calculada pela equação 3 a seguir:

$$\text{MRF} = \sigma = \frac{3.P.L}{2.b.d^2}$$

**Equação 3**– Equação para calcular o módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova

Onde  $\sigma$  é o módulo de ruptura à flexão ou tensão de ruptura à flexão, (MPa); P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (Newton); L é a distância entre os cutelos de apoio, (mm); b é a largura do corpo de prova, (mm); e d é a espessura do corpo de prova, (mm).

#### 4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID, 2007). Através deste método é possível fazer a caracterização de microestrutura em uma escala que varia de alguns milímetros a frações nanométricas.

O ensaio de microscopia de varredura eletrônica (MEV) nos corpos de provas sinterizados, foi realizado no Laboratório de Técnicas Mineralógicas do Departamento de Geociências ICE/ UFAM) por meio do equipamento Fei Company, modelo quanta 250 (figura 17). A preparação das amostras consistiu em fragmentar uma parte dos corpos de prova em tamanho suficiente para caber no porta-amostra. As amostras foram metalizadas em Mini Sputter Coater, com recobrimento metálico de ouro/paládio e, posteriormente, levadas para análise.

**Figura 17 – Equipamento para ensaios (MEV) – Fei Company, modelo quanta 250**



Fonte: Própria (2018)

#### 4.6 Planejamento Experimental – Delineamento de misturas

Para se entender e compreender os resultados obtidos nos ensaios realizados no laboratório, determinou-se que a análise de variância (ANOVA) seria a ferramenta da estatística utilizada para verificar se as variações obtidas foram significativas.

Segundo Souza *et. al.*(2002), a análise de variância (ANOVA) permite que vários grupos sejam comparados a um só tempo, utilizando variáveis contínuas.

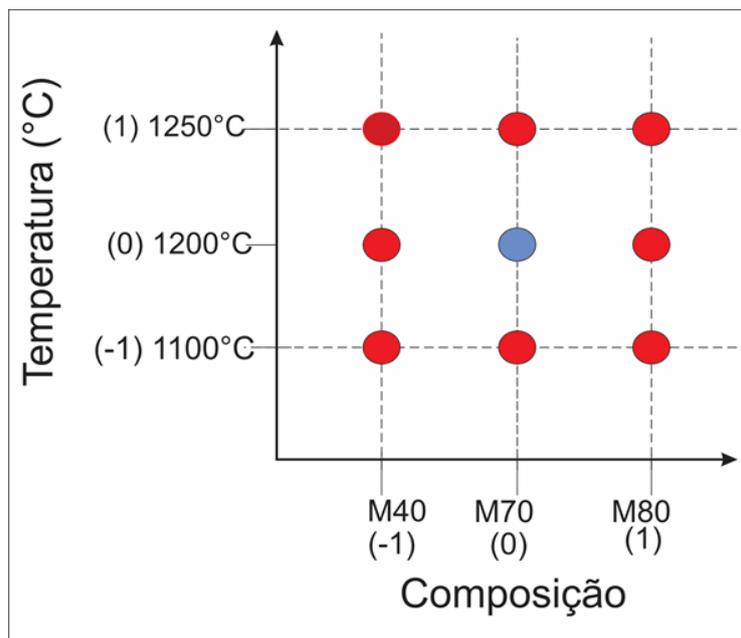
Paesi (2001), citou que com a (ANOVA) é permitido investigar a existência de diferenças significativas entre os grupos estudados e obter conclusões significativas a um nível de confiança de 95%.

Antes de aplicar a análise de variância (ANOVA), foram selecionados para os testes, apenas 03 (três) massas dentre as 06 (seis) formuladas. As 03 (três) selecionadas foram: M40, M70 e M80, o critério de seleção foi à menor taxa de absorção de água (AA) dentre as 06 (seis) formulações.

Utilizou-se a análise da variância (ANOVA) com seus respectivos gráficos, com o intuito de obter a resposta da análise estudada, a fim de se obter a composição (formulação da massa) e a temperatura ótima do experimento.

O delineamento experimental da pesquisa, consistiu em um planejamento  $3^2$  considerando os fatores composição (M40, M70 e M80) e temperatura (1100°C, 1200°C e 1250°C). Foram levados em consideração o fator composição das massas: M40, M70 e M80 por terem sido as massas que tiveram a menor absorção de água (AA) nos testes realizados em laboratório. A análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica 10, para verificação da interação entre os fatores e suas significâncias. O delineamento adotado para obter a melhor resposta para a produção de materiais cerâmicos com absorção de água  $< 7\%$  encontra-se representado na figura 18.

**Figura 18 – Delineamento experimental para obter a melhor a resposta entre os fatores temperatura e composição**



Fonte: Própria (2018)

## 5. RESULTADOS

### Otimização de massa cerâmica de caulim com a incorporação de resíduo de vidro e rocha para a produção de materiais cerâmicos

*(Optimization of kaolin ceramic mass with the incorporation of glass and rock residue for the production of ceramic materials)*

<sup>1</sup>Lillian Cardoso Nascimento; <sup>1</sup>Raimundo Humberto Cavalcante Lima

<sup>(1)</sup> Universidade Federal do Amazonas - Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Geologia

Av. General Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 1200 – Coroado I, 69067-005, Manaus – AM – Brasil

Email: [cardosolillian@hotmail.com](mailto:cardosolillian@hotmail.com), [humbertoclima@ufam.edu.br](mailto:humbertoclima@ufam.edu.br)

**Submetido:** Revista periódico de divulgação científica “Cerâmica” (ISSN 1678 - 4553) publicação da Associação Brasileira de Cerâmica, que tem classificação B2, pela Quallis Capes (2017).

### RESUMO

Na região, os depósitos de caulim são de origem sedimentar e pertencem à Formação Alter do Chão. Depósitos estes, que possuem uma quantidade significativa dessa matéria-prima, onde, até o momento, não existe nenhuma empresa que realiza a sua exploração. Alguns destes afloramentos, são encontrados nos municípios de Manaus, Presidente Figueiredo e Rio Preto da Eva no Amazonas sendo visualizados em cortes de estradas e voçorocas. O caulim combinado com feldspato e quartzo forma uma mistura ótima para a fabricação de materiais cerâmicos. Compostos estes, que podem ser substituídos por resíduos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade da mistura cerâmica composta de caulim, pós de rocha e vidro para a produção de materiais cerâmicos, utilizando a técnica de planejamento experimental por meio da superfície de resposta. As matérias primas (caulim, pó de rocha e pó de vidro) foram caracterizadas físico quimicamente por técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), difratometria de raios-X (DRX), análise granulométrica (AG). As formulações contendo as matérias primas foram conformadas por prensagem à uma pressão de 45MPa. Após obter os corpos de provas, os mesmos foram sinterizados à temperaturas de 950°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C e, posteriormente submetidos aos seguintes ensaios: absorção de água (AA), retração linear de queima (RLq), módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF) e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que as composições (massas) formuladas a partir de caulim *in natura*, pós de rocha e vidro podem ser utilizadas na produção de materiais cerâmicos do tipo grés e semi grés cuja as amostras que obtiveram bons resultados após o processo de sinterização e ensaios tecnológicos foram: M80, M70 e M40 sinterizadas nas seguintes temperaturas: 1250°C, 1250°C e 1200°C respectivamente.

**Palavras-chave:** caulim, pó de rocha, pó de vidro, resíduos, materiais cerâmicos, planejamento experimental.

## ABSTRACT

In the region, kaolin deposits are of sedimentary origin and belong to the Alter do Chão Formation. These deposits, which have a significant amount of this raw material, where, to date, there is no company that conducts its exploration. Some of these outcrops are found in the municipalities of Manaus, Presidente Figueiredo and Rio Preto da Eva in Amazonas and are seen in road cuts and gullies. Kaolin combined with feldspar and quartz forms an optimal mixture for the manufacture of ceramic materials. These compounds, which can be replaced by waste. The objective of this work was to evaluate the potential of the ceramic mixture composed of kaolin, rock powders and glass for the production of ceramic materials, using the technique of experimental planning through the response surface. The raw materials (kaolin, rock powder and glass powder) were chemically characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (FRX), X-ray diffractometry (XRD), particle size analysis (AG) techniques. The formulations containing the raw materials were formed by pressing at a pressure of 45MPa. After obtaining the specimens, they were sintered at temperatures of 950 ° C, 1100 ° C, 1200 ° C and 1250 ° C and, subsequently subjected to the following tests: water absorption (AA), linear burning retraction (RLq), three-point flexural rupture module (MRF) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The results showed that the compositions (masses) formulated from kaolin in natura, rock and glass powders can be used in the production of ceramic materials such as stoneware and semi-stoneware whose samples obtained good results after the sintering and testing process technological were: M80, M70 and M40 sintered at the following temperatures: 1250 ° C, 1250 ° C and 1200 ° C respectively.

**Keywords:** kaolin, rock dust, glassdust, waste, ceramic materials, experimental design.

## INTRODUÇÃO

A região Amazônica apresenta, pela sua própria natureza geológica, grandes e variados depósitos de caulins de origem sedimentar pertencentes a Formação Alter do Chão (PEREIRA *et al.*, 2017). Os afloramentos, localizam-se nos municípios de Manaus, Presidente Figueiredo e Rio Preto da Eva, no Amazonas e são identificados em cortes de estradas e voçorocas. Caracterizam-se por apresentar grandes reservas totalizando cerca de 3.406.501.971 toneladas, possuindo propriedades para diversas aplicações industriais (NASCIMENTO *et. al.*, 2018 e CPRM, 2008). No entanto, no momento não existe nenhuma empresa que realiza sua exploração na região.

Em geral, a Formação Alter do Chão se caracteriza por reunir fácies sedimentares representadas por arenitos feldspáticos à caulíníticos, caulim, quartzo, arenitos (Arenito Manaus), entre outros. A ocorrência do caulim na Formação Alter do Chão é verificada sob a forma de argilito caulínítico maciço a laminado ou de arenito caulínítico, cujas espessuras variam de 1m a 10m (CPRM, 2008). As jazidas amazônicas de caulim estão localizadas nos estados do Pará, Amapá e Amazonas e representam atualmente 90% das reservas brasileiras de caulim (DNPM, 2015).

O caulim merece destaque por constituir uma matéria-prima de grande importância na produção de vários produtos, tais como: papel, cerâmicas, refratários, adubos, cosméticos, etc. É definida como sendo uma argila de granulometria ( $<0,004\text{mm}$ ), sendo constituída pelos argilominerais do grupo da caulinita: dickita, halloysita, caulinita e nacrita. Outros compostos estão presentes como quartzo e o rutilo em menor teor. O principal constituinte industrial é a caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), formada por intemperismo ou por alteração hidrotermal (PEREIRA *et al.*, 2017). Os tipos de caulins variam de acordo com suas características físicas, tais como: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade e forma das partículas. Eles têm composições químicas essencialmente similares, porém cada um possui diferenças estruturais (LUZ, 2008).

O caulim é a principal matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos tradicionais, onde uma mistura ótima é composta por argila caulínítica, quartzo e feldspato.

Rodrigues (2015) e Albuquerque *et al.* (2007) citaram, que as argilas para a produção de porcelanato, são geralmente plásticas e compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados como por exemplo: illita e argilominerais do grupo da esmectita, com variável conteúdo de quartzo, feldspato, mica e matéria orgânica. Na composição da massa, a argila tem a função de dar coloração clara na queima, prover plasticidade e características ligantes. Fornece, também, propriedades reológicas facilitando a fluidez e conferindo, com as próprias características fundentes, uma boa densidade e uma ótima resistência mecânica as peças confeccionadas.

Albuquerque *et al.*, (2007) e Santos (1989) afirmaram, que o quartzo (variedade cristalina) reduz a plasticidade da massa, porém favorece a secagem das peças. Ele é um dos componentes fundamentais das massas para controle da dilatação e também para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização. O quartzo

contribui, também, para a cor branca, a translucidez e a resistência mecânica das peças após a sinterização.

Luz (2008), afirma que a presença de feldspatos tem a função de fundentes nas massas cerâmicas, promovendo a diminuição da temperatura de formação da fase líquida durante a etapa de queima. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial que são geradas nos poros mais finos, fato que gera contração da peça.

Devido aos avanços tecnológicos, é possível a substituição de um ou mais componentes da massa cerâmica, sem que a mesma perca as suas propriedades. Compostos estes, que podem ser substituídos por resíduos, maximizando o melhor aproveitamento dos recursos naturais não renováveis e, conseqüentemente, minimizando os possíveis impactos ao meio ambiente.

Segundo Medeiros (2010), a indústria de materiais cerâmicos, apresenta um grande potencial para absorver os resíduos sólidos industriais. Freitas (2011), detalha que a composição química e mineralógica das argilas, bem como, o emprego de técnicas de processamento para a fabricação de produtos cerâmicos permite a incorporação de resíduos nessa massa, melhorando a qualidade do produto elaborado.

Neste sentido, os resíduos de rocha e vidro possuem diferentes funções se incorporados à massa cerâmica. Segundo Taguchi *et. al.*, (2012, 2014), afirmam que resíduos de rocha, tais como o granito, apresentam alguns constituintes químicos semelhantes a algumas composições de argila, e óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, que são considerados fundentes. Também afirmaram que as formulações utilizando esse tipo de resíduo obtiveram propriedades tecnológicas superiores ao indicado pelas normas técnicas que regem essa classe de produtos.

Segundo Pereira Filho *et al.*, (2002), quanto maior o teor de vidro adicionado à massa cerâmica, maior a redução da absorção de água, bem como, um aumento expressivo na resistência à flexão. O que reforça a ideia que este resíduo pode ser perfeitamente utilizado na fabricação de produtos cerâmicos.

Face ao exposto, esse trabalho teve como foco avaliar a potencialidade da mistura cerâmica composta de caulim, pós de rocha e vidro para a produção de materiais cerâmicos, utilizando a técnica de planejamento experimental por meio da superfície de resposta.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados as seguintes matérias-primas: caulim (*in natura*) coletado em um afloramento localizando na margem esquerda nas proximidades do km 45 da rodovia BR-174, saindo da cidade de Manaus em direção à cidade de Presidente Figueiredo (AM); pó de rocha (subproduto) resultante do processo de britagem da rocha extraída pela Pedreira Manaus, localizada nas proximidades do Km 152 da BR 174 no município de Presidente Figueiredo; e vidro proveniente da Artek Industrial Amazônia LTDA, empresa líder na fabricação e distribuição de lâmpadas fluorescentes e paflon em Manaus.

As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas físico quimicamente por técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), difratometria de raios-X (DRX), análise granulométrica (AG).

A caracterização química foi obtida por meio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). Para a realização deste procedimento, as amostras foram transformadas em pó usando almofariz e pistilo de ágata, peneiradas em peneira de malha 325 mesh e secas em estufa por 24 horas a temperatura de 110°C e então colocadas em pequenos tubos no equipamento. Tais análises foram determinadas pelo Espectrômetro Panalytical, modelo EPSILON 3 XL, localizado no Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC da Faculdade de Tecnologia - UFAM.

Para a determinação dos minerais presentes nas matérias primas, as amostras foram moídas e posteriormente depositadas sobre uma lâmina de alumínio e submetida a análise de difração de raios-X.

Na identificação do caulim e da rocha foi utilizado o equipamento marca SHIMADZU XRD 6000, com tubo de Cu ( $\lambda=1,54056\text{Å}$ ). A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente de 25 mA. Na análise por DRX, foi utilizada irradiações angulares de 5° a 60°(2 $\theta$ ), com intervalo de 0,02° a cada minuto. A identificação das fases de cada matéria-prima foi obtida por comparação entre os picos gerados pelo difratograma com as cartas padrões do software JCPDF cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data).

Análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais (LAMIN) da CPRM/AM através do granulômetro a laser Mastersizer 2000. A análise gerou uma tabela com os percentuais de cada intervalo de diâmetro para a proporção de

100% da amostra e um gráfico com a curva das análises de cada amostra (diâmetro vs volume %).

Na etapa posterior, a caracterização físico química, foram preparados 06 (seis) tipos de massas cerâmicas a partir da mistura entre as matérias-primas. As proporções das composições apresentadas foram baseadas e adaptadas, empiricamente, conforme os trabalhos de Ribeiro (2005); Morelli *et al.* (2005) e Pinheiro (2009). A homogeneização das amostras nas composições, foram realizada à seco em moinho de bolas por 30 min. A tabela I mostra as composições de cada massa em porcentagem em peso dos constituintes.

Tabela I - Formulação das massas cerâmicas estudadas  
[Table I – Formulation of the studied ceramic masses]

Massa Cerâmica	Caulim	Pó de Rocha	Pó de Vidro
Composição (% em peso)			
M100	100%	0%	0%
M80	80%	4%	16%
M70	70%	20%	10%
M60	60%	36%	4%
M50	50%	43%	7%
M40	40%	47%	13%

**Fonte:** Adaptado dos autores (Ribeiro, 2005); (Morelli *et al.* 2005); e (Pinheiro, 2009).

Como pode ser visto na tabela I, a massa M100 é a massa de caulim sem adição de pó de rocha e pó de vidro e, a mesma será referência para as demais massas.

Após o processo de moagem das misturas, foram confeccionados 05 (cinco) corpos de prova para cada formulação utilizando uma forma retangular com dimensões (70 x 30 x 10 mm). A mistura (massa) foi umidificadas com 8% em peso de água e conformadas por prensagem a uma pressão de 45MPa.

Posteriormente, os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24h e, em seguida, submetidos ao processo de queima em forno mufla de marca JUNG, em 04 (quatro) temperaturas diferentes: 950°C, 1100°C, 1200°C e 1250°C com permanência

de 60 min na temperatura máxima de queima. O resfriamento ocorreu naturalmente com o forno desligado até temperatura ambiente.

Após o processo de sinterização, como parâmetros de classificação tecnológica, os corpos de provas foram submetidos aos seguintes ensaios: absorção de água (AA) ABNT NBR 13817:1997), módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF) e retração linear de queima (RLq). A análise das microestruturas desenvolvidas após a queima também foram investigadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O ensaio de microscopia de varredura eletrônica (MEV), foi realizado no Laboratório de Técnicas Mineralógicas do Departamento de Geociências ICE/ UFAM) por meio do equipamento Fei Company, modelo quanta 250. A preparação das amostras consistiu em fragmentar uma parte dos corpos de prova em tamanho suficiente para caber no porta-amostra. As amostras foram metalizadas em Mini Sputter Coater, com recobrimento metálico de ouro/paládio e, posteriormente, levadas para análise.

Para se entender e compreender os resultados obtidos nos ensaios realizados no laboratório, determinou-se que a análise de variância (ANOVA) seria a ferramenta da estatística utilizada para verificar se as variações obtidas foram significativas. Antes de aplicar a análise de variância (ANOVA) foram selecionados para os testes, apenas 03 (três) massas dentre as 06 (seis) formuladas. As 03 (três) selecionadas foram: M40, M70 e M80, o critério de seleção foi à menor taxa de absorção de água (AA) dentre as 06 (seis) formulações.

Utilizou-se a análise da variância (ANOVA) com seus respectivos gráficos, com o intuito de obter a resposta da análise estudada, a fim de se obter a composição (formulação da massa) e a temperatura ótima do experimento.

O delineamento experimental da pesquisa, consistiu em um planejamento  $3^2$  considerando os fatores composição (M40, M70 e M80) e temperatura (1100°C, 1200°C e 1250°C). Foram levados em consideração o fator composição das massas: M40, M70 e M80 por terem sido as massas que tiveram a menor absorção de água (AA) nos testes realizados em laboratório. A análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica 10, para verificação da interação entre os fatores e suas significâncias.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Caracterização das matérias-primas*

Na tabela II serão apresentados os resultados da composição química em forma de óxidos das matérias-primas (caulim, pó de rocha e pó de vidro) utilizadas, obtidos por meio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X.

Os óxidos identificados com teores mais elevados foram  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ . Já os óxidos de  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{MnO}$  estavam presentes, mas, em pequenas quantidades.

Especificamente para o caulim, os elementos químicos com teores mais elevados foram  $\text{SiO}_2$  com 54,80% e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 42,98%. O alto teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está relacionada a presença da caulinita, que tem o papel de aumentar a refratariedade da peça elaborada com esse tipo de matéria prima. Os níveis elevados de sílica e alumínio estão relacionados, também, com a estrutura básica dos alumossilicatos, no caso específico a caulinita, que são formados por poliedros tetraédricos ( $\text{SiO}_2$ ) e octaédricos ( $\text{AlO}_3$ ) conjuntamente.

Os baixos teores dos óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}$ , vistos no caulim, provavelmente, estão relacionados com os processos de lixiviação intempérica da rocha em clima tropical, com altos índices pluviométricos. Este processo proporciona a remoção de elementos químicos mais móveis nos minerais de origem primária e preserva os minerais menos móveis e mais resistentes como os óxidos de alumínio e silício, tornando-os, como matéria-prima, a principal fonte de alumina e sílica.

O pó de rocha analisado possui altos teores de  $\text{SiO}_2$  (68,48%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (16,25%), teores médios de  $\text{K}_2\text{O}$  (6,96%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,73%) e baixos teores  $\text{MgO}$  (1,50%),  $\text{CaO}$  (1,93%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,40%),  $\text{MnO}$  (0,23%) e  $\text{TiO}$  (0,21%).

Quanto ao pó da rocha, como principal observação, verifica-se uma quantidade elevada de  $\text{K}_2\text{O}$  com um total de 6,96% quando observado outros tipos de rocha da região pesquisada. Ao se misturar com as outras matérias-primas ocorrerá a transferência do potássio para a massa cerâmica possibilitando um comportamento refratário quando sinterizadas as peças em baixa temperatura, e reduzindo o encolhimento da massa. Já em temperatura acima de  $1200^\circ\text{C}$ , será o principal fundente. O óxido de potássio, também, terá a função de diminuir a viscosidade da fase líquida e de densificação em torno das partículas de fases cristalinas a altas temperaturas como a sílica.

Os resultados para o pó de vidro mostraram valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , e  $\text{CaO}$  de 73,89%, 2,58%, 11,68% e 8,93% respectivamente. Esses valores aproximaram-se dos valores especificados no trabalho de Tarvornpanich e Souza (2007), corroborando com os resultados do FRX. Segundo Scudeller *et al.*, 2002, a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e os silicatos, anidrido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e boratos, anidrido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e fosfatos, são caracterizados como agentes formadores de fase vítrea ou formadores de rede que quando resfriadas, reduzem suas viscosidades até não haver mais mobilidade, conservando a estrutura caótica que possuíam no estado líquido.

Constatou-se, também, no pó de vidro, uma quantidade significativa de  $\text{Na}_2\text{O}$  em torno de 11,68%. Esse elevado teor do álcali presente terá a função de atuar como fundente, contribuindo para formação de fase vítrea e diminuindo a refratariedade nas peças produzidas juntamente com as outras matérias primas.

Tabela II - Composição química (% em massa) das matérias-primas.  
[Table II – Chemical composition (% by weight) of raw materials.]

Amostra	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	As	Ba	Outros
Caulim	54,80%	42,98%	0,38%	0,79%	n.d	n.d	0,11%	0,405%	n.d	0,44%	n.d	n.d	0,08%
Pó de Rocha	68,48%	16,25%	6,96%	3,73%	n.d	1,50%	1,93%	0,219%	0,23%	0,40%	n.d	n.d	0,27%
Pó de Vidro	73,89%	2,58%	0,73%	0,14%	11,68%	0,26%	8,93%	n.d	n.d	0,44%	0,65%	0,23%	0,45%

*nd* - não detectado;

**Fonte:** Elaboração do autor.

Na identificação das fases cristalinas apresentadas nos difratogramas nas figuras I e II, por meio da observação dos picos característicos, foi possível observar que o caulim, representado na figura I é constituída, principalmente, das fases minerais quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e caulinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ).

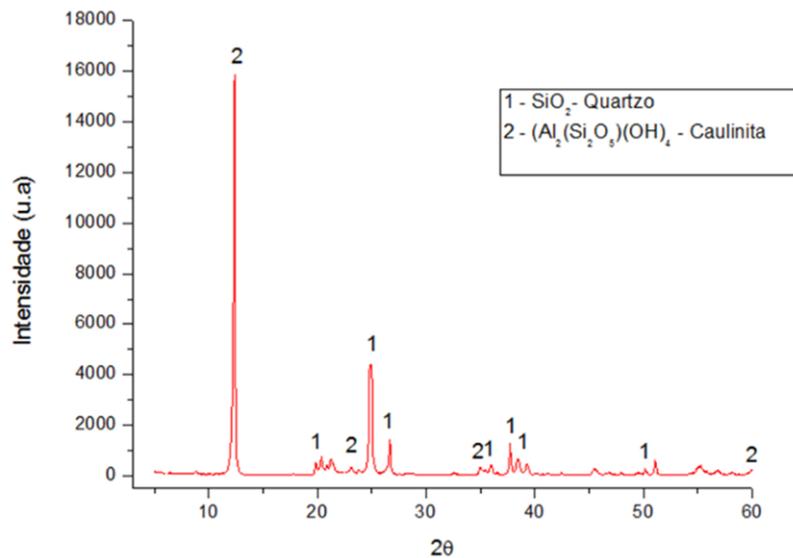


Figura I: Difração de raios X do caulim.  
 [Figure I: Kaolin X-ray diffraction].

No difratograma relativo ao pó de rocha, demonstrado na figura II, identificaram-se as fases cristalinas de quartzo, feldspato potássio (FK), biotita e rutilo, típico da composição química de uma rocha granítica. Tendo em vista as fases cristalinas caracterizadas quanto a composição mineralógica em estudos de Souza (2012) e Valério (2006), classificou-se esta rocha como um monzogranito definido como sendo pertencente a unidade geológica Mapuera (NUNES e LIMA, 2018).

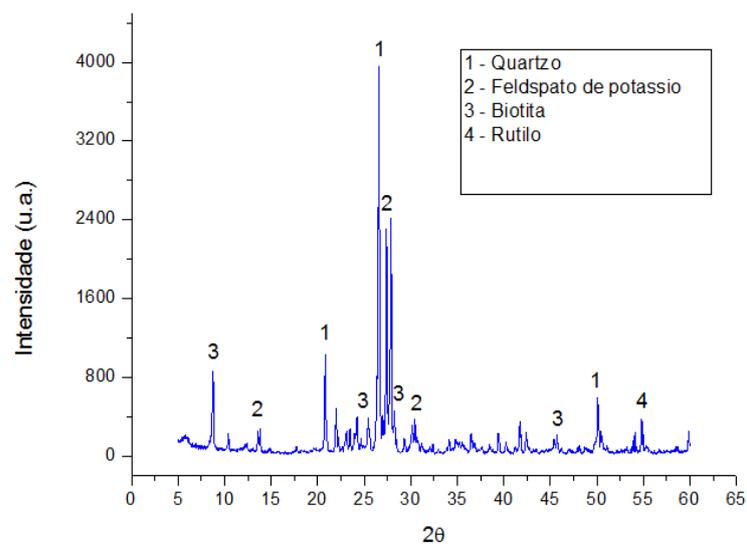


Figura II: Difração de raios X do pó de rocha.  
 [Figure II: Pó de Rocha X-ray diffraction.]

A análise granulométrica foi realizada com o intuito de quantificar as dimensões das partículas das matérias primas utilizadas para a formulação de massa cerâmica para produção de materiais cerâmicos.

A tabela III mostra as distribuições de tamanho de partículas das matérias-primas estudadas apresentando a porcentagem, em concentração em peso, do tamanho relativo das partículas para cada material analisado.

Tabela III – Distribuição de tamanho de partículas das matérias primas estudadas.  
[Table III – Particle size distribution of the studied raw materials.]

Classe Granulométrica	Concentrações em peso (%)		
	Caulim	Pó de Rocha	Pó de Vidro
Argila	29%	18%	2%
Silte	69%	70%	23%
Areia	2%	12%	75%

**Fonte:** Elaboração do autor.

No caso do caulim o teor foi de 29% para partículas com tamanho do diâmetro inferior a 3,80 $\mu$ m classificada como argila, 69% das partículas com diâmetro entre 4,36 $\mu$ m a 60,25 $\mu$ m classificadas como silte, e 2% das partículas com diâmetro entre 69,18 $\mu$ m a 181,97 $\mu$ m classificadas como areia, caracterizando o material como silte argiloso pois a fração silte predomina sobre as frações de argila e areia.

A análise granulométrica para o pó de rocha, este foi classificado como siltoso já que há predominância da fração silte sobre as de argila e areia. O resultado de 18% do tamanho das partículas desse material com diâmetro inferior a 3,80 $\mu$ m foi classificada como argila, 70% das partículas com diâmetro entre 4,36 $\mu$ m a 60,25 $\mu$ m classificadas como silte, e 12% das partículas classificadas como areia.

Já para o pó de vidro, na análise granulométrica mostrou que o mesmo foi classificado como de granulometria arenosa, pois possui predominância de 75% das partículas classificadas como areia, outros 2% de suas partículas classificada como argila, 23% das partículas classificadas como silte.

Resumidamente, o material analisado tem predomínio da fração silte-argilosa nas amostras de caulim e pó de rocha e fração areia no pó de vidro.

### Análises Tecnológicas

As propriedades tecnológicas analisadas de Absorção de água (AA) e Retração linear de queima (RLq) referem-se às amostras sinterizadas nas 04 (quatro) temperaturas (950°C, 1100°, 1200° e 1250°C) de estudo. Para a análise do módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF) foram realizados testes nas amostras M70 e M80 sinterizadas na temperatura de 1200°C e 1250°C identificadas como de melhores resultados.

A figura III, mostra o gráfico de absorção de água dos corpos de prova nas temperaturas de sinterização e comparadas com a classificação conforme a Norma ABNT 13817:1997 (figura IV). Foi observado no ensaio, que à massa M100, massa padrão sem incorporação de resíduo, teve maior absorção de água, o que já era esperado, devido ao caulim ser um material com comportamento frágil e poroso.

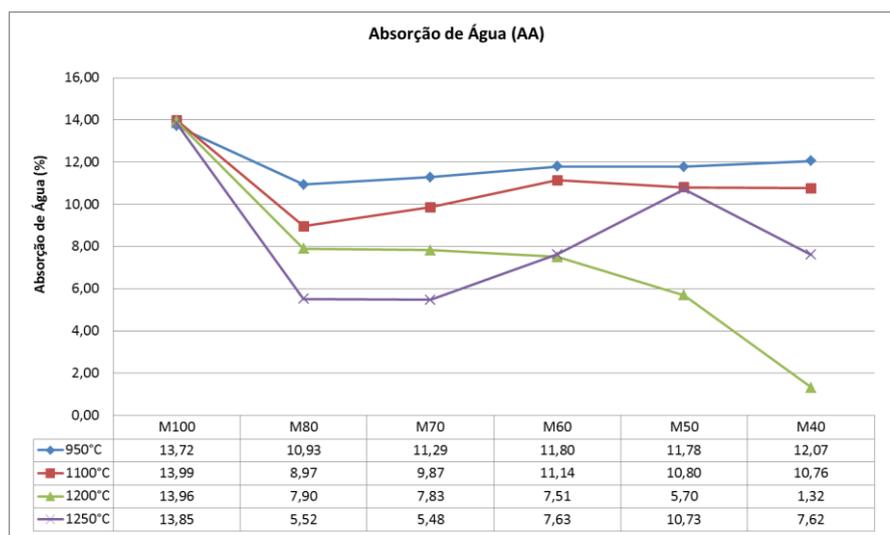


Figura III: Absorção de Água dos Corpos de Prova.  
[Figure III: Water absorption of specimens].

Tabela IV – Tabela de absorção de água e desvio padrão dos corpos de prova.  
[Table IV – Table of water absorption and standard deviation of the specimens.]

Temp	M100	DesvP M100	M80	DesvP M80	M70	DesvP M70	M60	DesvP M60	M50	DesvP M50	M40	DesvP M40
950°C	13,72	0,290	10,93	0,525	11,29	0,353	11,80	0,557	11,78	0,117	12,07	-
1100°C	13,99	0,407	8,97	0,335	9,87	0,424	11,14	0,256	10,80	0,270	10,76	0,077
1200°C	13,96	0,159	7,90	0,270	7,83	0,350	7,51	0,223	5,70	0,118	1,32	0,117
1250°C	13,85	0,212	5,52	0,232	5,48	0,159	7,63	0,797	10,73	0,947	7,62	0,626

Fonte: Elaboração do autor.

Resultados evidenciados como promissores estão relacionados com as massas M80 e M70 que apresentaram absorção de água muito próximas, no valor de 7,90% e 7,83% respectivamente, para as temperaturas de 1200°C e, 5,52% e 5,48% para a temperatura de 1250°C. Estes últimos foram classificados, conforme norma ABNT 13817 (1997) como produto semi grês com valores de absorção média.

Os corpos de prova com menor absorção de água foram identificados na mistura M40 que apresentou valor de 1,32% na temperatura de 1200°C, bem abaixo dos outros resultados e foi classificado como material cerâmico do tipo Grês no grupo de absorção baixa conforme evidenciado na figura IV. A massa M70 e M80, apresentou AA de 5,48% e 5,52% respectivamente na temperatura de 1250°C, sendo classificado como material cerâmico tipo semi grês, e evidenciados como melhores resultados.

<b>CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS PELO GRUPO DE ABSORÇÃO</b>		
Absorção de água (%)	Produto	Grupo de absorção
$Abs \leq 0,5$	Porcelanato	Quase nula
$0,5 < Abs \leq 3,0$	Grês	Baixa
$3,0 < Abs \leq 6,0$	Semi-Grês	Média
$6,0 < Abs \leq 10,0$	Semi-Poroso	Média Alta
$Abs > 10,0$	Poroso	Alta

Figura IV: Classificação das cerâmicas pelo grupo de absorção (ABNT 13817:1997).  
 [Figure IV: Classification of ceramics by absorption group (ABNT 13817:1997)].

A figura V, mostra o gráfico das curvas de retração linear de queima de todas as formulações nas temperaturas de 1250°C, 1200°C, 1100°C e 950°C. Os dados apresentados abaixo são as médias relativas a 05 (cinco) amostras para cada formulação.

Foi observado que, quanto mais elevada à temperatura (1250°C) de sinterização para as massas M60 e M50 maior foi à retração das peças. Já para a formulação M40, observou-se que na temperatura 1200°C ocorreu uma expansão de 13% nas peças sinterizadas.

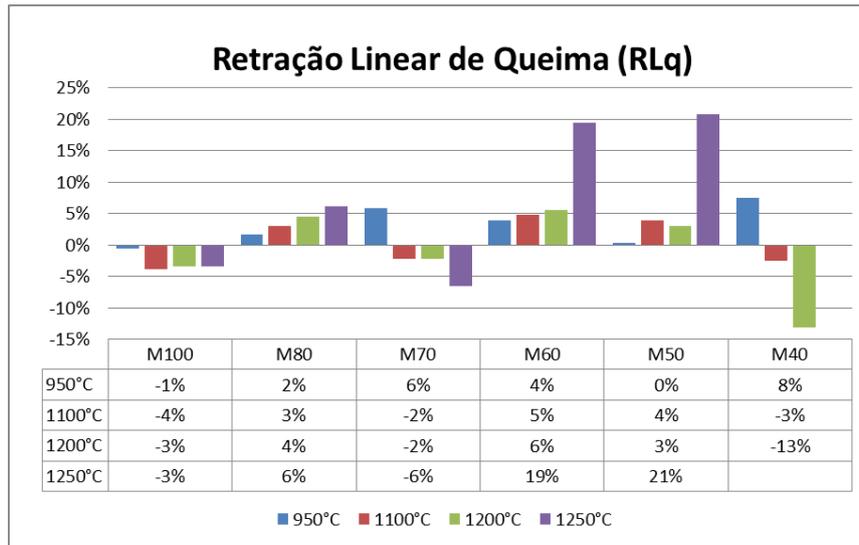


Figura V: Retração Linear de Queima dos Corpos de Provas.  
[Figure V: Linear Retraction of Burning of Specimens].

As figuras VI e VII, apresentam o comportamento do módulo de ruptura à flexão em três pontos (Carga de Ruptura Instantânea e Força de Flexão) nos corpos de prova em função das temperaturas de sinterização e percentual de caulim, pó de rocha e vidro misturados para compor a massa. Foram utilizados no teste, as amostras M70 e M80 sinterizados à temperatura de 1200°C e 1250°C. A escolha da utilização dos mesmos, está condicionado à proximidade nos resultados dos ensaios de absorção de água, sendo classificados como materiais cerâmicos do tipo semi poroso e semi grês respectivamente, conforme classificação na norma ABNT 13817:1997.

Na Figura VI, mostra que os corpos de provas que obtiveram melhores resultados quanto a Carga de Ruptura Instantânea foi da formulação M80 quando sinterizados na temperatura de 1250°C. Após realização dos testes em 05 (cinco) amostras, obteve-se média de resistência máxima no valor de 186,02N. Outro ponto a ser evidenciado, é que na massa M80 possui cerca de 6% a mais de pó de vidro do que a massa M70 e aproximadamente -16% de pó de rocha em sua composição.

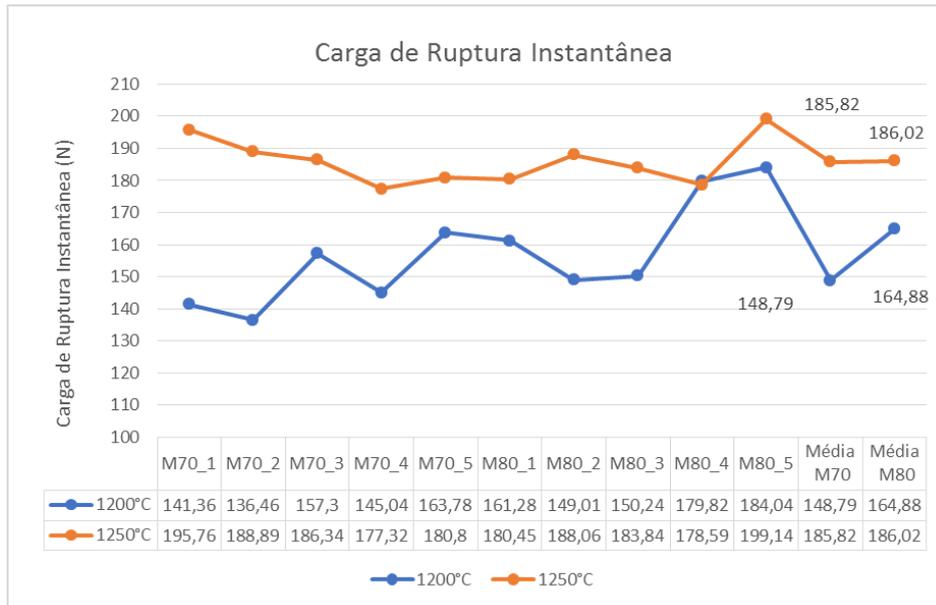


Figura VI: Carga de Ruptura Instantânea dos Corpos de Provas.  
 [Figure VI: Instant Burst Burden of Evidence].

Na figura VII, foi verificado que os corpos de provas que tiveram melhor tensão de flexão são referentes a massa M80, sinterizados em temperatura de 1250°C.

É importante evidenciar que, não só a porosidade alta do caulim afetou a resistência mecânica, mas, as fases desenvolvidas e o teor de fase vítrea certamente também contribuíram. Os valores finais apresentados nos testes de carga de ruptura instantânea e tensão de flexão foram obtidos pela média de 05 (cinco) corpos de prova queimados nas temperaturas de 1200°C e 1250°C.

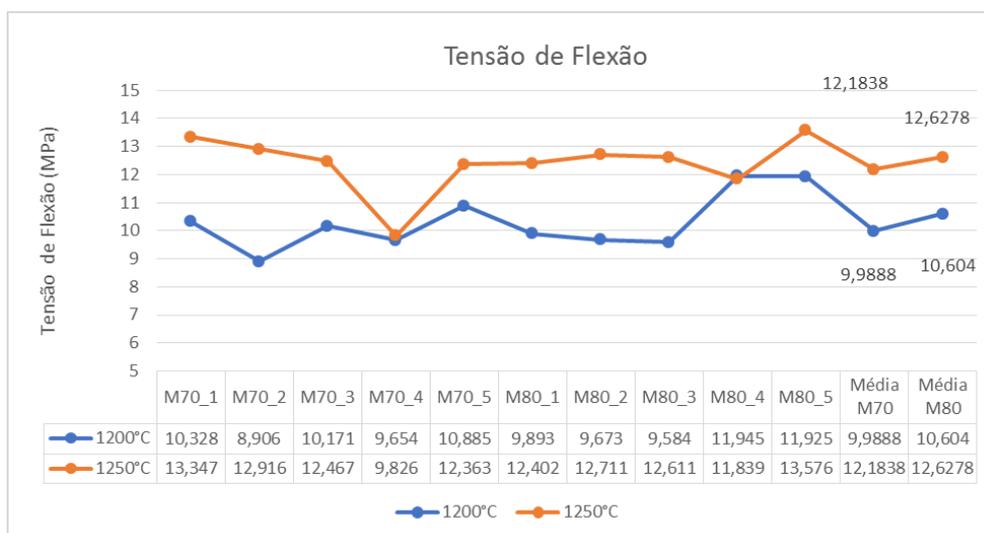


Figura VII: Tensão de Flexão dos Corpos de Provas.  
 [Figure VII: Bending Force of Test Bodies].

A caracterização morfológica da amostra por MEV mostrou morfologias muito semelhantes quanto a vitrificação e densificação. Nas micrografias óticas fica evidente a formação da fase vítrea e baixa porosidade da matriz vitrificada. Nota-se ainda que à medida que se adiciona resíduo, tanto de pó de vidro quanto de pó de rochas tende a ocorrer o aumento gradual da fase vítrea.

A análise microestrutural por meio do MEV (figura VIII) dos corpos de prova confeccionados com as formulações M80 e M70 calcinadas na temperatura 1250°C e M40 calcinadas na temperatura 1200°C permitiram apreciar o efeito das formulações nas respectivas temperaturas de queima. O critério de escolhas das peças para tal análise, foi quanto a menor absorção de água no ensaio tecnológico (AA).

A Figura VIII-A contém a micrografia referente à amostra M80, sinterizada na temperatura de 1250°C. A imagem mostra que o corpo de prova apresentou uma microestrutura vítrea com poros fechados e abertos basicamente esféricos ou ovais.

A figura VIII-B demonstra a micrografia referente a amostra M70, queimada na temperatura de 1250°C. O resultado mostra, que a estrutura apresenta uma estrutura completamente vítrea, apresentando fraturas conchoidais, poros abertos e fechados de tamanhos diferentes, típico de materiais totalmente fundidos, como era de se esperar para uma temperatura elevada.

A figura VIII-C é referente a micrografia da amostra M40, sinterizada na temperatura de 1200°C. O resultado mostra uma estrutura completamente vítrea, sem sinais de poros evidentes, tal característica se dá devido ao teor de 16% de pó de vidro adicionado na massa cerâmica, o maior entre as formulações. Fazendo com que os poros após o processo de queima fossem totalmente preenchidos mostrando um material homogêneo.

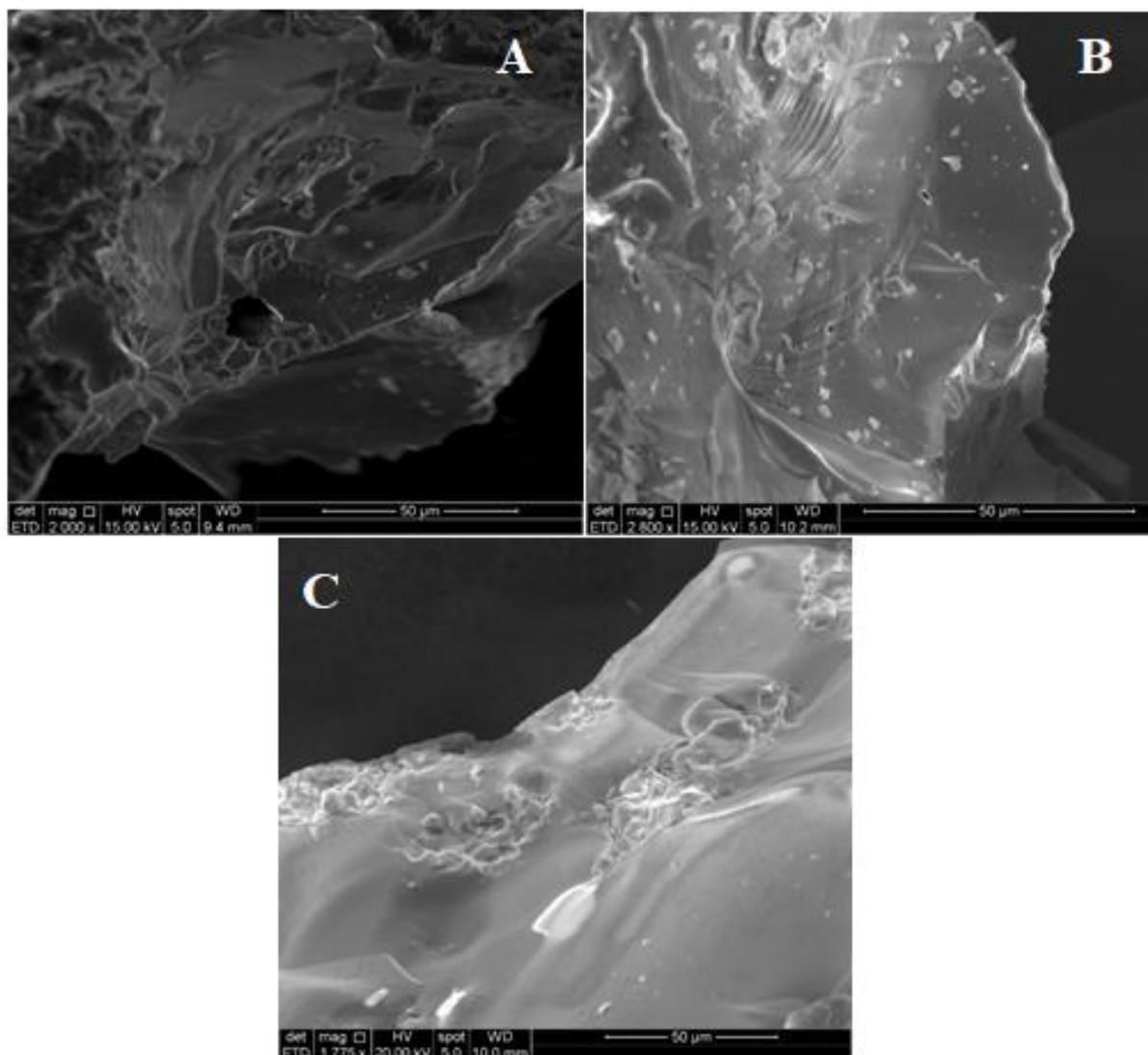


Figura VIII: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das amostras M80, M70 e M40 após queima a 1250°C, 1250°C e 1200°C, respectivamente. (A), (B) e (C) aumento 500X. 50µ

[Figure VIII: Scanning electron micrographs of the fracture surface of the M80, M70 and M40 samples after firing at 1250° C, 1250° C and 1200° C, respectively. (A), (B) and (C) 500X. 50µ magnification].

#### *Planejamento Experimental – Delineamento Superfície de Resposta*

Com o objetivo de verificar a potencialidade das massas cerâmicas compostas por caulim, pó de rocha e vidro, foi realizado um planejamento experimental de ordem fatorial ( $3^2$ ), onde as duas variáveis controladas foram a temperatura de calcinação dos corpos de prova e a composição das massas. Tais variáveis foram definidas após ensaios laboratoriais em 06 (seis) formulações de massas, sinterizadas em 04 (quatro) temperaturas diferentes. Os resultados dos ensaios, levaram em consideração as 03 (três) formulações com menor (AA) em diferentes temperaturas, pois o objetivo desse

trabalho foi buscar dentre as formulações, a melhor para a fabricação de material gresificado.

Na tabela IV estão representados os três níveis analisados, onde, a variação para a temperatura foi de 1100°C, 1200°C e 1250°C e variação para a composição das massas foi M40, M70 e M80, além dos fatores adotados para cada uma das variações. A variável resposta para esse estudo foi a absorção de água (AA).

Tabela IV–Tabela de Variações e Valores Adotados.  
[Table IV – Table of Variations and Adopted Values].

Composição das Massas	Temperatura		
	Fator	Sinterização	Fator
M40	(-1)	1100°C	(-1)
M70	( 0 )	1200°C	( 0 )
M80	( 1 )	1250°C	( 1 )

**Fonte:** Elaboração do autor.

A tabela V, mostra a média dos resultados obtidos através dos ensaios em laboratório. A mesma apresenta, também, a matriz utilizada e o respectivo desvio padrão por média das amostras, ambas para analisar as interações entre as variáveis e para o cálculo dos seus efeitos.

Tabela V–Tabela de Variações e Valores Adotados.  
[Table V – Table of Variations and Adopted Values].

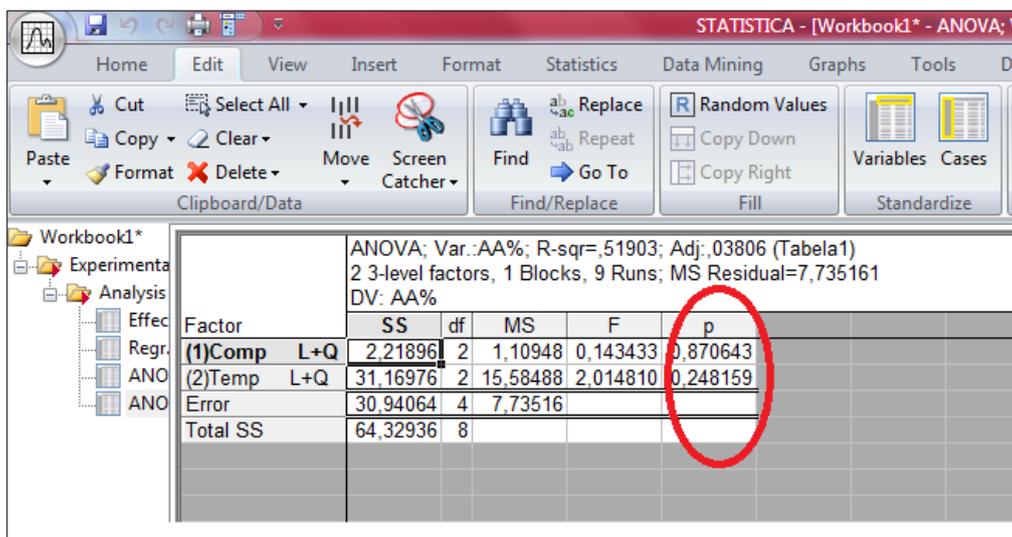
Amostras	Variáveis		Interação	Absorção de água (AA) %	Desvio Padrão
	Composição	Temperatura			
M40 (1100°)	-1	-1	1	10,76	1,45
M70 (1100°)	0	-1	0	9,87	0,09
M80 (1100°)	1	-1	-1	8,97	0,15
M40 (1200°)	-1	0	0	1,32	0,14
M70 (1200°)	0	0	0	7,83	0,12
M80 (1200°)	1	0	0	7,90	0,35
M40 (1250°)	-1	1	-1	7,62	1,45
M70 (1250°)	0	1	0	5,48	0,15
M80 (1250°)	1	1	1	5,52	0,45

**Fonte:** Elaboração do autor.

Na tabela V foi observado, também, que a temperatura de sinterização de 1200°C, para as amostras da massa M40 (40% de caulim, 47% pó de rocha e 13% pó de vidro) obteve a menor absorção de água (1,32%) dentre as outras amostras. Devido à sílica livre no estado de fusão preencher os espaços dentre as partículas de caulim e pó de rocha na peça. A segunda massa que obteve a menor (AA) foi a M70 (70% de caulim, 20% pó de rocha e 10% pó de vidro) na temperatura de 1250°C onde a mesma obteve uma absorção de 5,48%. A terceira e última formulação que obteve menor (AA) foi a M80 sinterizada na temperatura 1250°C, com absorção de 5,52%. Por outro lado, as massas M40 e M70 apresentaram os piores resultados de (AA) na temperatura de 1100°C.

Foi utilizado a análise de variância (ANOVA) com seus respectivos gráficos, possibilitando obter a superfície de resposta da análise estudada, a fim de determinar a dosagem ótima para o experimento.

O gráfico de variância mostrada na figura IX foi utilizada para analisar como as variáveis se relacionam entre si. Desta forma, foi possível perceber através da análise que os fatores representam significância, pois seus valores estão acima do valor de p – valor adotado, que foi de 0,05 com o nível de significância de 95%.



ANOVA; Var.:AA%; R-sqr=.51903; Adj.:03806 (Tabela1)  
2 3-level factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=7,73516  
DV: AA%

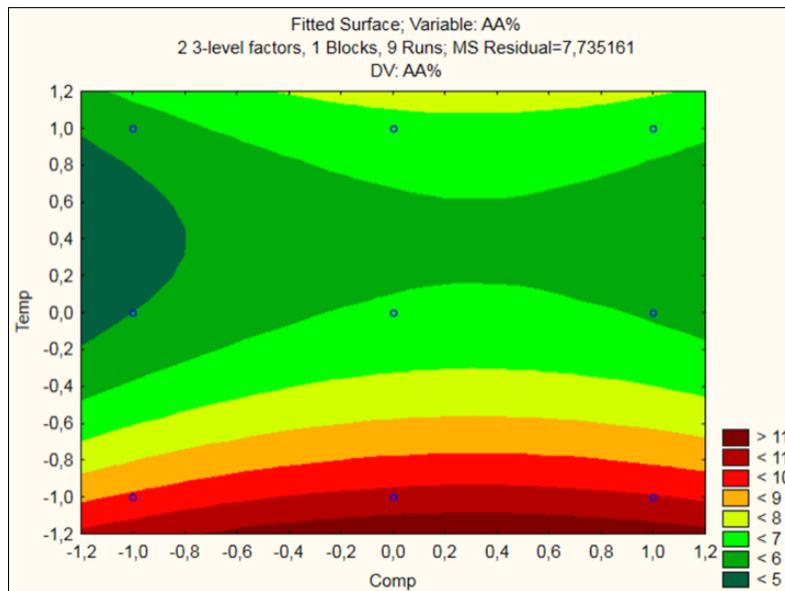
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Comp L+Q	2,21896	2	1,10948	0,143433	0,870643
(2)Temp L+Q	31,16976	2	15,58488	2,014810	0,248159
Error	30,94064	4	7,73516		
Total SS	64,32936	8			

Fonte: Elaboração do autor / Statistica 10.

Figura IX–Análise de Variância (Statistica 10).

[Picture IX – Analysis of variance (Statistica 10)].

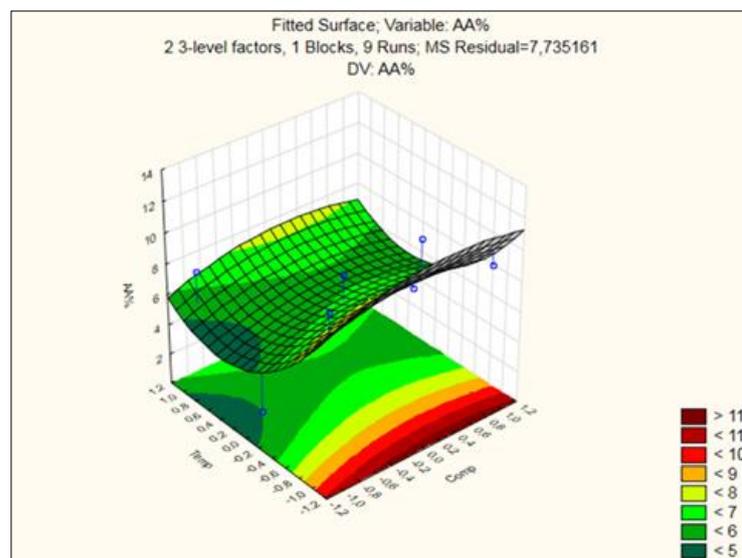
De acordo com os gráficos de superfície de resposta em 2D e 3D, representados nas figuras X e XI, nota-se que, quanto maior a temperatura de sinterização em relação a proporção das massas, menor a absorção de água (AA) nas peças cerâmicas. É possível verificar, também, que os menores valores de absorção de água estão compreendidos na faixa de coloração “verde” (<6) nas temperaturas de 1200°C e 1250°C, obtendo-se o melhor resultado dentre as composições e temperaturas simuladas.



Fonte: Elaboração do autor / Statistica 10.

Figura X– Gráfico de Superfície de Resposta 2D (Statistica 10).

[Picture X-2D Response Surface Chart (Statistica 10)].



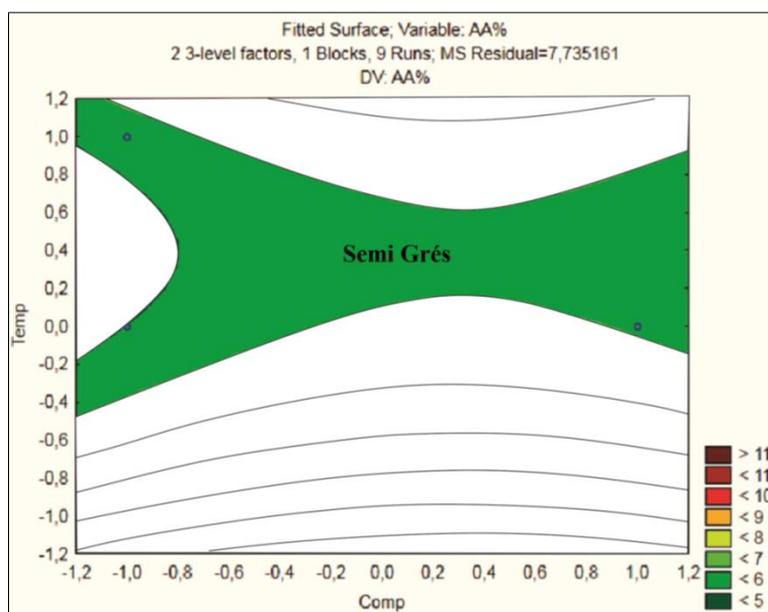
Fonte: Elaboração do autor / Statistica 10.

Figura XI – Gráfico de Superfície de Resposta 3D (Statistica 10).  
 [Picture XI -3D Response Surface Chart (Statistica 10)].

Nas figuras XII e XIII estão representadas as faixas ótimas de composição e temperatura dos materiais do tipo semi-grés e grés obtidas a partir da superfície de resposta.

A faixa ótima de composição e temperatura para o material semi-grés está compreendida entre as temperaturas de 1220°C – 1250°C nas composições: M40, M70, M80 representadas na figura XII.

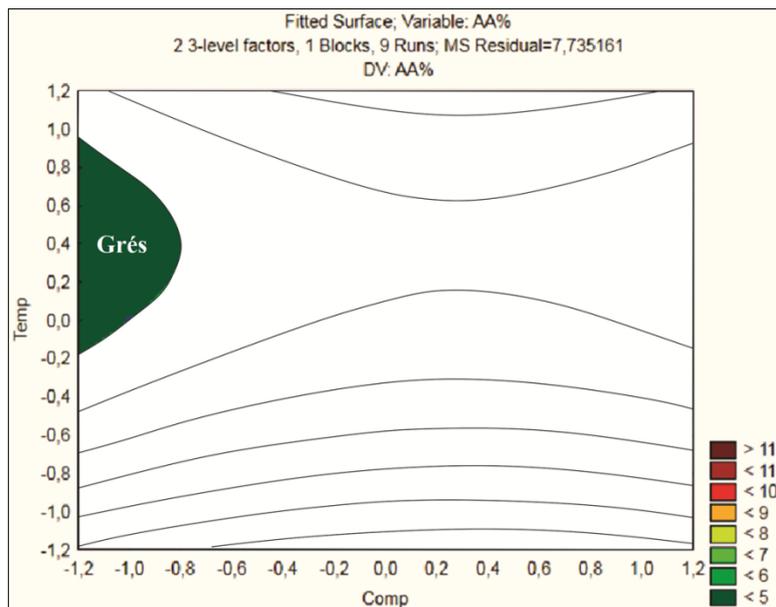
A faixa ótima de composição e temperatura para o material grés está na composição M40 entre as temperaturas de 1118°C – 1235°C, representadas na figura XIII.



Fonte: Elaboração do autor / Statistica 10.

Figura XII – Faixa de temperatura 1220°C – 1250°C e composição ótima (M40, M70, M80) – Material do tipo Semi-grés.

[Picture XII - Temperature range 1220 ° C - 1250 ° C and optimal composition (M40, M70, M80) - Semigrés material].



Fonte: Elaboração do autor / Statistica 10.

Figura XIII – Faixa de temperatura 1180°C – 1235°C e composição ótima (M40) – Material do tipo Grés

[Picture XIII- Temperature range 1180°C - 1235°C and optimal composition (M40) - Grés type material].

Nesse contexto, é possível também, através do programa de estatística (Statistica 10; Critical Values), estimar a dosagem ótima (otimização) para o experimento.

Após a análise, constatou-se que, a dosagem ótima após a otimização do processo da composição e temperatura é de 0,31 (M70) e 0,38 (1230°C) respectivamente, conforme demonstrado na figura XIV e XV. De acordo com os cálculos estatísticos de otimização de experimentos, o valor otimizado da (AA%) após simulação ficou em 5,87% (teoricamente), sendo classificado como cerâmicas do tipo semi-grés.

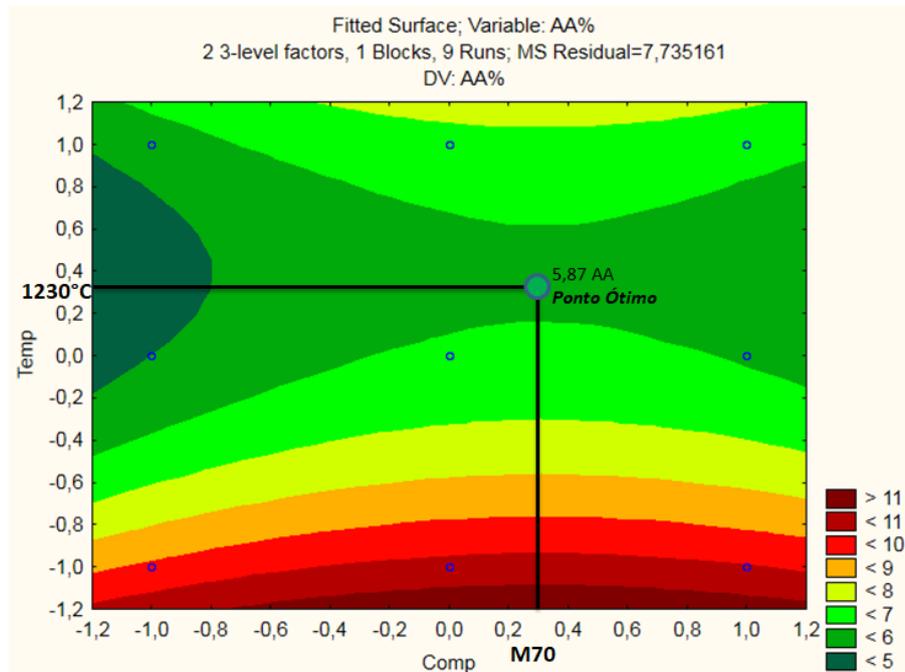
Critical values; Variable: AA% (Tabela1)  
Solution: saddlepoint  
Predicted value at solution: 5,872626

Factor	Observed Minimum	Critical Values	Observed Maximum
Comp	-1,00000	0,314988	1,000000
Temp	-1,00000	0,388810	1,000000

Fonte: Elaboração do autor / Statistica 10.

Figura XIV–Gráfico de Critical Values (Statistica 10).

[Picture XIV-Gráfico de Critical Values (Statistica 10)].



Fonte: Elaboração do autor / Statistica 10.

Figura XV– Gráfico de Representação de dosagem ótima do processo (Statistica 10).

[Picture XV- Representation graph of optimal dosage of the process (Statistica 10)].

Vale ressaltar, que os resultados das análises anteriores (ensaios realizados em laboratórios) sem a otimização, devem ser levados em consideração, pois, esses valores norteiam a faixa ótima de composição e temperatura para a mistura cerâmica trabalhada (junção do resultado prático (laboratório) e valor teórico da otimização do experimento (*Critical Values*)).

## 6. CONCLUSÕES

Com os dados obtidos foi comprovado que:

1. As composições (massas) formuladas a partir de caulim in natura, pós de rocha e vidro podem ser utilizadas na produção de materiais cerâmicos do tipo grés e semi grés;
2. O caulim utilizado possui alto teor de  $Al_2O_3$ , o mesmo está relacionado a presença de caulinita, dentro como principal papel aumentar a refratariedade das peças que utilizam esse tipo e matéria prima;
3. O pó de rocha possui uma quantidade elevada  $K_2O$ , que ao se misturar com outras matérias primas ocorrerá a transferência do potássio possibilitando em baixa temperatura comportamento refratário e em temperaturas acima  $1200^\circ C$  será o principal fundente;
4. O pó de vidro, possui uma quantidade significativa de  $Na_2O$ , esse álcali tem a função de atuar como fundente na massa;
5. As massas formuladas cuja as amostras obtiveram bons resultados após o processo de sinterização foram: M80, M70 e M40 sinterizadas nas seguintes temperaturas:  $1250^\circ$ ,  $1250^\circ C$  e  $1200^\circ C$  respectivamente. Todas as amostras evidenciadas acima, possui absorção de água (AA) inferior a 6%, sendo classificado como material cerâmico do tipo semi-grés.
6. Vale evidenciar, que nesta pesquisa, a massa M40 sinterizada a  $1200^\circ C$  obteve absorção de água (1,32%), cujo a peça segundo a norma é classificada como material cerâmico do tipo grés, comprovando que as matérias primas utilizadas podem produzir material gresificado;
7. Após a análise, o trabalho conseguiu provar que, após a otimização do processo, a dosagem ótima (teórica) para a composição é de (M70) e para temperatura é ( $1230^\circ C$ ) de acordo com os cálculos estatísticos de otimização de experimentos. Tendo como resultado otimizado o valor de 5,87% (AA%) sendo classificado conforme norma ABNT 13817:1997 como material cerâmico do tipo semi-grés; e
8. A faixa de composição e temperatura ótima da mistura cerâmica para A fabricação de materiais cerâmicos do tipo grés foi de ( $1180^\circ C - 1235^\circ C / M40$ ) e nas composições e semi-grés ( $1220^\circ C - 1250^\circ C / M40, M70$  e  $M80$ ), com baixa absorção de água (B1b-B11a 0,5% à 6%) por meio da superfície de resposta.

## REFERÊNCIAS

- ACCHAR, W.; VIEIRA, F. A.; HORTZA, D. Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Materials Science and Engineering*, v. 419, n. 1-2, p. 306-309, 2006.
- ALBUQUERQUER, R. F. SANTOS, G. M. I. LIMA, G. I. S. SANTOS, C. R. M. SOLEDADE, B. E. L. SOUZA, G. A. MANTINELLI, E. A. Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais. *Revista Cerâmica* 53, 2007.
- ALVES, M. R. F. V.; HOLANDA, F. S. R.; Reciclagem de Borra Oleosa através de Incorporação em Blocos Cerâmicos de Vedação. *Revista Cerâmica Industrial*, 2005.
- ANFACER, Associação Nacional Dos Fabricantes De Cerâmica Para Revestimentos, Louças Sanitárias E Congêneres; Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/mundial>  
>Acesso em 01/03/2019
- ARAUJO, J. F.; A influência da adição do caulim, quartzo e feldspato potássico na formulação de massas cerâmicas para telhas: Modelo Estatístico. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Engenharia Mecânica. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e Método de Ensaio: NBR-13817:1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e Método de Ensaio: NBR-13818:1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas para revestimento – Porcelanato: NBR-15463:2007.
- BACCHINI, A. V.; MANHÃES, R. T.; ALEXANDRE, J.; XAVIER, G. C.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; Utilização do planejamento experimental na incorporação do resíduo da indústria cerâmica em argamassas para obtenção da capacidade de retenção de água. *Revista Cerâmica* 54, 2008.
- BRAGANÇA, S.R., BERGMANN C.P. Comparação das propriedades de uma porcelana que utiliza vidro como fundente com uma tradicional – parte II; análise de fases e propriedades mecânicas. 2004. Curitiba. 48º CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO NACIONAL DE CERÂMICA. Anais.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de experimentos usando o estatística. Rio de Janeiro, RJ. E-papers serviços editoriais. LTDA, 2003.
- COELHO, J. M.; Desenvolvimento de Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Mineração E Transformação Mineral, 2009.
- COELHO, J; M.; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME; Relatório Técnico 69 -Perfil da Cerâmica de Revestimento; Projeto De Assistência Técnica Ao Setor De Energia, 2009.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – CPRM. Informe de Recursos Minerais. Programa Geologia do Brasil. Série Rochas e Minerais Industriais n.

03. Projeto Materiais de construção no domínio médio Amazonas. Manaus: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2008.

COMPARINI, A. Metodologia de superfície de resposta: uma introdução nos software R e estatística. 2009.

COSTA M.L. & MORAES E.L. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. Mineral. Dep., 33:283-297, 1998.

DEDAVID, B. A. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. Sumário Mineral. Vol 35, Brasília, 2015.

FREITAS, A. L. MONTEIRO, S. N. SANCHEZ, R. VIEIRA, C. M. F. Incorporação de coque de petróleo em cerâmica vermelha. Revista Cerâmica 57, 2011.

GIBERTONI, C., PAULIN F., P. I., MORELLI, M. R. Caracterização de Cerâmicas Sinterizadas por Fluxo Viscoso. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre – RS, 2004.

GIORI, A. J. N.; Influência Da Variabilidade Composicional Dos Resíduos De Rochas Ornamentais Em Propriedades Físicas E Microestruturais De Cerâmica Vermelha; Dissertação de Mestrado em Engenharia Química; Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

GODINHO, K.O. Incorporação de resíduos de vidro em cerâmica vermelha. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Campos dos Goytacazes - RJ, 2004.

GOMES, I. R. B.; Incorporação de resíduos industriais para produção de massas cerâmicas. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA - INT. Manual de conservação de energia na indústria de cerâmica vermelha. Rio de Janeiro: INT, 40 p. , 1993.

JESUS, A. M.; Utilização de Lodo de Estação de Tratamento de Água Para Produção de Geopolímeros. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de pós-graduação em Engenharia Civil. Amazonas, 2018.

JOAQUIM, J. T.; Utilização de resíduos da mineração de carvão na indústria cerâmica. 2009. 76 f. TCC (Curso de Tecnologia em Cerâmica) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2009.

JUNIOR, J. C. C. S. Estudo da massa cerâmica triaxial visando otimização do ciclo da queima da indústria de cerâmica estrutural. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

LIMA, R. H. C.; Preparação e controle de massas para o APL de cerâmicas vermelha de Russas – Ceará. Banco do Norte. Fortaleza - CE, 2010.

LIMA, R.H.C. et. al. Informe de Recursos Minerais. Série Rochas e Minerais Industriais n. 03. Projeto Materiais de construção no domínio médio Amazonas. Manaus: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2008.

LIMA, R.H.C.; PEREIRA, W.L.; CAETANO JR, A.DE C.; PRADO, A.C.A. Aspectos Texturais do Saprólito da Formação Alter do Chão no Estado do Amazonas.56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, 2012.

LUZ, C. J. Desenvolvimento de formulações para produção de grés porcelanato a partir de matérias-primas da região da bacia do Parnaíba. Dissertação de Mestrado. Natal-RN, 2008.

MACEDO, R. M. P. R. Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para a formulação de massas cerâmicas para telhas. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MEDEIROS, E. N. M. Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasil, Brasília, 2010.

MELLO, R.M.; SANTOS, T.S.; DAVI, C.; PAULA, E. (2004). Utilização do Resíduo Proveniente do Acabamento de Mármore e Granitos como Matéria Prima em Cerâmica Vermelha. Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba - PR. 10p.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, FERREIRA, H. C.; Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos. Revista Matéria, v. 12, n. 1, pp. 226 – 236, 2007.

MORELLI, A.C, BALDO, J.B. Barbotinas cerâmicas contendo rejeito de vidro soda cal para maturação em baixa temperatura; Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 8, n.3, maio/junho, 2003

MYMRINE, Vsévolod A. et al. Structure formation processes of composites on the base of ink rejected sludge. Construction and Building Materials, v. 102, p. 141-148, 2015.

NANDI, S.V.;ZACCARON, A.; FERNANDES, P.; DAGOSTIN, J.P.; BERNADIN, A.M.; Adição de Vidro Reciclado de Lâmpadas na Fabricação de Cerâmica Vermelha. Revista Cerâmica Industrial, 2014.

NASCIMENTO, L. C.; LIMA, R. H. C. The kaolin of the amazon region and its potential for the manufacture of ceramic materials. In: 7 Internacional Congresson Ceramics, 2018, Foz do Igaçu. Anais do 7 Internacional Congresson Ceramics, 2018.

- NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C.; SILVA, M.C. (2000). Potencial de Utilização de Resíduo da Serragem de Granito na Fabricação de Revestimento Cerâmico – Parte I. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro – SP. 14p.
- NOBRE, L. L. S.; ACCHAR, W. Aproveitamento de rejeitos da mineração de caulim em cerâmica branca. HOLOS, Vol 3, 2010.
- NUNES, C. G. ; LIMA, R. H. C. ; OLIVEIRA, A. S. . Potencial de Petrofertilização de um latossolo a partir de um monzogranito. In: 49 Congresso Brasileiro de Geologia, 2018, Rio de Janeiro. Anais do 49 Congresso Brasileiro de Geologia, 2018.
- OLIVEIRA, G. E.;VIEIRA, C. M. F.; FILHO, J. D.; HOLANDA, J. N. F. Influência da adição de finos de coque sobre as propriedades cerâmicas da massa para telhas. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis-SC. Jun-2001.
- PEREIRA FILHO, F.I., COSIN, S., VALERA, T.S., TOFFOLI, S.M. Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC). São Paulo-SP, 2002.
- Pereira, W.L.; LIMA, R. H. C.; SILVA, C. C.. Análise mineralógica, estrutural e tecnológica de caulins da formação Alter do Chão na porção nordeste do Amazonas. In: Paulo Sergio de Sousa Gorayeb; Aline Maria Meiguins de Lima. (Org.). Análise mineralógica, estrutural e tecnológica de caulins da formação Alter do Chão na porção nordeste do Amazonas. 10ed. Belém: SBG-NO, 2017, v.10, p. 1-300.
- PINHEIRO, B. C. A. Processamento e caracterização de massas cerâmicas incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada para fabricação de grés porcelanato. Tese de Doutorado. Centro de Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2009.
- PIZON, F, M.; QUALITEC-APPLUS-Análise Da Eficiência Energética Em Segmentos Industriais Seleccionados: Cerâmica, 2018.
- PRADO, U. S.; BRESSIANI, J. C.; Panorama Da Indústria Cerâmica Brasileira Na Última Década; 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica; 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica. 2012.
- PRADO, Ulisses Soares do; BRESSIANI, José Carlos. Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década. Cerâmica Industrial, v.18, n.1, jan/fev, 2013.
- RIBEIRO, S.; LUZ, A.P. Uso do pó de vidro como fundente na produção de grés porcelanato. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro – SP. 2005.
- ROCHA, R. D. C.; ZOREL JR., H. E.; LANDO, T. Utilização de planejamento experimental no estudo para imobilização de lodo galvânico em cerâmica vermelha para minimização de impactos ambientais. Revista Cerâmica 63, 2017.
- RODRIGUES, V.O. ; SOUZA, W.R. ; LIMA, R. H. C. ; CASTRO, R. T. Caracterização das matérias primas empregadas na fabricação de produtos do pólo cerâmico de Iranduba - Am. Cerâmica Industrial (Impresso), v. 20, p. 37-40, 2015.
- SANTOS, L. F.; LIMA, R. H. C. Caracterização Tecnológica das Matérias-Primas Argilosas do Médio Amazonas. Revista Cerâmica Industrial, 2016.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia das Argilas. 2 Edição, São Paulo, Edgard Blucher. V. 01, 408 p. 1989.

SHELBY, J.E. Introduction to Glass Science and Technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.

SILVA, H. C. Delineamento de misturas aplicado a formulações cerâmicas multicomponentes. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2006.

SILVA, H. C.; SOUZA, F. A. C.; SILVA, N. S.; HOTZA, D. Otimização de Fórmulas de Massas Cerâmicas de Faiança. Revista Cerâmica Industrial, 2009.

SILVA, N. S.; SILVA, H. C. Modelagem experimental por delineamento de misturas: Aplicado no desenvolvimento de massa de porcelanato esmaltado. Disponível em: [www.t-cota.com.br/admin/arquivos/artigos/76.pdf](http://www.t-cota.com.br/admin/arquivos/artigos/76.pdf) Acessado em: 15 jun. 2017.

SINDICERAM, Sindicato das Indústrias de Cerâmica - Criciúma –SC; Disponível em: <http://www.sindiceram.com.br/dados-do-setor>>Acesso em 20/03/2019

SOUZA V.S., MARQUES S.N.S., NASCIMENTO R.S.C., VALÉRIO C.S. 2007. Texturas e estruturas em rochas piroclásticas e vulcânicas paleoproterozóicas do Grupo iricoumé, sudeste do Município de Presidente Figueiredo. In: SBGNO, Simp. Geol. Amaz., 10, Proto Velho, Atas, p.61-64, CD-Rom.

SOUZA, J. B. M.; NASCIMENTO, P. H. M.; LIMA, A. G. B.; Análise Da Resistência A Flexão Em Três Pontos Na Produção De Porcelanato Utilizando Resíduos De Caulim E Granito. 14º Congresso Nacional de Meio Ambiente. 2017.

SOUZA, L. L. Aproveitamento de resíduo de caulim em cerâmica branca. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2007.

TAGUCHI, S. P. Caracterização física e química do resíduo granítico iberê crema boudeax, iberê Golden e twilight proveniente do corte utilizados multifios. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 20º CBECIMAT, 2012.

TAGUCHI, S. P.; SANTOS, J. C.; GOMES, T. M.; CUNHA, N. A. Avaliação das propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha 82 ornamental proveniente do tear de fio diamantado. Cerâmica, São Paulo, v.60, p.291-296, 2014.

TARTARI, R.; DIAZ-MORA, N.; MODENES, A. N.; PIANARO, S. A. Lodo gerado na estação de tratamento de água Tamanduá, Foz do Iguaçu, PR, como aditivo em argilas para cerâmica vermelha. Parte I: caracterização do lodo e de argilas do terceiro planalto paranaense. Cerâmica, n 57, p. 288-293, 2011.

TARVORNPANICH, T.; SOUZA, G. P. Use of soda-lime-silica waste glass as analternative flux in traditional ceramics. GEOTHAI'07 International Conference on Geology of Thailand: Towards Sustainable Developmentand Sufficiency Economy, 2007.

USIMINAS.; SCUDELLER, L. A. M. et al. Processo para obtenção de vidro negro e vitrocerâmica escura a partir de escória de aciaria. BR PI 0005482-8, 19 out. 2000, 04 jun. 2002.

VALÉRIO C.S. 2006. Magmatismo Paleoproterozóico do extremo sul do Escudo das Guianas, município de Presidente Figueiredo (AM): geologia, geoquímica e geocronologia Pb-Pb em zircão. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas, 112p.

VIDA, T. A.; NETO, E. F.; RABELO, A. A. Caracterização de massas cerâmicas utilizando matéria-prima do Pará: caulim in natura. Universidade Federal do Pará – Faculdade de Engenharia de Materiais. Marabá – PA, 2010.

VSÉVOLOD, A. Mymrin et al. Red ceramics from composites of hazardous sludge with foundry sand, glass waste and acid neutralization salts. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016.

XAVIER; G. C.; SABOYA; F. MAIA; P. C. A.; ALEXANDRE; J.; Análise de processos de degradação acelerada em laboratório para estudo da durabilidade de peças cerâmicas vermelhas incorporadas com resíduo de granito. Cerâmica vol.55 no.333 São Paulo Jan./Mar. 2009.

ZACCARON, A.; BERNARDIN, A. M.; ROSSO, F.; NANDI, V. S.; PICOLLI, R.; BENEDET, G. A. Utilização de Vidro de Garrafas para Redução da Absorção de Água em Produtos de Cerâmica Vermelha. Revista Cerâmica Industrial, 2016.