

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DANIELLE VERDIERI ANTUNES

**USO DE RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO PARA COLORAÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA**

CRICIUMA, 30 DE NOVEMBRO DE 2009

DANIELLE VERDIERI ANTUNES

**USO DE RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO PARA COLORAÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade do
Extremo Sul Catarinense - UNESC,
para a obtenção do título de
Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael
Bernardin

CRICIÚMA, NOVEMBRO DE 2009

DANIELLE VERDIERI ANTUNES

**USO DE RESÍDUO DE MINÉRIO DE FERRO PARA COLORAÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Engenharia de Materiais, no Curso de Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Criciúma, 10 de Dezembro de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Adriano Michael Bernardin – Dr.Eng. – (UNESC)-Orientador

Prof. Márcio Roberto Rocha – Dr.Eng. – (UNESC)

Prof. Elídio Angioletto– Dr.Eng. – (UNESC)

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, a minha Mãe, e ao meu Esposo que foram os alicerces para a minha formação. A minha filha Luísa e a minha Família por existir e me apoiar sempre em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por guiar e iluminar meus caminhos durante o decorrer do curso.

Em especial minha mãe Sirlei e meu esposo Tales que me apoiaram com palavras de ânimo e incentivo durante toda esta jornada e que eu os amo muito.

Agradeço a minha filha Luísa, pois o meu coração se enche de orgulho por te ver saudável e tão cheio de vida, o tempo tem dado o crescimento que você precisa para encarar o mundo de frente, crescer com ele.

Que hoje e em todos os dias possa haver alegria nesse seu coração que bate forte na alegria da vida por tudo que ela tem te dado. Obrigado por você existir filha.

Agradeço aos meus familiares, Tia Jane e Tio Marcos por ficarem com minha filha nas horas que precisei estudar ou mesmo fazer o TCC e meus primos e padrinhos da Luísa, Diego e Guilherme, que tanto os adora.

A minha avó Vanilda, e ao meu avô Idemar (in memóriam) meus exemplos de vida.

A minha sogra Irene e meu sogro José por sempre me incentivaram, na minha caminhada.

Aos colegas de faculdade serei grata por toda minha vida e principalmente para Greiziela, Sidnéia e Joel que estiveram sempre comigo durante todo o período de faculdade, ajudando nas horas difíceis e compartilhando os momentos alegres sempre unidos.

A meu orientador Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin e demais professores do Curso de Engenharia de materiais. E todos que me ajudaram nesta caminhada de forma direta ou indireta.

A COLORMINAS por toda a atenção e ajuda dada pelos funcionários Suelen e Fernando.

Ao meu eterno amigo Pity, companheiro de todas as horas.

Muito obrigada!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Capacidade Produtiva, ANFACER, 2009	15
Figura 2. Nomenclatura das micas e minerais semelhantes, SANTOS, 1989.....	22
Figura 3. Matéria-prima com e sem risco de choque térmico, MÁS, 2000	24
Figura 4. Sinterização, MÁS, 2000	25
Figura 5. Tipos de tijolos maciços, FACINCANI, 1992	27
Figura 6. Dimensões e formas de tijolos, FACINCANI, 1992	28
Figura 7. Tijolo de face à vista (40% de vazios), FACINCANI, 1992	28
Figura 8. Tipos de telhas: colonial (a), francesa (b), holandesa (c) portuguesa (d), FACINCANI, 1992	29
Figura 9. Coberturas de telhas holandesa e colonial, FACINCANI, 1992	29
Figura 10. Fluxograma do processo fabricação de telhas, NATREB e BONFANTI, 2008	31
Figura 11. Forno intermitente, tipo abóboda, KAWAGUTI, 2004.....	35
Figura 12. (a) saída da pasta extrudada na maromba, b) vista da maromba, do autor, 2000	45
Figura 13. (a) moinho de bolas; (b) carregamento do moinho; (c) tamanho das bolas, do autor, 2009.	48
Figura 14. Misturas, do autor, 2009.....	49
Figura 15. Prensa hidráulica, do autor, 2009.....	50
Figura 16. Pastilhas prensadas, do autor, 2009	50
Figura 17. Estufa para secagem das amostras prensadas, do autor, 2009	51
Figura 18. Forno elétrico de laboratório utilizado para queima das misturas, do autor, 2009	51
Figura 19. Amostras submersas em água à temperatura ambiente, do autor, 2009	53
Figura 20. Plano de cromaticidade, NEWSPAPER & TECHNOLOGY, 2009	54
Figura 21. Difratoograma de amostra da pasta cerâmica, mostrando os espaçamentos basais, do autor, 2009	57
Figura 22. Difratoograma de amostra do resíduo de minério de ferro, do autor, 2009	57
Figura 23. Superfície de resposta e curva de nível para a retração de queima, do autor, 2009	60
Figura 24. Superfície de resposta e curva de nível para a absorção de água, do autor, 2009	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Capacidade Produtiva de Cerâmica Vermelha.....	16
Tabela 2. Temperaturas típicas de queima	26
Tabela 3. Análise de variância para o modelo de efeitos fixos a três fatores	42
Tabela 4. Projeto fatorial completo tipo 2^3 com três fatores, dois níveis e um ponto central replicado duas vezes	44
Tabela 5. Misturas entre a pasta cerâmica e o resíduo, do autor, 2009.....	48
Tabela 6. Planejamento experimental estatístico fatorial completo do tipo 2^3 com ponto central replicado duas vezes (2^3+3).....	51
Tabela 7. Análise química da pasta de argila e do resíduo de minério de ferro	56
Tabela 8. Resultados para o planejamento experimental estatístico fatorial completo do tipo 2^3 com ponto central replicado duas vezes (2^3+3).....	58
Tabela 9. Análise de variância para a retração de queima (%)	59
Tabela 10. Análise de variância para a absorção de água (%)	61
Tabela 11. Análise de variância para a resistência à tração (%).....	62
Tabela 12. Análise de variância para a variação de tonalidade (%).....	63
Tabela 13. Análise de variância para a variação de tonalidade (%).....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETE - Estação de tratamento de efluentes

RAU - Resíduos assimiláveis a urbanos

RI - Resíduos inertes

RTPs - Resíduos tóxicos e perigosos

DRX – Difração de raios X

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

LAMAT – Laboratório de Materiais

IPAT – Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas.

MUE – Máquina Universal de Ensaio

SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
1.1. Objetivos.....	12
1.2. Justificativa	13
2. Revisão Bibliográfica	14
2.1. Introdução à Cerâmica Vermelha	14
2.2. Matérias-Primas	16
2.2.1. Argilas.....	16
2.2.2. Caulinita.....	18
2.2.3. Montmorilonita ou Esmectita	20
2.2.4. Ilita-Mica Moscovita	21
2.3. Características Técnicas	22
2.3.1. Reações Durante a Queima da Argila	23
2.4. Tipologia da Cerâmica Vermelha	27
2.5. Processo de Fabricação de Telhas Cerâmicas	29
2.5.1. Caixa Alimentador	32
2.5.2. Desintegrador	32
2.5.3. Misturador.....	32
2.5.4. Laminador.....	32
2.5.5. Extrusão	33
2.5.6. Prensagem	33
2.5.7. Secagem	33
2.5.8. Processo de Queima para Telhas	34
2.6. Normas para Cerâmica Vermelha	35
2.7. Resíduos Sólidos Industriais e a Cerâmica Vermelha	36
2.7.1. Tratamento dos Resíduos Sólidos Industriais	38
2.8. Planejamento Fatorial Estatístico	39
3. Materiais e Métodos	45
3.1. Coleta da Pasta Cerâmica e do Resíduo.....	45
3.2. Caracterização da Pasta Cerâmica e do Resíduo.....	46
3.2.1. Fluorescência de Raios X.....	46
3.2.2. Difração de Raios X.....	46
3.3. Secagem da Pasta Cerâmica e do Resíduo.....	47

3.4. Desagregação da Pasta Argilosa	47
3.5. Preparação das Formulações Cerâmicas.....	48
3.6. Prensagem das Misturas	49
3.7. Queima.....	50
3.8. Caracterização das Misturas	52
3.8.1. Retração de Queima.....	52
3.8.2. Absorção de Água	52
3.8.3. Variação de Tonalidade.....	53
3.8.4. Resistência à Tração por Compressão Diametral	55
4. Resultados e Discussão	56
4.1. Análises da Pasta de Argila e do Resíduo de Minério de Ferro	56
4.2. Análises das Misturas.....	58
4.2.1. Retração Linear Após Queima	59
4.2.2. Absorção de Água	60
4.2.3. Resistência Mecânica à Tração por Compressão Diametral	62
4.2.4. Variação de Tonalidade.....	63
5. Conclusões.....	66
Referências Bibliográficas	68

1. Introdução

Os materiais cerâmicos podem ser usados em uma grande variedade de aplicações devido as suas excelentes propriedades. Suportam temperaturas elevadas, superiores a 1000°C, possuem boas propriedades químicas e mecânicas. A grande limitação do uso destes materiais é decorrente de sua acentuada fragilidade.

A grande produção nacional de telhas e tijolos consome um volume enorme de matérias-primas retiradas do meio ambiente. Essa retirada constante causa sérios danos ao meio ambiente e indiretamente ao ser humano. Atualmente existem vários processos alternativos que visam à substituição destas matérias-primas naturais por subprodutos industriais, a utilização destes resíduos pode diminuir o impacto ambiental causado pela extração diária.

Esta idéia de utilizar matérias-primas alternativas vem ao encontro com os interesses de muitas indústrias que buscam um destino ecologicamente correto para seus subprodutos industriais. Todo esse trabalho de substituição dos componentes naturais e essenciais do processo de fabricação de tijolos e telhas pode ser associado à busca de alternativas para a melhoria das propriedades destes materiais, ou seja, desenvolvimento de novos produtos.

Neste contexto muitos estudos buscam melhorar as propriedades das peças cerâmicas produzidas com esta adição de resíduos industriais. Muitas vezes essa incorporação busca também a inertização dos resíduos que podem trazer riscos ao meio ambiente e à saúde humana se forem depositados de forma inadequada.

Os resíduos industriais utilizados provêm de diversos setores como a indústria vidreira, de curtumes, de siderurgia, de beneficiamento de pedras ornamentais, de derivados de petróleo, entre outros. Vale a pena ressaltar ainda que uma grande parcela dos resíduos reutilizados em cerâmica vermelha são provenientes das próprias indústrias cerâmicas. Desta forma consegue-se diminuir as perdas do processo produtivo e diminuir custos com matéria-prima, uma vez que os resíduos apresentam uma composição química semelhante a dos materiais usados para a produção de peças cerâmicas.

A cerâmica vermelha absorve grande parte destas incorporações. Existem vários trabalhos científicos que mostram o desenvolvimento de formulações

alternativas, utilizando resíduos industriais, e assim contribuindo efetivamente na diminuição do impacto ambiental que estes resíduos causariam se fossem depositados de forma inadequada no meio ambiente.

No caso particular desta pesquisa, propõe-se desenvolver um material cerâmico, obtido pela incorporação de um resíduo industrial do processamento de minério de ferro da região de Minas Gerais. Um dos pontos importantes da proposta desta pesquisa é avaliar as características fundamentais que um subproduto industrial deve apresentar para ser utilizado como uma matéria-prima alternativa na indústria de cerâmica vermelha.

1.1. Objetivos

Geral

Controlar a tonalidade de um produto de cerâmica vermelha a partir do uso do resíduo de minério de ferro.

Específicos

Caracterizar o resíduo de minério de ferro para verificar seu potencial de coloração em termos de composição química, de fases e comportamento térmico.

Caracterizar uma pasta utilizada para fabricação de cerâmica vermelha.

Estudar os efeitos que afetam a coloração da cerâmica vermelha pela adição do resíduo de minério de ferro.

Caracterizar o produto cerâmico obtido em função de normas, para blocos e tijolos ABNT NBR15. 270 1-2-3 e para telhas ABNT NBR15310(2009).

1.2. Justificativa

Os resíduos gerados em qualquer indústria constituem uma das principais preocupações ambientais a serem enfrentadas pela sociedade que almeja alcançar o desenvolvimento sustentável.

Partindo desta premissa, pensou-se em realizar um estudo verificando assim a possibilidade de se desenvolver métodos para incorporar o resíduo de tratamento de minério de ferro na formulação de massa cerâmica vermelha. O resíduo de minério de ferro foi obtido da empresa Samarco Mineração, de Minas Gerais, do processo de deslamagem (hidrociclones) antes da flotação para redução do teor de sílica no minério de ferro a ser pelletizado, sendo o resíduo originado do processamento deste minério.

A grande vantagem da incorporação de resíduos de processo em produtos cerâmicos é a correta destinação final do resíduo de minério de ferro, diminuindo assim o impacto ambiental oriundo das atividades de mineração, desde que o produto final obtido atenda às normas ambientais vigentes.

Este trabalho tem relevância ambiental, justamente por estudar a utilização de resíduo de processo produtivo em fabricação de massa cerâmica para telhas.

2. Revisão Bibliográfica

A cerâmica estrutural, também conhecida por cerâmica vermelha, é uma subdivisão da grande área cerâmica. A classificação das subáreas na cerâmica é bem diversificada e varia de autor para autor. É um setor que absorve com grande facilidade a incorporação de materiais alternativos.

Esta incorporação tem como base a análise do mercado, do processo de fabricação, das propriedades dos produtos e das características dos subprodutos industriais utilizados como matéria-prima alternativa.

2.1. Introdução à Cerâmica Vermelha

A cerâmica é o material artificial mais antigo produzido pelo homem, existindo há cerca de dez a quinze mil anos. Do grego "kéramos", "terra queimada" ou "argila queimada" é um material de imensa resistência, sendo freqüentemente encontrado em escavações arqueológicas.

A cerâmica é uma atividade de produção de artefatos a partir da argila, que se torna muito plástica e fácil de moldar quando umedecida. Depois de submetida a uma secagem para retirar a maior parte da água, a peça moldada é submetida a altas temperaturas ao redor de 1.000°C, que lhe atribuem rigidez e resistência, mediante a fusão de certos componentes da massa, e em alguns casos fixando os vidrados na superfície (ANFACER, 2009). Essas propriedades permitiram que a cerâmica fosse utilizada na construção de casas, vasilhames para uso doméstico e armazenamento de alimentos, vinhos, óleos, perfumes, na construção de urnas funerárias e até para escrita.

A cerâmica pode ser uma atividade artística, em que são produzidos artefatos com valor estético, ou uma atividade industrial em que são produzidos artefatos para uso na construção civil e engenharia.

Nos últimos anos, acompanhando a evolução industrial, a indústria cerâmica adotou a produção em massa, garantida pela indústria de equipamentos, e a introdução de técnicas de gestão, incluindo o controle de matérias-primas, dos processos e dos produtos fabricados.



Figura 1. Capacidade Produtiva, ANFACER, 2009

A cerâmica vermelha compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo, porém o mais correto é em materiais de revestimento.

O setor de revestimentos cerâmicos do Brasil é constituído por 94 empresas, com 117 plantas industriais. Instaladas em 18 estados, tem sua maior concentração em São Paulo e Santa Catarina e em expansão na região Nordeste do país. A figura 1 mostra a produção nacional de revestimentos cerâmicos, com estimativa para o ano de 2009.

Os fabricantes brasileiros estão alinhados com a melhor tecnologia disponível no mundo e, a quase totalidade de sua produção está em conformidade com as normas internacionais de qualidade.

O Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo, Tabela 1. O número de cerâmicas e olarias no Brasil é de aproximadamente 5.500 empresas.

Tabela 1. Capacidade Produtiva de Cerâmica Vermelha

	nº aproximado de empresas	% aproximado por área	prod./mês (nº de peças)	consumo em t/mês: (matéria- prima: argila)
blocos/tijolos	3600	63%	4.000.000.000	7.800.000
telhas	1900	36%	1.300.000.000	2.500.000

Fonte: ANICER, 2009

A indústria da cerâmica vermelha gera 400 mil empregos diretos, 1,25 milhão de empregos indiretos, tem um faturamento anual de R\$ 6 bilhões, representa 4,8% da indústria da construção civil (ANICER, 2009), sendo que a indústria da construção civil é responsável por 7,3% do PIB nacional, ou seja, R\$ 126,2 bilhões, e o macrossetor da Construção representa 18,4% do PIB nacional (CBIC, 2009).

2.2. Matérias-Primas

A indústria cerâmica tradicional está baseada no emprego de matérias-primas naturais e no caso das peças cerâmicas para pavimento e revestimentos, essas matérias-primas são essencialmente de natureza argilosa.

O estudo de matérias-primas argilosas empregadas nas indústrias de cerâmica vermelha estrutural tem como meta a busca de informações que possam auxiliar no desenvolvimento de produtos e processos. O resultado poderá ser refletido através da obtenção de tijolos e telhas de melhor qualidade, seja por mudanças nas formulações das misturas, seja por melhorias no processo de fabricação, através do controle das propriedades das matérias-primas (GRUN *et al*, 2005).

2.2.1. Argilas

O nome "argila" (SANTOS, 1989) é usado como termo petrográfico para designar rocha e também como um termo para designar uma faixa de dimensões de partículas na análise mecânica de rochas sedimentares e solos. Como termo

petrográfico, é difícil de ser definido precisamente devido à grande variedade de materiais que têm sido designados por argilas. De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa, que desenvolve plasticidade quando misturado com certa quantidade de água.

Por plasticidade entende-se de modo amplo a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada. Análises químicas de argilas mostram que são constituídas essencialmente por silício, alumínio e água, e, freqüentemente, por quantidades apreciáveis de ferro e de metais alcalinos e alcalino-terrosos. A dificuldade dessa definição é a de que alguns materiais argilosos não satisfazem a todas as especificações: por exemplo, as argilas tipo flint (flint-clays) não apresentam plasticidade quando misturadas com água, embora tenham os outros atributos de argila.

O termo argila não tem significado: é usado para os materiais que são o resultado do intemperismo, da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (SANTOS, 1989).

A fração de uma argila que contém as partículas de menores diâmetros é geralmente a $2\mu\text{m}$. A maior dimensão das partículas da "fração argila" é definida de maneira diferente em diferentes ramos da ciência. Em geologia, a tendência tem sido a de seguir a escala de Wentworth, que define "fração argila" como aquela que tem diâmetro equivalente inferior a $4\mu\text{m}$.

Em estudos de solos, a tendência usual é a de usar $2\mu\text{m}$ como o limite superior de dimensões da fração argila. Muito embora não exista uma divisão universalmente aceita dos "argilominerais" ou "minerais de argila" nos sedimentos argilosos, um grande número de análises das partículas mostrou que há uma tendência geral de os argilominerais concentrarem-se na fração de diâmetro inferior a $2\mu\text{m}$ ou então os argilominerais de maiores dimensões facilmente se desagregarem abaixo dessas dimensões quando a argila é dispersa em água. Também essas análises mostraram que os "não-argilominerais" estão geralmente ausentes na fração de diâmetro inferior a $2\mu\text{m}$.

Desta forma, uma separação nas frações acima e abaixo de $2\mu\text{m}$ é a melhor maneira para separar qualitativa e, em certos casos, quantitativamente, os argilominerais dos não-argilominerais e esta é, portanto, uma razão fundamental

para colocar $2\mu\text{m}$ como limite superior de tamanho da fração argila (SANTOS, 1989).

O termo "material argiloso" pode ser aplicado a qualquer material natural de textura terrosa ou argilácea, independentemente de a composição ser essencialmente de argilominerais; as argilas, folhelhos, e argilitos dos geólogos são materiais argilosos; os solos podem ser também incluídos desde que tenham textura argilosa e contenham um teor elevado da fração argila.

Caulins, bentonitas, ball-clays, argilas refratárias, flint-clays, terras fuller são tipos especiais de argilas que têm definições particulares, que podem apresentar variações, quer devido ao emprego tecnológico da argila, quer devido à origem geológica ou à composição (SANTOS, 1989).

Argilominerais cristalinos são silicatos hidratados de reticulado ou rede cristalina em camadas (lamelar) ou de estrutura fibrosa, constituídos por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros SiO_4 ordenados em forma hexagonal, condensados com folhas ou camadas octaédricas; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas de pequenas dimensões. É importante assinalar que a "fração argila", isto é, a fração de diâmetro equivalente inferior a $2\mu\text{m}$ geralmente pode ser obtida após sedimentação de uma dispersão de argila em água (1g em 100 ml de água), alcalinizada por um defloculante, como silicato de sódio, pirofosfato de sódio ou hidróxido de sódio ou amônio: a dispersão coloidal obtida, após sedimentação de 48 horas, contém a "fração argila", isto é, os argilominerais, matéria orgânica e outros minerais que possuem diâmetros equivalentes inferiores a $2\mu\text{m}$ (SANTOS, 1989).

2.2.2. Caulinita

Caulinita é o argilomineral mais freqüente encontrado na natureza. É formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada folha de gibsita, ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente polar. Santos (1989) define célula unitária como um volume conveniente, freqüentemente o menor volume, do cristal limitado por três pares de lados paralelos; por movimentos paralelos aos três eixos cristalográficos a,

b, c da célula unitária, o cristal pode ser reproduzido; a célula unitária deve ser escolhida de modo a ter a mesma simetria do cristal total.

A fórmula estrutural da célula unitária é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual: SiO_2 46,54%; Al_2O_3 39,50%; H_2O 13,96%. Numa caulinita do tipo denominado “bem cristalizada” (com ordem no eixo b) existe um empilhamento regular das folhas unitárias; os planos entre as camadas 1:1 são um plano de clivagem, mas essa clivagem não é fácil devido às ligações ou pontes de hidrogênio entre as camadas.

Na caulinita do tipo “bem cristalizada”, os ângulos da célula unitária permitem uma seqüência de empilhamento em que as unidades de caulinita se acham imediatamente umas sobre as outras. Este tipo de caulinita, bem ordenado e bem cristalizado, não é comum. Micrografias eletrônicas mostram que a caulinita bem cristalizada é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, que refletem o caráter pseudo-hexagonal da estrutura da caulinita, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio.

Em muitos caulins sedimentares e argilas refratárias encontra-se um tipo de caulinita que tem uma estrutura com uma distorção peculiar, é o tipo chamado impropriamente de “caulinita mal cristalizada” ou de “mineral das argilas refratárias”; o nome mais apropriado é “caulinita com desordem ao longo do eixo b”. Nas partículas desse tipo de caulinita, o perfil hexagonal é geralmente menos nítido, porém pode existir; as placas são menores e mais finas apresentando uma maior tendência à clivagem basal; às vezes, as placas são tão finas que apresentam tendência a enrolar nas bordas.

A haloisita tem uma estrutura cristalina semelhante à da caulinita, mas as camadas sucessivas estão deslocadas de frações pequenas das dimensões da célula unitária, mais ou menos ao caso, ao longo das direções horizontais dos eixos a e b. Existem duas formas de haloisita: uma forma de maior hidratação, em que uma camada monomolecular de água separa as camadas estruturais, e uma forma de menor hidratação, que não possui essa camada de água. A forma de menor hidratação tem o nome de haloisita $2\text{H}_2\text{O}$ ou meta-haloisita e a fórmula $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, idêntica à da caulinita; a forma de maior hidratação tem o nome de haloisita $4\text{H}_2\text{O}$ ou endelita; a fórmula estrutural é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_8.4\text{H}_2\text{O}$, havendo, pois, quatro moléculas da água interlamelar por célula unitária de haloisita $4\text{H}_2\text{O}$ ou endelita.

Muito embora as composições químicas sejam semelhantes, existe uma diferença na morfologia entre as partículas de caulinita e as de haloisita $2\text{H}_2\text{O}$: a caulinita aparece como partículas lamelares de perfil hexagonal ou irregular, enquanto a haloisita $2\text{H}_2\text{O}$ e mesmo $4\text{H}_2\text{O}$ aparecem como tubos ou cilindros; na transição para a forma $2\text{H}_2\text{O}$ os tubos freqüentemente se achatam, trincam longitudinalmente ou desenrolam.

2.2.3. Montmorilonita ou Esmectita

São constituídas por duas folhas de silicato tetraédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As folhas estão empilhadas ao acaso uma sobre as outras, em alguns tipos, e com alguma ordem, em outros. Pode haver substituições isomórficas em porcentagem moderada do alumínio por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinação. Todas as posições octaédricas podem ser preenchidas ou somente dois terços delas podem estar preenchidos.

A população das posições catiônicas é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por célula unitária, deficiência essa que é equilibrada principalmente por cátions hidratados entre as camadas estruturais. As camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem entrar entre elas, chegando a separá-las totalmente, deixando-se livres. A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares.

A fórmula teórica do grupo da esmectita é $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n =água interlamelar), mas os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis. A ligação frouxa entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica torna fácil a clivagem em meio líquido das partículas de argilominerais esmectíticos.

Desse fato, resulta que as partículas de esmectitas em geral são de pequeno diâmetro e extremamente finas; camadas unitárias estruturais das montmorilonitas estão sempre agregadas e têm espessura variável, em função dos eletrólitos do

meio; o cristal mínimo de esmectita é, na realidade, a camada unitária 2:1. Argilas constituídas por esses argilominerais geralmente possuem, em elevado grau propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas.

É importante assinalar que a forma “anidra” (isto é, com o cátion intercalado na forma anidra) da montmorilonita pode atingir um espaçamento basal de cerca de 10Å (por exemplo, por aquecimento a 300 °C); se o cátion trocável for potássio, ter-se-ia uma composição e estrutura cristalina próximas à da mica moscovita K^+ , $Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, de ligação iônica muito forte entre as camadas, muito maior que a usual nas montmorilonitas.

2.2.4. Ilita-Mica Moscovita

De estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, com a diferença de que há substancialmente uma substituição maior de alumínio por silício, o que dá uma maior carga à estrutura cristalina e o cátion neutralizante é potássio. As camadas estruturais são rigidamente ligadas e não expandem. Alumínio é o cátion octaédrico dominante, mas magnésio e ferro podem estar presentes; o argilomineral pode ser dioctaédrico ou trioctaédrico.

Análise química indica menos potássio e mais água do que em mica moscovita; a água adicional está provavelmente, em partes pelo menos, entre as camadas estruturais, dando origem a espaçamentos irregulares.

Ilita difere das micas bem cristalizadas, como moscovita ou biotita, por ter uma menor substituição de alumínio no lugar do silício, uma menor carga estrutural, menos potássio interlamelar e menor regularidade no empilhamento das camadas. A ilita ocorre em partículas muito pequenas, de dimensões coloidais e está de mistura íntima com outros argilominerais, de modo que a regularidade do empilhamento de camadas sucessivas não pode ser determinada e, o caráter dioctaédrico ou trioctaédrico não pode ser determinado.

Ilita é, então, um nome geral para tal material sedimentar de espaçamento basal de 10Å, para o qual não podem ser obtidos dados precisos sobre pureza, tamanho de partícula e composição química; portanto, até que uma amostra pura

seja estudada, nenhum nome mineralógico deverá ser usado para esses materiais e uma fórmula estrutural precisa não poderá ser dada.

Os minerais do grupo das micas também podem ser divididos em micas ígneas, micas metamórficas e micas argiláceas, figura 2. As duas primeiras compreendem as micas bem cristalizadas, como moscovita, biotita e flogopita; as micas argiláceas compreendem as ilitas e os argilominerais de camadas interstratificadas em que ilitas são constituintes.

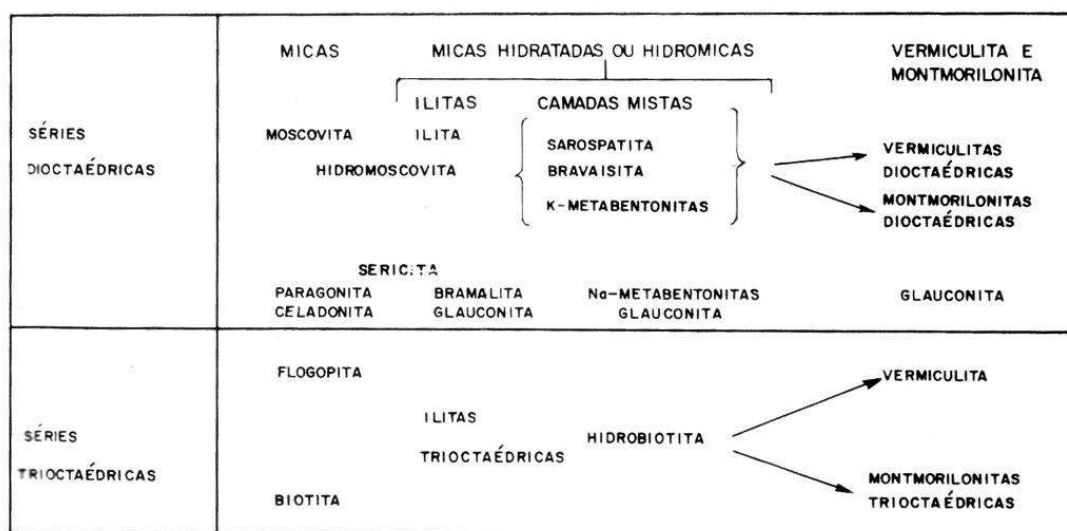


Figura 2. Nomenclatura das micas e minerais semelhantes, SANTOS, 1989

É interessante assinalar que a ilita pode ser transformada em montmorilonita pelo tratamento com cloreto de magnésio (White, 1950).

2.3. Características Técnicas

A caracterização de uma argila pode ser feita nos seguintes estados:

a) bruto natural ou original, isto é, conforme foi retirada da ocorrência, úmida ou após secagem;

b) após desagregação, moagem, com ou sem separação das partículas em uma ou mais peneiras a seco;

c) após separação em meio líquido através de peneiras, floculação e secagem; e

d) após separação fluidodinâmica em ciclones e hidrociclones, com floculação e secagem, se for necessário.

É por isso que a amostra de argila a ser caracterizada deve ser bem descrita quanto ao tratamento prévio recebido; isso pode até fazer parte da especificação: por exemplo, de caulins para cobertura de papel (SANTOS, 1989).

2.3.1. Reações Durante a Queima da Argila

Transformações químicas e físicas durante o processo de queima; para que ocorra uma boa condução da queima, é essencial visualizar o que nela incide. Os seguintes processos ocorrem numa seqüência de temperatura crescente: Saída da umidade residual; decomposição das argilas: passagem de cru a queimado inicial; variação brusca de tamanho na temperatura de choque térmico; decomposição dos carbonatos liberando cal viva que fica sem reagir; sinterização das partículas cristalinas soltas; volatilização dos sais e incorporação dos mesmos; reorganização das estruturas cristalinas; sinterização avançada. O ATD, ensaio de análise térmica diferencial mostra as temperaturas em que ocorrem as decomposições da argila e dos carbonatos.

1) Saída da umidade residual: Existem dois tipos de água: Água da umidade, que sai por volta de 100°C e; água interna do cristal da argila crua, que sai entre 550 e 600°C. Durante a saída da água de umidade o forno funciona como um secador. Se a umidade residual do secador for elevada, perde-se resistência mecânica em verde e ainda deve-se atrasar a queima para não estourar as peças.

2) Decomposição das argilas: Passagem da plasticidade crua (capacidade de ser amassada novamente com água e se deformar por extrusão) para a não-plasticidade (incapacidade de extrudar) do material queimado. Entre 550 e 650°C acontece a passagem de cru para queimado. Fica registrada como uma absorção de calor (um pico endotérmico no ensaio de ATD). O material queimado na “queima inicial” (600 a 700°C) é mais fraco que o material cru. O material cru não esfarela, e material queimado a 550°C esfarela. O material nest a situação encontra-se

vulnerável contra variações bruscas de tamanho. Infelizmente, caso a areia de quartzo estiver presente, provocará realmente variação brusca de tamanho.

3) Temperatura crítica de choque térmico: entre 560 e 580°C o dilatômetro detecta se existe areia nos veios da matéria-prima. Há uma variação brusca de tamanho da amostra, figura 3.

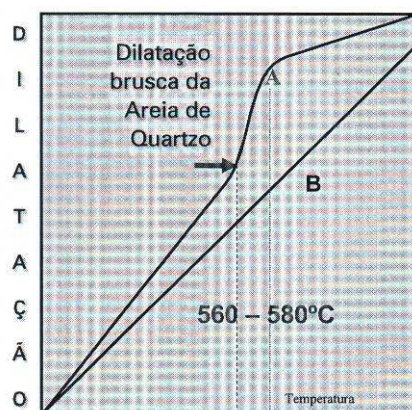


Figura 3. Matéria-prima com e sem risco de choque térmico, MÁ S, 2000

A figura 3a mostra como dilata fortemente uma matéria-prima com areia graúda. A figura 3b mostra como dilata normalmente uma matéria-prima isenta de sílica livre (quartzo). A matéria-prima que possui areia graúda aumenta bruscamente de dimensão entre 560 e 580°C. A variação brusca de dimensão gera as trincas de queima. Algumas são trincas abertas de pré-aquecimento. Outras são trincas invisíveis de resfriamento. Estas últimas são bem conhecidas dos forneiros devido ao seu som característico quando uma peça com este tipo de trinca é percutida.

4) Decomposição dos carbonatos: Entre 850 e 1000°C (conforme ATD) ocorre a decomposição dos carbonatos. O carbonato de cálcio se decompõe à temperatura mais alta que a dolomita. É uma segunda alteração na estrutura interna do material cerâmico. Desta vez ocorre um enfraquecimento indesejado numa temperatura inoportuna, pois no caso dos carbonatos de cálcio ocorre na própria temperatura de queima da cerâmica vermelha extrudada. Como a temperatura de queima na indústria de cerâmica vermelha após extrusão é aproximadamente entre 900 a 950°C não é possível utilizar calcários nessa temperatura.

5) Sinterização: A sinterização do corpo cerâmico ocorre com a formação de continuidade entre as partículas cristalinas (figura 4).

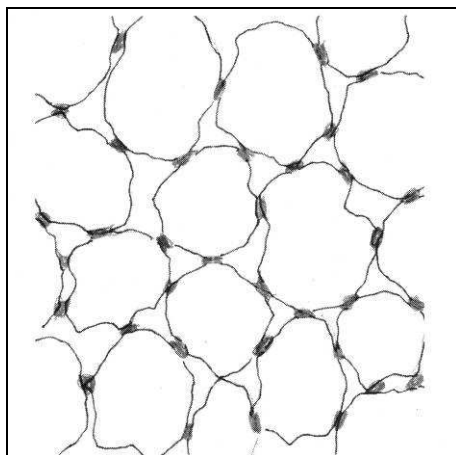


Figura 4. Sinterização, MÁ S, 2000

Na fase crua as partículas estavam ligadas pela plasticidade. Acima de 900°C os fundentes (os óxidos de potássio, sódio e ferro, entre outros) formam líquidos de alta temperatura, ou seja, vidros. No resfriamento os vidros internos formam contatos entre as partículas cristalinas. É a sinterização. À medida que se escolhe uma temperatura mais elevada para queimar, a malha dos pontos de contato internos torna-se cada vez mais densa.

6) Sais, volatilização ou incorporação cerâmica: Às vezes existem sais no material cerâmico em forma de eflorescências brancas. Os materiais salinos são bem diferentes dos silicatos cerâmicos. Nas temperaturas baixas de queima os sais não se incorporam nos silicatos. Acima de 950°C os sais em parte volatilizam-se e são arrastados pela chaminé, e em parte reagem com os silicatos. Assim, os sais solúveis acabam sendo eliminados com o aumento da temperatura. Acima de 950°C ocorre a volatilização da maioria dos sais. Podem existir eflorescências num tijolo, mas não numa porcelana.

A maioria dos ânions volatiliza-se pela chaminé (respectivamente como cloro Cl_2 , anidrido sulfúrico SO_3 , e dióxido de carbono CO_2). Alguns cátions também se volatilizam (o sódio, por exemplo). Se for adicionado cloreto de sódio (sal) ao forno, o sal volatiliza-se e os vapores de sódio emitem forte luz amarela. O vapor de sódio

reage com os silicatos dando brilho às superfícies da cerâmica vermelha. Uma das causas das eflorescências é o enxofre do óleo combustível.

O enxofre não forma silicatos. Temperaturas de 900°C são consideradas temperaturas “baixas” para a expulsão do enxofre. Nestas temperaturas o enxofre encontra-se metaestável.

7) Reorganização das estruturas cristalinas: De 1000°C em diante os cristais dos silicatos se reorganizam em novas estruturas cristalinas. O ensaio de comportamento mecânico por carga de ruptura acusa o aumento de resistência mecânica. A queda da absorção d’água evidencia o preenchimento dos poros com mais fase vítrea.

8) Temperatura mais elevadas: O produto denominado grés apresenta 3% de absorção d’água (AA). O grés porcelânico apresenta menos de 0,1% de AA. As indústrias cerâmicas de extrusão produzem grés no caso das placas extrudadas e telhas resistentes ao gelo para exportação. As temperaturas indicadas na tabela 2 são de queima mais intensa, usadas para produzir outros tipos de produtos cerâmicos, alguns deles com uso de extrusora:

Tabela 2. Temperaturas típicas de queima

Temperatura	Observação
600°C	Tijolos de olaria, esfarelados, com sonoridade baixa quando percutidos
700°C	Terracota artística
900 a 1.000°C	Indústrias cerâmicas de extrusão em massa vermelha
1.110 a 1.120°C	Revestimento poroso, 10 a 18% de absorção d’água
1.140°C	Revestimento de grés vermelho de 3% de absorção
1.160°C	Revestimento cerâmico de grés claro de 3% de absorção
1.200 a 1.250°C	Porcelana branca de mesa, torneada, colada ou injetada
1.300 a 1.400°C	Refratários aluminosos para altas temperaturas

Fonte: MÃS, 2000

2.4. Tipologia da Cerâmica Vermelha

Segundo Facincani (2002), entre as produções industriais de grande série a da cerâmica vermelha apresenta uma tipologia de elementos modulares muito extensa, com vários subtipos.

Tijolos e blocos para paredes portantes: São as estruturas verticais edificadas, onde o projetista busca assegurar a sustentação de todas as cargas, sejam aquelas próprias, sejam aquelas de outras estruturas nelas apoiadas (tetos, forros) e outros por estas suportadas. Constituintes das paredes portantes, geralmente são os tijolos maciços, furados e blocos, elementos vazados, na maioria de forma paralelepípeda.



Figura 5. Tipos de tijolos maciços, FACINCANI, 1992

Tijolos maciços: Antigamente os tijolos maciços eram compreendidos em um bloco sem nenhum furo, hoje a extrusão em massa plástica de tijolos com furos levou à sensível simplificação produtiva e menores inconvenientes, de modo que, tijolo maciço praticamente não se produz mais por extrusão. Na figura 5 são mostrados vários tipos de tijolos maciços.

Tijolos e blocos semi-maciços: Com muito mais freqüência do que tijolos maciços, são empregados os blocos semi-maciços nas paredes portantes. Se as dimensões da peça são exatamente as mesmas dos tijolos maciços, tem-se os tijolos semi-maciços. A figura 6 mostra as dimensões e as formas mais freqüentemente usadas para estes blocos.

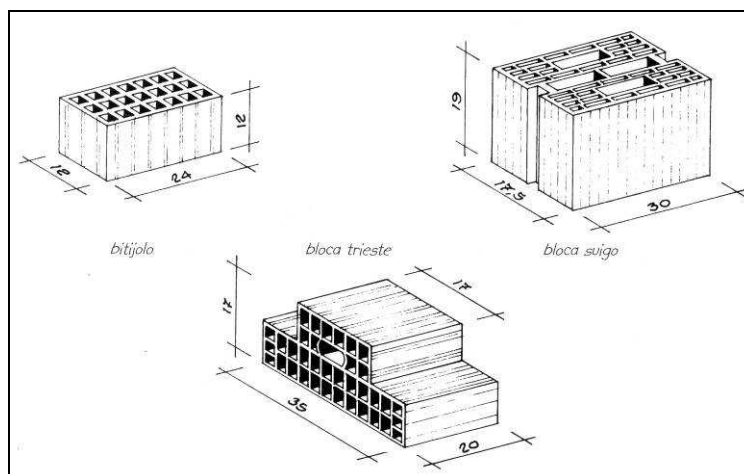


Figura 6. Dimensões e formas de tijolos, FACINCANI, 1992

Tijolos e blocos para paredes não portantes: São denominadas com este termo aquelas paredes perimetrais, externas à edificação, unidas às paredes portantes, ou então, em edificações construídas com estrutura em concreto armado (viga e coluna), colocadas como fechamento dos vãos retangulares entre as vigas e colunas (paredes de fechamento).

Tijolos para face à vista: A parede com face à vista deixa em evidência a cerâmica com sua dimensão e sua cor original; na face de construção é necessária a limpeza da argamassa das juntas entre as peças, figura 7.

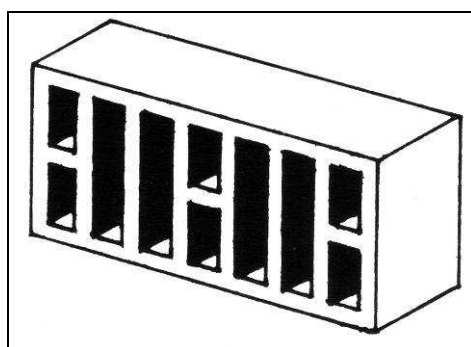


Figura 7. Tijolo de face à vista (40% de vazios), FACINCANI, 1992

Variação de cobertura: As coberturas das construções civis são na maior parte construídas de elementos modulares de cerâmica vermelha. A figura 8 mostra os tipos mais conhecidos de telhas produzidos em todo o mundo:

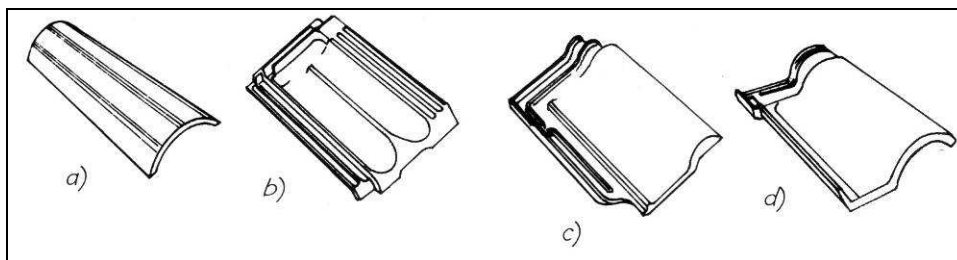


Figura 8. Tipos de telhas: colonial (a), francesa (b), holandesa (c) portuguesa (d), FACINCANI, 1992

Em relação a sua função primária de proteção contra a água da chuva, há para as telhas diversas formas construtivas que constituem a composição de cobertura dos telhados, com grande variação de forma, figura 9.

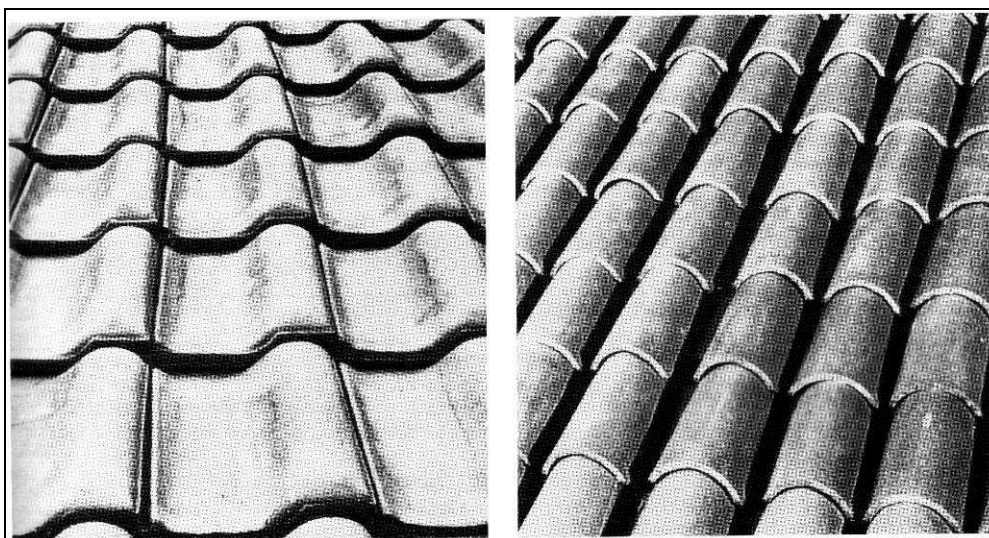


Figura 9. Coberturas de telhas holandesa e colonial, FACINCANI, 1992

As telhas são produzidas na sua coloração natural, mas atualmente podem ser obtidas ou com a superfície artificialmente alterada com o uso de engobes e vidrados, ou com a própria massa colorida (aditivos pigmentantes), ou então mediante tratamentos especiais de queima em atmosfera redutora, para obtenção de cores claras.

2.5. Processo de Fabricação de Telhas Cerâmicas

Compreende as etapas de moagem, dosagem e alimentação, controle de umidade, desintegração e laminação. A moagem ou britagem é um método de

cominuição que tem por objetivo diminuir o tamanho das partículas, ou seja, transformá-las em pó. A etapa de dosagem consiste em abastecer o processo produtivo com as matérias-primas, respeitando as devidas proporções; basicamente é feita por volume de material ou por massa (com maior precisão) (MÁS 2002). As matérias-primas naturais geralmente são dosadas em volumes, onde os volumes são as “conchas” da pá-carregadeira.

Em seguida, as matérias-primas são misturadas e o teor de água é verificado, passam então por um desintegrador que desmancha os torrões maiores (até 30 cm) que porventura possam estar presentes nas argilas. Em alguns casos para se obter um melhor resultado são necessárias várias repetições. Na etapa de mistura é utilizado um misturador que apresenta facas intercaladas girando em sentidos opostos que diminuem ainda mais o tamanho dos torrões. Se necessário pode ser adicionada água à mistura. Os laminadores são usados para desagregar os torrões e homogeneizar a massa.

A fabricação de telhas de cerâmica vermelha é constituída por diversos processos mecânicos, conforme o fluxograma apresentado na figura 10.

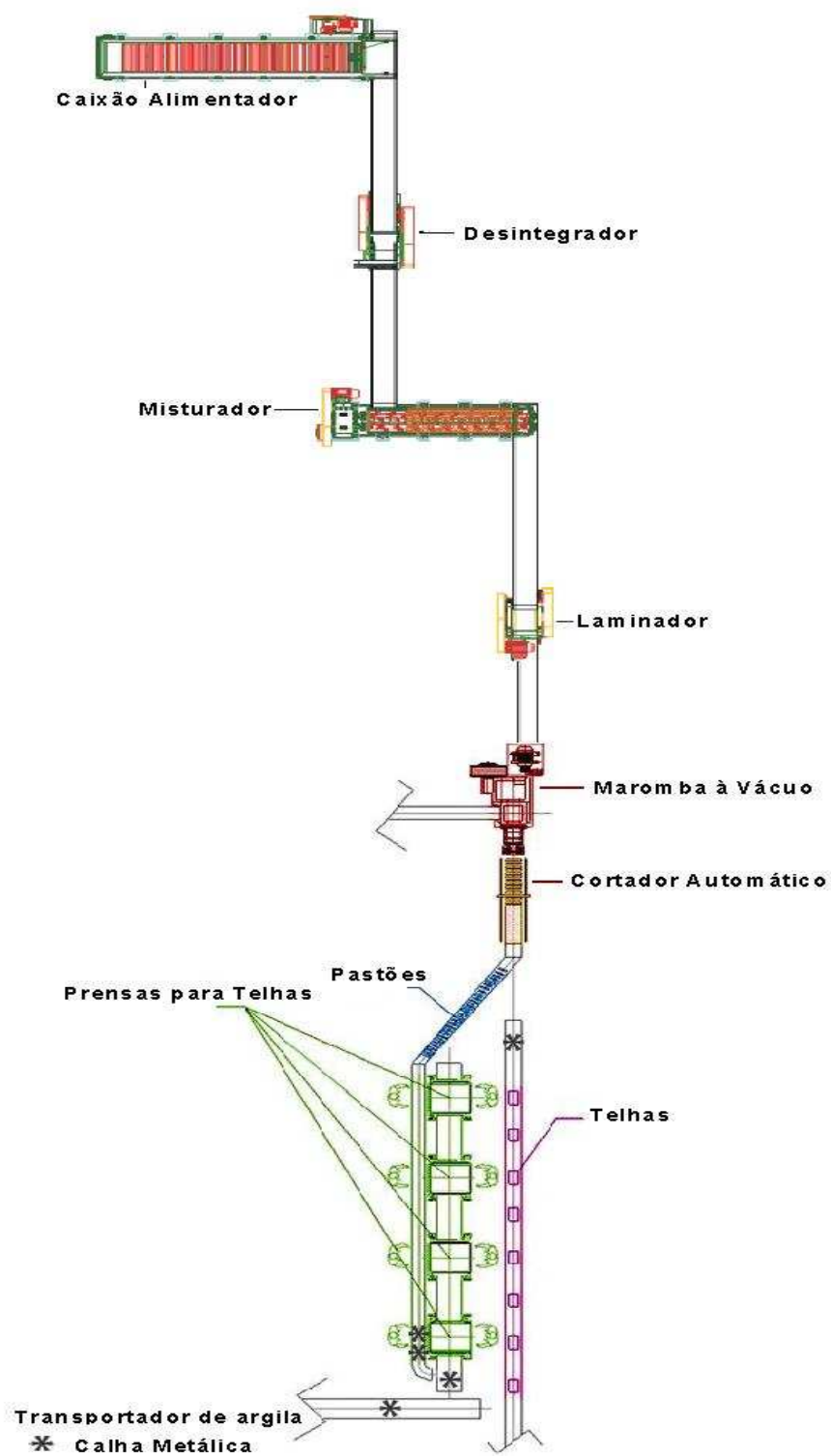


Figura 10. Fluxograma do processo fabricação de telhas, NATREB e BONFANTI, 2008

2.5.1. Caixão Alimentador (Silo)

Segundo Facincani (2002), a quantidade de matéria-prima a ser alimentada é regulada pela velocidade da correia transportadora e pela posição de uma roda de pás. O caixão alimentador permite obter-se constância na alimentação, pois regula a passagem de material com produção sem paradas, bem como a mistura de materiais argilosos, pois integra o material argiloso de base com adições importantes de outros elementos. As argilas saem em torrões de 20 a 30 cm.

2.5.2. Desintegrador (Moinho)

É uma máquina dotada de dois cilindros com anéis dentados com rotação diversa e número de giros distintos. O cilindro pequeno com facas gira em alta velocidade quebrando os torrões secos e facilitando o trabalho das demais máquinas que preparam a argila para a extrusão (FACINCANI, 2002). As ações que desenvolve sobre matéria-prima são: destorroamento e batida.

2.5.3. Misturador

No misturador, as facas intercaladas que giram em sentidos opostos cortam e desmancham os torrões já menores de 30 cm; na saída chega a ter torrões de 2 a 3 cm e cor uniforme (TUBINO e BORBA, 2006).

2.5.4. Laminador

A máquina possui dois cilindros que giram em sentido contrário, um deles é liso e o outro possui uma marcada fresatura helicoidal. Define o grau de moagem final da argila. O laminador trabalha com material semi-úmido, produzindo poeira; os

cilindros aquecem devido ao atrito com a argila e as raspadeiras fazem com que a argila emita o pó (VERDÉS, 2005).

2.5.5. Extrusão

É o processo pelo qual se dá forma a um produto cerâmico através da passagem de massa plástica, semi-firme, pela abertura, na seção transversal do objeto extrudado (TUBINO e BORBA, 2006). A máquina usual de extrusão é conhecida como “maromba” ou extrusora, e tem função de homogeneizar, desagregar e compactar a massa cerâmica dando forma ao produto desejado. A massa apresenta umidade entre 15 a 20%.

2.5.6. Prensagem

Para a conformação das telhas, a massa de argila, após ser extrudada, é cortada e prensada. O formato das telhas é dado pelos moldes da prensa (LIRA e ALARCON, 2007).

2.5.7. Secagem

Segundo Facincani (2002), na conformação da telha a quantidade de água empregada não é completamente eliminada; o processo de secagem é que retira quase toda a umidade. Após a prensagem as telhas seguem para a etapa de secagem, com as seguintes sub-etapas:

Secagem natural: As peças são depositadas em troles, protegidas do vento e da chuva por tempo suficiente para a perda de umidade até sua estabilidade;

Secagem forçada: O processo de perda de umidade é acelerado em estufas ou secadores, onde o ar é aquecido e movimentado por ventiladores.

Segundo Facincani (2002), os principais problemas que ocorrem na secagem são:

- Reabsorção de umidade pelo produto, que se deve à exposição por diversas horas ao ambiente, que estabelece o equilíbrio de umidade entre o ambiente e o produto;
- Aproveitamento do calor dos gases na tiragem do forno, com diferentes temperaturas que variam conforme o tempo;
- Redução da resistência mecânica a seco, causada no produto pelas máquinas de transporte (troles e carros); deve ser evitada para não haver descartes consideráveis de produção;
- Lascamentos, esfoliações e explosões no forno, devem-se ao não controle na umidade residual do produto, que coloca sob pressão o interior da estrutura porosa; os teores de umidade residual variam 2 a 2,5% para as argilas mais plásticas, produtos leves e de grandes dimensões, e para telhas.

Deformações e trincas podem ocorrer quando a secagem inicial é muito rápida e também podem ocorrer explosões e rupturas quando existir ar diluído no interior das peças' (TUBINO e BORBA, 2006).

Os principais tipos de secadores são os secadores intermitentes, os secadores semi-contínuos e os secadores contínuos.

2.5.8. Processo de Queima para Telhas

O termo queima usado para a cerâmica vermelha subentende, para o leigo, temperaturas aptas a fornecer a resistência mecânica necessária para o uso' (FACINCANI, 2002). A queima é a etapa mais importante do processo cerâmico, onde aparecem os defeitos originados nas etapas anteriores que só são notados quando o material é queimado.

Os fornos são classificados como intermitentes quando sua produção é feita por "bateladas" e não de forma contínua (KAMAGUTI, 2004). O ciclo de queima

de um forno intermitente inicia-se com carregamento do material a ser queimado até seu preenchimento total e o forno é vedado para início da queima.

Os fornos intermitentes mais empregados pela indústria cerâmica vermelha são: forno tipo caieira ou de campanha; forno tipo chama reversível; forno tipo “paulistinha” ou abóboda; forno plataforma, figura 11.

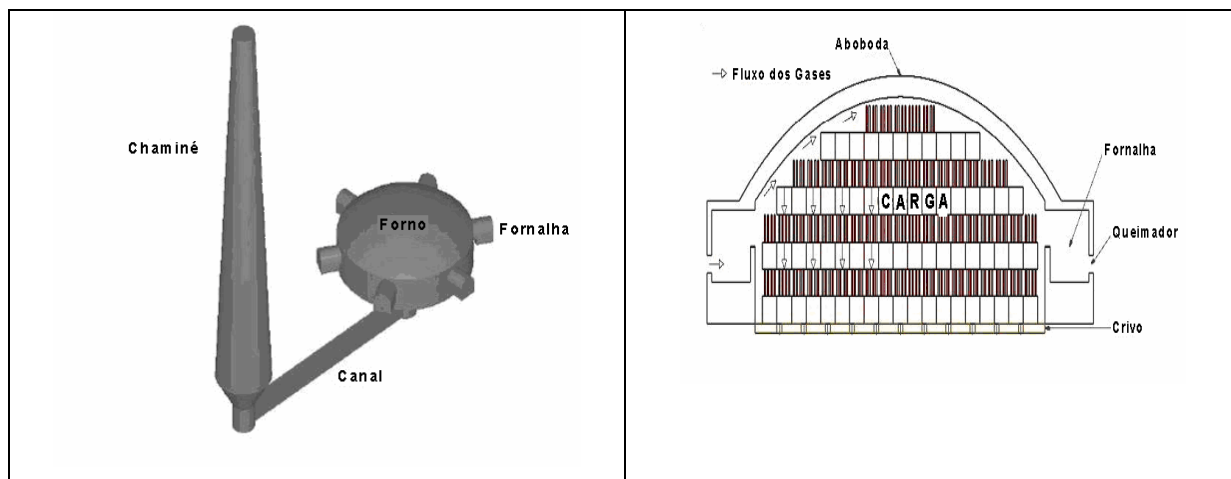


Figura 11. Forno intermitente, tipo abóboda, KAWAGUTI, 2004

2.6. Normas para Cerâmica Vermelha

Todo produto cerâmico deve passar por um rígido controle de qualidade de processo. Características do produto acabado como retração após queima, absorção de água e resistência mecânica (à flexão ou compressão) tanto da matéria-prima como da mistura devem ser controlados com rigor. Blocos e tijolos cerâmicos obedecem às normas ABNT NBR 15.270 1-2-3. As telhas cerâmicas devem atender às normas ABNT NBR 15310 (2009), Componentes cerâmicos, telhas: terminologia, requisitos e métodos de ensaio.

Empresas que possuem um centro de controle de qualidade devem estar organizadas em conformidade aos requisitos da certificação. Algumas empresas de cerâmica vermelha estão se preparando para as auditorias de certificação do INMETRO, devendo apresentar um manual de qualidade com procedimentos da qualidade, instruções de trabalho e registros.

2.7. Resíduos Sólidos Industriais e a Cerâmica Vermelha

Os fabricantes de cerâmica vermelha atualmente passam por um dilema: Ou se adéquam às normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e a NBR 10004, e passam a conviver de maneira mais harmônica com o meio ambiente, com a redução da emissão de poluentes e uma exploração mais ecológica da argila, ou terão dificuldades para continuar na atividade. Pensando desta forma, algumas empresas já estão investindo em tecnologia para aumentar a qualidade dos produtos e sobreviver em um mercado de concorrência acirrada.

O gerenciamento dos resíduos sólidos industriais é hoje um dos principais problemas vivenciados pelas empresas na área de meio ambiente. Com a aprovação da lei de Crimes Ambientais, no início de 1998, a qual estabelece pesadas sanções para os responsáveis pela disposição inadequada de resíduos, as empresas que prestam serviços na área de resíduos sentiram certo aquecimento do mercado. Mas tal movimento foi de certa forma arrefecido com a emissão de medida provisória que ampliou o prazo para que as empresas se adéquem à nova legislação (ALVES, 1998).

Para Blasco (1997), os resíduos são classificados como qualquer material sólido, pastoso ou líquido resultante de um processo de fabricação, transformação, utilização, consumo ou limpeza cujo produtor destina ao descarte. Pode ser visto como um material retornável ou como um resíduo, a partir de um determinado momento que a este seja atribuído um valor.

Isso significa que o conceito de resíduo é variável no tempo e no espaço. Os resíduos industriais podem ser classificados segundo vários critérios, em que geralmente a classificação se efetua com base no tipo de tratamento a que podem ser submetidos. De acordo com este conceito podem ser classificados em três grandes grupos:

- Resíduos assimiláveis urbanos (RAU): São aqueles que por sua característica podem ser tratados como resíduos urbanos. Esses resíduos são constituídos fundamentalmente por plásticos, madeiras, papéis e papelão. De maneira geral podem ser reciclados, e dessa

maneira não são os maiores agressores do meio ambiente (BLASCO, 1997).

- Resíduos inertes (RI): Englobam as substâncias que apresentam insolubilidade total em água e qualquer ácido diluído. Vidros, cinzas, refratários, entre outros, caracterizam-se por serem inofensivos e não possuem características que interfiram na qualidade do meio ambiente, sendo possível seu depósito em aterros controlados sem necessidade de tratamento e são utilizados até como relevo em obras públicas (BLASCO, 1997).
- Resíduos tóxicos e perigosos (RTPs): São conhecidos como resíduos tóxicos e perigosos os que apresentam certas características de toxicidade e periculosidade atribuídas mediante ensaios normalizados, ou os já classificados como tal. Têm este caráter os materiais sólidos, pastosos ou líquidos contidos em recipientes que são destinados ao abandono, e contenham em sua composição algumas das substâncias tóxicas conhecidas, em quantidades e concentrações tais que representam um risco para a saúde humana, para os recursos naturais e para o meio ambiente. Geralmente apresentam alguma característica como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, qualidade de cancerígeno, mutagênico, toxicidade, explosividade, comburência, irritabilidade e ou nocividade ao meio ambiente (BLASCO, 1997).

Na indústria cerâmica, como em muitos outros processos produtivos, são obtidos resíduos industriais de todas as três categorias definidas anteriormente a partir do processo cerâmico. Os resíduos inertes constituem os produtos residuais mais numerosos, que se produzem, em maior quantidade, em todas as etapas do processo produtivo. Sua procedência vem de diversas etapas do processo produtivo e nem todos devem receber o mesmo tratamento, pois muitos destes resíduos podem ser reaproveitados facilmente, e outros devem necessariamente ser destinados a aterros controlados. Alguns dos resíduos inertes gerados são: restos de matérias-primas e aditivos e resíduos da depuração de gases, produto acabado fora de especificação ou norma, resíduo de serviços gerais tais como, rolos refratários, abrasivos, resíduos de aplicação do vidrado e resíduos de retificação das peças e ou do polimento (BLASCO, 1997).

Durante o processo cerâmico são obtidos resíduos tóxicos e perigosos em várias etapas. Neste caso deve-se estudar cada resíduo individualmente. A eliminação deste resíduo supõe um grande custo econômico, por isso, qualquer esforço realizado com a redução e ou reaproveitamento dos mesmos pode ser economicamente rentável. Os RTPs são produzidos naquelas etapas do processo que utilizam matérias-primas que contêm alguma das substâncias que podem conferi-lhes este caráter, e se encontram perfeitamente delimitados. Alguns dos resíduos tóxicos e perigosos gerados são: gases da chaminé, elementos tóxicos utilizados na formulação do vidro e sulfato dos abrasivos utilizados no polimento das peças de grés porcelanato (BLASCO,1997).

2.7.1. Tratamento dos Resíduos Sólidos Industriais

O processo tecnológico de fabricação de produtos cerâmicos é composto de diversas etapas onde a água exerce um papel muito importante e pode ter funções especificamente tecnológicas ou função nos processos de lavagem, limpeza e acabamento final. A água desempenha um papel muito importante na indústria cerâmica, pois é um elemento indispensável para uma série de processos. A água utilizada pode ser classificada em três grandes grupos com base na função que desempenha no processo (BLASCO, 1997), principalmente para utilização na indústria de revestimentos cerâmicos, grande geradora de resíduos sólidos.

O primeiro grupo serve como matéria-prima na preparação de massa para o produto cerâmico, para preparação de vidrados e umidificação de peças. O segundo grupo serve como veículo de troca de calor nas operações de fritagem de vidrados cerâmicos onde se esfria a massa fundida diretamente sob a água, na conformação de peças quando se utiliza prensa hidráulica, e no polimento e retificação na fabricação de grés porcelanato, onde a água atua como refrigeradora e como agente de arraste de partículas. O terceiro grupo serve como agente para lavagem das instalações fabris como a seção de preparação de massa, seção de preparação de vidrados, atomizador, linhas e equipamentos de esmaltação (BLASCO, 1997).

Os efluentes líquidos gerados nas diversas etapas do processo são bombeados Intermitentemente das unidades industriais para a estação de tratamento de efluentes (BLASCO, 1997).

2.8. Planejamento Fatorial Estatístico

Em análise estatística uma série de conceitos e notações deve ser empregada. Supondo-se um experimento onde se procura verificar qual a melhor condição para tornar inerte um resíduo industrial formulando-o como matéria-prima em um produto cerâmico, denominam-se fatores as variáveis em estudo, como teor do resíduo na formulação, temperatura de queima da cerâmica, e tempo no patamar de queima.

Níveis são os valores dados aos fatores, como a variação do teor de resíduo adicionado à cerâmica, para o exemplo anterior. Tratamentos são as combinações dos fatores com todos os seus níveis, ou seja, as várias combinações incluindo as diferentes temperaturas de queima, teores de resíduos e tempos de patamar de queima.

Variável de resposta é a propriedade ou o fenômeno que está sendo analisada, neste caso, absorção de água das amostras ou força para ruptura por compressão diametral. Erro experimental é a variação ou flutuação de uma observação ou medida; é uma variável aleatória e não controlável (BARROS NETO et al., 1995).

Quando uma determinada propriedade é medida, ou seja, quando dados são coletados, há sempre uma variação dos valores dos mesmos. Uma propriedade medida nunca é absoluta: uma avaliação, no caso a absorção de água, nunca terá exatamente o mesmo valor em todas as amostras; uma compactação, por melhor que seja efetuada, nunca terá o mesmo desempenho em todas as amostras cerâmicas. É inerente a toda medição uma variação em torno de um valor central. Esta flutuação é devida a fatores não controláveis e inevitáveis, chamados de erros experimentais (BARROS NETO et al., 1995).

Assim, um conjunto de valores observados de uma propriedade ou fenômeno em estudo, denominado variável aleatória, estrutura-se segundo uma distribuição de

probabilidades. Um tipo de distribuição é a normal, com média $\mu = \sum y/n$ e variância $\sigma^2 = \sum (y - \mu)^2 / (N - 1)$, onde y é um valor sendo medido e N é o número de medidas, ou seja, o número de replicações. Observa-se que, como σ^2 é obtido do somatório do quadrado de uma diferença (SQ), $\sum (y - \mu)^2$ é definido em análise estatística como soma dos quadrados. O valor $N - 1$ é denominado número de graus de liberdade de SQ, indicando quantos valores medidos são totalmente independentes, ou seja, sua medida não interfere na medida de outro valor (BARROS NETO et al., 1995).

As observações, ou seja, as medidas realizadas podem ser descritas segundo um modelo estatístico de regressão linear genérico

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, K, a \\ j = 1, 2, K, n \end{cases} \quad (1)$$

onde y é a medida realizada, μ é a média de todas as medidas, τ é a medida do efeito de uma variável de estudo e ε é a componente de erro aleatória. O efeito é a medida do desvio de um valor em relação à média geral, também sendo uma soma de quadrados, mas associada a um fator (análise da absorção de água, neste caso) e não ao erro experimental.

O modelo de análise de variância a três fatores, ou para três variáveis sendo estudadas, é:

$$y_{abcn} = \mu + \tau_a + \beta_b + \gamma_c + (\tau\beta)_{ab} + (\tau\gamma)_{ac} + (\beta\gamma)_{bc} + (\tau\beta\gamma)_{abc} + \varepsilon_{abcn} \quad (2)$$

que é o modelo de regressão linear. O modelo de regressão quadrático é um pouco mais complexo (BARROS NETO et al., 1995).

A maneira usual de se fazer uma experimentação é pelo estudo de uma variável a cada vez: fixam-se todas as outras variáveis em determinado valor ou nível e altera-se apenas uma variável. Tal procedimento não permite a exploração das possíveis combinações de efeitos.

Se, por exemplo, no estudo do uso de resíduo de minério de ferro para pigmentação de cerâmica vermelha deseja-se estudar o efeito da variação do tempo

de patamar de queima da cerâmica ou do teor de resíduo adicionado utilizando-se o modelo de variação de um fator por vez, não será possível avaliar qual destes fatores é predominante no resultado final, a cor da amostra, mas apenas uma condição a cada vez.

O efeito de um fator é definido como a alteração produzida na resposta (a propriedade sendo medida) quando este fator é alterado de um valor fixo para outro. Isto é chamado efeito principal, pois se refere às variáveis iniciais sendo estudadas. No exemplo do estudo da pigmentação da cerâmica vermelha, o efeito de determinado teor de resíduo é obtido quando se altera o mesmo de A para B, verificando-se o que ocorreu com determinada propriedade.

Como em planejamento fatorial é possível a variação de todos os fatores (as variáveis de estudo) ao mesmo tempo, se a tendência de variação do efeito de um fator B não for o mesmo de um fator A, diz-se que existe interação entre A e B; assim, quando os percentuais de duas condições A e B são alterados de x para y, se a resposta medida não tiver a mesma tendência para ambas, há interação entre A e B, chamado efeito AB (BARROS NETO et al., 1995).

Para se estudar o efeito das variáveis principais e suas interações é utilizado o planejamento fatorial completo, que prevê o efeito das interações entre todos seus fatores. Porém, o número de experimentos pode tornar-se muito elevado se houver muitos fatores ou níveis. Para experimentos mais rápidos pode-se utilizar o planejamento fatorial fracionado, que desconsidera as interações.

Para análise dos resultados da experimentação utiliza-se a técnica de análise de variância (ANOVA). Nesta, a variação dos resultados de um experimento em relação a outro é obtida pela soma quadrática dos seus efeitos, dada por:

$$SS_T = \sum y_{abcn}^2 - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} \quad (3)$$

As somas dos quadrados para os efeitos principais são encontradas a partir dos totais dos fatores A, B e C, resultando em:

$$SS_A = \frac{(\sum y_a)^2}{bcn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn}; SS_B = \frac{(\sum y_b)^2}{acn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} \text{ e } SS_C = \frac{(\sum y_c)^2}{abn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} \quad (4)$$

Para se obter as somas dos quadrados para as interações a dois fatores são necessários os totais para as células A×B, A×C e B×C (BARROS NETO et al., 1995):

$$SS_{AB} = \frac{(\sum y_{ab})^2}{cn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} - SS_A - SS_B; SS_{AC} = \frac{(\sum y_{ac})^2}{bn} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} - SS_A - SS_C \text{ e} \quad (5)$$

$$SS_{BC} = \frac{(\sum y_{bc})^2}{an} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} - SS_B - SS_C$$

A soma dos quadrados para a interação a três fatores é dada por:

$$SS_{ABC} = \frac{(\sum y_{abc})^2}{n} - \frac{(\sum y_{abcn})^2}{abcn} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} \quad (6)$$

A soma dos quadrados para o erro é encontrada subtraindo-se a soma dos quadrados relativa a cada efeito principal e cada interação da soma dos quadrados total:

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} - SS_{ABC} \quad (7)$$

A análise de variância está resumida na tabela 3, onde FV é a fonte de variação do experimento (os efeitos principais e suas interações), SQ são as somas dos quadrados, gl são os graus de liberdade, MQ são os quadrados médios e F_0 é o teste de significância.

Tabela 3. Análise de variância para o modelo de efeitos fixos a três fatores

FV	SQ	gl	MQ	F_0
A	SS_A	$a - 1$	MS_A	MS_A / MS_{erro}
B	SS_B	$b - 1$	MS_B	MS_B / MS_{erro}
C	SS_C	$c - 1$	MS_C	MS_C / MS_{erro}
AB	SS_{AB}	$(a - 1)(b - 1)$	MS_{AB}	$MS_{AB} / MS_{\text{erro}}$
AC	SS_{AC}	$(a - 1)(c - 1)$	MS_{AC}	$MS_{AC} / MS_{\text{erro}}$
BC	SS_{BC}	$(b - 1)(c - 1)$	MS_{BC}	$MS_{BC} / MS_{\text{erro}}$

ABC	SS_{ABC}	$(a - 1)(b - 1)(c - 1)$	MS_{ABC}	MS_{ABC} / MS_{erro}
erro		$abc(n - 1)$	MS_{erro}	
total		$(abcn) - 1$		

Fonte: BARROS NETO et al., 1995

A significância dos efeitos em planejamento experimental é obtida pelo teste de hipóteses: como os quadrados médios são todos relacionados à variância, então a relação $MS_{efeitos}/MS_{erro}$ chamada teste F_0 é uma medida da importância da variável em estudo.

O teste é feito por comparação: o F_0 calculado é comparado a um F_0 tabelado. Com os números de graus de liberdade do numerador e do denominador da razão $MS_{efeitos}/MS_{erro}$, obtém-se um valor para $F_{0(tabelado)}$, para vários graus de confiabilidade, por exemplo, 90%, 95%, 99%. Este valor é comparado ao calculado: se for menor que o calculado, $F_{0(calculado)} > F_{0(tabelado)}$, então a hipótese é verdadeira, ou seja, o fator analisado é significativo.

Os métodos de regressão são utilizados como um modelo de otimização, onde se exploram as relações existentes entre as variáveis estudadas. O modelo de regressão é ajustado aos valores medidos da propriedade em análise. A forma funcional da relação entre y , a variável medida, e os fatores estudados, normalmente é desconhecida. Assim, os modelos polinomiais são amplamente utilizados como funções de aproximação.

A utilização de planejamento experimental justifica-se porque em experimentação é necessário que a variabilidade decorrente de fontes estranhas seja sistematicamente controlada. Quando, no experimento de pigmentação de cerâmica vermelha, as várias combinações são comparadas entre si, deve-se evitar que certas condições – umidade ambiente, temperatura ambiente, diferentes operadores – influam no resultado final. Como se deseja que o erro experimental seja o menor possível, ou seja, que a experimentação reflita apenas os efeitos das variáveis sendo analisadas, as variações devidas a essas fontes externas devem ser eliminadas (BARROS NETO et al., 1995).

O planejamento fatorial, como é um planejamento particionado ou em blocos, garante que as variações entre as formulações sejam eliminadas, pois cada

tratamento (formulação) contém todas as variáveis sendo analisadas simultaneamente.

Como descrito anteriormente, neste estudo foi utilizado projeto fatorial completo utilizando-se três fatores (teor de resíduo, temperatura de queima, e tempo de patamar de queima) variados em dois níveis cada. O uso de dois níveis permite o uso de um projeto fatorial completo.

Para três fatores a dois níveis o projeto fatorial completo resulta em oito experimentos (2^3). Neste caso optou-se por uma experimentação mais completa, utilizando um ponto central replicado duas vezes, o que resulta em uma matriz com 11 experimentos ($2^3+1+1+1$). A vantagem do uso do projeto fatorial completo reside na possibilidade de analisar as interações entre os fatores principais, mas as interações não são analisadas no caso de projeto fatorial fracionado.

No presente trabalho optou-se por um projeto fatorial do tipo ($2^3+1+1+1$), ou seja, três fatores analisados variados em dois níveis cada, com um ponto central replicado duas vezes, formando um bloco de análises com 11 experimentos, segundo a tabela 4.

Tabela 4. Projeto fatorial completo tipo 2^3 com três fatores, dois níveis e um ponto central replicado duas vezes

ensaio	teor de resíduo	temperatura de queima	tempo de patamar
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: do autor, 2009

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados neste trabalho. Os ensaios foram realizados nos laboratórios da COLORMINAS, localizado em Içara, e IPAT, localizado em Criciúma.

3.1. Coleta da Pasta Cerâmica e do Resíduo

As matérias-primas usadas nesta pesquisa, para o desenvolvimento das pastas cerâmicas, foram algumas argilas comerciais utilizadas na fabricação de tijolos e telhas cerâmicas, provenientes da Cerâmica Casagrande da região de Criciúma. Somando-se a estes materiais, incluiu-se também o resíduo de minério de ferro que posteriormente foi incorporado na massa cerâmica, proveniente da empresa Samarco Mineração, Minas Gerais. As argilas não foram analisadas individualmente, mas já misturadas, compondo a pasta utilizada na confecção das telhas pela Cerâmica Casagrande.

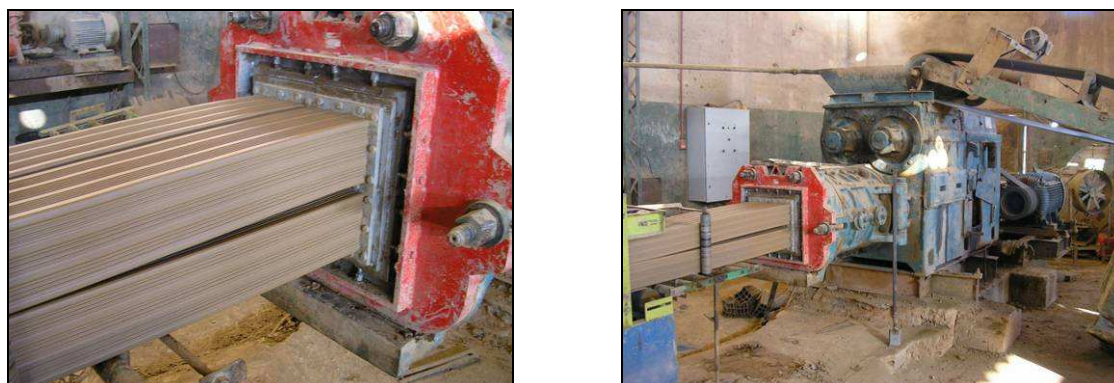


Figura 12. (a) saída da pasta extrudada na maromba, b) vista da maromba, do autor, 2000

Primeiramente foram coletadas dez peças recém processadas pela extrusora, ainda não cozidas, com aproximadamente 2,2 kg cada, sendo esta a amostra padrão, Figura 12. A pasta utilizada na fabricação das peças cerâmicas apresenta tonalidade branca, e conforme a produção da empresa esta tonalidade é característica das jazidas onde é retirada a argila. Por sua vez o resíduo de minério

de ferro foi coletado pela empresa Samarco Mineração, sendo estocado em aterros na própria empresa. Sendo disponíveis 220.000 toneladas por ano deste resíduo.

3.2. Caracterização da Pasta Cerâmica e do Resíduo

A pasta cerâmica in natura e o resíduo de processamento de minério de ferro foram caracterizados individualmente com objetivo de determinar suas características físico-químicas. Ambos os materiais foram caracterizados quanto a sua composição química e mineralógica.

3.2.1. Fluorescência de Raios X

Para Nascimento Filho (1999, p. 2) fluorescência de raios X (FRX) é uma análise baseada “na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes de cada amostra quando devidamente excitada”. O método FRX é utilizado para analisar amostras de minérios, matérias-primas, ligas metálicas, cerâmicas e argilas (CENTRO DE TECNOLOGIAS DO GÁS, 2008).

As análises químicas foram realizadas em pérola fundida, por fluorescência de raios X utilizando um espectrômetro por dispersão de comprimento de ondas tipo WDS (Philips PW2400).

3.2.2. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) “permite a identificação de minerais em geral, argilominerais e a caracterização de matérias-primas cerâmicas” (LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE MINERAIS E ROCHAS, 2008). De acordo com Alberts, et al

(2002, p. 34) “a técnica de DRX tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos”.

As análises de fases foram realizadas com as amostras secas, por difração de raios X (Philips PW 1830). As fases foram identificadas com auxílio do aplicativo X'Pert HighScore (Philips), com radiação incidente $\text{CuK}\alpha$ (1,5418Å), operando a 30kV e 15mA, com intervalo 2θ entre 0° e 75° , passo de $0,05^\circ$ e tempo de leitura de 1s).

3.3. Secagem da Pasta Cerâmica e do Resíduo

Na secagem as amostras foram mantidas em estufa a 100°C com variação na temperatura da estufa em 5°C por 72 horas, e monitoradas a cada 24h até se obter massa constante. Após completa secagem as peças foram trituradas manualmente formando pedaços não uniformes com variados tamanhos.

3.4. Desagregação da Pasta Argilosa

A moagem consiste em uma operação para reduzir o tamanho das partículas, gerando finos de cerâmica. No caso de argilas, o processo consiste na desagregação da pasta para se obter o material como um fino pó. Para a desagregação da pasta foi utilizados moinhos de bolas com 6L de capacidade interna. Para cada moinho foram utilizados 2L de bolas pequenas, 0,4L de bolas grandes, e 2L de pasta cerâmica, sendo deixado em torno de 0,6L como espaço vazio, para um melhor rendimento do processo, Figura 13.



Figura 13. (a) moinho de bolas; (b) carregamento do moinho; (c) tamanho das bolas, do autor, 2009.

O material foi desagregado em rotação máxima, por oito horas; esta etapa foi realizada novamente para todo o material cerâmico utilizado, em torno de 20L.

3.5. Preparação das Formulações Cerâmicas

Para uma melhor homogeneização do material resultante, o moinho de bolas foi utilizado novamente para fazer a mistura com o resíduo de minério de ferro, desta vez não sendo utilizadas as bolas. Foram utilizadas somente duas misturas, de 5% e 15% sobre a massa, mais o ponto central com 10%, segundo planejamento experimental adotado, Tabela 5.

Tabela 5. Misturas entre a pasta cerâmica e o resíduo, do autor, 2009

Mistura	5% resíduo	10% resíduo	15% resíduo
Pasta cerâmica (g)	950	900	850
Resíduo (g)	50	100	150

Após as misturas vem a etapa de adição de água para granulação. Para cada 100g do material foram adicionados mais 6g de água, ou seja, 6%, dando um total de 106g. Foi utilizado um pulverizador e a água foi adicionada lentamente às misturas, sendo utilizado um saco plástico pra homogeneização, Figura 14. As misturas foram mantidas por 24h e em seguida foram passadas através de uma malha de 1 mm para granular, tendo-se então o pó pronto para prensagem.



Figura 14. Misturas, do autor, 2009

3.6. Prensagem das Misturas

Agora devidamente misturadas a pasta cerâmica in natura e o resíduo, as misturas resultantes foram prensadas em prensa hidráulica com pressão específica de 300kgf/cm^2 ; esta etapa foi realizada na empresa COLORMINAS Colorifício e Mineração, Içara, Figura 15. As misturas foram separadas em recipientes contendo 25g, em função da capacidade do molde da prensa hidráulica da empresa, perfazendo um total de 120 pastilhas, Figura 16.



Figura 15. Prensa hidráulica, do autor, 2009



Figura 16. Pastilhas prensadas, do autor, 2009

3.7. Queima

Após secagem das peças em estufa a 100°C por 24h (Figura 17), as peças de todas as misturas foram queimadas (Figura 18) segundo os ciclos descritos no planejamento experimental da Tabela 6, que também mostra as misturas utilizadas entre a pasta cerâmica e o resíduo de minério de ferro segundo um planejamento experimental estatístico.

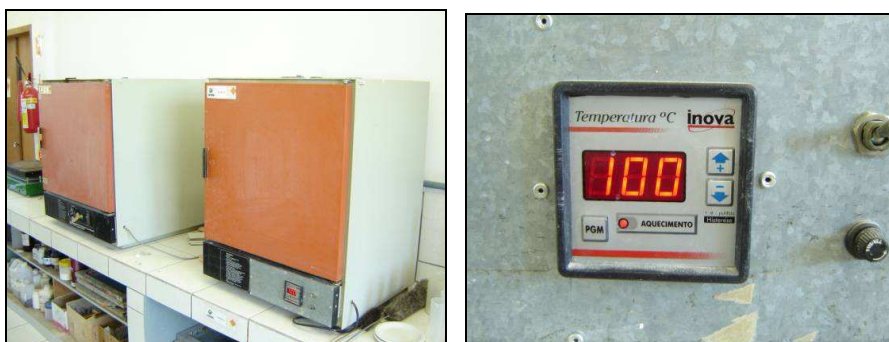


Figura 17. Estufa para secagem das amostras prensadas, do autor, 2009

Tabela 6. Planejamento experimental estatístico fatorial completo do tipo 2^3 com ponto central replicado duas vezes (2^3+3)

ensaio	resíduo (%)	temperatura (°c)	tempo (min)
1	5	850	20
2	15	850	20
3	5	950	20
4	15	950	20
5	5	850	40
6	15	850	40
7	5	950	40
8	15	950	40
9 (C)*	10	900	30
10 (C)*	10	900	30
11 (C)*	10	900	30

Fonte: do autor, 2009

*(C) ponto central

Cada ensaio corresponde a uma situação de queima.



Figura 18. Forno elétrico de laboratório utilizado para queima das misturas, do autor, 2009

3.8. Caracterização das Misturas

Para o desenvolvimento de uma boa formulação de pasta cerâmica faz-se necessário analisar as principais características do produto acabado obtido, principalmente quando são utilizados resíduos industriais em sua composição. Esta análise é feita pela realização dos ensaios de retração de queima, absorção de água, variação de tonalidade e resistência mecânica à tração por ensaio de compressão diametral.

3.8.1. Retração de Queima

Retração de queima (RQ) é a variação das dimensões de um corpo devido à perda de material ou reações durante o processo de queima como perda de água, diminuição dos poros na massa cerâmica, degaseificação, de modo que as partículas ocupam os espaços vazios deixados, ocorrendo uma diminuição de medidas. Os corpos-de-prova secos são medidos com um paquímetro e após a queima faz-se uma nova medição, o cálculo da retração de queima segue a seguinte equação:

$$RQ = \frac{d_i - d_f}{d_i} \cdot 100(\%) \quad (8)$$

onde RQ é o percentual da retração de queima (%), d_i é o diâmetro inicial (mm) e d_f é o diâmetro final (mm).

3.8.2. Absorção de Água

O ensaio de absorção de água (AA) avalia o aumento de massa em água das placas cerâmicas, quando estas são submersas em água por um determinado período de tempo; a quantidade de água absorvida representa indiretamente a porosidade aberta do material cerâmico devido a sua permeabilidade. As amostras foram secas em estufa por 48h e então foram pesadas em uma balança de precisão.

Depois de esfriadas em temperatura ambiente, as amostras foram colocadas em recipiente metálico, submersas em água com temperatura ambiente, com uma lâmina de aproximadamente 10 mm a partir da superfície da primeira peça da pilha, Figura 19. Foram ensaiadas cinco amostras de cada mistura. A absorção de água é determinada pela seguinte equação:

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100(\%) \quad (9)$$

onde m_u é a massa do corpo-de-prova úmido (g), após a fervura ou hidratação, m_s é a massa do corpo-de-prova seco (g).



Figura 19. Amostras submersas em água à temperatura ambiente, do autor, 2009

3.8.3. Variação de Tonalidade

Colorimetria é a ciência que estuda a medida das cores, e que desenvolve métodos para a quantificação da cor, ou seja, para o desenvolvimento de valores numéricos da cor. O aparelho usado para este tipo de ensaio é o colorímetro, que utiliza alguns comprimentos de onda do espectro total e fornece informações sobre a cor.

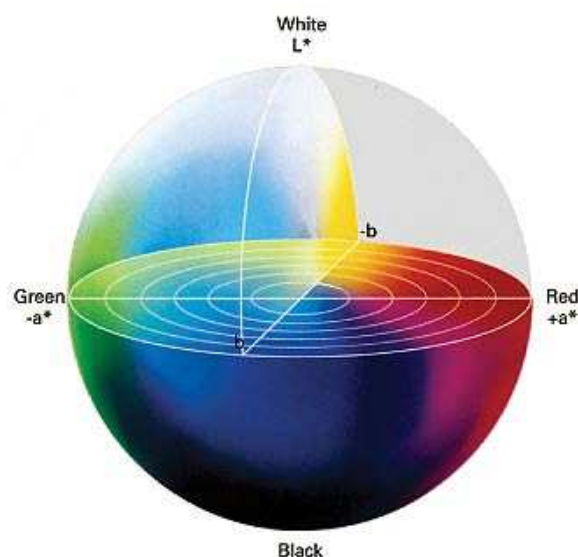


Figura 20. Plano de cromaticidade, NEWSPAPER & TECHNOLOGY, 2009

As cores podem ser definidas utilizando três coordenadas de cor L^* , a^* e b^* , orientadas no espaço a 90° entre si, formando o que pode ser denominado espaço de cor. A coordenada L^* é uma indicação de claro e escuro, ou seja, branco e preto, a coordenada a^* é uma indicação da cromaticidade, Figura 20, na direção do verde (-) a vermelho (+) e a coordenada b^* é uma indicação da cromaticidade na direção do amarelo (+) ao azul (-), como mostra a figura 15.

A diferença de cor é definida pela seguinte equação:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (10)$$

onde ΔE é o vetor que resulta da soma vetorial das diferenças de cor componentes, a raiz quadrada dos quadrados, sendo que $\Delta L^* = L_e^* - L_p^*$, $\Delta a^* = a_e^* - a_p^*$ e $\Delta b^* = b_e^* - b_p^*$. O sub-índice “e” significa peça de ensaio; o sub-índice “p” significa

peça padrão; e o * indica que os valores L, a e b referem-se às coordenadas CIELAB revisadas em 1976.

3.8.4. Resistência à Tração por Compressão Diametral

A determinação da resistência à tração utilizando compressão diametral é um ensaio que mede a resistência da material a se romper quando submetido a uma carga compressiva; realiza-se com o auxílio de uma máquina universal de ensaios, onde a peça cerâmica é apoiada ao longo de seu diâmetro e então comprimida contra uma célula de carga que mede a força necessária para que se rompa.

Para o cálculo de resistência mecânica à tração (σ_T) a partir da compressão diametral utiliza-se a seguinte equação:

$$\sigma_T = \frac{2P}{\pi ld} \quad (11)$$

onde P é a força de ruptura por compressão (N), l é a altura da amostra (mm), e d é o diâmetro da amostra (mm).

Dez amostras de cada mistura foram submetidas ao ensaio de compressão em uma máquina universal de ensaios (EMIC, modelo DL10000, com velocidade de ensaio de 1mm/min), localizada no Laboratório de Materiais (LAMAT) da UNESC.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão descritos os resultados das análises das matérias-primas utilizadas no trabalho e os ensaios realizados para o desenvolvimento deste trabalho cujos conceitos estão descritos no capítulo 3.

4.1. Análises da Pasta de Argila e do Resíduo de Minério de Ferro

A tabela 6 apresenta a composição química da pasta cerâmica e do resíduo de minério de ferro utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Pela análise da composição química, a pasta cerâmica é tipicamente refratária pelos elevados teores de alumina e sílica e baixos teores de óxidos fundentes (Na_2O , K_2O , CaO e MgO) que apresenta; além disto, contém quantidade intermediária de óxido de ferro, responsável pela cor avermelhada do produto com ela produzido. Por sua vez o resíduo de minério de ferro é basicamente formado por óxido de ferro e sílica, com um pequeno teor de alumina, o que levou ao objetivo do trabalho, controlar a cor avermelhada da pasta cerâmica durante sua queima.

Tabela 7. Análise química da pasta de argila e do resíduo de minério de ferro

MP (%)	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	P_2O_5	PF
Pasta	70,1	16,5	1,2	2,5	<0,1	0,5	0,6	0,1	<0,1	0,1	8,2
Resíduo	20,1	2,3	0,1	71,7	0,1	-	-	-	0,1	0,2	5,4

Fonte: do autor, 2009

A análise mineralógica destas matérias-primas confirma suas características: a pasta cerâmica é formada por caulinita, com provável presença de ilita ou mica. A Figura 21 mostra o difratograma desta, com os espaçamentos .

A Figura 22 mostra o difratograma do resíduo de minério de ferro. Basicamente este resíduo é formado por hematita, goetita, quartzo e provavelmente caulinita, como elemento secundário.

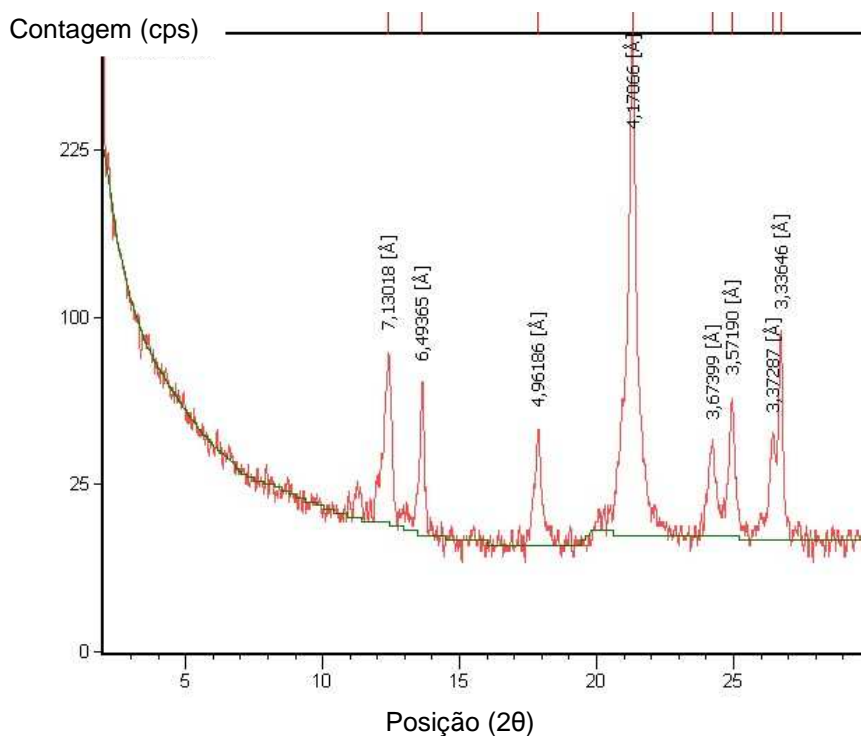


Figura 21. Difratoograma de amostra da pasta cerâmica, mostrando os espaçamentos, do autor, 2009

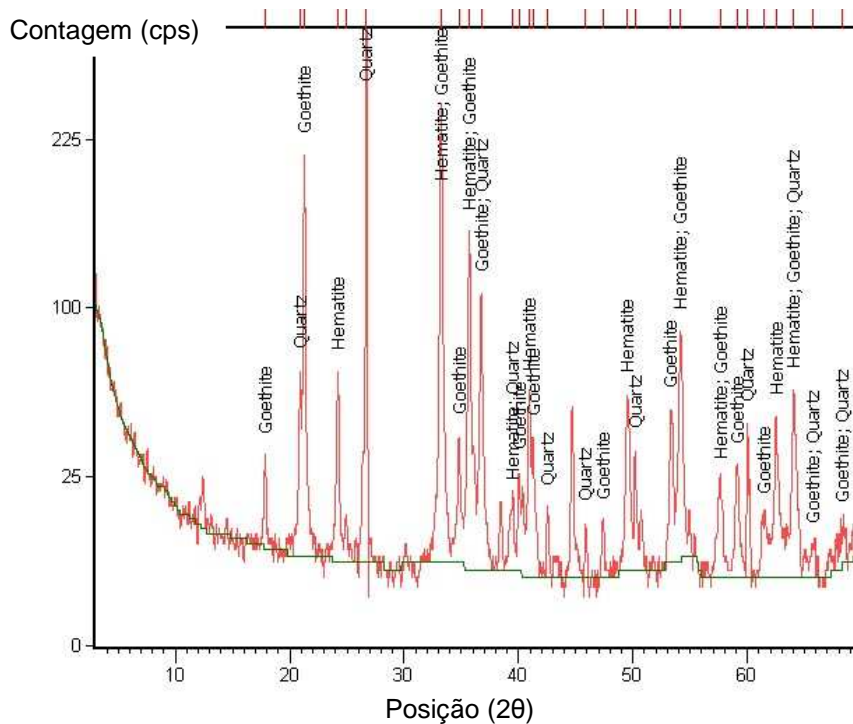


Figura 22. Difratoograma de amostra do resíduo de minério de ferro, do autor, 2009

Os materiais cerâmicos apresentam uma reprodutibilidade muito menor que os materiais metálicos. Desta forma é feito um tratamento estatístico nos resultados,

sendo, portanto necessária a realização de ensaios para se obter um valor estatisticamente confiável.

4.2. Análises das Misturas

A tabela 7 apresenta os resultados de retração de queima, absorção de água, resistência à tração por compressão e diferença de tonalidade para o planejamento fatorial estudado. Cada resultado é analisado individualmente a partir do capítulo 4.2.1.

Tabela 8. Resultados para o planejamento experimental estatístico fatorial completo do tipo 2^3+3 com ponto central replicado duas vezes (2^3+3)

Ensaio	Res. (%)	T (°C)	t (min)	RQ (%)	AA (%)	σ (MPa)	ΔE (Judd)	ΔE (Judd)
1	5	850	20	15,31	17,37	2,572	0	22,931
2	15	850	20	15,11	16,29	2,624	0,073	29,486
3	5	950	20	15,99	15,99	3,42	0,159	19,886
4	15	950	20	16,13	15,95	2,893	0,155	26,738
5	5	850	40	15,58	16,88	3,069	0,057	21,863
6	15	850	40	15,38	16,82	2,512	0,081	28,077
7	5	950	40	15,99	16,76	2,951	0,153	19,751
8	15	950	40	16,13	16,91	3,032	0,205	26,46
9	10	900	30	15,99	16,56	3,857	0,274	25,35
10	10	900	30	15,77	16,80	3,878	0,164	24,763
11	10	900	30	15,71	17,07	3,828	0,224	25,831

Fonte: do autor, 2009

Nota: Res.=resíduo; T=temperatura; t=tempo; RQ=retração de queima; AA=absorção de água; σ =resistência à tração por compressão diametral; ΔE =variação de tonalidade.

4.2.1. Retração Linear Após Queima

Foram ensaiadas cinco amostras de cada uma das 11 formulações (misturas). Pela análise de variância da propriedade retração linear (tabela 8) percebe-se uma grande confiabilidade para os fatores temperatura (T), interação entre temperatura e tempo (T_{xt}), e tempo (t), com fatores p, que indicam a confiabilidade do sistema, de 0,003564, 0,026567 e 0,026828, respectivamente, indicando uma confiabilidade dos resultados obtidos de 99,64%, 97,34% e 97,32% para a influência destes fatores sobre a retração linear de queima.

Tabela 9. Análise de variância para a retração de queima (%)

Fator	SQ	gl	MQ	F ₀	p	R ²
Res. (%)	0,000008	1	0,000008	6,17124	0,067905	0,959
T (°C)	0,000047	1	0,000047	37,72082	0,003564	
t (min)	0,000015	1	0,000015	11,68321	0,026828	
Res.xT	0,000008	1	0,000008	6,18006	0,067776	
Res.xt	0,000000	1	0,000000	0,00005	0,994493	
Txt	0,000015	1	0,000015	11,75594	0,026567	
Erro	0,000005	4	0,000001			
SQ Total	0,000123	10				

Fonte: do autor, 2009

Para a análise do fator mais influente sobre a retração de queima (teor de resíduo, temperatura de queima, tempo de patamar de queima, ou suas interações), inicialmente deve-se verificar o fator F₀, que indica qual a maior fonte de variabilidade, ou seja, qual modelo é o mais significativo. Quanto maior o valor do teste F, maior será a significância para o modelo testado.

Assim, para a retração de queima os fatores mais significativos são T, T_{xt} e t, com confiabilidades de 99,64%, 97,34% e 97,32%. A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para retração de queima foram representados graficamente como curvas de nível, a partir de uma superfície de resposta para a interação T_{xt}, que engloba os fatores mais influentes, Figura 24. Pelos gráficos percebe-se claramente o efeito da temperatura e do tempo na retração de queima: a

maior tendência à retração ocorre para as maiores temperatura e menor tempo de patamar. Para temperaturas mais altas, se o tempo de patamar for elevado, ocorrerá diminuição da retração, com forte tendência à expansão das amostras: para 35min de patamar, Figura 23, valores negativos de retração são obtidos, ou seja, expansão do material.

Deve ser observado que o ajuste dos resultados observados, dado pelo fator R^2 , é muito bom ($R^2=0,959$). O ajuste perfeito dos resultados ao modelo estudado seria dado pelo valor de $R^2=1,00$.

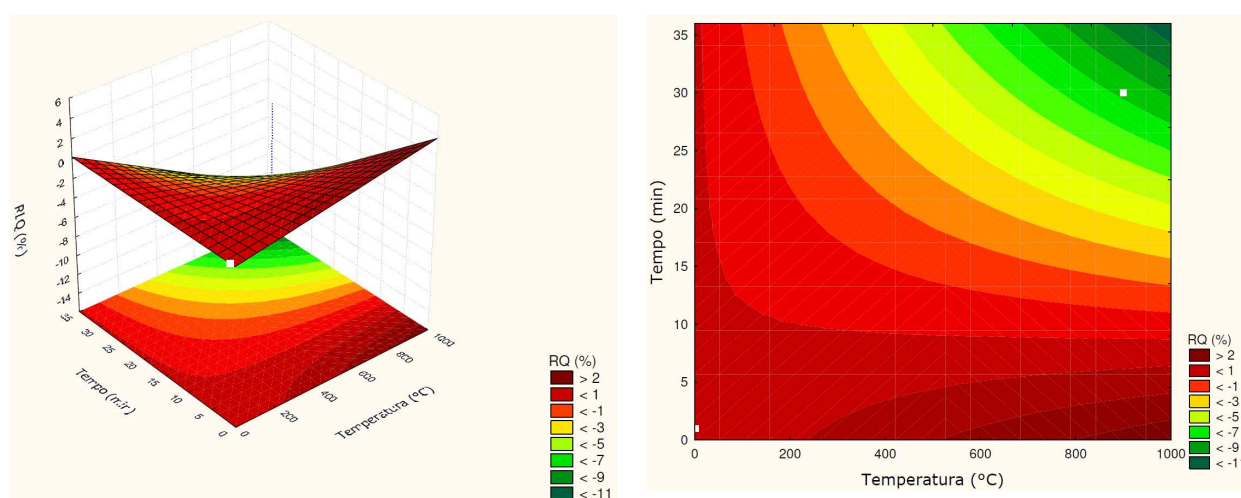


Figura 23. Superfície de resposta e curva de nível para a retração de queima, do autor, 2009

Para a retração de queima, em função dos resultados obtidos, não houve efeito da adição do resíduo de minério de ferro, o que é muito interessante em relação à estabilidade dimensional do produto acabado.

4.2.2. Absorção de Água

Para a absorção de água foram ensaiadas também cinco amostras de cada mistura. Conforme a tabela 9, análise para a absorção de água, percebe-se que para o teste F_0 mais significativo, a temperatura (T), o fator p corresponde a 0,139734, indicando deste modo uma confiabilidade de 86% para os resultados, e em seguida, a interação entre o teor de resíduo e o tempo de patamar de queima, com uma confiabilidade de 62,82%.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para absorção de água estão representados graficamente como superfície de resposta e curva de nível para a interação entre teor de resíduo e tempo de patamar (Res.xt), Figura 24, pois é impossível uma análise isolada da temperatura como fator mais influente sobre a absorção de água, observando-se que as interações entre o teor de resíduo e a temperatura, e entre a temperatura e o tempo de patamar não tiveram qualquer significância estatística. O ajuste dos valores observados ao modelo para a absorção de água é $R^2=0,64$, sendo apenas razoável.

Tabela 10. Análise de variância para a absorção de água (%)

Fator	SQ	gl	MQ	F ₀	p	R ²
Res. (%)	0,000006	1	0,000006	0,368969	0,576362	0,642
T (°C)	0,000059	1	0,000059	3,382521	0,139734	
t (min)	0,000003	1	0,000003	0,167025	0,703703	
Res.xT	0,000006	1	0,000006	0,331314	0,595718	
Res.xt	0,000018	1	0,000018	1,009880	0,371790	
Txt	0,000004	1	0,000004	0,203079	0,675594	
Erro	0,000069	4	0,000017			
SQ Total	0,000194	10				

Fonte: do autor, 2009

Pela superfície de resposta e pela curva de nível, Figura 24, percebe-se a influência do teor de resíduo e do tempo de patamar de queima na redução da absorção de água: quanto menor o teor de resíduo nas misturas, e quanto menor o tempo de patamar de queima, menor a absorção de água, isto, é claro, levando-se em conta que estes fatores têm pouco efeito sobre os valores de absorção de água das amostras estudadas, menos de 1% do total.

A análise de variância mostra claramente que é a temperatura o fator que mais afeta a absorção de água, o que é esperado, pois nem a pasta cerâmica, nem o resíduo de minério de ferro contêm elementos fundentes, o que poderia reduzir a absorção de água por formação de fase líquida viscosa pela ação de eutéticos de baixa temperatura de fusão. Neste caso, a redução da porosidade aberta – e da absorção de água – ocorre apenas com o aumento da temperatura de queima do sistema.

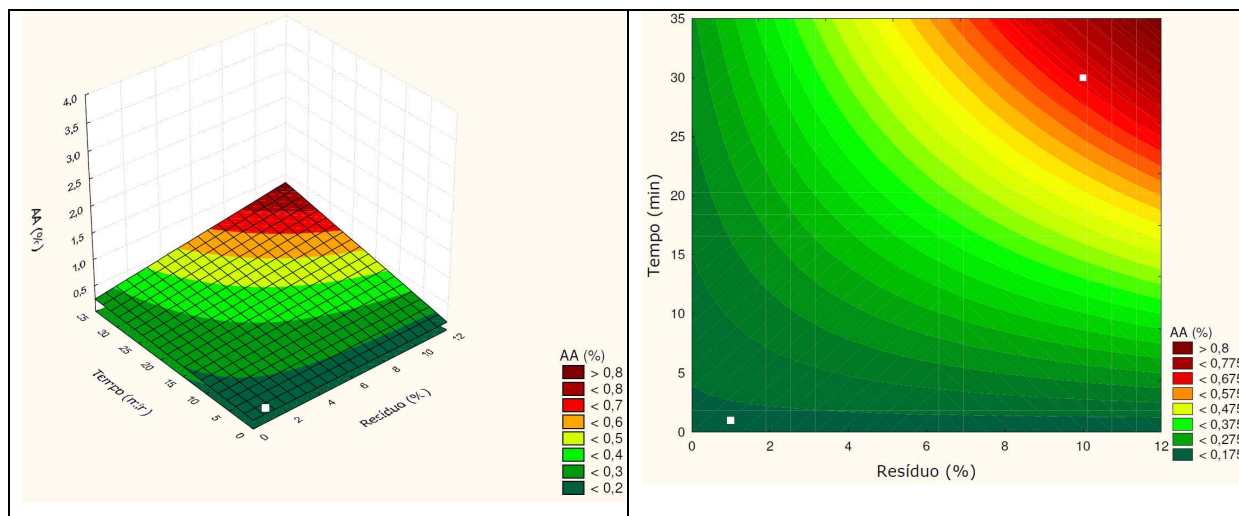


Figura 24. Superfície de resposta e curva de nível para a absorção de água, do autor, 2009

4.2.3. Resistência Mecânica à Tração por Compressão Diametral

Para a determinação da resistência mecânica à tração foram ensaiados dez corpos-de-prova de cada uma das 11 misturas. A resistência mecânica à tração foi determinada pela força de ruptura dos corpos-de-prova por compressão diametral. Conforme a tabela 10, relativa à análise para a resistência à tração, o teste F_0 mais significativo novamente ocorre para a temperatura (T), com um fator p correspondendo a 0,283786 (confiabilidade de 71,6%). Sendo assim, o fator mais influente é a temperatura para o ensaio de resistência à tração. O ajuste dos valores observados ao modelo para a resistência à tração é bom ($R^2=0,81$).

Tabela 11. Análise de variância para a resistência à tração (%)

Fator	SQ	gl	MQ	F_0	p	R^2
Res. (%)	0,008700	1	0,008700	0,081943	0,788895	0,808
T (°C)	0,162436	1	0,162436	1,529878	0,283786	
t (min)	0,022496	1	0,022496	0,211873	0,669214	
Res.xT	0,008844	1	0,008844	0,083295	0,787220	
Res.xt	0,000004	1	0,000004	0,000035	0,995569	
Txt	0,022533	1	0,022533	0,212226	0,668961	
Erro	0,424702	4	0,106175			

SQ Total 2,206495 10

Fonte: do autor, 2009

A partir dos dados da ANOVA, os resultados para a resistência mecânica não podem ser representados graficamente como curvas de nível ou superfícies de resposta, pois as interações entre os fatores não apresentaram mínima confiabilidade.

4.2.4. Variação de Tonalidade

Para a variação de tonalidade foram ensaiadas cinco amostras de cada uma das 11 formulações. Neste ensaio foi determinada a variação de tonalidade entre cada amostra e um padrão, a formulação 1, ou seja, $\Delta E = E_{\text{padrão}} - E_{\text{amostra}}$, sendo E apresentado em Judds, em escala CIELAB. Como a pasta de cerâmica apresenta queima branca, e o objetivo foi colorir a pasta com o resíduo de pelotização de minério de ferro, para melhor comparação a formulação 1 foi considerada o padrão, apresentando coordenadas colorimétricas na escala CIELAB iguais a $L^*=78,55$ Judd, $a^*=3,80$ Judd e $b^*=17,31$ Judd

Conforme a tabela 11, análise para a variação de tonalidade, percebe-se que para o teste F_0 mais significativo, 10,42, o fator p corresponde a 0,032, indicando deste modo uma confiabilidade de 96,8% para os resultados. Sendo assim, o fator mais significativo é a temperatura para o ensaio de variação de tonalidade, com a maior confiabilidade entre os resultados obtidos.

Tabela 12. Análise de variância para a variação de tonalidade (%)

Fator	SQ	gl	MQ	F_0	p	R^2
Res. (%)	0,000237	1	0,000237	0,12616	0,740385	0,884
T (°C)	0,019575	1	0,019575	10,42361	0,032019	
t (min)	0,000002	1	0,000002	0,00115	0,974521	
Res.xT	0,000243	1	0,000243	0,12966	0,736990	
Res.xt	0,000006	1	0,000006	0,00333	0,956771	
Txt	0,000003	1	0,000003	0,00176	0,968544	

Erro	0,007512	4	0,001878
SQ Total	0,064911	10	

Fonte: do autor, 2009

A partir dos dados da ANOVA, os resultados para a variação de tonalidade também não podem ser representados graficamente como curvas de nível ou superfícies de resposta, pois as interações entre os fatores não apresentaram mínima confiabilidade. O ajuste dos valores observados ao modelo de variação de tonalidade é $R^2=0,884$, um ajuste adequado ao modelo. Para superfícies cerâmicas sem brilho um valor de ΔE próximo a 1,00 Judd deve ser utilizado. Estes são valores de ΔE quando não se quer observar uma variação de tonalidade da amostra. Pode-se perceber que todos os valores de ΔE para todas as formulações apresentaram variação muito inferior a este valor, o que comprova a grande eficiência e estabilidade do resíduo de mineração como pigmento para a cerâmica vermelha, pois, como mencionado anteriormente, a pasta cerâmica original, sem resíduo, quando queimada industrialmente apresenta-se clara.

Como não houve variação de tonalidade significativa para as amostras queimadas em relação à formulação 1, tomada como padrão, decidiu-se avaliar o efeito da adição do resíduo sobre a pasta branca original, para verificar a variação de tonalidade com adição de resíduo em relação a pasta sem adição de resíduo.

A partir da tabela 12, dados para análise da variação de tonalidade em relação à pasta queimada sem adição de resíduo, percebe-se que para o teste F_0 mais significativo, 30,88, o fator p corresponde a 0,005, indicando deste modo uma confiabilidade de 99,5% para os resultados. Sendo assim, o fator mais significativo é novamente a temperatura para o ensaio de variação de tonalidade, com a maior confiabilidade entre os resultados obtidos.

Tabela 13. Análise de variância para a variação de tonalidade (%)

Fator	SQ	gl	MQ	F_0	p	R^2
Res. (%)	0,0074	1	0,007438	0,02884	0,873401	0,990
T (°C)	7,9646	1	7,964623	30,87765	0,005134	
t (min)	0,0739	1	0,073870	0,28638	0,620914	
Res.xT	0,0050	1	0,004972	0,01928	0,896285	

Res.xt	0,0318	1	0,031767	0,12316	0,743339
Txt	0,0809	1	0,080899	0,31363	0,605337
Erro	1,0318	4	0,257941		
SQ Total	102,0828	10			

Fonte: do autor, 2009

Novamente, a partir dos dados da ANOVA, os resultados para a variação de tonalidade também não podem ser representados graficamente como curvas de nível ou superfícies de resposta, pois as interações entre os fatores não apresentaram mínima confiabilidade. O ajuste dos valores observados ao modelo de variação de tonalidade é $R^2=0,99$, um ajuste excelente ao modelo.

5. Conclusões

Neste trabalho de avaliação do efeito da incorporação de rejeito de minério de ferro na composição de uma cerâmica argilosa, foi possível concluir que:

- A pasta cerâmica utilizada é tipicamente refratária e com baixo percentual de óxido de ferro, o que permite que tenha uma queima clara; é basicamente caulínica, com provável presença de illita ou mica, o que lhe confere plasticidade. Por sua vez, o resíduo de minério de ferro é composto basicamente por minério de ferro e sílica, com alumina em menor percentual; trata-se de um resíduo composto por hematita e goetita, com quartzo como fase minoritária e provável presença de caulinita. Trata-se, portanto, de um potencial material para agir como pigmento cerâmico.
- Com relação à retração de queima apresentada pelo sistema, a maior tendência à retração ocorre para as maiores temperatura e menor tempo de patamar. Para temperaturas mais altas, se o tempo de patamar for elevado, ocorrerá diminuição da retração, com forte tendência à expansão das amostras para tempos de patamar maiores que 35min.
- A análise de variância mostra claramente que é a temperatura o fator que mais afeta a absorção de água, o que é esperado, pois nem a pasta cerâmica, nem o resíduo de minério de ferro contêm elementos fundentes, o que poderia reduzir a absorção de água por formação de fase líquida viscosa pela ação de eutéticos de baixa temperatura de fusão. Neste caso, a redução da porosidade aberta – e da absorção de água – ocorre apenas com o aumento da temperatura de queima do sistema.

A partir dos dados da ANOVA, os resultados para a resistência mecânica não podem ser analisados em função dos outros fatores, teor de resíduo e tempo de patamar, pois as interações entre os fatores não apresentaram mínima confiabilidade. Somente a temperatura apresentou forte influência sobre a resistência mecânica do sistema.

Os resultados para a variação de tonalidade também não podem ser analisados em função dos outros fatores, teor de resíduo e tempo de patamar, pois as interações entre os fatores não apresentaram mínima confiabilidade. Novamente, somente a temperatura foi significativa para a variação de tonalidade, tanto entre as formulações como em relação à pasta com queima branca, sem adição de resíduo.

Finalmente, percebe-se a adequação do uso de planejamento experimental estatístico para o projeto e análise dos resultados do estudo desenvolvido. Com este método foi possível inequivocamente determinar quais os fatores que influenciam as propriedades obtidas com a adição de resíduo de processamento de minério de ferro em uma pasta utilizada por uma indústria de cerâmica vermelha da região de Criciúma.

Referências Bibliográficas

ALBERTS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. São Paulo: Cerâmica, v.48, n.305, p.34-37, 2002.

ANFACER, Associação Nacional do Fabricantes de Cerâmicas para Revestimentos. Disponível em < <http://www.anfacer.org.br>> Acessado em 15 de Setembro de 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Componentes cerâmicos: telhas, terminologia, requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. 47p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA. Em <<http://www.anicer.com.br>> Acessado em 25 de Novembro de 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Ed. UNICAMP, 1995.

BLASCO, A. et al. Tratamiento de emisiones gaseosas, efluentes líquidos y residuos sólidos de La industria cerámica. Italia: IMPIVA, 1997

FACINCANI, Ézio. Tecnologia ceramica i laterizi. 2ª ed. Faenza, Italy: Faenza Ed., 1992. 267p.

LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE MINERAIS E ROCHAS. Equipamentos analíticos. Disponível em: <<http://www.lamir.ufpr.br/equipamentos.htm>>. Acesso em: 07 nov. 2009.

MÁS, Edgard. A queima cerâmica forno a forno. São Paulo: Pólo Produções, [2000]. 99p.

MÁS, Edgard. Qualidade & tecnologia em cerâmica vermelha. 2ª ed. São Paulo: Pólo Produções, [2000]. 191p.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio F.. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XFR) e por reflexão total (TXRF). Disponível

em: <[http://fap01.if.usp.br/~tabacnik/FAP5844/edxrf_txrf-virgilio\(1999\).doc](http://fap01.if.usp.br/~tabacnik/FAP5844/edxrf_txrf-virgilio(1999).doc)>. Acesso em: 07 nov. 2009.

NEWSPAPER & TECHNOLOGY. Graybalance: A key element in color reproduction. Disponível em: <<http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://www.newsandtech.com/issues/2002/02>>. Acesso em 20 nov. 2009.

SANTOS, Pécisio de Souza. Ciéncia e tecnologia de argilas. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1998. 2v.