

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL

**Caracterização do Resíduo Sólido Proveniente do Processo de
Beneficiamento de Areia e sua Viabilidade de Uso em Cerâmica**

SERGIO BIFF

Março de 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL**

Sergio Biff

**Caracterização do Resíduo Sólido Proveniente do Processo de
Beneficiamento de Areia e sua Viabilidade de Uso em Cerâmica**

**Dissertação Submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais –
Mestrado Profissional.**

**Área de Concentração: Desenvolvimento, Processamento e
Caracterização de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr Manoel Ribeiro da Silva

Março de 2015

Itajubá – MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL

Sergio Biff

Caracterização do Resíduo Sólido Proveniente do Processo de Beneficiamento de
Areia e sua Viabilidade de Uso em Cerâmica

Dissertação aprovada por banca examinadora em 18 de março de 2015, conferindo o título de **Mestre em Engenharia de Materiais** – Mestrado Profissional.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Manoel R. da Silva (Orientador) – UNIFEI

Profa. Dra. Geise Ribeiro - UNIFEI

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula - UNESC

Itajubá 2015

Dedicatória

*A minha esposa Andrea,
as minhas filhas Ana
Paula e Juliana.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

Ao meu orientador Dr. Manoel Ribeiro da Silva e ao Co-orientador Prof. Dr. Gilbert Silva pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos e colegas, pelo incentivo e pelo apoio durante esta jornada.

Aos meus pais, minha esposa Andrea, minhas filhas Ana Paula, Juliana e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

A todos os professores do curso, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Luiz Fernando Barca pela contribuição e apoio na elaboração da dissertação.

A empresa Colorminas Colorifício e Mineração e seus técnicos que contribuíram com estrutura e suporte de seus colaboradores para a realização do experimento.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO DURANTE O DESENVOLVIMENTO DA DISSERTAÇÃO

Biff, S.; da Silva, M. R.; Silva, G. (2013), “**Characterization of solid waste and use in ceramic industry**”, XII Encontro da SBPMat, Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campos do Jordão – SP – Brasil.

RESUMO ACEITO EM CONGRESSO

Biff, S.; da Silva, M. R.; Silva, G. (2013), “**Uso do Resíduo Sólido Proveniente do Processo de Beneficiamento de Areia na Indústria de Revestimentos Cerâmicos**”, 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros – SE – Brasil.

TRABALHO COMPLETO ACEITO EM CONGRESSO

Biff, S.; da Silva, M. R.; Silva, G. (2013), “**Uso do Resíduo Sólido Proveniente do Processo de Beneficiamento de Areia na Indústria de Revestimentos Cerâmicos**”, 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros – SE – Brasil.

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo efetuar a caracterização química e física do resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia industrial, areia esta destinada às indústrias cerâmicas, vidro e de fundição. Adicionalmente foi avaliado o potencial uso do resíduo na indústria de revestimentos cerâmicos em substituição às matérias-primas convencionalmente utilizadas na composição das massas cerâmicas. O resíduo sólido, objeto deste estudo foi gerado pelo processo de beneficiamento aplicado para obtenção de areia industrial a partir de matéria-prima que continham sílica. A matéria-prima utilizada no beneficiamento de areia possui vários componentes em sua constituição, a sílica como constituinte principal e outros como o óxido de ferro, óxido de alumínio, óxido de cálcio e matéria orgânica, estes considerados contaminantes. O processo de beneficiamento tem como objetivo remover os contaminantes da areia e elevar a concentração de sílica na areia industrial destinada as indústrias cerâmicas, fundição e vidro. Aproximadamente 20% de toda matéria-prima beneficiada é descartada na forma de resíduos sólidos. Estima-se que em 2009 foram produzidas aproximadamente cinco milhões de toneladas de areia industrial no Brasil gerando aproximadamente um milhão de toneladas de resíduo sólido. O resíduo sólido inicialmente foi caracterizado para determinar seus constituintes e também foi classificado, conforme a norma NBR 10004 (2004) para avaliar seu potencial risco ao meio ambiente. O resíduo sólido apresentou como principais constituintes, o quartzo e caulinita, constituintes característicos de matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos e foi classificado como resíduo sólido não inerte classe IIA. Para avaliar a viabilidade de uso do resíduo sólido em revestimentos cerâmicos, foram adicionadas diferentes proporções do resíduo em uma formulação de massa para revestimentos cerâmicos. As proporções de resíduo sólido utilizadas foram 5% e 10%. Os materiais cerâmicos obtidos apresentaram características técnicas como módulo de resistência à flexão e absorção de água em conformidade com a norma NBR 13818 (1997). No presente estudo a adição do resíduo sólido na massa cerâmica se mostrou viável em até 10%, desenvolvendo propriedades adequadas ao material cerâmico e provendo características inertes ao mesmo. A incorporação do resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia em revestimentos cerâmicos pode reduzir o impacto ambiental causado na disposição convencional do mesmo e também pode reduzir o uso de matérias-primas, como por exemplo, argilas convencionalmente utilizadas na indústria cerâmica.

Palavras Chaves: resíduo sólido, cerâmica, reciclagem, areia.

ABSTRACT

This study had the purpose to evaluate chemical and physical characteristics of the solid waste from the industrial sand beneficiation process, product destined to the glass, ceramic and casting markets. In addition it was evaluated the potential use of the solid waste in the ceramic industry as a raw material in substitution of traditional materials used in the composition of the ceramic materials. The solid waste, object of this study is obtained by the processing method applied to obtain industrial sand from a raw material with high silica content. The raw material used for obtaining industrial sand has several components in its constitution, silica as the main constituent and others such as iron oxide, aluminum oxide, calcium oxide and organic matter, these are considered contaminants. The industrial process has as main aim to remove the sand contaminants and increase the concentration of silica in the industrial sand for ceramic, glass and foundry markets. The silica concentration increasing has as aims to reach the product specification destined to these market segments. Nearly 20% of all raw material processed is discarded as a form of solid waste. In 2009 were produced about five million metric tons of industrial sand in Brazil generating approximately one million metric tons of solid waste. The solid waste was characterized by particle size distribution, chemical analysis by X-rays fluorescence, determination of the constituent phases by X-rays diffraction. The solid waste presented as components quartz and kaolinite, both necessary to the formulation of ceramic tiles. Different proportions of solid waste were added into the mass formulation, such proportions were 0% (standard), 5% and 10%. The characteristics of the ceramic products obtained with and without solid waste were evaluated. The products obtained were in accordance with the Brazilian standard NBR 13818 (1997). Additionally, the solid waste was classified according to potential environmental impact that it could cause, the solid waste was classified as non-inert class IIA according to the Brazilian standard NBR 10004 (2004). The ceramic material obtained was classified as inert according to the Brazilian standard NBR 10004 (2004). The use of solid waste as raw material in ceramic industry was viable due to reduce the environmental impact and could maintain technical characteristics of the ceramic materials.

Keywords: *solid waste, ceramic, recycling, silica sand.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - PIB nacional e PIB da indústria mineral em 2008.....	20
Figura 2 - Processo de beneficiamento de areia	22
Figura 3 - Curva de gresificação de uma massa cerâmica.....	25
Figura 4 - Venda e produção de revestimento cerâmicos no Brasil.	27
Figura 5 - Fluxograma do processo produtivo de uma indústria de revestimentos cerâmicos.....	28
Figura 6 - Estrutura da caulinita	29
Figura 7 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da caulinita.....	30
Figura 8 - Amostra de feldspato	32
Figura 9 - Amostra de talco	33
Figura 10 - Amostra de calcário calcítico.....	34
Figura 11 - Ilustração esquemática do interior de um moinho de bolas em diferentes rotações.....	39
Figura 12 - Processo de secagem por atomização em via úmida	40
Figura 13 - Vista interna de um granulador e umidificador vertical (A e B)	42
Figura 14 - Etapas do processo de conformação por prensagem.	44
Figura 15 - Curva de queima típica.	45
Figura 16 - Forno a rolos (a) e disposição de peças no plano de alimentação do forno (b).	46
Figura 17 - Entradas e saídas de um experimento	49
Figura 18 - Fluxograma das principais etapas empregadas para caracterizar e avaliar a viabilidade de uso do resíduo sólido em revestimentos cerâmicos.	51
Figura 19 - Tanque de disposição do resíduo sólido (a), amostragem do resíduo sólido (b).	54
Figura 20 - Lâmina plástica para secagem (a), moinho de martelos (b).	55
Figura 21 - Avaliação da periculosidade das amostras conforme a norma NBR 10004 (2004).	58
Figura 22 - Diagrama triaxial das matérias-primas para a cerâmica de revestimento....	59
Figura 23 - Moinho de laboratório (a) e estufa para secagem (b).	61
Figura 24 - Detalhe da cavidade de prensagem e suas dimensões (a) e prensa hidráulica uniaxial usada na elaboração dos corpos de prova (b).	62
Figura 25 - Curvas de queima para os experimentos.....	63

Figura 26 - Deflectômetro utilizado para determinar o módulo de resistência à flexão (a) e localização do corpo da prova para ensaio (b).....	65
Figura 27 - Resíduo após a secagem ao ar livre	68
Figura 28 - Resíduo após beneficiamento em moinho de martelos.....	68
Figura 29 - Análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica do resíduo sólido.	69
Figura 30 - Determinação de fases por difração de raios-X.....	71
Figura 31 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial.....	72
Figura 32 - Diagrama triaxial de composição química.	75
Figura 33 - Corpos de prova antes do processo de queima..	76
Figura 34 - Corpos de prova após o processo de queima..	76
Figura 35- Corpos de prova após caracterização final.	77
Figura 36 - Concentração de Alumínio no extrato solubilizado.....	77
Figura 37 - Concentração de ferro no extrato solubilizado.	78
Figura 38 - Concentração de sódio no extrato solubilizado.	79
Figura 39 - Concentração de Sulfato no extrato solubilizado.	79
Figura 40 - Efeito da temperatura e concentração de resíduo sólido sobre a retração linear.	84
Figura 41 - Análise de resíduos para retração linear.	85
Figura 42 - Efeito da temperatura e concentração de resíduo sólido sobre o módulo de resistência a flexão.....	85
Figura 43 - Análise de resíduos para retração linear para módulo de resistência a flexão.	86
Figura 44 - Efeito da temperatura e concentração de resíduo sólido sobre a absorção de água.....	86
Figura 45 - Análise de resíduos para retração linear para absorção de água.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo com a absorção de água	47
Tabela 2 - Fatores experimentais estudados	52
Tabela 3 - Ordem dos experimentos e respectivos fatores.	53
Tabela 4 - Formulação de referência e formulações com adição de resíduo expressas em % de massa.	60
Tabela 5 - Ordem dos experimentos, temperatura de queima e concentração do resíduo sólido.	67
Tabela 6 - Composição química do resíduo sólido.....	70
Tabela 7 - Análise dos parâmetros do extrato solubilizado do resíduo sólido.	73
Tabela 8 - Composição química das matérias-primas e participação na composição da massa cerâmica padrão.	74
Tabela 9 - Composição química da formulação da massa cerâmica padrão.....	74
Tabela 10 - Caracterização dos corpos de prova.	76
Tabela 11 - Coeficiente de determinação ajustado.....	81
Tabela 12 - Efeito estimativo e coeficientes para retração linear.....	81
Tabela 13 - Análise da variância para retração linear.....	81
Tabela 14 - Efeito estimativo e coeficientes para módulo de resistência à flexão.....	82
Tabela 15 - Análise da variância para módulo de resistência à flexão.....	82
Tabela 16 - Efeito estimativo e coeficientes para absorção de água.....	83
Tabela 17 - Análise da variância para absorção de água.....	83

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	4
PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO DURANTE O DESENVOLVIMENTO DA DISSERTAÇÃO	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS	10
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Justificativa	16
1.2 Objetivos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Resíduos sólidos.....	18
2.1.1 Resíduos perigosos.....	19
2.1.2 Resíduos Classe II A não inertes.....	19
2.1.3 Resíduos Classe II B inertes.....	19
2.2 Mineração e beneficiamento de Areia	19
2.3 Aspectos Ambientais da Mineração de Areia	22
2.4 Caracterização do resíduo sólido.....	24
2.5 Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil.....	26
2.6 Processo Produtivo para Revestimentos Cerâmicos	28
2.7 Matérias Primas.....	29
2.7.1 Argilas	29
2.7.1.1 Argilas Plásticas	30
2.7.1.2 Argilas fundentes.....	31

2.7.2 Feldspato	31
2.7.3 Talco.....	32
2.7.4 Carbonatos de cálcio e Magnésio	33
2.7.5 Quartzo	34
2.7.6 Tipos de óxidos	34
2.7.6.1 Óxidos Formadores de Rede.....	35
2.7.6.2 Óxido Modificadores de Rede.....	36
2.7.6.3 Óxidos Intermediários	36
2.8 Preparação de massa.....	37
2.8.1 Preparação de massa via úmida	38
2.8.1.1 Moagem das matérias primas	38
2.8.1.2 Atomização da massa cerâmica.....	40
2.8.2 Preparação de massa via seca	40
2.8.2.1 Moagem de massa via seca.....	41
2.8.2.2 Granulação da massa cerâmica.....	41
2.9 Conformação por prensagem	42
2.10 Queima	44
2.11 Caracterização do Produto	47
2.12 Planejamento Experimental.....	47
2.12.1 Planejamento experimental tipo fatorial completo	47
2.12.2 Definição das Entradas e Saídas do Experimento	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 Amostragem do resíduo sólido.....	53
3.2 Secagem do resíduo sólido.....	54
3.3 Caracterização do resíduo sólido.....	55
3.3.1 Análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica	55
3.3.2 Análise química.....	56
3.3.3 Determinação das fases cristalinas	56
3.3.4 Análise termogravimétrica e térmica diferencial.....	56
3.3.5 Classificação do resíduo sólido conforme norma NBR 10004.....	57

3.4	Confecções dos corpos de prova com o resíduo e padrão.....	59
3.4.1	Pesagem das composições	60
3.4.2	Moagem das matérias-primas	60
3.4.3	Compactação dos corpos de prova das composições.....	62
3.4.4	Queima dos corpos de prova	63
3.5	Caracterização dos corpos de prova	63
3.5.1	Determinação da retração linear	64
3.5.2	Determinação do módulo de resistência à flexão	64
3.5.3	Determinação da absorção de água.....	65
3.6	Avaliação de aspectos ambientais	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	Planejamento experimental.	67
4.2	Amostragem do resíduo sólido.....	68
4.3	Secagem do resíduo sólido	68
4.4	Caracterização do resíduo sólido.....	68
4.4.1	Análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica	69
4.4.2	Análise química do resíduo sólido.....	69
4.4.3	Determinação das fases cristalinas	70
4.4.4	Análise termogravimétrica e térmica diferencial.....	71
4.4.5	Classificação do resíduo sólido conforme a norma NBR 10004.	73
4.5	Composição química dos corpos de prova.....	74
4.6	Caracterização dos corpos de prova	75
4.7	Avaliação estatística dos resultados	81
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	88
5.1	CONCLUSÕES.....	88
6	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui em seu vasto território grande diversidade de minerais. De acordo com PINHEIRO (2011) a atividade de mineração no Brasil abrange a produção de aproximadamente 72 substâncias minerais.

Todas as substâncias minerais necessitam em diferentes escalas, de algum tipo de beneficiamento para adequar-se as respectivas especificações dos mercados na qual se destinam. Adicionalmente o Brasil é um dos principais produtores e consumidores de revestimentos cerâmicos no mundo, com produção e consumo superior a setecentos milhões de metros quadrados por ano.

Conforme BOSCHI (2010) para produção de mais de setecentos milhões de metros quadrados de revestimentos cerâmicos são necessários aproximadamente 12 milhões de toneladas de matérias-primas que poderiam incorporar boa parte dos resíduos sólidos proveniente do beneficiamento de areia industrial.

Em razão às atividades de mineração e a indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil, pode-se viabilizar o uso de resíduos sólidos provenientes da indústria da mineração na indústria cerâmica. No caso deste trabalho, foi estudada a viabilidade de uso do resíduo sólido, proveniente da atividade industrial de beneficiamento de areia na indústria de revestimentos cerâmicos.

O processamento da areia é variável em complexidade, dependem da especificação exigida pelos mercados consumidores de areia industrial, mercados estes, cerâmicos, vidro e fundição. O processamento típico consiste em efetuar a remoção mais grosseira da matéria-prima por intermédio de peneiramento, posteriormente ocorre a lavagem da matéria-prima para remoção da fração contendo silte e argila. A classificação por tamanho de partículas ocorre por intermédio de classificadores hidráulicos, onde a fração mais fina da areia é separada da fração mais grossa.

Em razão dos diferentes tipos de processos na qual são submetidas as diferentes substâncias minerais, são gerados diferentes volumes de subprodutos e em muitos casos resíduos sólidos com variados graus de risco ao meio ambiente. No caso da areia industrial o processo de beneficiamento resulta em até 20% de resíduos sólidos do montante beneficiado (LUZ e LINS, 2005).

De acordo com MONTERO et al (2009) a incorporação de resíduos sólidos em substituição às matérias-primas convencionais na indústria cerâmica, tem demonstrado viabilidade de uso, devido a possibilidade de reagir com os constituintes da cerâmica e em muitos casos melhorando suas também suas propriedades. As principais vantagens em utilizar resíduos sólidos em cerâmicas, incluem a possibilidade de reduzir a solubilização de metais pesados introduzidos na matriz cerâmica, reduzindo desta forma o potencial impacto ambiental do resíduo sólido ao meio ambiente. Também vale destacar, a redução de custo na produção de revestimentos cerâmicos, devido ao uso do resíduo sólido no lugar de matérias-primas convencionalmente utilizadas.

Inicialmente o resíduo sólido foi caracterizado química e fisicamente, foram realizados os ensaios de distribuição granulométrica do resíduo, análise química por fluorescência de raios-X, determinação dos minerais constituintes por difração de raios-X, análise termogravimétrica e térmica diferencial. Para avaliar a viabilidade de uso do resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia industrial na indústria de revestimentos cerâmicos, uma amostra deste resíduo foi introduzida em uma formulação de revestimentos cerâmicos (monoporosa). As proporções de resíduo sólido utilizadas foram 5% e 10% em massa. Para avaliar as propriedades mecânicas, os materiais cerâmicos obtidos com a adição do resíduo sólido tiveram os seguintes ensaios efetuados: retração linear, determinação da absorção de água e módulo de resistência à flexão, conforme norma NBR 13818 (1997). Os produtos obtidos apresentaram resultados de módulo de resistência à flexão e absorção de água em conformidade com a norma NBR 13818 (1997).

Para avaliar o potencial risco ambiental do resíduo sólido e dos materiais cerâmicos obtidos, os mesmos foram classificados conforme a norma NBR 10004 (2004). O resíduo sólido foi caracterizado como não inerte, enquanto que os materiais cerâmicos obtidos com e sem a adição do resíduo sólido foram classificados como inertes de acordo com a norma.

O uso do resíduo sólido proveniente do beneficiamento de areia em revestimentos cerâmicos é viável, pois proporcionou características técnicas similares aos materiais tradicionalmente produzidos. A reciclagem do resíduo sólido em materiais cerâmicos também provou ser capaz de reduzir a periculosidade do resíduo sólido quando incorporado a matriz cerâmica.

1.1 Justificativa

O crescente aumento do volume de resíduos sólidos, principalmente gerados pelas indústrias da mineração, por indústrias de processos e de construção civil é uma justificativa para caracterização do resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia e o estudo de viabilidade de uso destes resíduos na indústria revestimentos cerâmicos.

Os principais benefícios esperados com o uso do resíduo sólido proveniente do beneficiamento de areia na indústria cerâmica são:

- ✓ Reduzir a demanda por matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos, como argilas e quartzo;
- ✓ Reduzir os custos com energia utilizada na extração e transporte das matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos;
- ✓ Reduzir os custos ambientais relacionados com a mineração de matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos;
- ✓ Reduzir problemas econômicos e ambientais associados à correta disposição dos resíduos sólidos e possibilidade de venda do resíduo sólido à indústria cerâmica.

1.2 Objetivos

Efetuar a caracterização química e física do resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia. A caracterização tem como objetivo determinar os principais constituintes que compõem o resíduo sólido, determinar a forma mineral que os constituintes estão dispostos no resíduo e determinar seu comportamento térmico mediante a análise termogravimétrica e térmica diferencial.

Avaliar as propriedades tecnológicas como absorção de água, retração linear e módulo de resistência à flexão dos materiais cerâmicos obtidos a partir da incorporação do resíduo sólido em uma massa cerâmica destinada a produção de revestimentos cerâmicos.

Adicionalmente também avaliar a influência da temperatura de queima e concentração de resíduo sobre as propriedades tecnológicas dos materiais cerâmicos obtidos.

Para avaliar o potencial risco ao meio ambiente, classificar o resíduo sólido e os materiais cerâmicos obtidos a partir da incorporação do resíduo sólido de acordo com a norma NBR 10004 (2004).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No Brasil, a mineração tem importante participação na economia, em razão da diversidade mineral disponível no extenso território nacional.

De acordo com PINHEIRO (2011) os recursos minerais no Brasil são expressivos e abrangem a produção de aproximadamente 72 substâncias minerais, sendo 4 substâncias energéticas, 23 metálicas e 45 não metálicas, dentre estas, o minério que contém areia quartzosa, denominado neste trabalho como matéria-prima.

Durante a industrialização, a matéria-prima contendo areia quartzosa passa por um processo de beneficiamento para eliminar impurezas e produzir a areia quartzosa, aqui denominada de areia industrial. A fração sólida (resíduo sólido) contendo as impurezas é descartada em aterros ou em bacias de estações de tratamento de efluentes.

No presente trabalho é abordada especificamente a avaliação da viabilidade de uso de resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia na indústria de revestimentos cerâmicos. Este trabalho também pode contribuir para que outros trabalhos tenham como objetivo, avaliar o uso de diferentes tipos de resíduos sólidos na indústria cerâmica.

2.1 Resíduos sólidos

Inicialmente é de fundamental importância conhecer o conceito de resíduo sólido e como são classificados os mesmos.

De acordo com a norma NBR 10004 (2004), resíduos sólidos são materiais secundários que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos em instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Conforme a norma NBR 10004 (2004) os resíduos sólidos podem ser classificados como resíduo perigoso, classe I e resíduo não perigoso, classe II sendo este último, subdividido em resíduo classe IIA não inerte e resíduo classe IIB inerte.

2.1.1 Resíduos Perigosos

De acordo com KRAEMER (2005) resíduos perigosos são aqueles que apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

2.1.2 Resíduos Classe II A Não Inertes

São considerados resíduos classe II A não inertes, os resíduos que em contato com a água alteram seu padrão de potabilidade (TOCCHETTO, 2005).

2.1.3 Resíduos Classe II B Inertes

São considerados resíduos classe II B inertes, os resíduos que em contato com a água não alteram seu padrão de potabilidade (TOCCHETTO, 2005).

2.2 Mineração e beneficiamento de Areia no Brasil

A importância econômica da indústria mineral para um país, compreendendo a mineração até o beneficiamento mineral pode ser medida por sua participação no PIB, produto interno bruto. O PIB representa a soma de todos os bens e serviços finais produzidos numa determinada região, como por exemplo, uma cidade, estado ou país. O PIB é um dos indicadores mais utilizados para quantificar a atividade econômica de uma região.

Segundo o Ministério das Minas e Energia, MME (2011) a participação da indústria mineral na economia Brasileira foi de aproximadamente 4,2% em 2008. O PIB do setor mineral brasileiro resultou em 2008 aproximadamente US\$ 69 bilhões, sendo

que US\$ 18 bilhões na mineração e US\$ 51 bilhões na indústria de beneficiamento de minérios. A Figura 1 mostra a participação da indústria mineral na economia Brasileira.

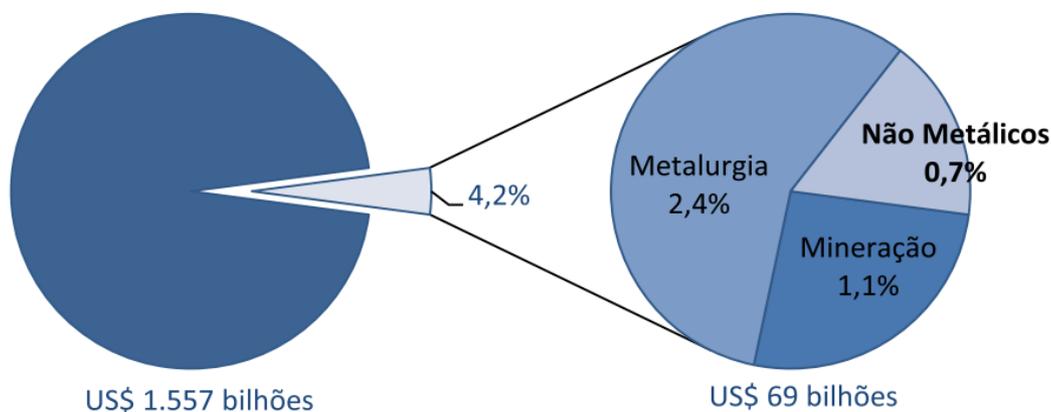


Figura 1 PIB nacional e PIB da indústria mineral em 2008.

Fonte: MME, Ministério das Minas e Energia, 2011.

No segmento de minerais não metálicos encontra-se a areia industrial, esta obtida após beneficiamento da areia quartzosa, arenito ou quartzito, aqui denominadas de matérias-primas.

De acordo com FERREIRA e DAITX (2003) o termo areia industrial é definido como um material de granulometria variada, composto essencialmente de sílica (SiO_2) e que passou por um processo de beneficiamento. O conceito é amplo e compreende areias com elevado conteúdo de quartzo, com uma multiplicidade de aplicações, cada uma com especificação de distribuição granulométrica, tamanho de partículas e composição química bem definida.

Conforme RUIZ et al (2013) o termo areia industrial abrange produtos empregados, em estado natural ou beneficiados, na fabricação de vidro, moldes para fundição, produtos cerâmicos e cimento, como carga mineral em tintas e plásticos, na fabricação de ácidos e na indústria química.

Estima-se que a produção mundial de areia industrial esteja em aproximadamente 120 milhões de toneladas por ano. No Brasil foram aproximadamente 5,0 milhões de toneladas de areia industrial produzidas em 2009. São Paulo e Santa Catarina são os estados que concentram aproximadamente 80% da produção nacional de areia industrial, sendo que 65% concentrada em São Paulo e 15% em Santa Catarina (DNPM, 2010).

O processo de beneficiamento de areia é variável em complexidade, pois depende das especificações requeridas e das características das matérias-primas utilizadas. A Figura 2 mostra as principais etapas do beneficiamento de areia.

O processamento típico consiste nas seguintes etapas: peneiramento, lavagem e classificação hidráulica.

A matéria-prima é introduzida na unidade de beneficiamento por intermédio de pá carregadeira ou correia transportadora, inicialmente a matéria-prima passa por um processo de peneiramento em meio aquoso para remoção da fração de sólidos maior que 1,5mm, fração esta, sem interesse comercial. Após a etapa de peneiramento, a areia segue para lavagem, nesta etapa são retiradas as frações contendo argila e silte. A necessidade de remover a fração mais fina deve-se ao fato de que a mesma é prejudicial à indústria da fundição, pois aumentam a área específica da areia industrial e conseqüentemente o consumo de resina utilizada na produção de moldes.

Em posterior etapa, a areia sem a fração grossa maior que 1,5mm e sem a fração contendo argila e silte segue para o classificador hidráulico. No processo de classificação hidráulica a areia é submetida à classificação granulométrica, produzindo uma areia industrial com tamanho médio de partículas menor (areia industrial fina) e uma areia industrial com tamanho médio de partículas maior (areia industrial grossa). O classificador hidráulico utiliza-se do princípio da velocidade terminal das partículas para impor a separação das partículas mais finas das partículas mais grossas. A areia é introduzida na parte superior do classificador hidráulico completamente cheio de água, por intermédio da injeção de água na parte inferior do classificador é imposto um fluxo ascendente de água dentro do classificador. O fluxo ascendente de água arrasta partículas menores para cima e as partículas maiores descendem para a parte inferior do classificador. As frações da areia, fina e grossa seguem separadamente para as respectivas áreas de armazenamento. O produto posteriormente passa por processo de secagem para remoção da umidade.

No beneficiamento de areia também é muito comum efetuar misturas de matérias-primas com diferentes propriedades, como tamanho de partículas, teor de argila, óxido de ferro para aumentar o aproveitamento das reservas e atender determinadas demandas do mercado.

De acordo com FERREIRA e DAITX (2003) para a produção de areias especiais, se faz necessário, um processamento mais elaborado para remoção de

impurezas, como a ilmenita, magnetita, cromita, entre outras, neste caso por flotação ou por métodos de concentração gravíticos.

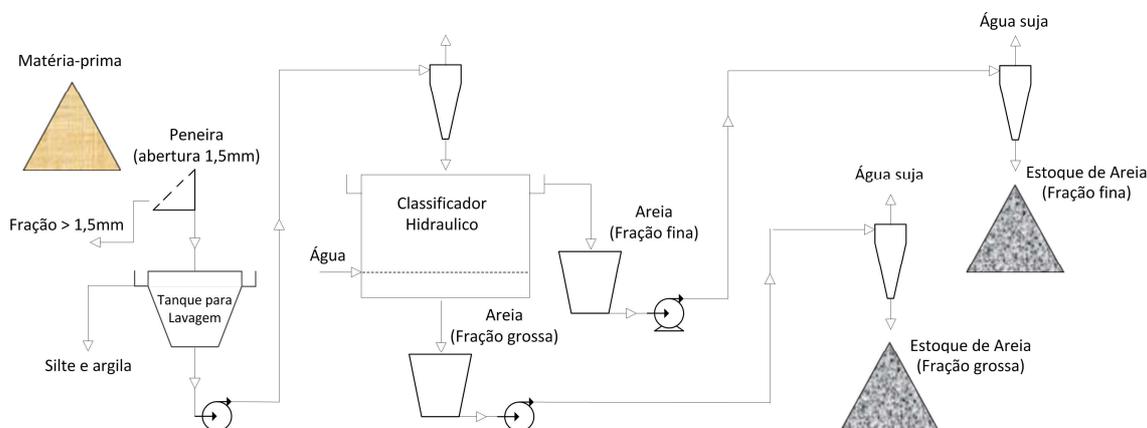


Figura 2 – Processo de beneficiamento de areia.

Fonte: autoria própria.

2.3 Aspectos Ambientais da Mineração de Areia

O beneficiamento representa, em síntese, um processo de seleção granulométrica e mineralógica. De um modo geral o processo de beneficiamento da areia visa remover as impurezas para obtenção da areia industrial com as propriedades adequadas aos mercados na qual se destina. A principal fração de resíduo separada da areia corresponde à fração mais fina da matéria-prima composta principalmente por silte e argila, esta indesejável por representar uma fonte de contaminação para a indústria da fundição, vidros e cerâmicos.

Conforme FERREIRA e DAITX (2003) a fração considerada contaminante, contendo silte e argila, aqui denominada também de resíduo sólido pode representar até 20% do minério beneficiado. Esta fração é descartada em lagoas de decantação por não possuir ainda um aproveitamento econômico e representa um dos principais problemas ambientais para a produção de areias industriais.

De acordo com PISSATO e SOARES (2009), geralmente os resíduos sólidos não mais são aproveitados em outras etapas dos processos ou destinados a outras formas de usos, eles então, são depositados em lagoas de decantação ou em aterros industriais.

Outros resíduos sólidos provenientes de outras atividades industriais apresentam viabilidade de uso como matéria-prima na indústria cerâmica. Existem vários trabalhos

que mostram a viabilidade de uso destes resíduos sólidos proveniente dos mais diversos segmentos industriais na indústria cerâmica.

De acordo com MENEZES et al (2005) o uso de resíduo proveniente de corte de placas de granito pode ser usado na indústria cerâmica estrutural e de revestimento. O resíduo é composto essencialmente por quartzo, feldspato, mica e calcita, outra característica importante, que viabilizou o uso deste resíduo sólido em cerâmica é a distribuição granulométrica do mesmo, esta, similar às matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria cerâmica.

De acordo com BERGMANN et al (2011) é possível incorporar a uma formulação de massa cerâmica dois distintos resíduos sólidos, um de silicato alcalino e outro, areia de fundição. Os corpos cerâmicos obtidos apresentaram qualidade suficiente para produção de revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato, produto este com absorção de água menor que 0,5% de acordo com a norma NBR 13818 (1997).

Conforme a norma NBR 10004 (2004) estes resíduos sólidos isoladamente eram caracterizados como não inertes, devendo desta forma ser descartados em locais adequados para mitigar os riscos de danos ambientais. Com a incorporação dos resíduos sólidos, como o silicato alcalino e a areia de fundição na cerâmica, os componentes potencialmente nocivos ao meio ambiente ficam inertes na matriz cerâmica, não sendo liberados ao meio ambiente por processos de lixiviação e solubilização.

Também existem experimentos na área de reciclagem de resíduos sólidos provenientes do processo de beneficiamento de areia. A fração descartada no processo de beneficiamento de areia foi incorporada a cerâmica vermelha (tijolos e telhas) em substituição de matérias-primas convencionais, como, as argilas tradicionalmente utilizadas.

De acordo com PISSATO e SOARES (2009) é plenamente viável pelos aspectos técnicos e econômicos a incorporação de resíduo sólido proveniente do beneficiamento de areia na cerâmica vermelha. Com a viabilização do uso deste material, as áreas destinadas à disposição deste resíduo sólido tornaram-se importantes jazidas de matérias-primas que podem ser exploradas sem necessidade de degradação ambiental de outras áreas.

O uso de resíduos sólidos na produção de cerâmica de revestimento é plenamente viável e pode substituir matérias-primas convencionais em até 15%. Dependendo das propriedades do resíduo sólido, pode-se obter redução do consumo de energia com a redução da temperatura de queima (TIMELLINE et al, 2007).

Além dos aspectos ambientais, a reciclagem de resíduos sólidos provenientes da indústria de mineração também pode trazer resultados econômicos, como a redução de custo de produção devido à substituição de matérias-primas pelo uso dos resíduos sólidos.

Adicionalmente às potenciais vantagens econômicas e ambientais relacionadas ao uso de resíduos sólidos, a norma de desempenho NBR 15575 (2013) recomenda que os empreendimentos imobiliários sejam construídos mediante exploração e consumo racional de recursos naturais, objetivando a menor degradação ambiental, menor consumo de energia, água e de matérias-primas. Neste caso, o uso de resíduos sólidos em substituição as matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos pode contribuir com a redução da demanda de recursos naturais e energéticos.

2.4 Caracterização do resíduo sólido

A caracterização do resíduo sólido efetuada preliminarmente é de extrema importância, para avaliar seu potencial uso, em substituição a matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos. Para caracterização das matérias-primas e do resíduo sólido, determinados ensaios são necessários para avaliar as características físicas e químicas dos mesmos. Determinar o tamanho de partícula e sua distribuição é fundamental para relacionar estas características com as das matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos.

De acordo com HOTZA et al (2008) o tamanho médio das partículas pode ser determinada por difração a laser, para determinar os componentes químicos na forma de óxidos as amostras devem ser submetidas à análise química por fluorescência de raios-X. A identificação das fases cristalinas deve ser efetuada através do procedimento de identificação de fases por difratometria de raios-X. Por intermédio das análises termogravimétrica e térmica diferencial é possível avaliar o comportamento térmico dos materiais cerâmicos durante o tratamento térmico.

Para avaliar o efeito da adição em diferentes proporções do resíduo sólido em uma formulação de massa para revestimentos cerâmicos, os corpos de prova obtidos após a queima devem ter suas propriedades mecânicas avaliadas. As propriedades mecânicas dos corpos de prova podem ser avaliadas com os ensaios de módulo de

resistência a flexão, absorção de água e retração linear conforme norma NBR 13818 (1997). À medida que ocorre o aumento da proporção de resíduo na formulação, ocorre a redução da proporção de matérias-primas convencionais na formulação, podendo desta forma, reduzir o custo da massa cerâmica.

De acordo com BOSCHI, MELCHIADES e QUINTEIRO (1996), a curva de gresificação típica de uma massa utilizada industrialmente para a produção de produtos cerâmicos, mostra o comportamento físico do material cerâmico obtido após sua queima. O comportamento físico neste caso é mensurado pelo ensaio de absorção de água. Uma dada massa cerâmica é conformada, quer seja por processo de prensagem, colagem ou extrusão. Vários corpos de prova são confeccionados seguindo um mesmo método. Os corpos de prova são submetidos a diferentes temperaturas de queima e posteriormente avaliados perante determinadas características finais como, absorção de água e retração linear. A absorção de água e retração linear são duas importantes variáveis utilizadas para caracterizar os produtos cerâmicos, conforme a norma NBR 13818 (1997). Com base nos resultados obtidos de absorção de água e retração linear, traça-se uma curva em função da temperatura e obtém-se a curva de gresificação. Com a curva de gresificação é possível determinar qual é a temperatura mais adequada para tratamento térmico do revestimento cerâmico. A Figura 3 mostra um exemplo de curva de gresificação.

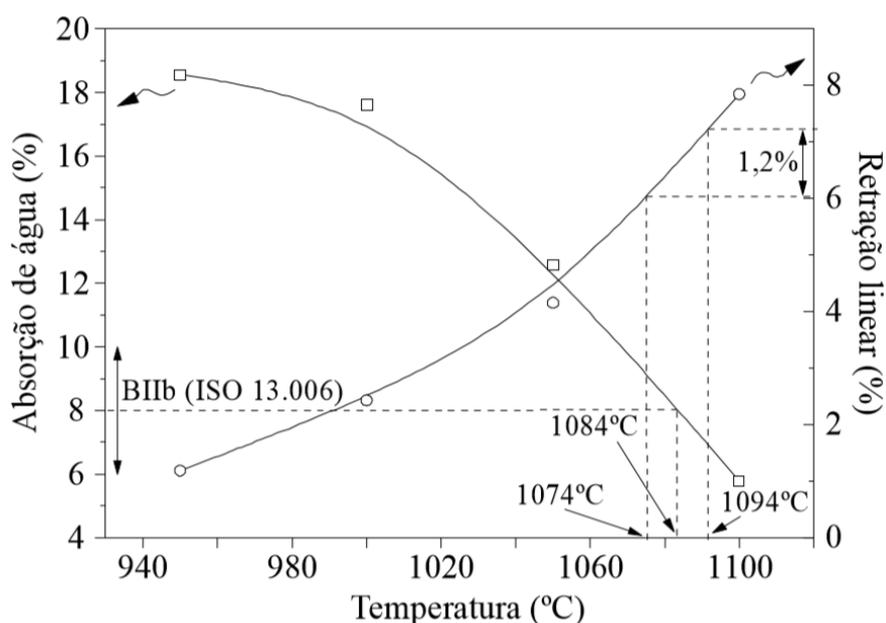


Figura 3 - Curva de gresificação de uma massa cerâmica.

Fonte: Melchiades, Quinteiro e Boschi, 1996.

2.5 Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil

O setor industrial de revestimentos cerâmicos integra o ramo de produtos de minerais não metálicos da indústria de transformação, fazendo parte juntamente com outras indústrias, como cerâmica vermelha, sanitários, indústria cimenteira e vidreira. O Brasil se destaca pela produção de cerâmicas tradicionais onde estão concentrados os segmentos produtores de cerâmica vermelha (tijolos, blocos estruturais e telhas) e também de revestimentos cerâmicos (pisos e azulejos). O Brasil é segundo maior produtor e consumidor de revestimentos cerâmicos do mundo, superado apenas pelo mercado chinês. Fatores como elevada produtividade, baixo custo de produção, disponibilidade de insumos minerais e energéticos, frente a um mercado consumidor doméstico em expansão, sustentaram, nos últimos 15 anos o vigoroso crescimento deste segmento no Brasil, e consolidaram dois dos principais centros produtores, Santa Gertrudes localizado em São Paulo e Criciúma no estado de Santa Catarina (BOSCHI, 2010).

De acordo com a ANFACER (2014) a produção e consumo de revestimentos cerâmicos no Brasil superou 800 milhões de metros quadrados em 2013 e em 2014 também deve superar esta marca, como é mostrado na Figura 4.

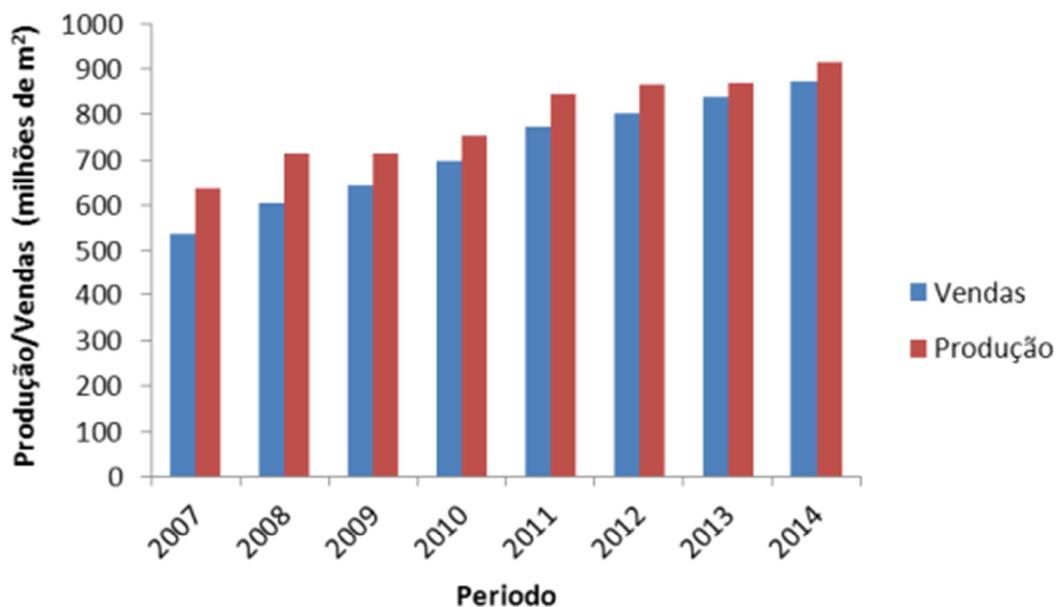


Figura 4 - Venda e produção de revestimentos cerâmicos no Brasil.

Fonte: Anfacer, 2014.

De acordo com BOSCHI (2010) a indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil consome volumes expressivos de substâncias minerais, movimentando anualmente cerca de 12,6 milhões de toneladas de insumos, tais como: argilas plásticas, argilas fundentes, caulim, filito, rochas feldspáticas, talco, quartzo, bentonita, calcário calcítico e dolomítico.

Pelo fato do Brasil possuir expressiva demanda por matérias-primas para a indústria de revestimentos cerâmicos, o presente trabalho pode contribuir para redução de passivos ambientais causados pela disposição de resíduos sólidos provenientes do processo de beneficiamento de areia. São aproximadamente 1,2 milhões de toneladas de resíduos sólidos provenientes do beneficiamento de areia e cerca de 12,6 milhões de toneladas de matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos por ano. Esta relação, entre produção de resíduo sólido e consumo de matérias-primas estabeleceu como 10% a proporção de resíduo sólido usada nas formulações de massas cerâmicas neste trabalho.

2.6 Processo Produtivo para Revestimentos Cerâmicos

De acordo com CASAGRANDE (2008) o processo para produção de revestimentos cerâmicos tem como principais etapas a moagem das matérias-primas para massa e esmaltes em meio aquoso, secagem por atomização da massa cerâmica, prensagem, secagem, aplicação de esmaltes e queima, neste caso, a etapa de moagem de massa ocorre por via úmida em moinhos de bolas e a preparação do granulado é efetuada por meio de secador do tipo *spray dryer*, equipamento também conhecido como atomizador. Adicionalmente MELCHIADES (2011) destaca que para produção de revestimentos cerâmicos, a secagem da massa cerâmica também pode ser efetuada por via seca, nesta etapa, não ocorre a adição de água para formação de suspensão cerâmica. A moagem é efetuada por moinhos de martelos e pendulares e a etapa final da preparação da massa é efetuada por granuladores.

A Figura 5 mostra o fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por via úmida e seca, processos estes tradicionalmente utilizados no Brasil.

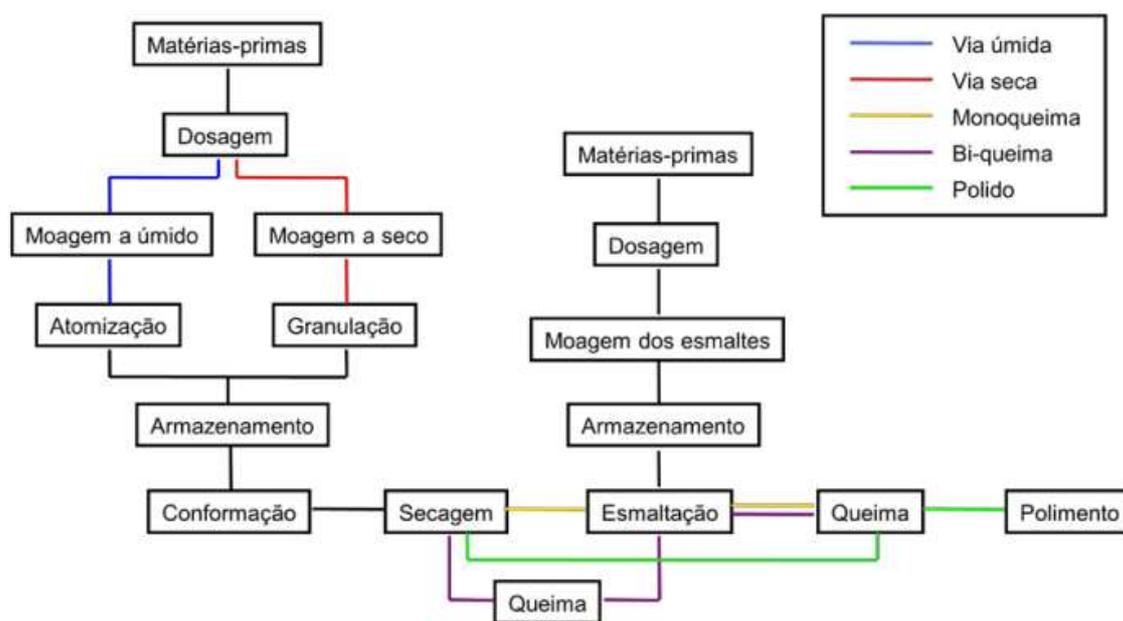


Figura 5 - Fluxograma do processo produtivo de uma indústria de revestimentos cerâmicos.

Fonte: Melchiades, 2011.

A indústria de revestimentos cerâmicos apresenta expressivo volume de matérias-primas utilizadas em seu processo produtivo, fato que pode viabilizar o uso de resíduos sólidos em substituição as matérias-primas convencionalmente utilizadas.

2.7 Matérias-Primas

De acordo com KARA (2006) os revestimentos cerâmicos são produzidos a partir de misturas de matérias-primas contendo argilas, fundentes e cargas refratárias. Cada matéria-prima da formulação interfere diferentemente nas propriedades finais dos produtos cerâmicos. Uma vasta variedade de revestimentos cerâmicos é produzida, com diferentes dimensões, porosidade aparente, resistência mecânica e texturas.

De acordo com MORELLI, KOSHIMIZU e BAUCIA (2010), na produção de revestimentos cerâmicos em geral, não existe uma única matéria-prima natural que venha a apresentar todas as características adequadas para produção de revestimentos cerâmicos, características estas, como uma temperatura de queima relativamente baixa, uma boa estabilidade dimensional, entre outras características. Para a redução da temperatura de queima de um produto cerâmico, pode-se adicionar feldspato à massa cerâmica para desempenhar a função de fundente, pois o feldspato proporciona as primeiras fases líquidas durante o tratamento térmico. A formação das fases líquidas é responsável pelo processo inicial de densificação, que contribui para a redução da porosidade do material cerâmico.

De acordo com BALDO e MORELLI (2003) as massas cerâmicas para revestimento são compostas basicamente por argilas, quartzo e feldspato. Outros produtos cerâmicos, adicionalmente podem utilizar matérias-primas não plásticas como, talco, filito, dolomita ou calcita.

2.7.1 Argilas

De acordo com COELHO e SANTOS (2007) as argilas são rochas finamente divididas, constituídas essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, constituídos por lamelas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com lamelas octaédricas de hidróxidos de metais tri e bivalentes como mostra a Figura 6. A maioria dos argilominerais é constituída essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$. A Figura 7 mostra partículas de caulinita, um exemplo de constituinte das argilas.

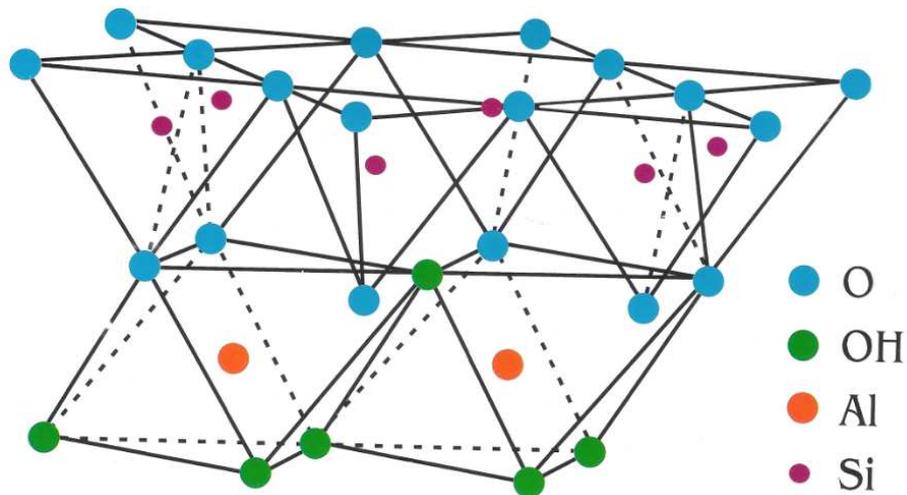


Figura 6 – Estrutura da caulinita

Fonte: Shree Ram Minerals, 2015.

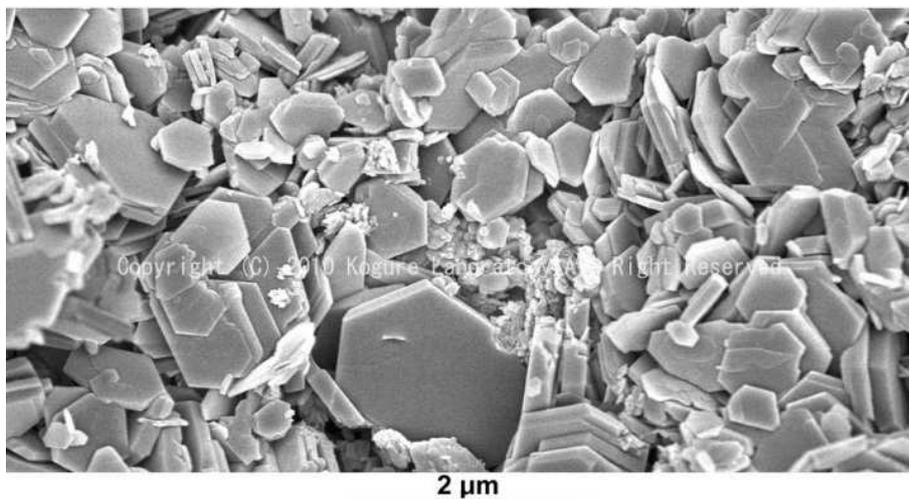


Figura 7 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da caulinita.

Fonte: Kogure Laboratory, 2015.

As argilas também podem ser divididas em dois grupos distintos, argilas plásticas e argilas fundentes.

2.7.1.1 Argilas Plásticas

Conforme MOTTA, JUNIOR e TANNO (1998), as argilas plásticas geralmente tem cor de queima clara, são compostas de caulinita e outros argilominerais como a illita e esmectita, com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica em

menores proporções. Na composição da massa cerâmica, as argilas plásticas têm a função de fornecerem plasticidade, trabalhabilidade, resistência mecânica das peças cerâmicas antes da queima. A cor queima branca ocorre devido aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes.

2.7.1.2 Argilas fundentes

De acordo com MOTTA, JUNIOR e TANNO (1998) as argilas fundentes são compostas por uma mistura de argilominerais, que incluem a illita, caulinita e esmectita, com proporção variada de quartzo e outros minerais não plásticos, com presença de óxidos fundentes, como o óxido de sódio e óxido de potássio. Além de auxiliar na conformação da peça cerâmica, tem a função de proporcionar redução na temperatura de queima.

2.7.2 Feldspato

Segundo TAVARES, CASTAÑEDA e SOARES (2005) os feldspatos são minerais abundantes constituídos por silicato de alumínio que contém os seguintes metais alcalinos e alcalinos terrosos em sua constituição, são eles: potássio, sódio, bário e cálcio. Dependendo do tipo de feldspato, com a predominância de um ou dois dos metais citados. São comumente encontrados em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. O grupo do feldspato é subdividido em dois grupos: plagioclásios ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e feldspatos alcalinos (KAlSi_3O_8 e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), divisão esta, em função dos diferentes tipos de metais alcalinos e alcalinos terrosos predominantes nas estruturas cristalinas. Os feldspatos alcalinos são as matérias-primas mais utilizadas nas indústrias cerâmica e vidreira. Os feldspatos também são usados como carga mineral nas indústrias de plásticos, borrachas, tintas, abrasivos e também são usados como insumo na indústria de eletrodos para soldas. Na produção de revestimentos cerâmicos, o feldspato atua como fundente devido a presença de álcalis (Na_2O e K_2O) em sua constituição, auxilia no controle do grau de vitrificação do corpo cerâmico devido ao seu alto teor de sílica (SiO_2) e também atua como estabilizante devido a presença da alumina (Al_2O_3), impedindo o excesso de fluidez do material cerâmico durante o processo de queima. O grés porcelanato é um material mais denso que as

cerâmicas brancas usuais e apresenta baixa absorção de água, menos que 0,5%, fato este devido a uma maior participação de fase vítrea em sua matriz cerâmica. A Figura 8 mostra uma amostra de feldspato.



Figura 8 – Amostra de feldspato.

Fonte: Emiliani e Corbara, 1999.

2.7.3 Talco

De acordo com EMILIANI e CORBARA (1999) o talco é um silicato de magnésio hidratado, de estrutura lamelar semelhante aos minerais que constituem as argilas, sua composição é assim distribuída em termos de óxidos, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. É utilizado na indústria de revestimentos cerâmicos na composição das massas cerâmicas como agente de controle da expansão térmica. A Figura 9 mostra uma amostra de talco sem o prévio beneficiamento.



Figura 9 – Amostra de talco
Fonte: Emiliani e Corbara, 1999.

2.7.4 Carbonatos de cálcio e Magnésio

As mais importantes matérias-primas portadoras de carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de magnésio (MgCO_3), são respectivamente a calcita e a dolomita. São de fundamental importância na produção de massa para revestimentos porosos, podendo ser utilizado em porções de até 20% na composição da massa cerâmica (EMILIANI e CORBARA, 1999). A Figura 10 mostra uma amostra de calcário calcítico.



Figura 10 – Amostra de calcáreo calcítico.

Fonte: do autor (2013).

2.7.5 Quartzo

O quartzo é uma matéria-prima não plástica introduzida nas massas cerâmicas como fonte de sílica, SiO_2 , que atua como redutor da plasticidade da massa crua, diminuindo as deformações de secagem e queima. Nos processos normais de queima, parte do quartzo permanece na sua forma cristalina, enquanto que a parte mais fina se dissolve na fase líquida desenvolvida, aumentando sua viscosidade e originando uma fase vítrea na matriz cerâmica. De acordo com WOLFF (2008) o quartzo também contribui no aumento da resistência mecânica dos materiais cerâmicos após sua queima.

2.7.6 Tipos de óxidos

Basicamente, vidros e cerâmicas são produzidos através da fusão de óxidos. Estes óxidos se dividem em óxidos formadores de rede vítrea, modificadores de rede vítrea e intermediários.

2.7.6.1 Óxidos Formadores de Rede

Os óxidos formadores de rede possuem alta energia de ligação, tais óxidos podem formar estruturas vítreas sem a presença de outros óxidos.

De acordo com MARÇAL (2011) a viscosidade do líquido é dependente da temperatura, podendo ser muito baixa. Quando estes líquidos são resfriados, eles podem se cristalizar rapidamente próximo aos suas temperaturas de solidificação, ainda que a taxa de resfriamento seja relativamente alta. Teoricamente qualquer substância no estado líquido pode ser transformada em um vidro, desde que a taxa de resfriamento seja adequada ou rápida o suficiente. A maioria dos líquidos, quando puros e na forma de pequenas gotas, podem ser resfriados e solidificados sem sofrer uma cristalização espontânea. Os líquidos apresentando alta viscosidade no ponto de fusão cristalizam-se lentamente. Porém se o resfriamento iniciar-se bem acima do ponto de solidificação e a taxa de resfriamento for suficientemente alta, não haverá cristalização. Neste caso, a viscosidade do líquido tornar-se tão alta que o produto final acaba tendo características de um sólido amorfo. Os óxidos B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 devem ser destacados como verdadeiros formadores de rede (reticulado), pois são capazes de formarem sólidos não-cristalinos sozinhos. Os óxidos As_2O_3 e Sb_2O_3 são também formadores de reticulado, mas só produzirão sólidos não cristalinos se forem submetidos a altas taxas de resfriamento. Os óxidos TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 e V_2O_5 podem também funcionar como formadores de reticulado. Com base em uma análise mais profunda dos sólidos não cristalinos com diversas composições e das suas respectivas estruturas formadas, estabeleceu-se as seguintes regras para a formação dos sólidos não cristalinos:

- Em caso de átomos de metais, aqueles com menor número de oxidação são favorecidos;
- Oxigênio presente não pode ser compartilhado por mais de dois cátions;
- Poliedros devem se ligar por seus vértices, não por arestas ou faces;
- No mínimo três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

2.7.6.2 Óxidos Modificadores de Rede

Conforme MARÇAL (2011) os óxidos modificadores de rede têm a função de diminuir a temperatura de fusão dos vidros para que estes possam ser trabalhados a um custo de produção menor. Isto é conseguido a partir do conceito que estes óxidos enfraquecem as ligações do reticulado. Óxidos como, Y_2O_3 , MgO , CaO , PbO e Na_2O são classificados como modificadores de rede.

2.7.6.3 Óxidos Intermediários

Para ser considerado intermediário, o óxido não pode ter a capacidade de formar um reticulado sozinho, mas quando adicionado a um reticulado já existente podem fazer a função do formador de reticulado. Por outro lado, podem atuar também como modificadores de reticulado ajudando a romper as ligações da estrutura, diminuindo o ponto de fusão. Os óxidos TiO_2 , ZnO , BeO , PbO_2 e Al_2O_3 são considerados intermediários (MARÇAL, 2011).

De acordo com SOLER et al (2009) o tamanho das partículas de quartzo tem influência nas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, pois com a redução do tamanho de partícula, ocorre a redução de falhas estruturais, aumento do módulo de elasticidade e aumento do módulo de resistência a flexão. Porém partículas demasiadamente pequenas proporcionam uma avançada dissolução do quartzo na matriz cerâmica, reduzindo a resistência mecânica proporcionada pelo quartzo remanescente. Partículas de maior tamanho proporcionam tensões que no processo de resfriamento podem levar a fratura da peça cerâmica.

De acordo com SABURIT et al (2010) o carbonato de cálcio atua como um agente de formação de poros, gera fases cristalinas durante a queima que melhoram a resistência mecânica e também reduzem a condutividade térmica do material cerâmico.

Um bom exemplo de como planejar o desenvolvimento de uma formulação de massa para revestimentos cerâmicos, é obter a composição equivalente, com um fundente alternativo em substituição a um convencionalmente utilizado. Em tal caso, as matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria cerâmica são argilas,

quartzo, feldspato, talco e como o exemplo do fundente em questão são constituídos em sua maior parte de Al_2O_3 e SiO_2 . Todas as matérias-primas possuem em menor proporção Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 e P_2O_5 que afetam essencialmente a cor do produto após a queima. Outros componentes também em menores proporções como CaO , MgO , Na_2O e K_2O agem como fundentes. Dependendo das concentrações dos óxidos que compõe o resíduo sólido, estes podem ser parcialmente incorporados à massa em substituição às matérias-primas utilizadas convencionalmente (SEGADÃES, 2006).

De acordo com HOLANDA e SOUZA (2005) os revestimentos de parede têm regularmente em sua composição matérias-primas como quartzo, calcário e argilas. O fato dos revestimentos cerâmicos para parede possuírem como um dos componentes, matérias-primas com alto teor de quartzo pode viabilizar o uso do resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia, objeto de estudo deste trabalho.

2.8 Preparação de massa

A etapa de preparação de massa tem início com a pesagem das matérias-primas que compõem a formulação da massa cerâmica. As massas cerâmicas têm variadas formulações, cada uma com suas matérias-primas específicas que dependem principalmente das propriedades dos produtos as quais se destinam. Após a dosagem de cada matéria-prima, a composição da massa cerâmica segue para a etapa de moagem que pode ocorrer por via seca ou úmida.

A homogeneização e a cominuição são importantes etapas no processo de produção de materiais cerâmicos, pois estas etapas interferem na distribuição homogênea dos componentes e a distribuição dos tamanhos de partículas da massa cerâmica (PISSATO e SOUZA, 2009).

De acordo com PEREIRA (2001) os processos de fabricação de revestimentos cerâmicos diferenciam-se tecnologicamente quanto à forma de preparação da massa. Quando as matérias-primas são moídas em meio aquoso, o processamento é denominado via úmida e quando as matérias-primas são moídas a seco o processamento é denominado via seca.

Para a obtenção de suspensões cerâmicas com elevada concentração de sólidos associada a uma excelente fluidez, torna-se necessária a realização de caracterizações reológicas das matérias-primas e da massa cerâmica formada. A medida da viscosidade

em função do teor de defloculante adicionado à suspensão define a curva de defloculação, que é o procedimento mais utilizado para o controle de propriedades reológicas. A quantidade ótima de defloculante a ser utilizado está normalmente associada a uma região de mínima viscosidade da curva de defloculação.

Conforme MARUCHIN (2008) o objetivo da moagem é reduzir o tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima, promover a mistura de dos minerais constituintes da massa cerâmica e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização.

O tamanho das partículas tem influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, como por exemplo, no comportamento reológico, na conformação, na queima e nas características finais do produto. Geralmente o controle de tamanho de partículas no processo de moagem é efetuado por intermédio de peneira com abertura de $0,45\mu\text{m}$, neste caso é avaliada a retenção de partículas com tamanhos superiores a esta dimensão.

De acordo com NASSETTI e PALMONARI (1997) o resíduo retido em peneira com abertura de $0,45\mu\text{m}$ deve ter percentual em massa entre 5 e 9%.

2.8.1 Preparação de massa via úmida

No processo de preparação de massa por via úmida, as principais etapas são a moagem e a secagem da barbotina (suspensão) por atomização. A moagem é efetuada em moinhos de bolas em meio aquoso e a secagem da suspensão, também denominada de barbotina é efetuada em um equipamento denominado atomizador (spray dryer).

2.8.1.1 Moagem das matérias-primas

No caso dos revestimentos cerâmicos fabricados por via úmida, a massa é resultante de uma mistura de várias matérias-primas como, argilas, caulins, quartzo, feldspato, filito, calcita e outras, a participação de cada uma depende da formulação da massa cerâmica. Neste tipo de moagem, as matérias-primas são moídas em forma de suspensão em água. O processo de moagem ocorre fundamentalmente através dos

mecanismos de impacto e cisalhamento até que a distribuição de tamanho de partícula esteja em conformidade com a especificação da massa cerâmica.

Conforme MELCHIADES (2011) a concentração de sólidos na suspensão de matérias-primas e água varia entre 60% e 70%. As condições de moagem em moinhos de bolas levam em consideração a quantidade de bolas (corpos moedores), sua densidade e a rotação do moinho. A Figura 11 mostra que a rotação do moinho deve ser ajustada para promover o equilíbrio entre a aceleração centrífuga dos elementos moedores e a força gravitacional. Caso a rotação seja muito baixa, prevalece o mecanismo de cisalhamento no processo de moagem, como mostra a Figura 11a, enquanto que o uso de rotações mais elevadas prevalece o mecanismo de impacto, situação mostrada na Figura 11c. A operação de moagem na indústria cerâmica ocorre preferencialmente em rotações onde a aceleração centrífuga equivale a 60% da aceleração da gravidade. Nestas condições a moagem é efetuada por intermédio dos mecanismos de impacto e cisalhamento.

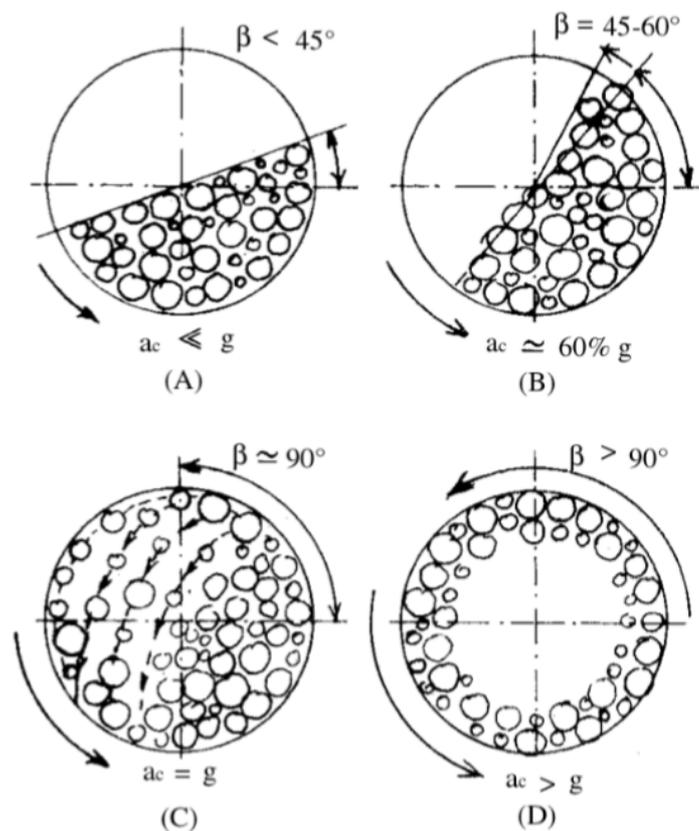


Figura 11 - Ilustração esquemática do interior de um moinho de bolas em diferentes rotações.

Fonte: Melchiades, 2011.

2.8.1.2 Atomização da massa cerâmica

A preparação de massa cerâmica por secagem da suspensão cerâmica em meio aquoso ocorre pelo processo conhecido como atomização, neste processo a suspensão cerâmica também denominada de barbotina é pulverizada em pequenas gotículas em uma câmara denominada atomizador ou spray dryer.

Conforme DE NONI JÚNIOR (2005) na câmara de secagem (atomizador), a suspensão pulverizada encontra uma corrente de gases quentes na qual permite a secagem da suspensão, a secagem ocorre até valores adequados à conformação da massa cerâmica. Os valores ideais de umidade para massa cerâmica ser conformada situam-se entre 6% e 9%. A Figura 12 mostra esquematicamente o processo de secagem de massa por atomização.

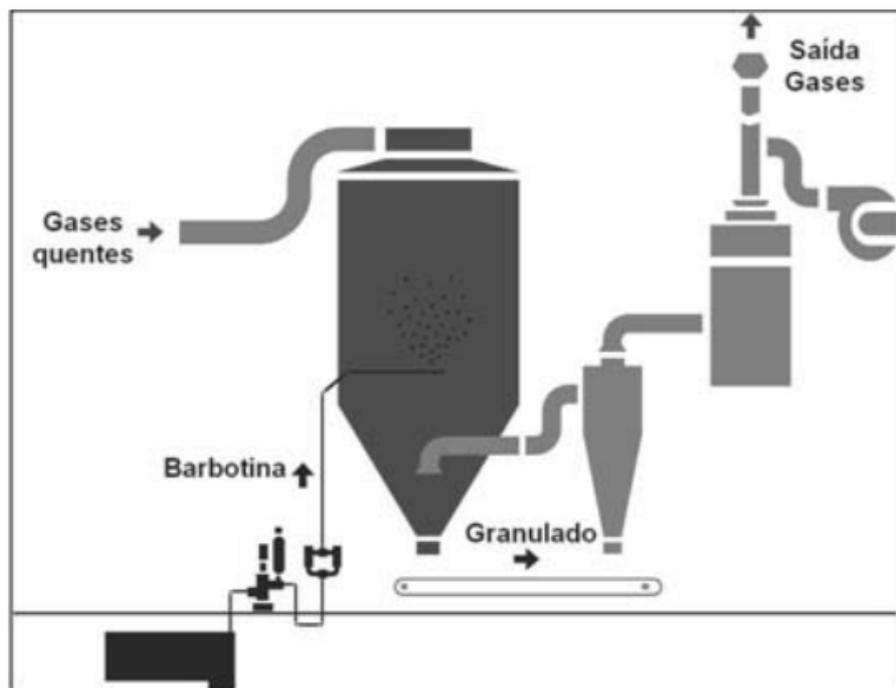


Figura 12 - Processo de secagem por atomização em via úmida.

Fonte: Melchiades, 2011.

2.8.2 Preparação de massa via seca

No processo de preparação de massa por via seca, as principais etapas são a moagem e a granulação das matérias-primas.

2.8.2.1 Moagem de massa via seca

Neste processo, o moinho de martelos é destinado a fazer a moagem primária a partir de granulometrias mais grosseiras. Enquanto o moinho pendular é utilizado para efetuar a moagem da fração mais fina das matérias-primas. Adicionalmente pode-se trabalhar com britadores, neste caso exercendo a função dos moinhos de martelos.

De acordo com MELCHIADES (2011), o processo de moagem a seco utilizada na fabricação de revestimentos cerâmicos faz uso de moinhos de martelos e pendulares. Os mecanismos que predominam na redução dos tamanhos de partículas são a compressão, o impacto e a desagregação. O teor de umidade das matérias-primas para um bom rendimento do processo de moagem deve ser inferior a 4%.

2.8.2.2 Granulação da massa cerâmica

O processo de granulação tem como objetivo, promover a aglomeração das partículas da massa cerâmica para obter grânulos de tamanhos e morfologias que favoreçam o preenchimento das cavidades de conformação das prensas. Simultaneamente ao processo de granulação normalmente também é ajustado o teor de umidade das massas cerâmicas. Os processos de granulação e umidificação das massas cerâmicas são efetuados em granuladores e umectadores verticais ou horizontais. A Figura 13 mostra um granulador e umectador vertical.

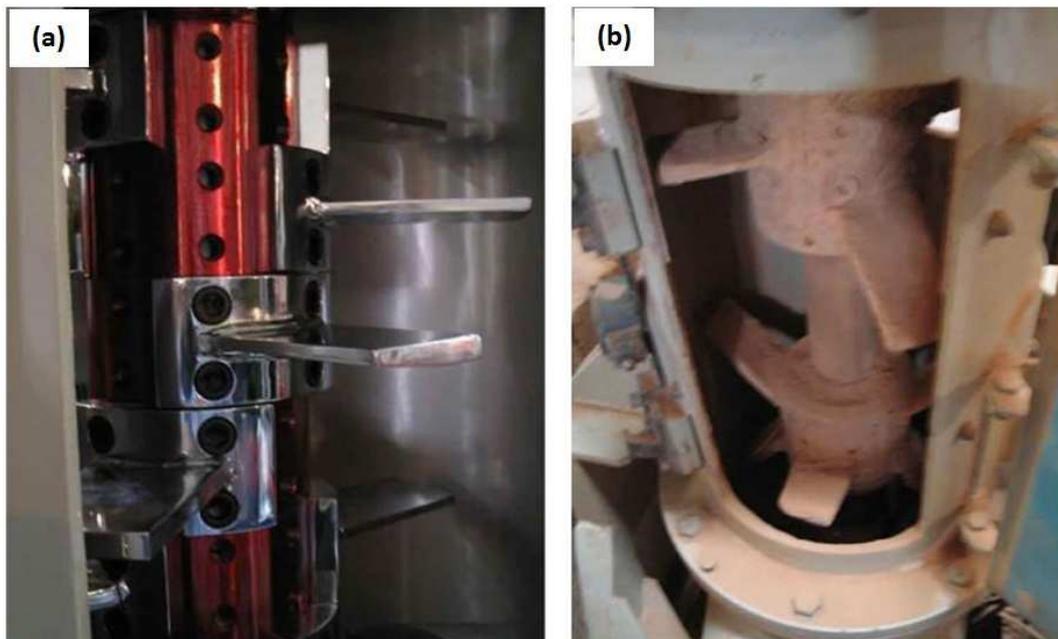


Figura 13 - Vista interna de um granulador e umidificador vertical (a e b)

Fonte: CMC, Construções Mecânicas Cocal

2.9 Conformação por prensagem

No processo de conformação o material adquire a forma e características estruturais pretendidas. A conformação de peças cerâmicas pode ser efetuada segundo três vias de processo: conformação plástica, por exemplo, o processo de extrusão de tijolos, pode ser conformação por prensagem, como por exemplo, a produção de revestimentos cerâmicos e o carregamento tradicional em moldes conhecido como colagem, por exemplo, a produção de materiais sanitários. Para este trabalho, o método de conformação utilizado foi a prensagem.

De acordo com FERREIRA et al (2009) a extrusão é um processo de conformação muito utilizado e tem grande relevância em varias indústrias, principalmente na indústria cerâmica. Tem a grande vantagem de ser usada como técnica de conformação plástica para produtos de secção constante, como por exemplo, tijolos. A conformação por colagem tem a vantagem de produzir peças com geometrias mais complexas.

Diversas propriedades dos materiais cerâmicos estão associadas ao empacotamento das partículas que os constituem. Dependendo das propriedades finais dos produtos a serem obtidos, diferentes níveis de empacotamentos são necessários. A densidade é uma propriedade física muito importante na compreensão do

comportamento da densificação de materiais. A porosidade é outro fator que afeta as propriedades mecânicas de um material cerâmico. Tais propriedades devem ser controladas para obter um material cerâmico com as propriedades desejadas.

De acordo PANDOLFELLI et al (2000) “empacotamentos mais densos são de interesse nas cerâmicas estruturais, eletrônicas, nucleares e metalurgia do pó. Enquanto baixa densidade são necessários na produção de revestimento isolantes térmicos”.

O objetivo da operação de conformação por prensagem e obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e a geometria dos moldes, também tem a finalidade de contribuir na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais do produto cerâmico. O processo de prensagem é uma operação de conformação por compactação de um pó proveniente do processo de atomização ou granulação e submetido à pressão em um molde rígido ou flexível. A operação de conformação por prensagem baseia-se na colocação de uma massa cerâmica granulada no interior de uma cavidade, que é compactada devido à aplicação de uma força sobre a mesma. O molde utilizado tem a forma da peça objeto de produção, ficando esta com um aspecto praticamente definitivo após a compactação. A peça cerâmica após a compactação apresenta uma resistência mecânica tal, que permite suportar os tratamentos posteriores, como por exemplo, a aplicação de esmaltes cerâmicos. Este processo é de elevada produtividade, de fácil automação e bastante versátil, uma vez que é possível a produção de peças de vários tamanhos e formas.

Conforme destaca ALBERO (2000) a operação de prensagem apresenta três etapas: preenchimento da cavidade do molde com a massa cerâmica granulada, compactação da massa cerâmica e a extração da peça já conformada.

A Figura 14 mostra as três etapas que compõe o processo de conformação por prensagem.

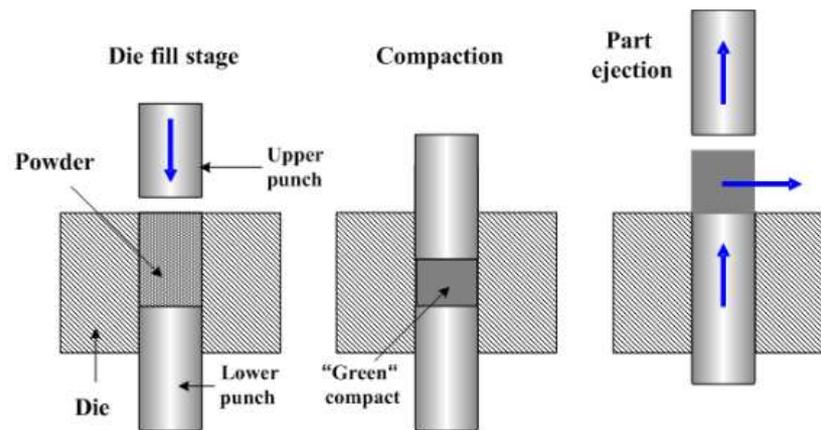


Figura 14 - Etapas do processo de conformação por prensagem.

Fonte: subtech.com, 2014.

A pressão aplicada no processo de conformação por prensagem e utilizada na produção de revestimentos cerâmicos varia de 200 kgf/cm^2 a 400 kgf/cm^2 , valores estes, de acordo com o tipo e formato dos produtos.

2.10 Queima

A queima é a etapa do processo de produção de revestimentos cerâmicos onde o material é submetido a altas temperaturas com o objetivo de promover a vitrificação e a sinterização das partículas. Durante o processo de queima a densidade do produto é aumentada, a porosidade é diminuída e a resistência mecânica do material cerâmico é aumentada.

No processo de queima os parâmetros de controle normalmente são: taxas de aquecimento, patamar de queima e de resfriamento, atmosfera do forno, temperatura e tempo de patamar. A Figura 15 mostra um exemplo de uma curva de temperatura da queima tipicamente utilizada na produção de revestimentos cerâmicos.

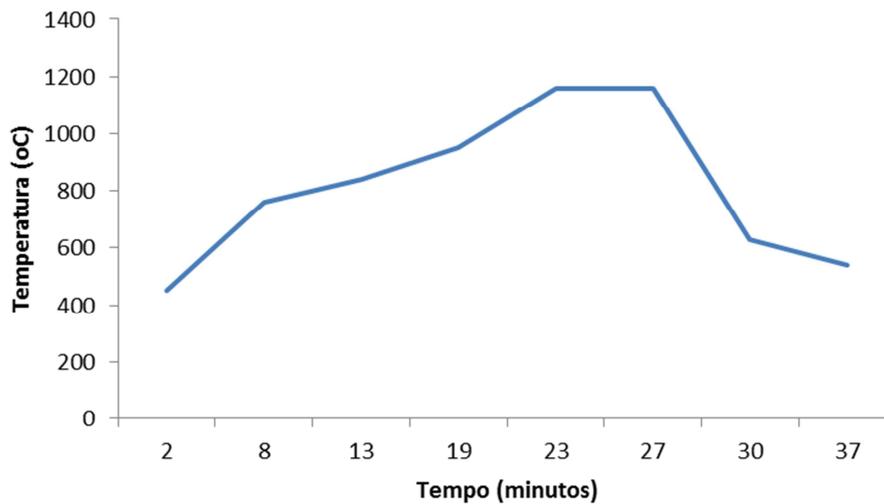


Figura 15 - Curva de queima típica.

Fonte: Sousa, 2008.

De acordo com SOUSA (2003) as mudanças nas propriedades dos materiais cerâmicos tem relação com as complexas transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima e que podem ser resumidas nas seguintes etapas:

- Até 200 °C ocorre a eliminação da água higroscópica ou residual e da água interfoliar ou zeolítica;
- De 350°C a 650°C ocorre a combustão das substâncias orgânicas e dissociação dos sulfetos com a liberação de CO₂ e SO₂;
- De 600°C a 800°C ocorre o colapso do retículo dos argilominerais com a liberação da água de constituição;
- De 800°C a 950°C ocorre a decomposição dos carbonatos com a liberação de CO₂;
- De 900°C a 1000°C ocorrem reações da sílica e alumina com outros elementos e a formação de silicoaluminatos complexos que proporcionam ao corpo cerâmico as propriedades físico-químicas características. É importante que neste intervalo de temperatura o esmalte mantenha certa porosidade para favorecer a expulsão dos gases.

- Acima de 1000°C ocorre o amolecimento e a fusão dos silicoaluminatos com a formação de uma fase vítrea que juntamente com partículas menos fusíveis conferem ao corpo cerâmico, dureza, maior densidade e resistência mecânica características. Ao mesmo tempo, neste intervalo de temperatura o esmalte se funde e se estende completamente no caso de revestimentos esmaltados. Até este momento decorreram aproximadamente 27 minutos de tratamento térmico.

- A partir de 27 minutos inicia a fase de resfriamento rápido do material cerâmico que se estende até 600°C. A partir de 30 minutos de queima ocorre o resfriamento, lentamente, para amenizar ou mesmo equilibrar as tensões atribuídas à transformação do quartzo livre, presente no suporte queimado (SOUSA, 2008).

De forma geral o comportamento das diferentes massas cerâmicas compostas por diferentes matérias-primas, juntamente com a temperatura e ciclo de queima definem em muitos casos o tipo de produto fabricado e suas características técnicas finais. A produção dos revestimentos cerâmicos é efetuada em fornos do tipo contínuo, composto por plano de rolos refratários destinados ao transporte das peças cerâmicas. A Figura 16 ilustra o forno e o plano de alimentação de revestimentos cerâmicos no processo de queima.

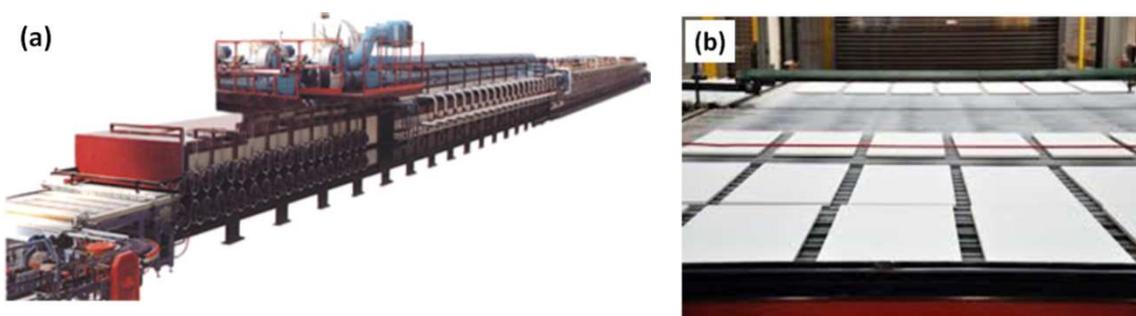


Figura 16 - Forno a rolos (a) e disposição de peças no plano de alimentação do forno (b).

Fonte: Microthermalinc, 2014.

2.11 Caracterização do Produto

A caracterização do produto acabado deve ser efetuada por intermédio dos ensaios de absorção de água, retração linear e módulo de resistência à flexão, conforme Norma NBR 13.818 (1997). A Tabela 1 mostra a classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo com a absorção de água e método de conformação.

Tabela 1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo com a absorção de água.

Grupos	Absorção (%)	Métodos de fabricação		
		Extrusão A	Prensagem B	Outros C
I	Ia	AI	Bla	CI
	Ib		BIb	
II	IIa	AIIa	BIIa	CII
	IIb		BIIb	
III	Abs > 10,0	AIII	BIII	CIII

Fonte: NBR 13818 (1997)

2.12 Planejamento Experimental

Para avaliar o comportamento das principais propriedades dos revestimentos cerâmicos, foram selecionados dois fatores para estudar a influencia dos mesmos sobre propriedades físicas como módulo de resistência a flexão, absorção de água e retração linear. Os dois fatores foram, a temperatura de queima e a concentração de resíduo sólido na composição da massa cerâmica.

Vários corpos de prova foram confeccionados seguindo um mesmo método. Tais corpos de prova foram submetidos a diferentes temperaturas de queima e concentrações de resíduo sólido.

2.12.1 Planejamento experimental tipo fatorial completo

O planejamento de um experimento é definido como uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos pré-estabelecidos. Dentre os métodos de planejamento experimental que estão disponíveis na literatura, o

planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas. Para o presente trabalho o modelo de planejamento experimental escolhido foi o fatorial completo, pois este permite avaliar os fatores de forma individual e de forma combinada, possibilitando desta forma estudar o efeito de um fator sobre o outro (MONTGOMERY e RUNGER, 2009).

Para executar um planejamento fatorial é necessário em primeiro lugar especificar os níveis em que cada fator (variável controlada) será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Em geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 do fator 2, ..., e n_k do fator k , o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$. Isto não significa obrigatoriamente que serão realizados apenas $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ experimentos. Este é o número mínimo, para se desenvolver um planejamento fatorial completo. Geralmente o pesquisador necessita repetir ensaios, para ter uma estimativa do erro experimental, e neste caso o número de experimentos será maior (DEMING, 1981).

Para estudar o efeito do fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto, o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo pesquisador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k (BOX et. al, 1978).

No experimento deste trabalho os fatores utilizados foram a temperatura de queima e a concentração de resíduo sólido adicionada à massa cerâmica. Especificamente neste caso o objetivo é verificar a influencia da temperatura de queima e da concentração de resíduo na absorção de água, módulo de resistência à flexão e na retração linear (respostas). A Figura 17 mostra as entradas e saídas para um modelo de planejamento experimental do tipo fatorial completo (MONTGOMERY e RUNGER, 2009).

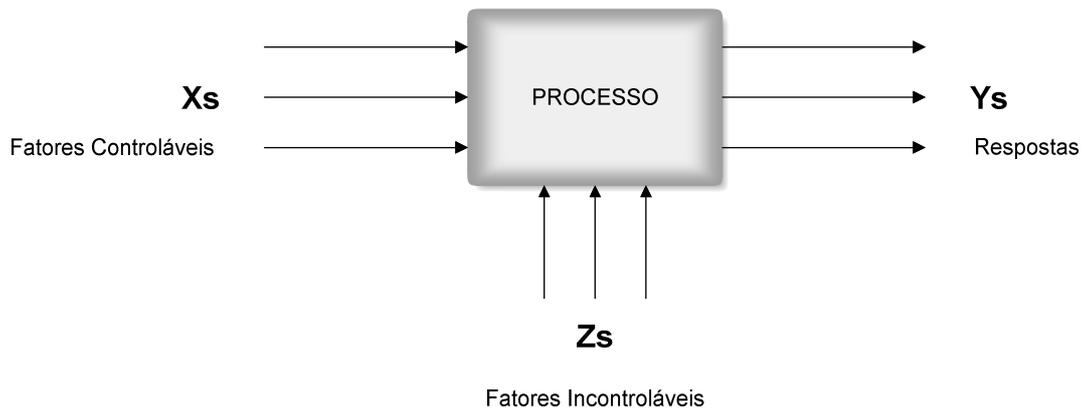


Figura 17 - Entradas e saídas de um experimento.

Fonte: Montgomery e Runger, 2009.

2.12.2 Definição das Entradas e Saídas do Experimento

Os fatores controláveis, que no caso deste trabalho foram a temperatura de queima e a concentração de resíduo tiveram diferentes valores no experimento e resultaram, em diferentes valores de respostas. Neste trabalho as respostas do experimento foram o módulo de resistência à flexão, absorção de água e a retração linear.

Fatores controláveis (Xs):

X_1 : Temperatura de queima;

X_2 : Concentração de resíduo na massa cerâmica.

Respostas (Ys):

Y_1 : Absorção de água em %;

Y_2 : Retração linear em %;

Y_3 : Módulo de ruptura a flexão.

Fatores incontrolláveis (Zs):

Z₁: tempo no carregamento de massa das matrizes durante o processo de conformação;

Z₂: tempo da operação de prensagem.

O aumento da temperatura no processo de queima influencia a absorção de água, diminuindo a mesma. Com o aumento da temperatura de queima, a retração linear tem um incremento em virtude da redução da porosidade com a formação de uma fase líquida durante o processo de queima. A fase líquida formada em temperaturas superiores a 900°C também auxilia a ligação dos grãos da massa cerâmica incrementando a resistência mecânica do material cerâmico. Outros fatores controláveis que podem alterar as propriedades dos materiais cerâmicos como, tempo de moagem, resíduo da massa, teor de umidade, pressão de compactação e ciclo de queima foram mantidos constantes.

Embora a retração linear seja resultado da redução da porosidade durante o processo de queima, valores proporcionalmente maiores tendem a resultar em distorções dimensionais (MELCHIADES, QUINTEIRO e BOSCHI, 1996).

O experimento ainda pode ser melhorado, minimizando a interferência de fatores incontrolláveis e outras variáveis ocultas efetuando a repetição e a aleatorização do experimento. Neste estudo foi realizada réplica, em um total de duas para avaliar se existem outros fatores especiais ou ocultos que influenciaram nas respostas dos experimentos. A aleatorização foi importante, pois permitiu que uma ou mais variáveis ocultas e sua influência fossem distribuídas em média sobre todos os fatores do experimento.

O tratamento estatístico dos resultados deste trabalho foi realizado utilizando o programa MINITAB 14TM. O estudo foi realizado com duas variáveis, em dois níveis e adicionalmente um ponto central para avaliar o comportamento não linear de alguma resposta em função dos fatores estudados.

As variáveis utilizadas com os respectivos níveis são listadas a seguir: temperatura de queima, 1100°C e 1160°C; concentração de resíduo sólido na massa cerâmica, 0 e 10%. Adicionalmente um ponto central ao experimento foi incluído, este com os seguintes valores de temperatura de queima e concentração de resíduo, 1130°C e 5% respectivamente. O ponto central (*center point*) foi incluído para avaliar se as respostas tinham comportamento linear em função dos fatores estudados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 18 mostra as etapas adotadas para o desenvolvimento deste trabalho, que visa caracterizar o resíduo sólido proveniente do beneficiamento de areia e avaliar sua viabilidade de uso em revestimentos cerâmicos.

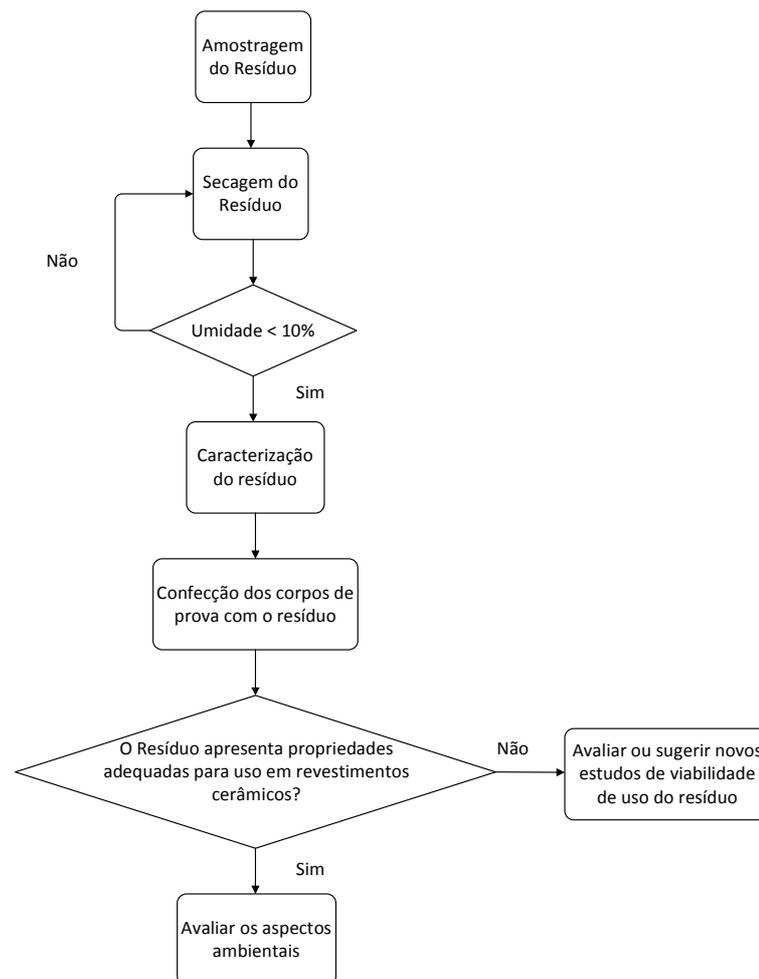


Figura 18 - Fluxograma das principais etapas empregadas para caracterizar e avaliar a viabilidade de uso do resíduo sólido em revestimentos cerâmicos.

Fonte: Autoria própria.

Com o objetivo de avaliar a influência de fatores como a temperatura de queima, a concentração de resíduo sólido, a interação entre estes fatores e os erros experimentais, foi utilizado um modelo de planejamento experimental fundamentado em uma metodologia estatística. Para este experimento foi utilizado o planejamento experimental do tipo fatorial completo, pois este tipo possibilita caracterizar um sistema

sob a influência de diferentes fatores e também a interação entre os mesmos. O experimento avaliou as principais propriedades físicas de um revestimento cerâmico proveniente de uma determinada composição de argilas, com e sem resíduo sólido na sua composição. Neste caso os fatores controláveis estudados foram a concentração de resíduo sólido em percentual de massa (%) e a temperatura de queima dos corpos de prova em graus Celsius (°C). Como respostas do experimento foram avaliadas as seguintes propriedades: absorção de água (AA), retração linear (RL) e módulo de resistência à flexão (MRF), os ensaios para determinação destas propriedades foram realizados conforme norma NBR 13818 (1997).

Para o projeto do modelo experimental foram consideradas duas temperaturas de queima, 1100°C e 1160°C, temperaturas estas aplicadas ao tipo de revestimento cerâmico em estudo, neste caso monoporosa (ZAUBERAS e RIELLA, 2001). Para o fator concentração de resíduo, a formulação padrão não teve adição de resíduo (0% de resíduo) e a massa com adição de resíduo recebeu 10% em massa do mesmo. A proporção de 10% de resíduo sólido incorporada à massa cerâmica foi estipulada em razão da quantidade de resíduo sólido proveniente do beneficiamento de areia e a quantidade de matéria-prima utilizada na produção de revestimentos cerâmicos. São aproximadamente 1,2 milhões de toneladas de resíduo produzidos ao ano e 12 milhões de toneladas de matéria-prima utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Brasil.

Para avaliar o comportamento não linear das respostas em função dos fatores estudados, foi incluído um ponto central (*center point*) no modelo experimental, inclusão esta, necessária para avaliar os efeitos de fatores ocultos ou especiais no experimento. O planejamento experimental também foi efetuado em dois blocos, pois se pode dividir o efeito de um fator perturbador de uma determinada réplica em todos os demais resultados para minimizar e distribuir seu o efeito.

A Tabela 2 mostra os fatores estudados, seus níveis e dados para o ponto central do experimento (*center point*).

Tabela 2- Fatores experimentais estudados.

Fator	Unidade	Nível1	Nível2	<i>Center point</i>
Temperatura de queima	°C	1100	1160	1130
Percentual de resíduo	%	0	10	5

O total de experimentos foi dez, sendo duas replicas e dois blocos. O experimento foi aleatorizado, pois faz com que uma variável oculta e sua influencia seja distribuída em média sobre todos os fatores do experimento. A Tabela 3 mostra a ordem dos experimentos de forma aleatorizada e os valores dos respectivos fatores.

Tabela 3 - Ordem dos experimentos e respectivos fatores.

Ordem padrão experimento	Ordem experimentos	Ponto central	Blocos	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
10	1	0	2	1130	5
9	2	1	2	1160	10
7	3	1	2	1160	0
8	4	1	2	1100	10
6	5	1	2	1100	0
5	6	0	1	1130	5
1	7	1	1	1100	0
4	8	1	1	1160	10
3	9	1	1	1100	10
2	10	1	1	1160	0

3.1 Amostragem do resíduo sólido

O resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia, objeto deste estudo, foi amostrado no aterro industrial destinado a sua disposição. A unidade de beneficiamento de areia localiza-se no sul do estado de Santa Catarina. A Figura 19a mostra uma vista parcial do tanque logo após a disposição do efluente contendo o resíduo sólido. Na figura, também é mostrado a localização das amostras coletadas.

O resíduo foi coletado por intermédio de um trado, tipo holandês, modelo TF-10, marca Sondaterra. A Figura 19b mostra a coleta do resíduo no tanque de disposição após prévia secagem. A amostragem foi realizada conforme NBR 10.007 (2004), que trata de resíduos sólidos.

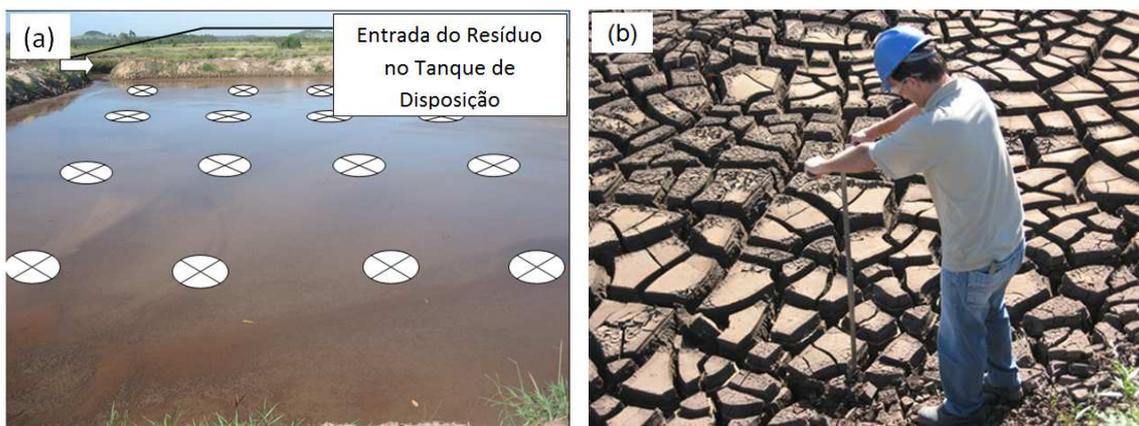


Figura 19 - Tanque de disposição do resíduo sólido (a), amostragem do resíduo sólido (b).

Fonte: Sibelco South América, 2006.

3.2 Secagem do resíduo sólido

Pelo fato do processo de beneficiamento de areia ocorrer em meio aquoso, as amostras coletadas apresentavam-se com umidade superior a 10%. Para facilitar o trabalho de caracterização e avaliar a viabilidade de uso em revestimentos cerâmicos, a amostra foi submetida à secagem. Depois de efetuada sua coleta, a amostra do resíduo teve sua umidade determinada conforme procedimento NBR 6.457 (1986).

A amostra de resíduo sólido foi disposta em uma lâmina plástica impermeável para secagem ao ar livre, como mostra a Figura 20a. Optou-se por secagem ao ar livre ao invés de secagem em uma estufa a temperaturas mais elevadas, para evitar possíveis alterações nas propriedades do resíduo. A secagem ocorreu ao ar livre a temperaturas variando entre 18°C e 30°C. A secagem ocorreu até o resíduo apresentar umidade inferior a 10%, quando este apresenta maior facilidade na manipulação.

Após a secagem, a amostra foi submetida à prévia moagem em um moinho de martelos para desagregar os grânulos de resíduo formados após sua secagem. O moinho de martelos utilizado foi da marca Servitech, modelo CT 055, mostrado na Figura 20b. A prévia moagem foi realizada no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa Colorminas Colorifício e Mineração.



Figura 20 - Lâmina plástica para secagem (a), moinho de martelos (b).

Fonte: Colorminas Colorifício e Mineração, 2012.

3.3 Caracterização do resíduo sólido

Nesta etapa o resíduo sólido teve suas principais características físicas e químicas analisadas. Foram realizados os ensaios de determinação de tamanho de partículas, distribuição granulométrica, análise química, determinação das fases cristalinas, análise termogravimétrica, térmica diferencial e caracterização do resíduo conforme norma NBR 10004 (2004).

3.3.1 Análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica

Para determinar o tamanho de partícula e a correspondente distribuição granulométrica do resíduo foi efetuado o ensaio de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser. O tamanho médio das partículas foi determinado por intermédio da média ponderada dos tamanhos de partículas da curva de distribuição granulométrica. A análise foi realizada conforme procedimento de análise de tamanhos de partículas e distribuição granulométrica do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas. Para realizar a análise foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração a laser da marca Cilas, modelo 1064 (limites de medida de 0,3 μ m a 400 μ m) do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, LAMIR da Universidade Federal do Paraná, UFPR.

3.3.2 Análise química

Para identificar os principais óxidos constituintes do resíduo sólido, a amostra foi submetida à análise química na forma de pó prensado por espectrometria de fluorescência de raios-X. Para efetuar a análise foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Panalytical, modelo Axios Max do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, LAMIR da Universidade Federal do Paraná, UFPR.

3.3.3 Determinação das fases cristalinas

Para identificação dos possíveis constituintes minerais, o resíduo sólido foi estudado através do procedimento de identificação de fases por difratometria de raios-X do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, LAMIR, estudo efetuado através do método do pó, mediante o emprego da difração de raios-X. A análise foi realizada com passo de $0,05^\circ$, o tempo de contagem foi de 1 segundo por passo, a faixa de varredura foi de 3° a 45° , a potência utilizada foi de 40kV e 30mA. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação com os padrões do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Para a análise foi utilizado um difratômetro da marca PANalytical, modelo EMPYREAN do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, LAMIR da Universidade Federal do Paraná, UFPR.

3.3.4 Análise termogravimétrica e térmica diferencial

Para avaliar o comportamento térmico do resíduo sólido, o mesmo foi submetido ao conjunto de técnicas de análises térmicas. A análise termogravimétrica (TGA) determinou a perda de massa da amostra em função do incremento da temperatura que a mesma foi submetida, a uma taxa constante de aquecimento. As transformações químicas e físicas da amostra de resíduo sólido foram estudadas por intermédio da análise térmica diferencial (DTA). Por intermédio da diferença de temperatura entre a amostra de referência e a amostra de resíduo foram identificadas as principais transformações endotérmicas e exotérmicas que ocorreram na amostra durante todo o aquecimento da mesma.

O conjunto de análises, TGA e DTA foram realizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 25°C e 1200°C, a taxa de aquecimento foi de 5°C/min, em atmosfera de ar e com uma vazão de 100 ml/min.

A análise foi realizada conforme procedimento de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, LAMIR da Universidade Federal do Paraná, UFPR. Foi utilizado para a análise um equipamento da marca Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851 do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, LAMIR da Universidade Federal do Paraná, UFPR.

3.3.5 Classificação do resíduo sólido conforme norma NBR 10004

Nesta etapa o resíduo sólido e formulação padrão foram classificados conforme NBR 10004 (2004).

A Figura 21 mostra as etapas do procedimento utilizadas para caracterização das amostras quanto sua periculosidade conforme a norma NBR 10004 (2004). Este procedimento foi aplicado no estudo do resíduo proveniente do processo de beneficiamento de areia e formulação padrão. Na formulação padrão estão contidas as matérias-primas convencionalmente utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos.

Para classificar as amostras quanto suas respectivas periculosidades e consequentes riscos ao meio ambiente foram obtidos o extrato lixiviado de cada amostra conforme estabelecido na norma NBR 10005 (2004) e o extrato solubilizado de cada amostra conforme estabelecido na norma NBR 10006 (2004).

Para determinação da concentração dos metais dissolvidos no extrato lixiviado e solubilizado, os extratos foram submetidos à análise por espectroscopia de absorção atômica. As análises de espectroscopia por absorção atômica foram realizadas no laboratório de absorção atômica do IPAT, Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC. A determinação do íon sulfato contida no extrato solubilizado, foi efetuada de acordo com Standard Methods (1998), a análise foi realizada no laboratório de Solos e Fertilizantes do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas, IPAT.

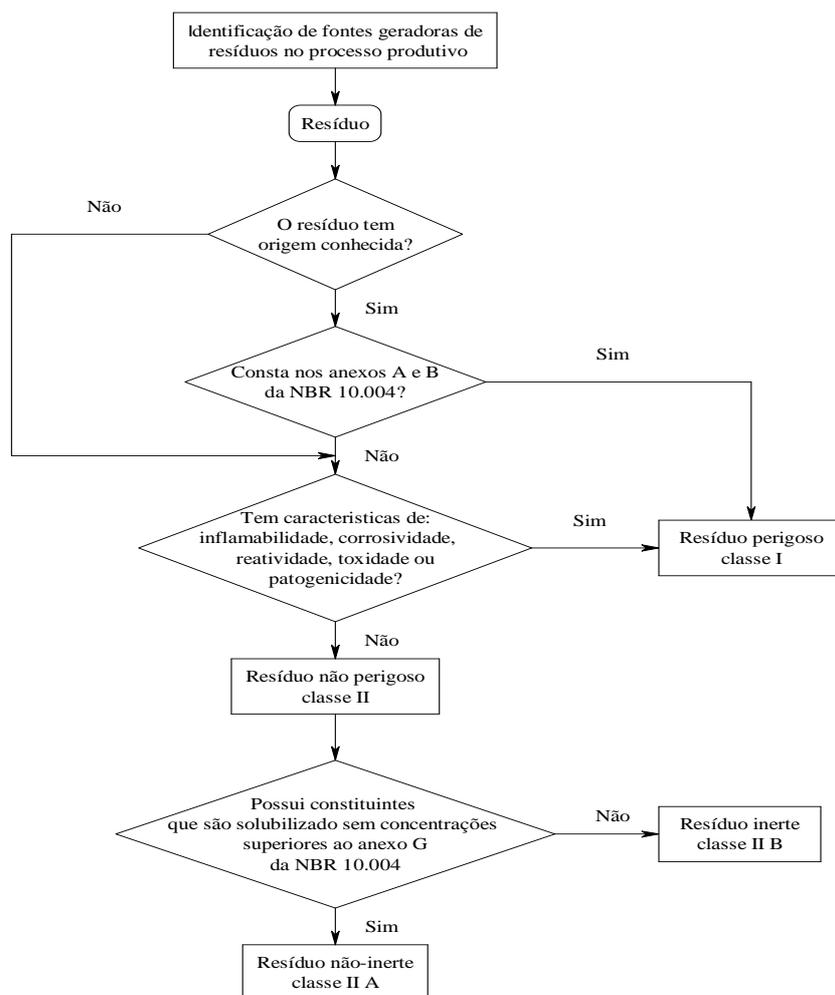


Figura 21 - Avaliação da periculosidade das amostras conforme a norma NBR 10004 (2004).

Fonte: NBR 10004, 2004.

Para determinar a reatividade das amostras foram realizados os ensaios de determinação do íon sulfeto e cianídrico conforme descrito na norma NBR 10004 (2004). A determinação do íon sulfeto e cianídrico foi realizada no laboratório de Solos e Fertilizantes do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas, IPAT da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC. Os resultados obtidos foram comparados com os limites determinados pela norma NBR 10004 (ABNT).

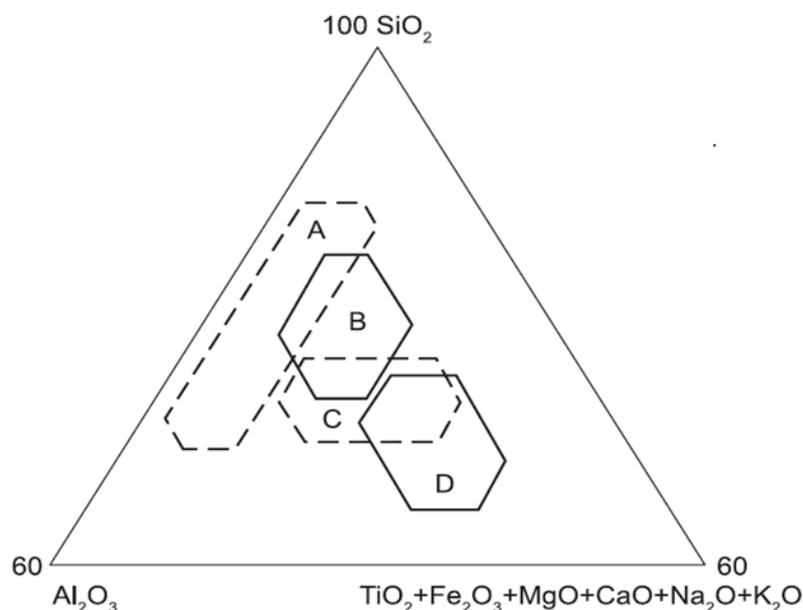
Para avaliar a corrosividade das amostras foi efetuado o ensaio de determinação do pH das soluções obtidas conforme descrito na norma NBR 10004 (2004). Para avaliar a toxicidade, os resultados obtidos nas análises dos componentes do extrato lixiviado foram comparados com os limites estabelecidos na norma NBR 10004 (2004). A corrosividade e a toxicidade das amostras foram avaliadas no laboratório de

Solos e Fertilizantes do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas, IPAT da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

3.4 Confeccões dos corpos de prova com o resíduo e padrão

Para avaliar a viabilidade de uso do resíduo sólido em revestimentos cerâmicos, o resíduo foi adicionado em diferentes proporções em uma formulação de revestimento cerâmico de referência. A formulação de massa para revestimento cerâmico utilizada neste trabalho foi fornecida pela Colorminas Colorifício e Mineração, esta formulação destinada a revestimento de parede do tipo monoporosa e de acordo com a norma NBR 13.818 (1997) pertencente ao grupo de absorção BIII (absorção de água maior que 10%).

Os valores dos resultados das análises químicas do resíduo e da formulação de referência da massa cerâmica foram inseridos no diagrama triaxial das matérias-primas. Cada matéria-prima que compões a formulação, bem como a própria formulação e o resíduo tiveram suas respectivas localizações no diagrama mostrado na Figura 22.



Onde: A = Revestimento de coloração branca; B = Revestimento vermelho; C e D = Revestimento poroso.

Figura 22 - Diagrama triaxial das matérias-primas para revestimentos cerâmicos.

Fonte: Njoya (2012).

As proporções de resíduo sólido utilizadas nas formulações foram 5%, 10% e 0% (zero%), sendo esta última a formulação de referência ou formulação padrão. O resíduo substituiu em igual proporção a matéria-prima da formulação com composição química similar. Neste caso a argila A foi substituída em 5% e 10% em massa.

3.4.1 Pesagem das composições

As amostras de resíduo sólido e das matérias-primas utilizadas nas formulações padrão e portadoras do resíduo foram submetidas à secagem por um período de 12 horas a temperatura de 110 °C. Para secagem foi utilizada uma estufa com circulação e renovação de ar da marca Quimis, modelo Q314M.

Foi efetuada a pesagem das formulações com 10% de resíduo, 5% de resíduo e formulação padrão, sem adição de resíduo. A Tabela 4 mostra a formulação padrão e as formulações com a adição de resíduo em substituição à argila A. Para pesagem das formulações foi utilizada uma balança da marca Marte, modelo AD5000 e com capacidade (5000,0 ± 0,1)g.

Tabela 4 - Formulação de referência e formulações com adição de resíduo expressas em % de massa.

Formulação	Quartzito	Calcário	Anortozito	Argila A	Talco	Argila F	Resíduo
Referência	28,0	12,0	15,0	20,0	5,0	20,0	0,0
5% resíduo	28,0	12,0	15,0	15,0	5,0	20,0	5,0
10% de resíduo	28,0	12,0	15,0	10,0	5,0	20,0	10,0

Foram pesados três lotes de 500g da formulação com 5% de resíduo, três lotes de 500g da formulação com 10% de resíduo e um lote de 500g da formulação padrão.

3.4.2 Moagem das matérias-primas

Foram efetuadas moagens de cada lote na seguinte ordem: primeiro foi efetuada a moagem do lote de 500g da formulação padrão. Posteriormente foi efetuada a moagem dos lotes da formulação com 5% de resíduo e finalizado o processo de moagem dos lotes da formulação com 10% de resíduo. A moagem ocorreu em meio aquoso contendo 37,5% de água, correspondendo a 300 ml de água para cada batelada. Foi utilizado silicato de sódio como defloculante, este na proporção de 1% em base

seca. O tempo de moagem foi de 6 minutos e o resíduo final em malha ASTM 325 (abertura de $0,045\mu\text{m}$) foi de $(10 \pm 1)\%$ em base seca. Para efetuar a moagem foi utilizado um moinho de laboratório do tipo jarro com volume útil de 3 litros da marca Certech, modelo CT242 como o exemplo mostrado na Figura 23a. A suspensão cerâmica de cada lote obtida após a moagem foi submetida a peneiramento em malha ASTM 70 (abertura de $0,212\mu\text{m}$). O procedimento de peneiramento da suspensão em malha ASTM 70 teve como objetivo coletar partículas grosseiras ($d > 0,212\mu\text{m}$) que desprenderam das esferas ou do revestimento do moinho.

Após o peneiramento, a suspensão foi colocada em bandejas metálicas e submetida à secagem. O processo de secagem foi efetuado por intermédio de uma estufa com circulação e renovação de ar da marca Quimis, modelo Q314M, como o exemplo mostrado na Figura 23b. Após a secagem (umidade $< 0,5\%$), os lotes das formulações foram retirados das bandejas metálicas e colocados em dessecadores, procedimento este, para evitar incremento da umidade das formulações preparadas.



Figura 23 - Moinho de laboratório (a) e estufa para secagem (b).

Fonte: Colorminas Colorifício e Mineração, 2012.

Para reduzir o tamanho dos grânulos das formulações submetidas à secagem e deixar as mesmas homogêneas cada lote foi submetido à desagregação por via seca em moinho de laboratório do tipo jarro com volume útil de 3 litros da marca Certech, modelo CT242. Após a desagregação cada lote foi peneirado para remover qualquer potencial grânulo não desagregado ou partículas das esferas ou revestimento do moinho. O peneiramento foi realizado utilizando uma peneira ASTM 30, abertura $0,600\mu\text{m}$.

3.4.3 Compactação dos corpos de prova das composições

Cada lote que compõe cada formulação teve adição de água por intermédio de pulverização para elevar a umidade do material e desta forma promover maior densificação dos corpos de prova durante o processo de conformação por prensagem. O teor de água adicionado foi de 7% em base seca (NASSETTI e PALMONARI, 1997). Após a adição da água, cada lote foi homogeneizado para distribuição uniforme da umidade no lote. A homogeneização ocorreu efetuando agitação do lote e peneiramento em malha ASTM 30 (abertura 0,600 μ m). O processo de homogeneização foi repetido cinco vezes para melhor distribuição da umidade.

Para compactação dos corpos de prova foi utilizado o processo de conformação por prensagem, o formato dos corpos de prova para este estudo foi de placas planas com dimensões 100mm (C = comprimento) x 32mm (L = largura) x 6mm (H = altura). Detalhes do formato da cavidade da prensa são mostrados na Figura 24a. Para proporcionar as dimensões definidas para o estudo foi utilizado 40 gramas de massa cerâmica para cada corpo de prova. A pressão de compactação utilizada foi de 250 kgf/cm², semelhante a processos em escala industrial. Para confeccionar os corpos de prova foi utilizada uma prensa hidráulica marca Gabbrielli, modelo L4. A prensa hidráulica utilizada é mostrada na Figura 24b.

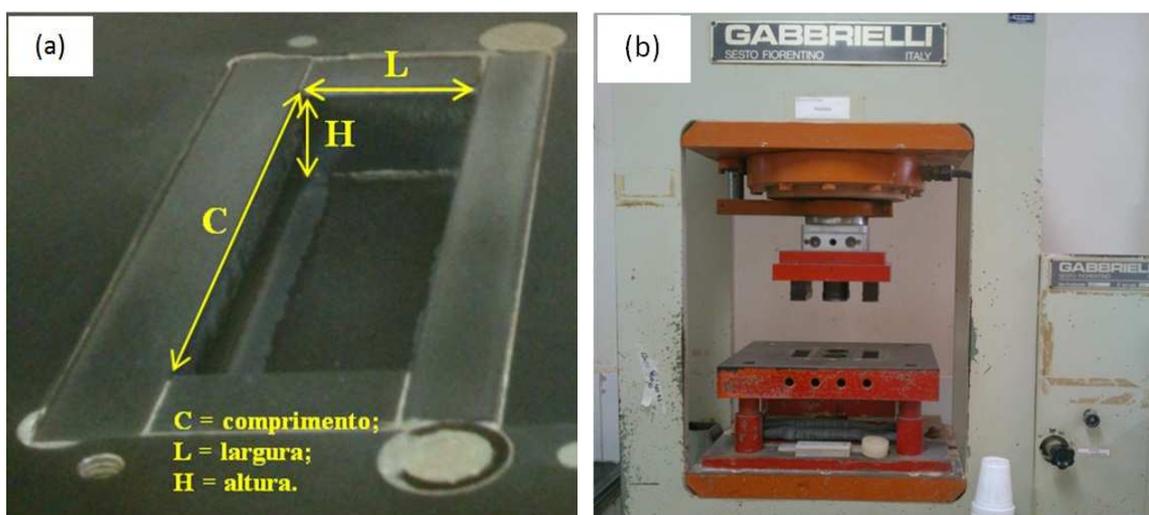


Figura 24 - Detalhe da cavidade de prensagem e suas dimensões (a) e prensa hidráulica uniaxial usada na elaboração dos corpos de prova (b).

Fonte: Colorminas Colorifício e Mineração, 2012.

Com a finalidade de aumentar a resistência mecânica dos corpos de prova e minimizar a possibilidade de fratura, os mesmos foram submetidos à secagem. O processo de secagem dos corpos de prova foi conduzido até que a umidade dos mesmos fosse inferior a 0,5% em base seca.

3.4.4 Queima dos corpos de prova

Após a secagem, os corpos de prova foram submetidos ao processo de queima em forno elétrico de laboratório. O processo de queima ocorreu em três diferentes patamares de máxima temperatura, 1100°C, 1160°C e 1130°C (ponto central). A Figura 25 mostra as curvas de queima utilizadas no experimento. O ciclo de queima para as três curvas de temperaturas foi de 40 minutos.

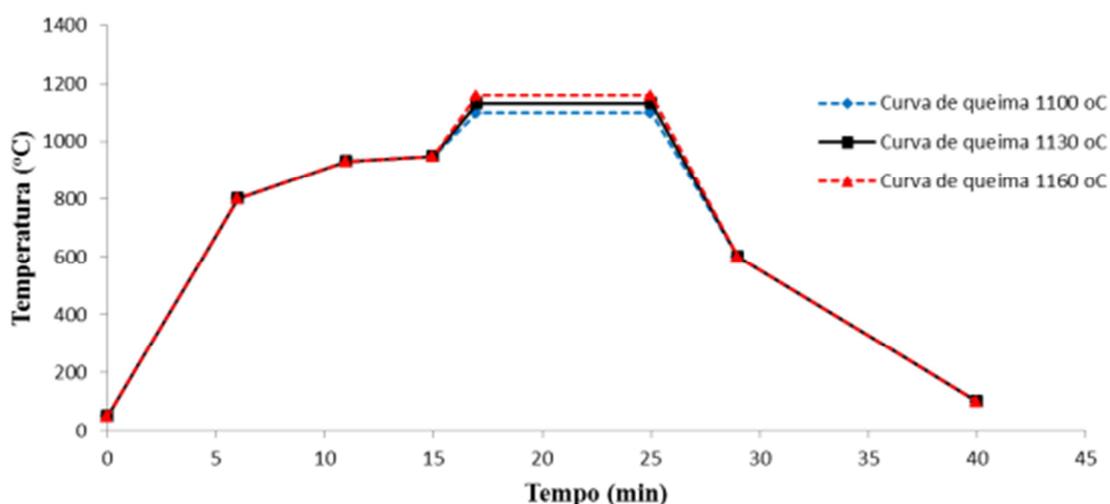


Figura 4 - Curvas de queima para os experimentos.

Fonte: Colorminas Colorifício e Mineração

3.5 Caracterização dos corpos de prova

Para avaliar a capacidade do resíduo sólido em substituir as matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos, os corpos de prova obtidos tiveram as seguintes propriedades analisadas: absorção de água (AA), retração linear (RL) e módulo de resistência à flexão (MRF). Os resultados obtidos foram comparados com os estabelecidos para o grupo de absorção BIII da norma NBR 13.818 (1997).

3.5.1 Determinação da retração linear

Após a queima dos corpos de prova, os mesmos foram submetidos ao ensaio de retração linear. O ensaio teve como objetivo avaliar quanto cada corpo cerâmico retrai após o processo de queima. Para determinar o percentual de retração linear, os corpos de prova tiveram suas dimensões determinadas por intermédio de um paquímetro. Foram determinadas as dimensões dos corpos de prova antes e após o processo de queima. Para a determinação da retração linear, levou-se em conta o quociente entre a diferença de dimensões (diferença entre o comprimento do corpo de prova antes da queima e o comprimento final do corpo de prova após a queima), o resultado foi dividido pelo comprimento do corpo de prova antes da queima e multiplicado por 100, conforme equação 3.1.

$$R_L = \left(\frac{C_{inicial} - C_{queima}}{C_{inicial}} \right) \times 100(\%) \quad 3.1$$

Onde: R_L = retração linear em %;

$C_{inicial}$ = comprimento do corpo de prova antes da queima;

C_{queima} = comprimento do corpo de prova após a queima.

3.5.2 Determinação do módulo de resistência à flexão

Após a determinação da retração linear, foi determinado o módulo de resistência à flexão dos corpos de prova. O ensaio foi realizado conforme procedimento descrito na norma NBR 13818 (1997). Para realizar o ensaio foi utilizado um deflectômetro da marca Netzsch da empresa Colorminas Colorifício e Mineração. As Figuras 26a e 26b mostram respectivamente o deflectômetro utilizado para este ensaio e um corpo de prova submetido ao ensaio.

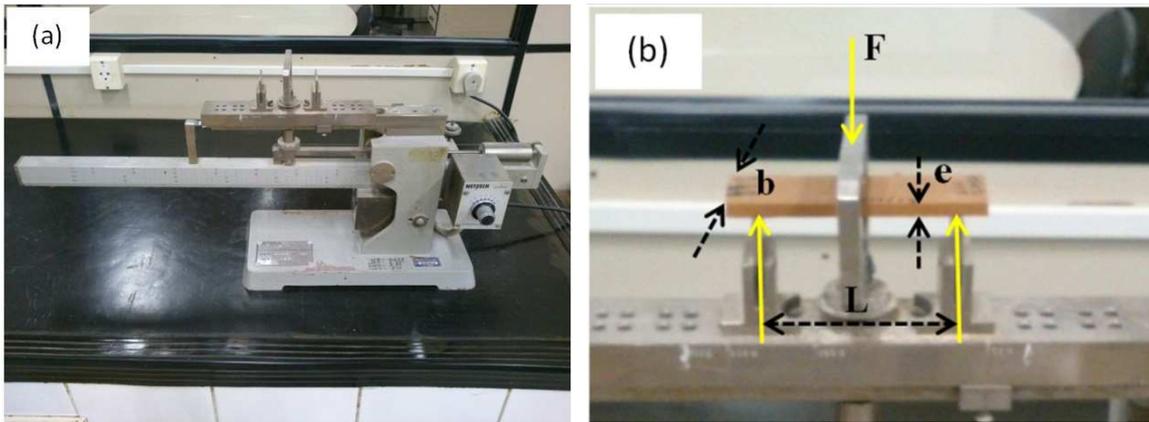


Figura 26 - Deflectômetro utilizado para determinar o módulo de resistência à flexão (a) e localização do corpo da prova para ensaio (b).

Fonte: Colorminas Colorifício e Mineração, 2012.

Para determinar o módulo de resistência à flexão foi utilizada a equação 3.2 que segue abaixo.

$$MRF = \frac{3F \times L}{2b \times e_{\min}^2} \quad 3.2$$

Onde: MRF = módulo de resistência à flexão (Mpa);

F = força de ruptura (N);

L = distancia entre as barras de apoio (mm);

b = largura do corpo de prova (mm);

e = mínima espessura do corpo de prova (mm).

3.5.3 Determinação da absorção de água

Após a determinação do módulo de resistência à flexão, foi determinado o percentual de absorção de água dos corpos de prova. O ensaio visa determinar o percentual em massa de água que o corpo cerâmico absorve. Inicialmente é efetuada a pesagem do corpo de prova seco, posteriormente o corpo de prova é imerso em água por 24 horas. A imersão em água visa promover a completa absorção de água através dos poros abertos do material cerâmico. Após a imersão em água o corpo de prova é pesado e assim obtido a massa do corpo de prova úmido. O ensaio para determinar o percentual

de absorção de água dos corpos de prova foi realizado conforme descrito na norma NBR 13818 (1997). O ensaio foi realizado no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa Colorminas Colorifício e Mineração. O percentual de absorção de água é obtido pela diferença entre o peso do corpo de prova seco e o peso do corpo de prova úmido, sendo esta diferença dividida pela massa do corpo de prova seco e multiplicado por 100 como mostra a equação 3.3.

$$\text{Abs} = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100\% \quad 3.3$$

Onde: Abs = absorção de água (%);

m_u = massa do corpo de prova úmido (g);

m_s = massa do corpo de prova seco (g).

3.6 Avaliação de aspectos ambientais

Para avaliar o risco ambiental do uso do resíduo sólido em revestimentos cerâmicos foi efetuada a classificação dos corpos de prova contendo 10% de resíduo sólido conforme NBR 10004 (2004). Na etapa 3.3.5 foram efetuadas as avaliações do resíduo sólido e da formulação padrão.

Para realizar a classificação dos corpos de prova contendo 10% de resíduo sólido, os mesmos foram fragmentados em dimensões menores que 10 mm, tamanho este para possibilitar o incremento da área específica e facilitar a manipulação do material. A fragmentação dos corpos de prova contendo 10% de resíduo foi realizada por intermédio de martelo e base confeccionados em material polimérico conforme procedimento interno do laboratório de Solos e Fertilizantes do IPAT, Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC. As ferramentas utilizadas para fragmentação eram isentas de material metálico, procedimento este para evitar a contaminação da amostra produzida.

Após a fragmentação dos corpos de prova contendo 10% de resíduo sólido a amostra foi submetida à classificação quanto sua periculosidade conforme norma NBR 10004 (2004). O estudo foi realizado no IPAT, Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento experimental

Para este trabalho foi utilizado planejamento experimental do tipo fatorial completo, composto por dois fatores, em dois níveis, com réplica e um ponto central. O planejamento resultou em 10 experimentos. A Tabela 5 mostra na primeira coluna a ordem original (padrão) de execução dos experimentos, a segunda coluna mostra a ordem na qual foram executados os experimentos. A alteração da ordem foi devido à aleatorização do experimento. Nas duas últimas colunas são mostradas as temperaturas e concentrações de resíduo sólido na qual os respectivos experimentos foram realizados.

Tabela 5 - Ordem dos experimentos, temperatura de queima e concentração do resíduo sólido.

Ordem padrão experimento	Ordem experimentos	Center Point	Blocos	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
10	1	0	2	1130	5
9	2	1	2	1160	10
8	3	1	2	1100	10
6	4	1	2	1100	0
7	5	1	2	1160	0
3	6	1	1	1100	10
2	7	1	1	1160	0
1	8	1	1	1100	0
4	9	1	1	1160	10
5	10	0	1	1130	5

Neste estudo foi realizada réplica, em um total de duas, pois no caso de estudo de materiais cerâmicos é necessário avaliar desvios experimentais, avaliar se existem outros fatores especiais ou ocultos que influenciem nas respostas do experimento (MONTGOMERY e RUNGER, 2009).

4.2 Amostragem do resíduo sólido

O resíduo apresentou 26% de umidade em massa, fato que justificou a consistência pastosa do mesmo. O teor de umidade decorre do processo de beneficiamento da areia ser efetuado em meio aquoso.

4.3 Secagem do resíduo sólido

O resíduo foi previamente misturado e posteriormente submetido à secagem ao ar livre até apresentar umidade inferior a 10%. A secagem foi interrompida quando a amostra apresentou teor de umidade de 8,7%. As Figuras 27 e 28 mostram respectivamente o resíduo sólido após a secagem e após seu prévio beneficiamento em moinho de martelos.



Figura 27 - Resíduo após a secagem ao ar livre.



Figura 28 - Resíduo após beneficiamento em moinho de martelos.

4.4 Caracterização do resíduo sólido

O resíduo foi submetido às análises de tamanho de partícula, distribuição granulométrica, análise química, determinação de fases e análise termogravimétrica e térmica diferencial.

4.4.1 Análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica

A Figura 29 mostra o resultado da análise do tamanho de partícula e distribuição granulométrica do resíduo, o tamanho médio das partículas foi de 13,46 μm . Valores apropriados ao uso em massas para revestimentos cerâmicos (NASSETTI e PALMONARI, 1997).

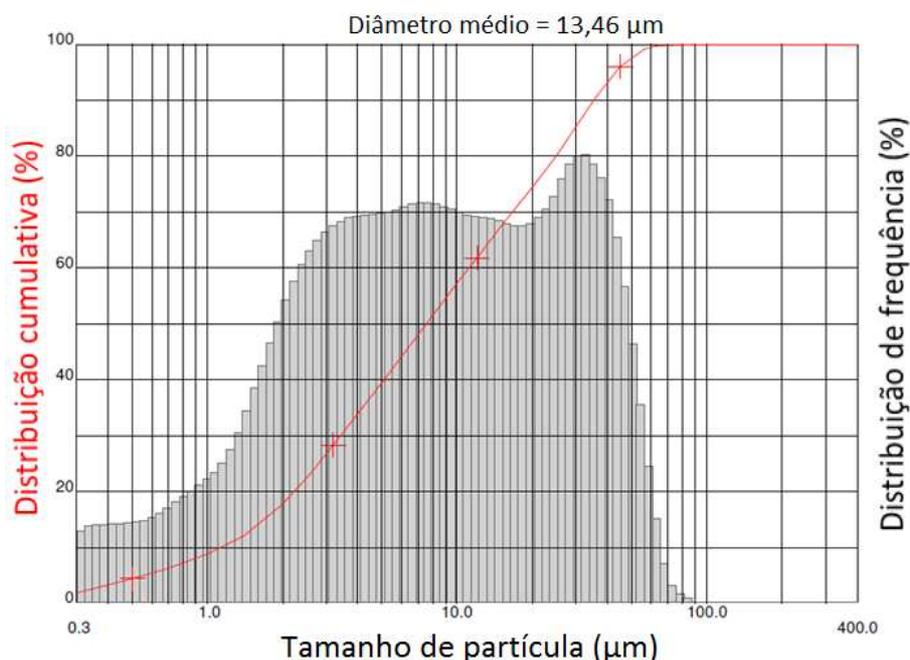


Figura 29 - Análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica do resíduo sólido.

4.4.2 Análise química do resíduo sólido

Com base nos resultados da análise química por fluorescência de raios-X foram obtidas as concentrações dos constituintes do resíduo sólido na forma de óxidos. A Tabela 6 mostra os principais constituintes do resíduo sólido na forma de óxidos.

O principal constituinte do resíduo foi o óxido de silício, com 50,2% em massa de SiO_2 , o óxido de alumínio apareceu na sequência com 19,2% de Al_2O_3 e em seguida o óxido de ferro com 6,9% de Fe_2O_3 . Somados, os óxidos de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro resultaram em 76,3% da massa. Os demais óxidos aparecem em concentrações individuais menores que 1,4% como mostra a Tabela 6. O óxido de

silício e o óxido de alumínio são componentes essenciais para a produção de produtos cerâmicos (SEGADÃES, 2006).

Tabela 6 - Composição química do resíduo sólido.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	PF
% em massa	50,2	19,2	6,9	1,4	1,2	0,7	0,6	0,6	0,5	0,3	18,4

Onde: PF = Perda ao fogo.

4.4.3 Determinação das fases cristalinas

De acordo com o difratograma obtido as principais fases minerais constituintes encontradas no resíduo sólido foram a sílica e caulinita. A Figura 30 mostra o difratograma obtido na análise. A identificação das fases foi obtida por intermédio da comparação entre os resultados apresentados no difratograma e os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Conforme SANTOS (1975), pequenas proporções de caulinita, menor que 5% podem não ser identificadas nos difratograma, principalmente quando não bem cristalizadas. No entanto os picos obtidos no difratograma são identificados nos mesmos ângulos 2θ de um padrão de caulinita estudada por SANTOS (1975), evidenciando a presença da mesma na amostra. A presença de quartzo na amostra é evidenciada principalmente pelos picos localizados na posição 2θ de maior intensidade (ALBERS et al, 2002).

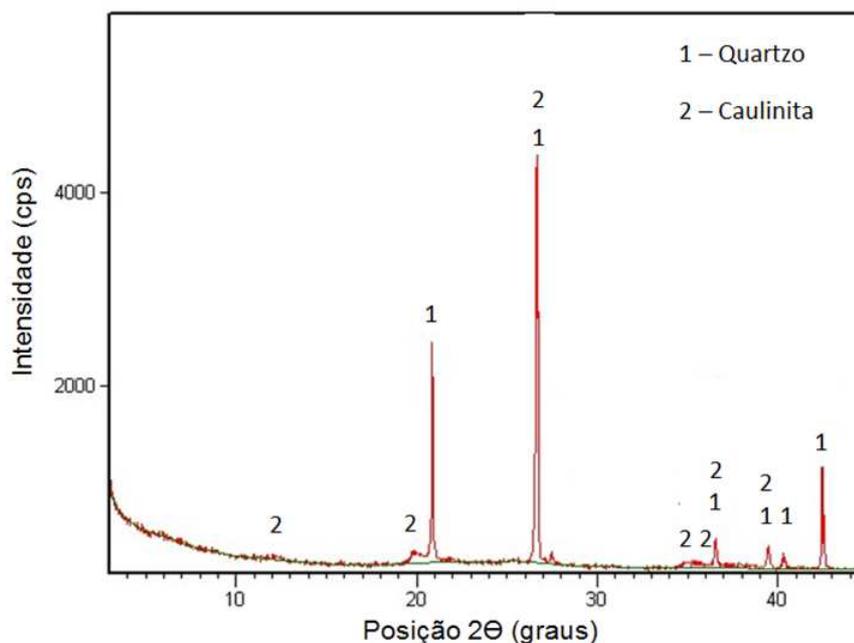


Figura 30 - Determinação de fases por difração de raios-X.

A presença de quartzo e caulinita no resíduo sólido facilitam o seu uso em revestimentos cerâmicos devido à melhoria das propriedades físicas que proporcionam à cerâmica.

De acordo com SOLER et al (2009) a sílica proporciona melhoria das propriedades mecânicas do material cerâmico, como a resistência mecânica.

A caulinita contribui para a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas do material cerâmico (SABURIT, 2010).

4.4.4 Análise termogravimétrica e térmica diferencial

O comportamento térmico do resíduo resultante das análises termogravimétrica e térmica diferencial é mostrado na Figura 31. Na análise termogravimétrica foi estudada a perda de massa do resíduo sólido durante seu aquecimento. As principais transformações endotérmicas e exotérmicas proporcionadas pelas reações químicas e transformações físicas que ocorreram durante o aquecimento foram estudadas pela análise térmica diferencial.

A curva da análise termogravimétrica, TG, mostra a perda de massa proporcionada pela perda da água no intervalo de temperatura de 25°C a 200°C. Entre 300°C a 500°C é mostrada a perda de massa provocada pela decomposição da matéria

orgânica. Acima de 800°C é mostrada a perda de massa devido a decomposição de carbonatos.

O ponto 1 da curva de análise térmica diferencial mostra a transformação endotérmica proporcionada pela perda de umidade da amostra. O ponto 2 mostra a transformação exotérmica proporcionada pela decomposição da matéria orgânica presente na amostra. O ponto 3 mostra a mudança de fase do quartzo, fase $\alpha \rightarrow$ fase β .

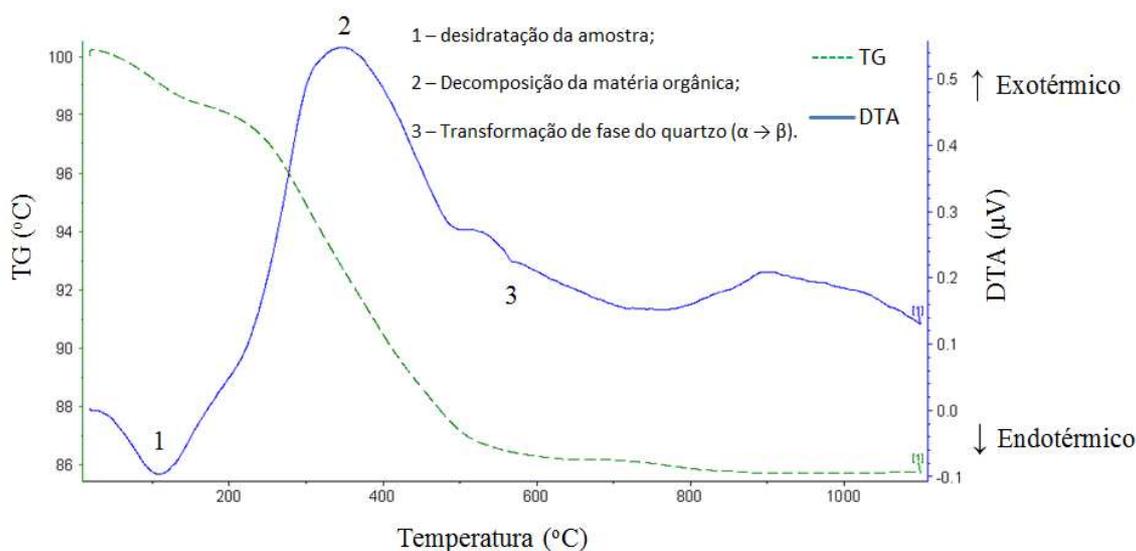


Figura 31 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial.

A curva referente à termogravimétrica mostra a perda de massa proporcionada pela perda de água, decomposição da matéria orgânica e decomposição de carbonatos presentes na amostra de resíduo. A perda de massa durante o processo de queima é determinante para produtividade nos processos de queima na indústria cerâmica, onde maiores concentrações de matéria orgânica e carbonatos necessitam taxas menores de aquecimento durante o processo de queima e conseqüentemente reduz a produtividade.

De acordo com CAVA et al (2000) as matérias-primas usadas nas formulações de massas para revestimentos cerâmicos, frequentemente, contém apreciáveis quantidades de substâncias capazes de reagir com o oxigênio, quando a temperatura é suficientemente elevada. Estas substâncias são principalmente: matéria orgânica, enxofre e seus compostos, e alguns óxidos de metais de transição (principalmente ferro) quando em estados inferiores de valência.

Conforme MARINO e BOSCHI (1998), o quartzo livre presente em várias matérias-primas destinadas a indústria cerâmica sofre expansão térmica reversível na temperatura de 573°C, temperatura esta quando ocorre a mudança de fase (quartzo $\alpha \rightarrow$ quartzo β). A expansão térmica dos materiais cerâmicos está relacionada principalmente com as fases formadas a partir das matérias-primas que compõem a massa cerâmica.

Na produção de revestimentos cerâmicos durante o processo de queima a curva de temperatura deve considerar estas transformações, visto que se ocorrer a taxas de aquecimento ou resfriamento altas podem proporcionar defeitos aos materiais cerâmicos, como por exemplo, trincas e quebra de materiais.

4.4.5 Classificação do resíduo sólido conforme a norma NBR 10004

A Tabela 7 mostra os resultados dos parâmetros analisados do extrato solubilizado, estes apresentaram valores superiores aos limites máximos estabelecidos na norma NBR 10004 (2004).

Tabela 7 - Análise dos parâmetros do extrato solubilizado do resíduo sólido.

Parâmetros analisados	Resultados (mg/l)	Valor máximo permitido (mg/l)
Alumínio	0,90	0,20
Ferro	4,28	0,30
Sódio	281,84	200,00
Sulfato (SO_4^{-2})	563,00	250,00

O resíduo foi classificado como não inerte classe IIA conforme a norma NBR 10004 (2004). Os parâmetros analisados que determinaram a classificação do resíduo sólido foram os teores de ferro, sulfato, alumínio e sódio, pois apresentaram concentrações superiores ao estabelecido na norma NBR 10004 (2004).

O resíduo não foi caracterizado como corrosivo, pois apresenta pH = 5,24 em sua mistura com água na proporção de 1:1 em peso, não ultrapassando o limite estabelecido pela norma NBR 10004 (2004).

O resíduo ensaiado é caracterizado como não reativo, pois não apresenta reação com a água, não é instável, não gera fumos e vapores conforme estabelecido na norma NBR 10004 (2004).

Os parâmetros analisados no extrato lixiviado do resíduo sólido obtido segundo a norma NBR 10005 (2004), não apresentou concentrações acima dos limites máximos estabelecidos na norma NBR 10004 (2004).

4.5 Composição química dos corpos de prova

As Tabelas 8 e 9 mostram respectivamente as composições químicas das matérias-primas utilizadas na formulação da massa cerâmica e da formulação da massa cerâmica.

Tabela 8 - Composição química das matérias-primas e participação na composição da massa cerâmica padrão.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	CaO	PF	Participação (%)
Quartzito	80,90	13,60	0,70	0,70	1,10	0,00	0,20	0,00	0,00	0,10	2,70	26%
Calcário	3,03	0,83	0,35	0,04	0,21	0,00	0,92	0,00	0,09	51,14	39,78	14%
Anortozito	50,60	27,30	1,20	0,20	0,60	1,50	0,70	0,00	0,00	7,00	10,80	15%
Argila A	61,90	22,70	4,00	0,90	3,10	0,00	0,80	0,00	0,00	0,20	6,25	20%
Talco	62,40	3,50	0,10	0,00	0,05	0,50	29,25	0,00	0,00	0,30	3,70	5%
Argila F	62,88	18,47	6,07	0,84	2,96	0,09	1,44	0,00	0,00	0,03	7,12	20%

Onde: PF = perda ao fogo.

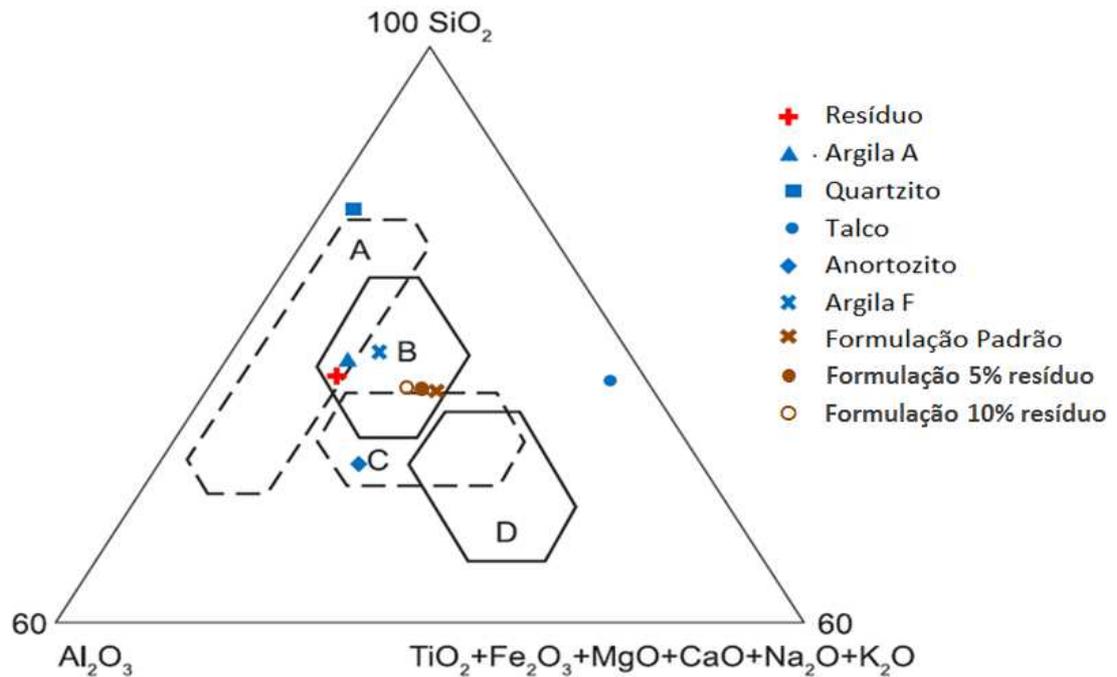
Fonte: Colorminas Colorifício e Mineração.

Tabela 9 – Composição química da formulação da massa cerâmica padrão.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	CaO	PF
Massa (%)	57,12	16,16	2,43	0,57	1,62	0,27	2,20	0,00	0,01	8,30	11,25

Onde: PF = perda ao fogo.

Os resultados das análises químicas das matérias-primas, resíduo sólido, da massa padrão e massa com adição de resíduo foram inseridos no diagrama triaxial de composição química. A Figura 32 mostra as composições localizadas no diagrama triaxial conforme resultado das análises químicas das matérias-primas que compõe a formulação padrão e do resíduo sólido.



Onde: A = Revestimento de coloração branca; B = Revestimento vermelho; C e D = Revestimento poroso.

Figura 325 - Diagrama triaxial de composição química.

Fonte: Njoya (2012).

Para cada experimento foram produzidos 12 corpos de prova, número superior ao mínimo exigido para caracterização de corpos de prova para revestimentos cerâmicos, conforme recomendação da norma NBR 13818 (1997).

De acordo com NJOYA (2012) as composições químicas na forma de óxidos das formulações da massa padrão, formulação com 5% de resíduo e 15% apresentaram composição adequadas para revestimentos cerâmicos.

4.6 Caracterização dos corpos de prova

As Figuras 33 e 34 mostram os corpos de prova antes e após a queima.

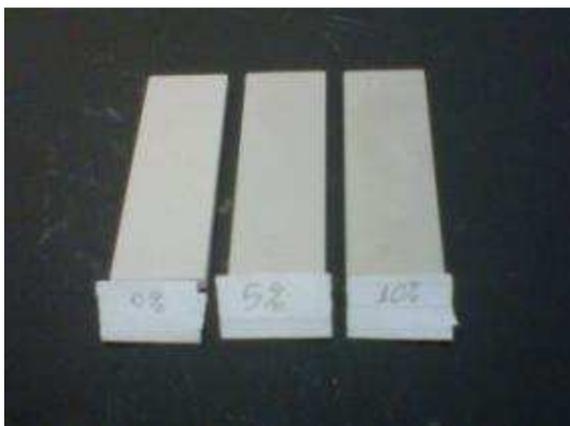


Figura 33 - Corpos de prova antes do processo de queima. Fonte: produção do próprio autor.



Figura 34 - Corpos de prova após o processo de queima. Fonte: produção do próprio autor.

Após a etapa de queima os corpos de prova dos materiais cerâmicos foram submetidos à caracterização conforme norma NBR 13818 (1997). A Tabela 10 mostra os resultados referentes à retração linear, módulo de resistência à flexão e absorção de água.

Tabela 10 - Caracterização dos corpos de prova.

Experimento	Temperatura (°C)	Resíduo (%)	RL	MRF	AA
1	1100	0	0,63	13,86	16,96
2	1160	0	2,19	21,21	13,08
3	1100	10	0,87	14,52	16,63
4	1160	10	2,58	23,35	11,42
5	1130	5	1,36	17,19	15,55
6	1100	0	0,63	14,12	16,64
7	1160	0	2,23	22,56	12,81
8	1100	10	0,88	14,67	16,15
9	1160	10	2,65	23,90	11,28
10	1130	5	1,37	17,64	15,34

RL: retração linear; MRF: módulo de resistência à flexão e AA: absorção de água.

A Figura 35 mostra os corpos de prova após realização dos ensaios de caracterização final dos corpos de prova, onde foram realizados os ensaios de retração linear, módulo de resistência à flexão e absorção de água. No detalhe dos corpos pode-se observar a localização da fratura causada pelo ensaio para determinação do módulo de resistência à flexão.

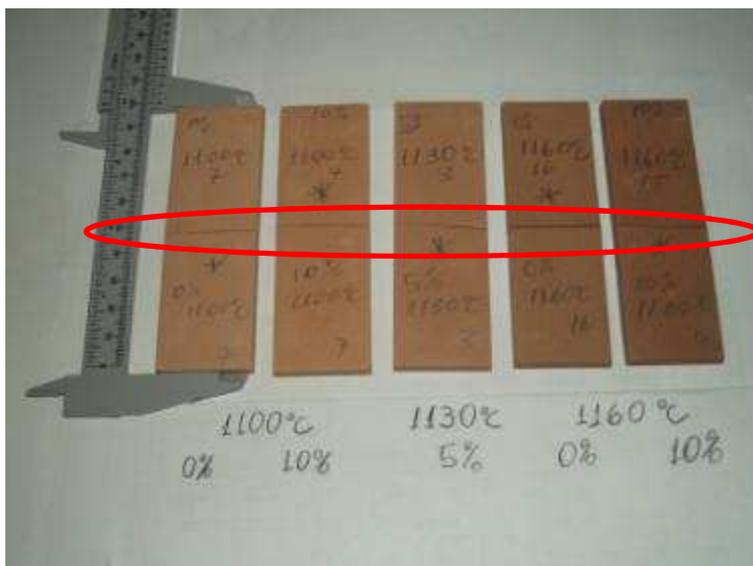


Figura 35 - Corpos de prova após caracterização final.

As Figuras compreendidas entre 36 e 39 mostram as concentrações de alumínio, ferro, sódio e sulfato nos extratos solubilizados obtidos conforme norma NBR 10006 (2004).

A Figura 36 mostra a concentração de alumínio no extrato solubilizado obtido para a classificação do resíduo sólido, massa com a formulação padrão e material cerâmico com a adição de 10% de resíduo sólido. Apenas o resíduo sólido apresentou valores superiores ao estabelecido na norma NBR 10004 (2004).

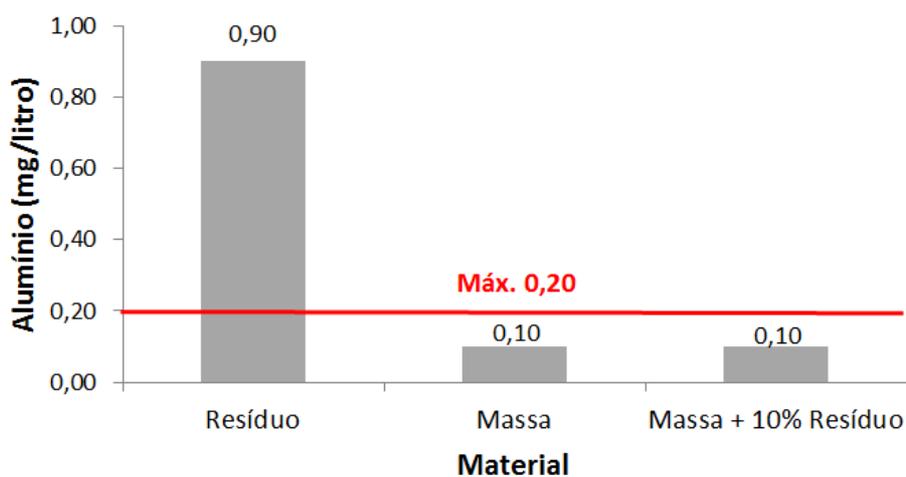


Figura 36 - Concentração de Alumínio no extrato solubilizado.

O alumínio é encontrado no resíduo sólido em concentração superior ao estabelecido na norma NBR 10004 (2004) devido ao beneficiamento da areia, beneficiamento este que utiliza sulfato de alumínio ferroso no processo de tratamento de efluente.

A Figura 37 mostra a concentração de ferro no extrato solubilizado obtido para a classificação do resíduo, massa com a formulação padrão e massa com a adição de 10% de resíduo. O resíduo sólido apresentou valor de ferro superior ao estipulado na norma NBR 10004 (2004).

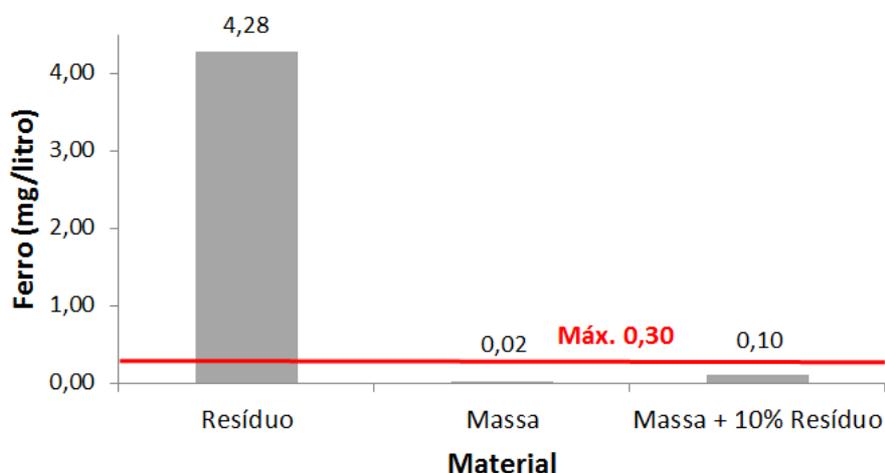


Figura 37 - Concentração de ferro no extrato solubilizado.

O teor de ferro no extrato solubilizado foi superior no resíduo sólido devido ao uso do agente químico sulfato de alumínio ferroso no processo de tratamento de efluente.

A Figura 38 mostra a concentração de sódio no extrato solubilizado obtido para o resíduo sólido, massa com a formulação padrão e massa com a adição de 10% de resíduo sólido.

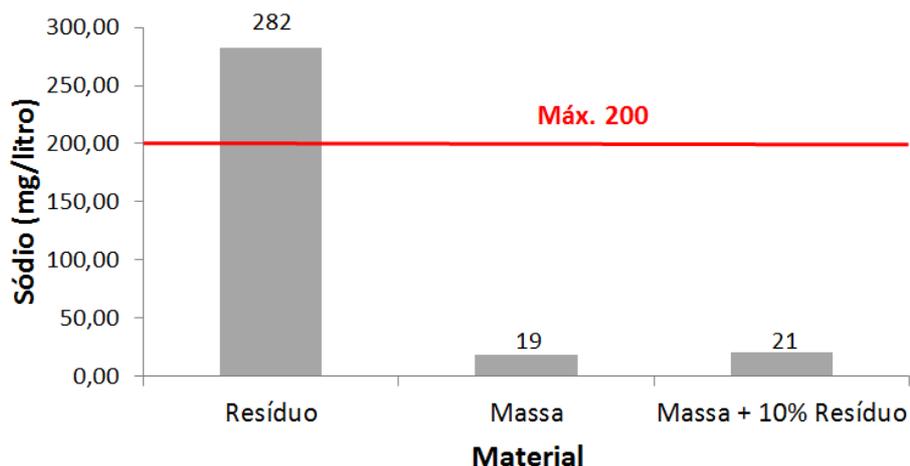


Figura 38 - Concentração de sódio no extrato solubilizado.

A presença do sódio em valores superiores ao limite estabelecido na norma foi devido ao uso de soda caustica no processo de beneficiamento de areia.

A Figura 39 mostra a concentração de sulfato no extrato solubilizado obtido para o resíduo, massa com a formulação padrão e massa com a adição de 10% de resíduo.

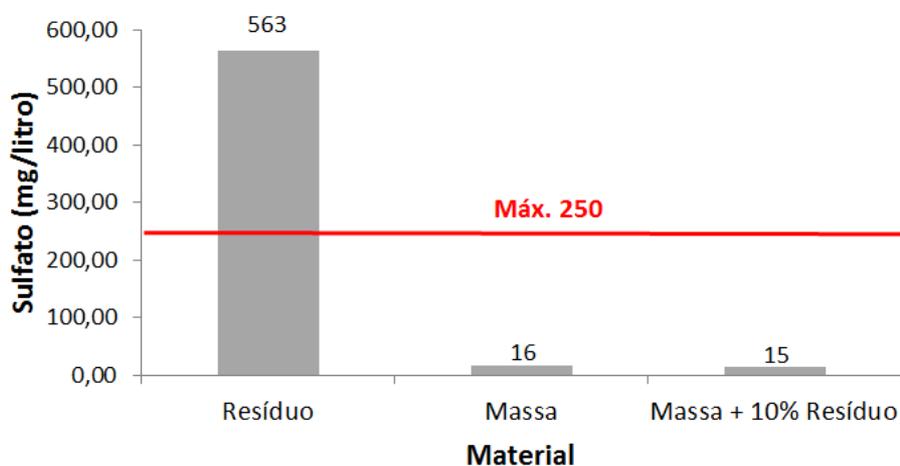


Figura 39 - Concentração de Sulfato no extrato solubilizado.

A concentração de sulfato no extrato solubilizado foi superior ao estabelecido na norma NBR 10004 (2004) devido ao uso de sulfato de alumínio ferroso no processo de tratamento de efluente.

O resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia foi classificado como não inerte de acordo com a norma NBR 10004 (2004). As concentrações de alumínio, ferro, sódio e sulfato apresentaram-se superiores aos estabelecidos na norma. Os agentes químicos utilizados na estação de tratamento de

efluente o no beneficiamento da areia contribuíram para classificação do resíduo sólido como não inerte, pois estes agentes químicos possuem como componentes químicos, o alumínio, ferro, sódio e sulfato. A disposição deste resíduo de forma inadequada pode provocar danos ao meio ambiente.

A massa padrão não apresentou componentes que pudessem caracterizar o material cerâmico como não inerte ou perigoso. O material produzido com a massa padrão (sem resíduo) foi classificado como inerte de acordo com norma NBR 10004 (2004).

Os corpos de prova contendo 10% de resíduo sólido em sua formulação foram classificados como inertes de acordo com a norma NBR 10004 (2004). O material cerâmico mostrou-se capaz de absorver o resíduo sólido, mantendo as propriedades adequadas ao uso como revestimento cerâmico conforme NBR 13818 (1997).

A matriz cerâmica mostrou-se também capaz de reduzir os teores de Alumínio, ferro, sódio e sulfato abaixo dos limites estabelecidos na norma NBR 10004 (2004), classificando o mesmo como material inerte, sem potencial perigo ao meio ambiente. A redução da concentração destes componentes deve-se ao tratamento térmico promovido pelo processo de queima, onde a formação de fases vítreas de menor porosidade proporcionou a redução da capacidade de solubilizar tais componentes.

De acordo com BERGMAN et al (2011) vários autores têm demonstrado que as técnicas de vitrificação, solidificação e estabilização podem ser utilizadas para reciclar diversos tipos de resíduos sólidos. A vitrificação é amplamente aceita no tratamento de resíduos perigosos no momento que imobiliza em uma matriz vítrea os componentes responsáveis pela periculosidade do resíduo.

Conforme MENEZES, NEVES e FERREIRA (2002) este processo de redução de periculosidade de resíduos, também conhecida como inertização é considerado o mais versátil para a imobilização de componentes nocivos à saúde, já que decompõe a matéria orgânica, imobilizam metais pesados em uma matriz comprovadamente estável, com consistente redução do volume, e são capazes de converter composições químicas complexas em materiais usuais, com grande potencial de aplicação no mercado.

4.7 Avaliação estatística dos resultados

Com auxílio do programa de tratamento estatístico de dados MINITAB®, os resultados dos ensaios foram avaliados, quanto aos níveis de significância e correlação. A tabela 11 mostra os resultados referentes ao coeficiente de determinação de cada resposta.

Tabela 11 – Coeficiente de determinação ajustado

Resposta	Retração linear - RL	Módulo de resistência à flexão - MRF	Absorção de água - AA
Coeficiente de determinação ajustado (%)	99,94	99,33	99,83

De acordo com os resultados do *valor-p* mostrados nas Tabelas 12 e 13, pode-se afirmar que os efeitos dos fatores temperatura de queima e concentração de resíduo sólido sobre a resposta retração linear foram significativos, pois o *valor-p* foi menor que 0,05 para um nível de significância $\alpha = 0,05$. O resultado do valor do coeficiente de determinação ajustado foi de 99,94% e mostrou alto nível de correlação entre os fatores e resposta estudados. A equação 4.1 mostra os coeficientes obtidos para o modelo matemático da retração linear em função da temperatura de queima e da concentração de resíduo sólido.

Tabela 12 - Efeito estimativo e coeficientes para retração linear.

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro Padrão	Valor-T	Valor-p
Constante		1,5825	0,007202	219,72	0,000
Blocos		-0,0130	0,006442	-2,02	0,114
Temperatura (oC)	1,660	0,8300	0,007202	115,24	0,000
Resíduo (%)	0,325	0,1625	0,007202	22,56	0,000
Temperatura (oC)*Resíduo (%)	0,080	0,0400	0,007202	5,55	0,005
Ct Pt		-0,2175	0,016105	-13,51	0,000

Tabela 13 - Análise da variância para retração linear.

Fonte	GL	SQ	SQ Ajustado	MQ Ajustado	Valor F	Valor-p
Blocos	1	0,00169	0,00169	0,00169	4,07	0,114
Principais Efeitos	2	5,72245	5,72245	2,86123	6894,52	0,000
Interação de dois Fatores	1	0,01280	0,01280	0,01280	30,84	0,005
Curvatura	1	0,07569	0,07569	0,07569	182,39	0,000
Erro Residual	4	0,00166	0,00166	0,00041		
Total	9	5,81429				

$$RL = 0,02633*T - 0,2883*R + 0,0002666*T*R - 28,3367 \quad 4.1$$

Onde:

RL = Retração linear em %;

T = Temperatura em °C;

R = Concentração de Resíduo em %.

Os resultados de *valor-p* mostrados nas tabelas 14 e 15 demonstram que os efeitos dos fatores, temperatura de queima e concentração de resíduo sobre a resposta, módulo de ruptura à flexão foram significativos, pois o *valor-p* foi menor que 0,05 para um nível de significância $\alpha = 0,05$. O resultado do valor do coeficiente de determinação ajustado de 99,33% mostrou alto nível de correlação entre os fatores e resposta estudados. A equação 4.2 mostra os coeficientes obtidos para o modelo matemático do módulo de ruptura à flexão em função da temperatura de queima e da concentração de resíduo sólido.

Tabela 14 - Efeito estimativo e coeficientes para módulo de resistência a flexão.

Termo	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão	Valor-T	Valor-p
Constante		18,5240	0,1182	156,72	0,000
Blocos		-0,2760	0,1057	-2,61	0,059
Temperatura (oC)	8,463	4,2310	0,1182	35,8	0,000
Resíduo (%)	1,172	0,5860	0,1182	4,96	0,008
Temperatura (oC)*Resíduo (%)	0,567	0,2840	0,1182	2,4	0,074
Ct Pt		-1,1090	0,2643	-4,2	0,014

Tabela 15 - Análise da variância para módulo de resistência a flexão.

Fonte	GL	SQ	SQ Ajustado	MQ Ajustado	Valor F	Valor-p
Blocos	1	0,76200	0,76200	0,76180	6,82	0,059
Principais Efeitos	2	145,97700	145,97700	72,98870	653,08	0,000
Interação de dois Fatores	1	0,64400	0,64400	0,64410	5,76	0,074
Curvatura	1	1,96700	1,96700	1,96690	17,6	0,014
Erro Residual	4	0,44700	0,44700	0,11180		
Total	9	149,79700				

$$\text{MRF} = 0,1316 * T - 2,0203 * R + 0,001891 * T * R - 130,752 \quad 4.2$$

Onde:

MRF = Módulo de ruptura a flexão em kgf/cm²;

T = Temperatura em °C;

R = Concentração de Resíduo em %.

De acordo com os resultados de *valor-p* mostrados nas Tabelas 16 e 17, pode-se afirmar que, os efeitos dos fatores, temperatura de queima e concentração de resíduo sobre a resposta absorção de água foram significativos, pois o *valor-p* foi menor que 0,05 para um nível de significância $\alpha = 0,05$. O resultado do valor do coeficiente de determinação ajustado foi de 99,83% demonstrando alto nível de correlação entre os fatores e respostas estudados. A equação 4.3 mostra os coeficientes obtidos para o modelo matemático da absorção de água em função da temperatura de queima e da concentração de resíduo sólido

Figura 16 - Efeito estimativo e coeficientes para absorção de água.

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro Padrão	Valor-T	Valor-p
Constante		14,3710	0,03214	447,11	0,000
Blocos		0,1420	0,02875	4,94	0,008
Temperatura (oC)	-4,448	-2,2240	0,03214	-69,18	0,000
Resíduo (%)	-1,003	-0,5010	0,03214	-15,59	0,000
Temperatura (oC)*Resíduo (%)	-0,592	-0,2960	0,03214	-9,22	0,001
Ct Pt		1,0740	0,07187	14,94	0,000

Tabela 17 - Análise da variância para absorção de água.

Fonte	GL	SQ	SQ Ajustado	MQ Ajustado	Valor F	Valor-p
Blocos	1	0,2016	0,2016	0,2016	24,4	0,008
Principais Efeitos	2	41,5705	41,5705	20,7853	2514,85	0,000
Interação de dois Fatores	1	0,7021	0,7021	0,7021	84,95	0,001
Curvatura	1	1,8447	1,8447	1,8447	223,19	0,000
Erro Residual	4	0,0331	0,0331	0,0083		
Total	9	44,352				

$$AA = 87,4750 - 0,06425*T + 2,1315*R - 0,001975*T*R \quad 4.3$$

Onde:

AA = Absorção de água em %;

T = Temperatura em °C;

R = Concentração de Resíduo em %.

Resposta Retração Linear: de acordo com a Figura 40 os fatores temperatura de queima, concentração de resíduo e a interação entre temperatura de queima e concentração de resíduo (interação de segunda ordem) apresentaram significância sobre a resposta retração linear, pois ultrapassaram a linha de efeito (resposta). A temperatura de queima apresentou maior significância, em seguida, a concentração de resíduo e a interação entre estes fatores.

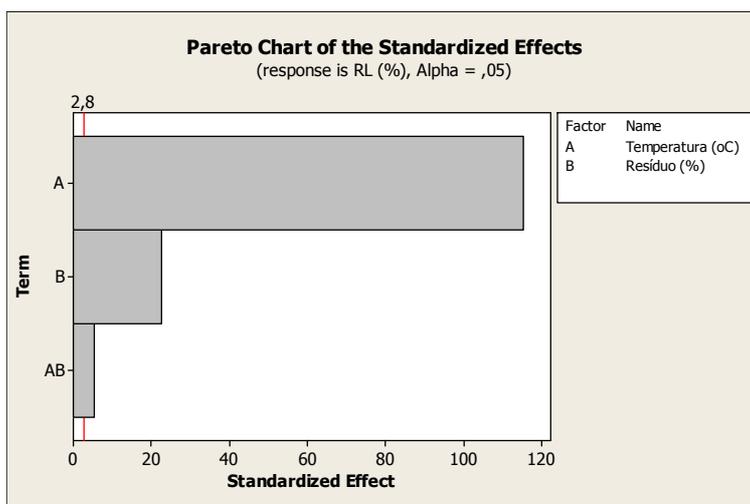


Figura 40 - Efeito da temperatura e concentração de resíduo sólido sobre a retração linear.

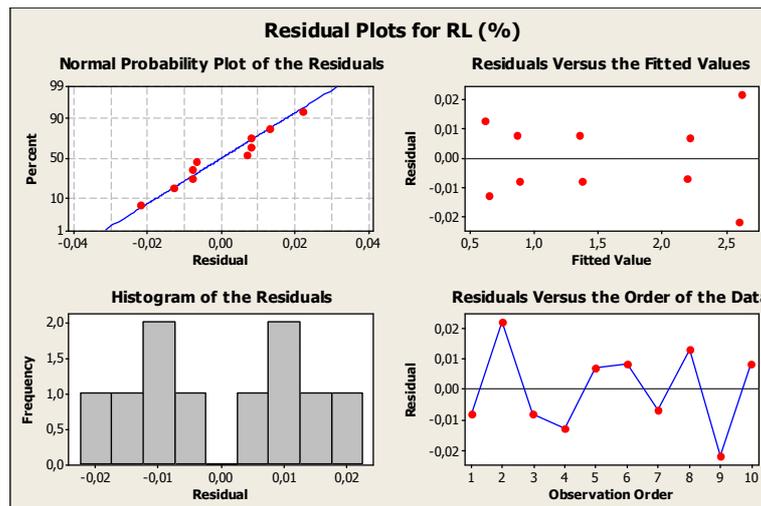


Figura 41 - Análise de resíduos para retração linear.

Resposta Módulo de resistência à flexão: de acordo com a Figura 42 os fatores temperatura de queima e concentração de resíduo sólido apresentaram significância sobre a resposta módulo de resistência a flexão, pois ultrapassaram a linha de efeito (resposta). A temperatura de queima apresentou maior significância, em seguida e em menor escala a concentração de resíduo. A interação entre os fatores temperatura de queima e concentração de resíduo não apresentou significância, pois não ultrapassou a linha de efeito.

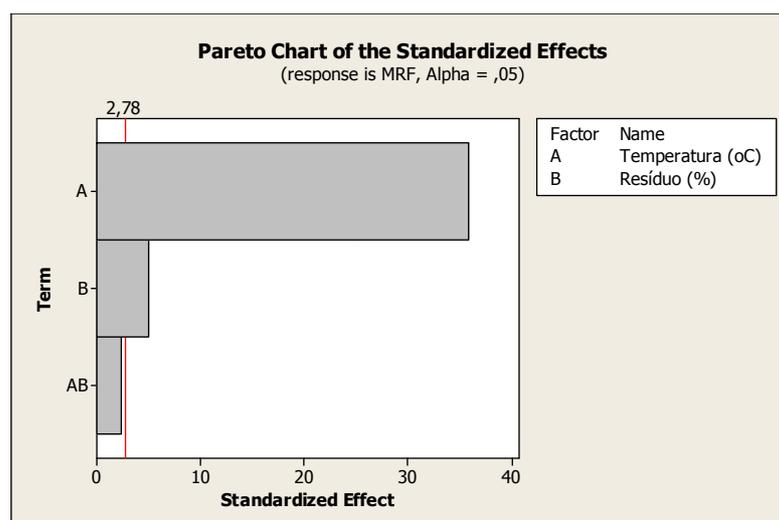


Figura 42 - Efeito da temperatura e concentração de resíduo sólido sobre o módulo de resistência à flexão.

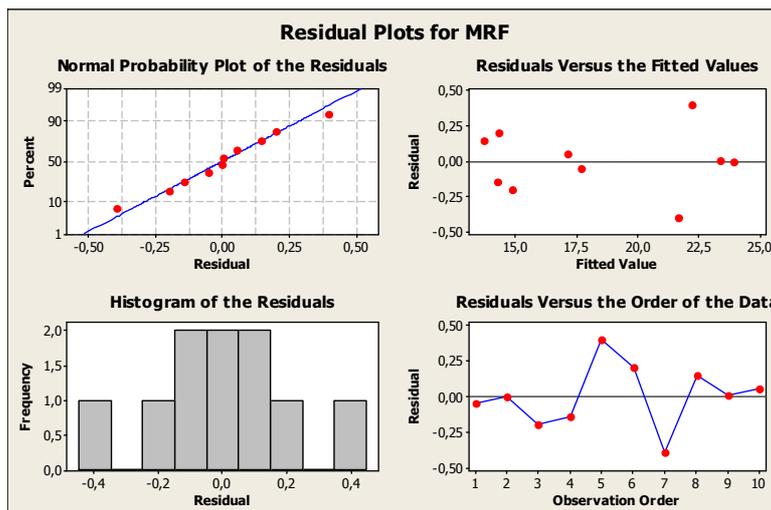


Figura 43 - Análise de resíduos para retração linear para módulo de resistência à flexão.

Resposta absorção de água: de acordo com a Figura 44 os fatores temperatura de queima, concentração de resíduo e a interação entre temperatura de queima e concentração de resíduo (interação de segunda ordem) apresentaram significância sobre a resposta absorção de água, pois ultrapassaram a linha de efeito (resposta). A temperatura de queima apresentou maior significância, em seguida e em menor escala a concentração de resíduo e a interação entre estes fatores.

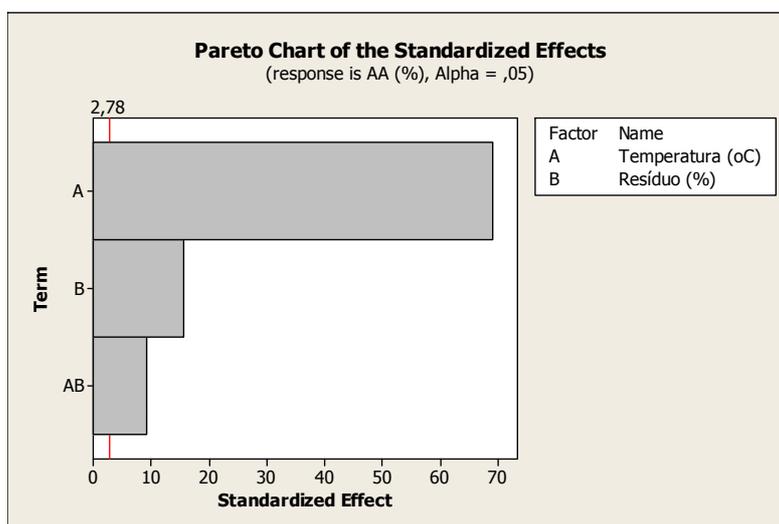


Figura 44 - Efeito da temperatura e concentração de resíduo sólido sobre a absorção de água.

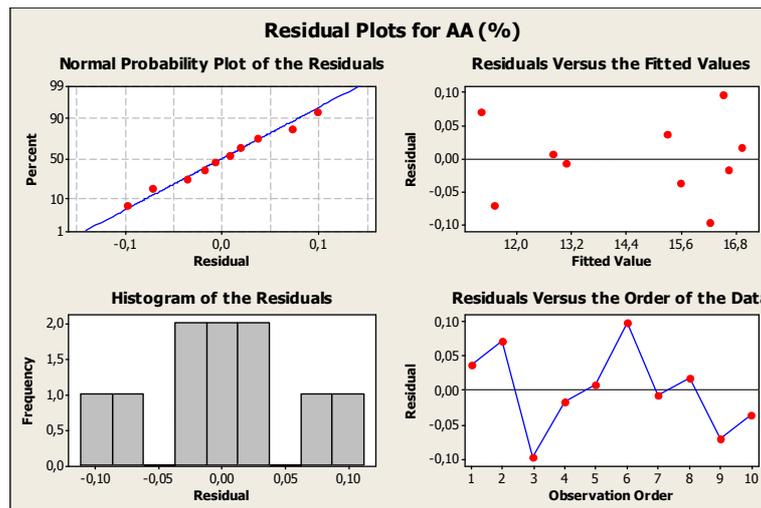


Figura 45 - Análise de resíduos para retração linear para absorção de água.

De acordo com a dispersão de resíduos observados nas Figuras 41, 43 e 45 pode-se afirmar que o modelo adotado para o planejamento experimental é adequado, pois existe uma distribuição aleatória dos resíduos.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1. CONCLUSÕES

O resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento da areia apresentou em sua constituição, componentes presentes nas principais matérias-primas utilizadas em massas para revestimentos cerâmicos, fato este que colaborou com a viabilidade de uso do resíduo sólido. Os principais constituintes foram a sílica e a caulinita.

De acordo com a norma NBR 10004 (2004) o resíduo sólido foi classificado como não inerte classe IIA, pois apresentou teores de alumínio, ferro, sódio e sulfato acima do especificado na norma. Devido a sua classificação o resíduo deve ter disposição adequada, ou seja, disposto em aterro industrial. Tal disposição tem custo de aproximadamente R\$ 55 por tonelada de resíduo sólido quando depositado em aterros industriais (MORATELLI e REICHERT, 2011).

O uso do resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia em revestimento cerâmico é plenamente viável, o resíduo pode substituir parcialmente matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos. No caso específico deste trabalho ele pode substituir em até 10% em massa matérias-primas convencionais. As propriedades mecânicas como retração linear e resistência mecânica a flexão, bem como a absorção de água estavam em conformidade com a norma NBR 13818/1997 para revestimento do tipo BIII (monoporosa).

A massa cerâmica contendo 10% de resíduo sólido foi classificada como inerte mostrando a capacidade dos materiais cerâmicos em reduzir os teores de sódio, ferro, alumínio e sulfato no extrato solubilizado obtidos conforme norma NBR 10006 (2004), desta forma pode-se confirmar a possibilidade dos materiais cerâmicos em inertizar resíduos classificados com não inertes de acordo com a norma NBR 10004 (2004).

O modelo estatístico permitiu avaliar o impacto de cada fator (temperatura de queima e concentração de resíduo) sobre as respostas (retração linear, módulo de resistência à flexão e absorção de água). Também foi possível avaliar as respectivas relevâncias dos efeitos dos fatores sobre as respostas.

O modelo estatístico obtido possibilita aperfeiçoar o uso do resíduo sólido na composição da massa cerâmica, pois permite operar o processo em menores temperaturas de queima, podendo resultar desta forma, menor dispêndio energético para produção de materiais cerâmicos.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Avaliar o uso deste resíduo em outras classes de revestimentos cerâmicos, como o porcelanato e cerâmica estrutural.

Para avaliar melhor a adição do resíduo em formulações de massas para revestimentos cerâmicos utilizar o modelo de planejamento experimental do tipo mistura. O objetivo é aperfeiçoar o uso do resíduo sólido nas composições de massas cerâmicas.

Adicionalmente avaliar o dispêndio energético, emissão de CO₂ e consumo de água para o ciclo de vida do material desenvolvido a partir do resíduo e comparar com os materiais cerâmicos convencionalmente produzidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acchar, W.; Vieira, F. A.; Hotza, D. **Effect of marble and granite sludge in clay materials**. Materials Science and Engineering. A419. 2006. p. 306-309.

Albero, J. L. A. **A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde**. Cerâmica Industrial, São Paulo, Setembro/outubro. 2000. p. 23-28.

Albers, A. P. F.; Melchhiades, F. G.; Machado, R.; Baldo, J. B.; Boschi, A. O. **Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X**. Cerâmica. São Paulo, Jan/Mar. 2002. p. 34-37.

ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres. **O Mercado Brasileiro**. 2014. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=159&n=Brasil>. Acesso em 23/jul/2014.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004, **Resíduos sólidos, classificação**. ABNT. Rio de Janeiro, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10005, **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. ABNT. Rio de Janeiro, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10006, **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. ABNT. Rio de Janeiro, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10007, **Amostragem de resíduos sólidos**. ABNT. Rio de Janeiro, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13818, **Placas Cerâmicas – Especificações e Métodos de Ensaios**. ABNT. Rio de Janeiro, 1997.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6457, **Amostra de solo: preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização**. ABNT. Rio de Janeiro 1986.

Baldo, J. B.; Morelli, A. C. **Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura**. Cerâmica Industrial, São Paulo, Maio/Junho. 2003. p. 42-46.

Baucia Jr. J. A.; Koshimizu, L.; Gibertoni, C.; Morelli1. M. R. **Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato**. Cerâmica. Vol. 56. 2010. p. 262-272.

Bergmann, C. P.; Besegio, T. M.; Villanova, D. L.; Teloeken, A. C. **Utilização de Lodo Galvânico como Matéria Prima em Cerâmica Vermelha e Caracterização dos**

Corpos Cerâmicos Obtidos quanto a Propriedades Tecnológicas e Imobilização de Materiais. Cerâmica Industrial, São Paulo, Março/abril. 2011. p. 14-15.

Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. **Statistics for Experiments**, J. Wiley & Sons, 1978.

Boschi, A. O.; Junior, M. C.; Motta, J. F. M.; Tanno, L. C.; Sintoni, A.; Coelho, J. M.; Caridade, M. **Panorama e Perspectiva da Indústria Cerâmica no Brasil.** Cerâmica Industrial, São Paulo, Maio/junho. 2010. p. 11-15.

BRASÍLIA (Brasília). DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Principais Depósitos Minerais do Brasil.** Brasília. 1997. v. 4, parte C.

Callister, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 705 p.

Cava, S.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Varela, J. A.; Tasca, A.; Mendonça, T.; Herter, C. G.; Barbosa, J. C. **Influência da cinética de oxidação no controle da atmosfera de fornos de revestimentos cerâmicos.** Cerâmica. São Paulo, Abr/Jun. 2000. p.56-60.

Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. **Argilas Especiais: O que são, Características e Propriedades.** Química Nova, São Paulo, Vol. 30, No. 1. 2007. P. 146-152.

Deming, S. N. **Experimental designs: response surface in chemometrics, mathematics and statistics in chemistry.** Kowalski, B. R. (ed.) Dordrecht; Reidel, 1981.

De Noni Junior, A. **Modelagem Matemática Aplicada ao Controle Dimensional de Placas Cerâmicas de Monoqueima Processada por Via Úmida.** 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.

DNPM – Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro.** 2010. Brasília. 2010.

Emiliani, G. P.; Corbara, F. **Tecnologia Ceramica. Le Materie Prima.** Gruppo Editoriale Faenza Editrice. Volume 1. Faenza. 1999.

Ferreira, A. A. L.; Freitas, C. S. R.; Pereira, I. A. F. S; Pereira, M. L. G.; Simões T. C. R. **Influência de Diferentes Processos de Conformação nas Características Finais de Produtos Cerâmico.** Cerâmica Industrial, São Paulo, Maio/Junho. 2009. p. 15-18.

Ferreira, G. C.; Daitx, E. C. **A mineração de areia industrial na Região Sul do Brasil.** Revista Escola de Minas, Ouro Preto. Janeiro/março 2003. p. 59-65.

Holanda, J. N. F.; Souza, S. J. G. **Development of Red Tiles by Dry Process Using Brazilian Raw Materials.** Ceramics International. 2005. p. 215-222.

Hotza, D.; Sartor M. N.; Gomes, V.; Della, V. P.; Oliveira, A. P. N. **Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicação no Setor Cerâmico.** Cerâmica Industrial, São Paulo, Janeiro/abril. 2007. p. 34-35.

Kora, A.; Ozer, F.; Kayaci, K.; Ozer, P. **Development of a Multipurpose Tile Body: Fase and Microstructural Development.** Journal of the European Ceramic Society. 2006. P. 3769-3782.

Kraemer, M. E. P. **A Questão Ambiental e os Resíduos Industriais.** In: XXV ENEGEP, Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Porto Alegre, RS, Brasil, 29 de Outubro a 01 de Novembro de 2005.

Luz, A. B.;Lins, F. F. **Rochas e Minerais industriais, Usos e Especificações.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 2005. 867 p.

Marçal, R. L. S. B. **Fabricação de Vidros Especiais a Partir de Resíduos da Indústria de Rochas Ornamentais.** 2011. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia.

Maruchin, S. **Influência do Talco nas Propriedades de Composições tipo Porcelanato.** 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Melchiades, F. G.; Quinteiro, E.; Boschi, A. O. **A Curva de Gresificação: Parte I.** Cerâmica Industrial, São Paulo, Agosto/Novembro. 1996. p. 30-31.

Melchiades, F. G. **Estudo Comparativo entre as Tecnologias via Úmida e Via Seca para a Preparação de Massas de Porcelanatos.** 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C. **Use of Granite Sawing Wastes in the Production of Ceramic Bricks and Tiles.** Journal of the European Ceramic Society. 25 (2005). p. 1149-1158.

MME – Ministério das Minas e Energia. **Plano Nacional de Mineração 2030, Geologia, Mineração e Transformação Mineral.** Brasília. 2011.

Montero, M. A.; Jordán, M. M.; Hernández-Crespo, M. S.; Safeliu, T. **The Use of Sewage Sludge and Marble Residues in the Manufacture of Ceramic Tiles Bodies.** Applied Clay Science. 2009. p. 404-408.

Montgomery, D.C.; Runger, G.C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros.** 4ed. LTC Editora. 2009.

Motta, J. F. M.; Junior, M. C.; Tanno, L. C. **Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafios ao Setor Produtivo.** Cerâmica Industrial, São Paulo, Julho/Dezembro. 1998. p. 30-38.

Morelli, M. R.; Koshimizu, L.; Baucia, J. A. **Estudo de Fundentes Alternativos para Formulações de Porcelanato.** Cerâmica, São Paulo, No. 56. 2012. p. 262-272.

Nasseti, G.; Palmonari, C. **Moagem Fina à Seco e Granulação vs. Moagem à Umido e Atomização na Preparação de Massas de Base Vermelha para Monoqueima Rápida de Pisos Vidrados**. Cerâmica Industrial, São Paulo, Setembro/Dezembro. 1997. p. 11-15.

Pandofelli, C. V.; Pileggi, R. G.; Studard A. R.; Oliveira I. R. **Dispersão e Empacotamento de Partículas; Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editora. 2000. 195 p.

Pereira, F. R. **Influência do Processo de Medição nas Características Reológicas de Suspensões Cerâmicas**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.

Pinheiro, J. C. F. **A importância Econômica da Mineração no Brasil**. DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. Apresentação [slides] RENAI, Rede Nacional de Informações Sobre o Investimento Agosto/2011.

Pissato, E.; Soares, L. **Caracterização de Resíduos Finos de Uma Mineradora de Areia no Município de Guarulhos para Utilização em Cerâmica Vermelha**. Cerâmica Industrial, São Paulo, Maio/Junho. 2009. p. 41-46.

Pureza, J. C. C. **Utilização de Resíduos Industriais de Baixa Granulometria em Massas Cerâmicas de Argila Vermelha: Aspectos Tecnológicos e Ambientais**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Reed, J. S. **Principles of Ceramic Processing**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York 1995.

Ruiz, M. S.; Junior, M. C.; Coelho, J. M.; Cortês, P. L. **Desafios e Perspectivas da Produção de Areia Industrial**. Holos. Natal, ano 29, vol. 5. 2013.

Saburit, G. S. A.; GRACIA-Ten, Orts, M. J.; Silva, G. **Thermal conductivity of traditional ceramics Part II: Influence of mineralogical composition**. Journal of the European Ceramic Society. 2010. p. 2017-2024.

Santos, P. S. **Tecnologia de Argilas - Fundamentos**. Vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher, Ed, 1975. 340 p.

Segadães, A. M. **Use of Phase Diagrams to Guide Ceramic Production from Wastes**. Advances in Applied Ceramics. Vol. 105. 2006. p. 46-54.

Shree Ram Minerals. Fornecedor de minerais industriais. Disponível em: <<http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/#prettyPhoto>> Acesso em 25/jan/2015.

Soler V. C.; Hotza, D.; Junior, A. N.; Vilches, E. S. **Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates**. Journal of the European Ceramic Society. 2009. p. 1039-1046.

Sousa, S. J. G. **Desenvolvimento de Massas cerâmicas Processadas por Via Seca com Matérias Primas do Norte Fluminense Visando Aplicação em Revestimento Poroso**. 2008. Tese (Doutorado). Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Sousa, F. J. P. **Estudo e Desenvolvimento de Alternativas para o Aproveitamento de Resíduo das Indústrias de Revestimentos Cerâmicos**. 2003. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina.

Tassi, R. **Revestimentos Superficiais Via PAPVD e Avaliação do Desempenho de Bicos Pulverizadores de Suspensões Cerâmicas**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Tavares, S. T. P.; Castañeda, C. A.; Soares, A. C. P. **Importância da Caracterização Química e Mineralógica do Feldspato para a sua Utilização na Indústria Cerâmica e Vidreira**. Cerâmica Industrial, São Paulo, Julho/Agosto. 2005. p. 22-27.

Timellini, G.; Tucci, A.; Esposito, L.; Rombaldi, E. **Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles**. Journal of the European Ceramic Society. 2007. p. 3509-3515.

Tocchetto, M. R. L. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais**. Santa Maria. 2005. (Apostila).

University of Tokyo, Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science laboratory. Disponível em:
<<http://www-gbs.eps.s.u-tokyo.ac.jp/kogure/egallery/egallery-kaoh.html>> Acesso em 25/jan/2015.

WOLFF, E. **O Uso do Lodo de Estação de Tratamento de Água e Resíduos da Indústria de Celulose (Dregs, Grits e Lama de Cal) na Produção de Cerâmica Vermelha**. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais.

Zauberas, R. T.; Riella, H, G. **Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas**. Cerâmica Industrial, São Paulo, Março/Abril. 2001. p. 40-45.