

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

FRANCINE MACHADO NUNES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA COM A ADIÇÃO  
DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA LAVAGEM DA LÃ DE OVINOS

Bagé  
2016

FRANCINE MACHADO NUNES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA COM A ADIÇÃO  
DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA LAVAGEM DA LÃ DE OVINOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Cristiano Corrêa Ferreira

Bagé  
2016

FRANCINE MACHADO NUNES

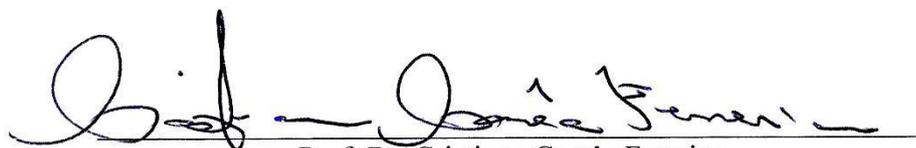
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA COM A  
ADIÇÃO DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA LAVAGEM DA LÃ DE OVINOS

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-graduação *Stricto sensu* em  
Engenharia da Universidade Federal do  
Pampa, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Mestre em  
Engenharia.

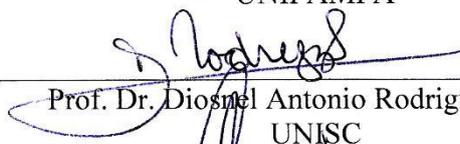
Área de concentração: Tecnologia em  
Materiais

Dissertação defendida em 01 de Junho de 2016.

Banca examinadora:



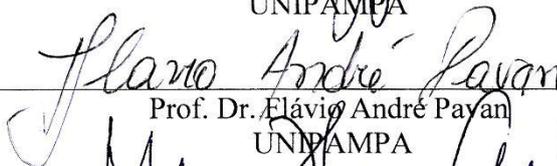
Prof. Dr. Cristiano Corrêa Ferreira  
Orientador  
UNIPAMPA



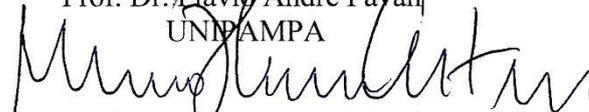
Prof. Dr. Diosnel Antonio Rodrigues Lopez  
UNISC



Prof. Dr. Alexandre Ferreira Gálio  
UNIPAMPA



Prof. Dr. Elávio André Payan  
UNIPAMPA



Prof. Dr. Marcelo Xavier Guterres  
UNIPAMPA

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me protege e me guia, trazendo realizações na minha carreira e vida afetiva.

E desta forma, abro espaço para agradecer a todas as pessoas que apoiaram e acreditaram em mim.

À minha família que sempre me incentivou a estudar e a crescer como pessoa e como profissional. Meus pais, Lúcia Leda e João José, que várias vezes se preocuparam comigo em virtude as inúmeras horas passadas fora de casa, de um lado a outro na persistência de concluir meus objetivos. Peço desculpas a minha irmã Luriane, pelos incômodos decorrentes à ‘luz da cabeceira’, ligada até altas horas da madrugada, às minhas ‘bagunças’ e ‘folhas e folhas’ jogadas pelo quarto, no qual ela sempre reivindicava para eu arrumar. Fora as ‘briguinhas ocasionais’ por conta do nível de estresse de duas mulheres da Engenharia. Apesar disso, nós irmãs sempre nos entendemos. Agradeço-te por estar disponível para conversas e altas risadas.

Agradeço ao meu amor, Bruno Goulart, pela dedicação e auxílio em todos os momentos que precisei nestes quase sete anos, desde os tempos de minha graduação em Engenharia Química. Por muitas vezes sua presença me ajudou a deixar o ‘mau humor’ e cansaço de lado, e que em troca me fez e ainda me faz sentir feliz. Ainda bem que conheci você, que me escuta, me apoia em tudo – até com os ‘tijolinhos -, e torna-me uma pessoa melhor. Aproveito aqui também a oportunidade, para agradecer aos meus sogros, que me acolheram e me ajudaram desde o princípio, se tornando minha segunda família. Sempre estiveram disponíveis em todas as formas, me auxiliando no que estivessem ao seu alcance.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cristiano Corrêa Ferreira, que me instruiu na busca em uma nova área de conhecimento, auxiliou no desenvolvimento deste trabalho e se mostrou sempre presente quando precisei. Você acreditou em mim e me fez crescer também como pessoa.

Agradeço aos bolsistas de pesquisa, Anastácia Isasmendi, Ângela Zemnaïçak, Douglas Mendes, Gabriela Cáceres, Gabryella Mendonça, Leara Barcelos, Letícia Bernardes, Luan de Oliveira, Nicolý Coral, Pâmela Paz e Tainá Ferreira que foram indispensáveis para a realização deste trabalho. Sem os seus esforços, dedicação, incentivo, palhaçadas, meus dias seriam mais árduos e sem graça. Ressalvo agradecimento a ‘Gaby’ pelas horas que passou me auxiliando na organização das

atividades de pesquisa, nunca medindo esforços para isto. Às 'friends' companheiras de prosa de laboratório 'emprestado', refeições do RU e afins, Angélica Henkes e Carla Luiz. Obrigada por se importarem comigo e me fazer 'dar boas risadas' até quando não havia assunto definido. Agradeço aos colegas de mestrado que estavam presentes nas longas e intermináveis viagens à Alegrete. Obrigada aqui, principalmente a Laura Fonseca, pela companhia de viagem e estadas em hotéis, inclusive uma parada no da 'Família Adams'. Pelas conversas, troca de ideias, opiniões e confidências, e não menos importante, o título de maior 'tritadora' de tijolos dos últimos tempos. Sem sua companhia durante o curso, a trajetória não seria a mesma.

Ao Prof. Dr. Flávio André Pavan pelas análises de FT-IR e pelo fornecimento de equipamentos necessários para a realização da pesquisa, e ao Prof. Dr. Wladimir Flores Hernandez pelas análises de DRX e por estar sempre disponível para ajudar. Ao técnico de laboratório da URCAMP, 'Sr. Juarez Marques da Fonseca', que esteve presente desde o princípio do desenvolvimento deste trabalho, auxiliando na conformação dos tijolos e ensaios cerâmicos.

Aos técnicos de laboratório da UNIPAMPA que também sempre estiveram me auxiliando: Anderson Cagliari e Cibele Canabarro, do laboratório de Engenharia Química, que me aguentaram durante todo o mestrado, fazendo sujeira e bagunça com argila; Mozer que ficou empenhado em romper pilhas de tijolos, mas que não mediu esforços para ajudar, mesmo em dias que havia inúmeras tarefas para fazer. Não poderia deixar de agradecer também aos motoristas Seu Danilo e Bruno, pelo o auxílio no transporte dos materiais de pesquisa quando foi necessário.

À Capes, pelo auxílio financeiro através de bolsa de pesquisa no desenvolvimento deste trabalho.

Finalizo transmitindo estas palavras de agradecimento, a todos que de alguma maneira fizeram parte no desenvolvimento, realização e conclusão deste trabalho.

**Muito Obrigada!**

“Quando você possui um objetivo a ser alcançado, a perseverança pode ser uma das variáveis mais determinantes de sua jornada.”

*O autor.*

## RESUMO

A utilização de cinzas de resíduos sólidos para a fabricação de produtos cerâmicos tem apresentado evidências a fim de melhorar as propriedades químicas, físicas e mecânicas, minimizar os problemas ambientais e reduzir o volume de extração de matéria-prima argilosa. Em vista disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de fabricar produtos cerâmicos a base de argila mais a adição de cinza de resíduo de lã de ovinos em diferentes percentuais, tendo por finalidade a aplicação na construção civil. O resíduo é proveniente do processo de beneficiamento da lã de ovinos em uma indústria têxtil, sendo que este foi queimado ao ar livre e peneirado em um conjunto de peneiras 20, 30, 40, 60 e 80 mesh. Foram realizadas formulações contendo apenas argila *in natura* e com adições de cinza de lã (CL) em percentagens de 5, 10, 20 e 30 % na massa de cerâmica vermelha, sendo submetidas à caracterização química pela Fluorescência de Raios-X (FRX) e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR); mineralógica com Difração de Raios-X (DRX); térmica pela Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); e física por meio da distribuição granulométrica e índices físicos. A conformação das amostras foi realizada por prensagem e extrusão à vácuo. E as contrações lineares de secagem e de sinterização, também foram avaliadas. A sinterização dos produtos cerâmicos foi realizada em temperaturas de 600, 700 e 800 °C, com taxa de aquecimento de 100 °Cmin<sup>-1</sup> e patamar de sinterização de três horas. As propriedades estruturais dos produtos foram realizadas por meio de FT-IR e DRX, e a resistência mecânica pela tensão de ruptura à flexão. Outras análises físicas como contrações lineares de secagem, porosidade aparente, massa específica aparente e absorção de água, também foram avaliadas. Para a resistência mecânica a média dos valores obtidos variou de 0,38 ± 0,15 MPa a 6,70 ± 0,76 MPa, e para absorção de água, a média dos valores foi de 14,72 ± 0,39 % a 27,60 ± 1,05 %, para os produtos cerâmicos prensados. A avaliação destes mesmos parâmetros para os produtos cerâmicos extrudados, apresentou variação de 2,38 ± 1,47 MPa a 7,38 ± 3,00 MPa e de 8,57 ± 0,68 % a 24,80 ± 1,08 %. A resistência mecânica e absorção de água obtiveram melhores valores na temperatura de queima a 800 °C. No entanto, os valores encontrados foram abaixo do esperado devido aos produtos cerâmicos extrudados apresentar patologias como o “coração negro”.

Palavras-Chave: Cerâmica vermelha. Cinza de resíduo de lã de ovinos. Resistência mecânica. Absorção de água. “Coração negro”.

## ABSTRACT

The use of solid ash residue for the manufacture of ceramic products has been evidence to improve the chemical, physical and mechanical properties, minimizing environmental problems and reduce the volume of extraction clayey raw materials. In view of this, the present study aims to evaluate the possibility to make ceramics by the clay added by sheep wool waste ash, in different percentages. The purpose of this application is the construction bricks. The residue is derived from the beneficiation process of the sheep wool into a textile, and this was burnt at the air and sieved in a set of sieves 20, 30, 40, 60 and 80 mesh, only formulations were made containing clay and wool gray additions (CL) in percentages of 5, 10, 20 and 30 % in a red ceramic, being subjected to chemical characterization by X-Ray Fluorescence (XRF) and Fourier Transform in the Infrared Spectroscopy (FT-IR); Mineralogical with X-Ray Diffraction (XRD); Thermal by Thermogravimetric Analysis (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC); through of physical and particle size distribution and physical indexes. The conformation of the samples was accomplished by pressing and vacuum extrusion. And the linear shrinkage by drying and heating, were also evaluated. The sintering of the ceramic products is performed at temperatures of 600, 700 and 800 °C with a the rate of 100 °Cmin<sup>-1</sup> and three hours burning level. The structural properties of the products were performed by FT-IR and XRD, and the mechanical strength of the flexural breaking strain. Other physical analysis such as linear shrinkage drying, porosity, bulk density and water absorption were also evaluated. For mechanical strength average values obtained ranged from  $0.38 \pm 0.15$  MPa to  $6.70 \pm 0.76$  MPa and water absorption, the average value was  $14.72 \pm 0.39$  % and  $27.60 \pm 1.05$  % for the ceramics pressed. The evaluation of these same parameters for extruded ceramics, changed from  $2.38 \pm 1.47$  MPa to  $7.38 \pm 3.00$  MPa and  $8.57 \pm 0.68$  % to  $24.80 \pm 1.08$  %. The mechanical strength and water absorption values obtained in the best heating temperature to 800 °C. However, the values were lower than expected due to the extruded ceramic products present conditions as the “black core”.

Keywords: Red ceramic. Ash sheep wool waste. Mechanical resistance. Water absorption. “Black core”.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Representação das unidades estruturas cristalinas tetraédrica (A) e octaédrica (B) formadas pelas camadas de argila.....  | 26 |
| Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas do mineral caulinita.....  | 27 |
| Figura 3 - Representação das estruturas cristalinas do mineral illita.....   | 28 |
| Figura 4 - Representação das estruturas cristalinas do mineral montmorilonita.....   | 28 |
| Figura 5 - Beneficiamento da lã de ovinos: (A) abertura da lã para retirar sujeiras; (B) limpeza na remoção de contaminantes; (C) e (D) camadas de fibras unidas e alinhadas.....  | 32 |
| Figura 6 - Processo de fabricação de cerâmica.....   | 34 |
| Figura 7 - Representação da conformação por prensagem.....   | 36 |
| Figura 8 - Funcionamento de uma extrusora.....   | 37 |
| Figura 9 - Funcionamento de uma extrusora: (A) água distribuída no interior do produto cerâmico, (B) água interpartículas e (C) água do retículo.....  | 39 |
| Figura 10 - Representação gráfica da curva de Bigot, relação entre a variação de contração de secagem versus o teor de umidade.....  | 40 |
| Figura 11 - Peças cerâmicas com rachaduras e fissuras.....   | 43 |
| Figura 12 - Peça cerâmica com coração negro.....   | 44 |
| Figura 13 - Fluxograma geral da metodologia para o desenvolvimento deste trabalho.....   | 51 |
| Figura 14 - Coleta das matérias-primas: (A) argila estocada no pátio da empresa e (B) resíduos de cinza de lã de ovinos estocados na indústria têxtil.....   | 52 |
| Figura 15 - Preparação da argila in natura: (A) e (B) redução da granulometria da argila, (C) homogeneização e (D) quarteamento da argila.....   | 53 |
| Figura 16 - Etapas de preparação do resíduo de lã de ovinos: (A) queima do resíduo de lã de ovinos, (B) cinzas obtidas após a primeira queima dos resíduos e (C) cinzas adicionadas à argila in natura.....  | 54 |
| Figura 17 - Etapas do ensaio de granulometria realizado nas formulações: (A) densímetro na dispersão e (B) proveta com água destilada.....   | 55 |
| Figura 18 - Etapas do ensaio de granulometria realizado nas formulações: (A) e (B) determinação da massa específica de grãos; (C) determinação do limite de liquidez; (D) aparelho Casagrande; (E) determinação do limite de plasticidade; (F) cilindro de argila moldada..... | 56 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 19 - Difratoômetro de Raios-X utilizado no presente trabalho. ....   | 58 |
| Figura 20 - Equipamento Espectrômetro de absorção na região do infravermelho. ....  | 59 |
| Figura 21 - Etapa de prensagem dos corpos de prova: (A) controle da umidade inicial das amostras; (B) água adicionada a amostra; (C) prensa hidráulica e (D) molde de aço. .... | 60 |
| Figura 22 - Etapa de extrusão dos corpos de prova: (A) e (B) massa plástica para moldagem dos corpos de prova. ....   | 61 |
| Figura 23 - Etapa de secagem dos corpos de prova prensados (A) e extrudados (B) em estufa. ....   | 62 |
| Figura 24 - Medições dos corpos de prova extrudados (A) e prensados (B) para a contração linear de secagem. ....  | 63 |
| Figura 25 - Corpos de prova prensados (A) e (B) extrudados durante a etapa de sinterização. ....  | 64 |
| Figura 26 - Ensaio de ruptura à flexão em três pontos: (A) máquina universal; (B) carga aplicada no corpo de prova extrudado e (C) registro do ensaio no computador. ....       | 66 |
| Figura 27 - Representação das variáveis utilizadas para determinar a tensão de ruptura à flexão em três pontos. ....  | 67 |
| Figura 28 - Ensaio de absorção de água dos corpos de prova: (A) corpos de prova imersos em um recipiente (panela) e (B) corpos de prova colocados na estufa. ....               | 67 |
| Figura 29 - Ensaio de porosidade aparente e massa específica: (A) balança hidrostática e (B) cesto suspenso por um fio metálico. ....   | 69 |
| Figura 30 - Imagem da quantificação do (CN) nos corpos cerâmicos extrudados. ....   | 70 |
| Figura 31 - Diagrama de Winkler para as formulações. ....   | 72 |
| Figura 32 - Espectro da argila. ....  | 75 |
| Figura 33 - Espectro da cinza de lã de ovinos. ....   | 76 |
| Figura 34 - Espectros das formulações com cinza de lã de ovinos. ....   | 76 |
| Figura 35 - Difratoograma da argila. ....   | 77 |
| Figura 36 - Difratoograma da cinza de lã de ovinos. ....  | 78 |
| Figura 37 - Difratoograma das formulações de cinza de lã de ovinos. ....  | 79 |
| Figura 38 - Curva TGA/DTG da argila. ....   | 80 |
| Figura 39 - Curva DSC da argila. ....   | 81 |
| Figura 40 - Curva TG/DTG da cinza de lã de ovinos. ....   | 82 |
| Figura 41 - Curva DSC da cinza de lã de ovinos. ....  | 83 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 42 - Gráfico da resistência mecânica para os produtos cerâmicos prensados em função das formulações.....  | 87 |
| Figura 43 - Gráfico da resistência mecânica para os produtos cerâmicos extrudados em função das formulações..... | 89 |
| Figura 44 - Produtos cerâmicos prensados (A e B) desmanchados após o ensaio de PA. ....                          | 91 |
| Figura 45 - Gráfico da absorção de água para os produtos cerâmicos prensados em função das formulações.....      | 92 |
| Figura 46 - Produtos cerâmicos extrudados sinterizados com a presença de fissuras e deformações (A e B). ....    | 93 |
| Figura 47 - Gráfico da absorção de água para os produtos cerâmicos extrudados em função das formulações.....     | 94 |
| Figura 48 - Gráfico da concentração de (CN) nos produtos cerâmicos extrudados em função das formulações.....     | 97 |
| Figura 49 - Difratoograma do corpo de prova da formulação CL10 a 800°C. ....                                     | 98 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Nomenclatura das matérias-primas e das formulações realizadas. ....                                     | 54 |
| Tabela 2 - Nomenclatura das matérias-primas e das formulações realizadas. ....                                     | 71 |
| Tabela 3 - Resultados encontrados dos índices físicos para as formulações.....                                     | 73 |
| Tabela 5 - Resultados da interpretação das curvas TGA e DSC para a argila e cinza de lã de ovinos. ....            | 83 |
| Tabela 7 - Resultados para a contração linear de queima (CQ) e perda ao fogo (PF) para os produtos prensados. .... | 85 |
| Tabela 9 - Resultados dos ensaios para a resistência mecânica (TRF) dos produtos cerâmicos extrudados. ....        | 88 |
| Tabela 10 - Resultados dos ensaios (PA), (MEA) e (AA) dos produtos cerâmicos prensados. ....                       | 90 |
| Tabela 11 - Resultados dos ensaios para a (PA), (MEA) e (AA) dos produtos cerâmicos extrudados. ....               | 93 |
| Tabela 12 - Quantificação de (CN) encontrados nos produtos cerâmicos extrudados. ..                                | 96 |

## QUADRO

|   |    |
|---|----|
| Quadro 1 - Ensaio de caracterização utilizada nas matérias-primas. .... | 48 |
| Quadro 2 - Ensaio de caracterização utilizada nos produtos. ....        | 50 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|          |   |  |
|----------|---|--|
| CIENTEC  | - | Fundação de Ciência e Tecnologia   |
| XRD      | - | Difração de Raios-X, do inglês <i>X-ray diffraction</i>  |
| DSC      | - | Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential scanning calorimeter</i>                |
| FIESP    | - | Federação das Indústrias do Estado de São Paulo  |
| XRF      | - | Fluorescência de Raios-X, do inglês <i>X-ray fluorescence</i>  |
| FT-IR    | - | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared</i> |
| LACER    | - | Laboratório de Materiais Cerâmicos   |
| LF-RX    | - | Laboratório de Física – Raios-X  |
| MERCOSUL | - | Mercado Comum do Sul   |
| NBR      | - | Norma Brasileira Registradas   |
| PIB      | - | Produto Interno Bruto  |
| SIOCERGS | - | Sindicato das Indústrias de Olarias e de Cerâmica para Construção no Estado do Rio Grande do Sul         |
| TGA      | - | Análise Termogravimétrica, do inglês <i>Thermogravimetry analysis</i>                                    |
| UFRGS    | - | Universidade Federal do Rio Grande do Sul  |
| UNIPAMPA | - | Universidade Federal do Pampa  |
| URCAMP   | - | Universidade da Região da Campanha   |

## LISTA DE SÍMBOLOS

| <b>Símbolo</b> | <b>Significado</b>                          | <b>Unidade</b>       |
|----------------|---|----------------------|
| h              | - altura                                    | (mm)                 |
| AA             | - Absorção de água                          | (%)                  |
| b              | - largura                                   | (mm)                 |
| CQ             | - Contração linear de queima                | (%)                  |
| CS             | - Contração linear de secagem               | (%)                  |
| h              | - Umidade do solo                           | (%)                  |
| IP             | - Índice de plasticidade                    | (%)                  |
| L              | - Comprimento ou distância entre os apoios  | (mm)                 |
| LC             | - Limite de contração                       | (%)                  |
| LL             | - Limite de liquidez                        | (%)                  |
| L <sub>o</sub> | - Comprimento inicial                       | (mm)                 |
| LP             | - Limite de plasticidade                    | (%)                  |
| L <sub>q</sub> | - Comprimento após queima                   | (mm)                 |
| L <sub>s</sub> | - Comprimento após secagem                  | (mm)                 |
| MEA            | - Massa específica aparente                 | (g/cm <sup>3</sup> ) |
| P              | - Carga de ruptura                          | (MPa)                |
| PA             | - Porosidade aparente                       | (%)                  |
| PF             | - Perda ao fogo                             | (%)                  |
| P <sub>i</sub> | - Massa saturada e imersa                   | (g)                  |
| P <sub>o</sub> | - Massa úmida                               | (g)                  |
| P <sub>q</sub> | - Massa após queima                         | (g)                  |
| P <sub>s</sub> | - Massa seca                                | (g)                  |
| P <sub>u</sub> | - Massa saturada                            | (g)                  |
| TRF            | - Tensão de ruptura à flexão em três pontos | (MPa)                |
| U              | - Umidade de conformação                    | (%)                  |
| δ              | - Massa específica dos grãos                | (g/cm <sup>3</sup> ) |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>19</b> |
| 1.1 Estrutura da dissertação de mestrado.....                              | 21        |
| 1.2 Objetivo geral.....  | 22        |
| 1.3 Objetivos Específicos.....   | 22        |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                       | <b>23</b> |
| 2.1 Cerâmica vermelha tradicional .....                                    | 23        |
| 2.1.1 Panorama atual das empresas de cerâmica vermelha tradicional .....   | 24        |
| 2.1.2 Argila cerâmica .....  | 26        |
| 2.2 Lã de ovinos.....  | 29        |
| 2.3 Reaproveitamentos de resíduo industrial em materiais cerâmicos .....   | 32        |
| 2.4 Processamento cerâmico .....   | 34        |
| 2.4.1 Extração, coleta e preparação da matéria-prima.....                  | 35        |
| 2.4.2 Fabricação do produto .....  | 35        |
| 2.4.2.1 Prensagem do produto .....   | 36        |
| 2.4.2.2 Extrusão do produto.....   | 36        |
| 2.4.3 Tratamento térmico dos produtos .....                                | 38        |
| 2.4.3.1 Secagem do produto .....   | 38        |
| 2.4.3.2 Sinterização do produto .....                                      | 41        |
| 2.10 Ensaio de caracterização das matérias-primas (argila e resíduos)..... | 47        |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>   | <b>51</b> |
| 3.1 Coleta das matérias-primas .....                                       | 51        |
| 3.2 Preparação das matérias-primas.....                                    | 52        |
| 3.3 Caracterização das matérias-primas .....                               | 54        |
| 3.4 Fabricação dos produtos .....  | 59        |
| 3.5 Ensaio de caracterização dos produtos.....                             | 65        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                       | <b>71</b> |
| 4.1 Caracterização das matérias-primas .....                               | 71        |
| 4.1.1 Análises químicas das matérias-primas e formulações .....            | 73        |
| 4.1.2 Análise mineralógica das matérias-primas e formulações.....          | 77        |
| 4.1.3 Análises térmicas das matérias-primas .....                          | 79        |
| 4.2 Caracterização dos produtos .....                                      | 84        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>4.2.1 Umidade de conformação, contração linear (secagem e queima), e perda ao fogo .....</b> | <b>.84</b> |
| <b>4.2.2 Resistência Mecânica.....</b>  | <b>86</b>  |
| <b>4.2.2.1 Produtos Prensados .....</b>   | <b>86</b>  |
| <b>4.2.2.2 Produtos Extrudados.....</b>   | <b>88</b>  |
| <b>4.2.3 Ensaio físico nos produtos.....</b>  | <b>90</b>  |
| <b>4.2.3.1 Ensaio físico nos produtos prensados .....</b>                                       | <b>90</b>  |
| <b>4.2.3.2 Absorção de água produtos extrudados .....</b>                                       | <b>93</b>  |
| <b>4.2.4 Coração negro .....</b>  | <b>95</b>  |
| <b>5 CONCLUSÃO .....</b>  | <b>100</b> |
| <b>6 SUGESTÕES FUTURAS E LIMITAÇÕES DA PESQUISA .....</b>                                       | <b>102</b> |
| <b>TRABALHOS PUBLICADOS .....</b>   | <b>104</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>   | <b>105</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Na construção civil, há uma grande demanda de materiais cerâmicos em virtude de sua importância no desenvolvimento deste setor. Dentre os materiais mais utilizados, destacam-se a cerâmica vermelha tradicional, como por exemplo: tijolos furados e maciços, blocos de vedação e estruturais, telhas, lajes, manilhas e pisos rústicos (BUSTAMANTE; BRESSIANI, 2000; DE ALMEIDA; SOARES; MOURA, 2014; PÉREZ et al., 2010). Segundo as estimativas realizadas pelo Observatório da Construção da Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP) para 2013, a parcela do PIB (Produto Interno Bruto) da indústria brasileira de produtos cerâmicos ficou em torno de 5 bilhões de reais. Isto mostra a importância que as indústrias de pequeno, médio e grande porte possuem na sociedade brasileira (KUASOSKI; OLIVEIRA; SILVA, 2015)

O Estado do Rio Grande do Sul (RS) situa-se como o terceiro maior produtor de cerâmica vermelha do Brasil, contendo aproximadamente 1200 indústrias com uma produção mensal estimada em 356 mil milheiros (10,2 % da produção nacional), de acordo com pesquisas realizadas pelo Sindicato das Indústrias de Olarias e de Cerâmica para Construção no Estado do Rio Grande do Sul (SIOCERGS). Para isto, são utilizadas cerca de 700 mil toneladas de argila para produzir 605 mil toneladas de produtos cerâmicos (PÉREZ et al., 2010; SCHWOB et al., 2012).

No entanto, alguns problemas relacionados à matéria-prima extraída e/ou futura degradação do local de extração preocupam as empresas em corrigi-los com adequações na extração da matéria-prima e nos impactos ambientais gerados (BUSTAMANTE; BRESSIANI, 2000; PÉREZ et al., 2010; ALMEIDA; SOARES; MOURA, 2014; KUASOSKI; OLIVEIRA; SILVA, 2015). Assim, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos para amenizar estes problemas que são cada vez mais frequentes devido à grande demanda de produção e adequação no mercado.

Desta forma, a fabricação de produtos cerâmicos com a adição ou incorporação de resíduos sólidos em argila cerâmica vermelha possui a finalidade de minimizar os problemas ambientais causados pela falta de destinação adequada de resíduos provenientes de inúmeras indústrias (agroindústrias, serrarias, termoeletricas, indústrias têxteis, e outros); reduzir o volume de extração de matéria-prima; gerar ganhos econômicos para as empresas fabricantes de materiais de construção e também,

melhorar a qualidade destes produtos (COLLATO, 2008; MEDEIROS et al., 2010; DEVANT, 2011).

Sendo assim, as cinzas de resíduos sólidos podem ser empregadas para a fabricação de produtos cerâmicos a fim de melhorar as propriedades físicas (granulometria, contrações após secagem e queima e absorção de água) e mecânicas (tensão de ruptura). Contudo, a possibilidade de incorporação de resíduos para sua aplicação em cerâmica vermelha estrutural depende do desempenho destas propriedades no produto final.

Diversos estudos foram realizados envolvendo a adição de cinzas de resíduos sólidos na fabricação de cerâmica vermelha, entre estes, destacam-se a cinza de casca de arroz (QUINTANA et al., 1999) e a de carvão mineral (SILVA, N. I. W., KOCH, J. L., FONSECA, 1999; KNISS, 2005; ZACCARON et al., 2015a), pois são resíduos abundantes na microrregião da Campanha Meridional do RS.

No entanto, a possibilidade da adição de cinza de resíduos de lã de ovinos na argila cerâmica com o propósito de aplica-la na construção civil, ainda não se dispõe de estudos anteriores que comprovem esta aplicação. A microrregião da Campanha Meridional possui o maior rebanho de ovinos do Brasil e tem forte tradição na criação com a finalidade de produzir lã, atividade econômica muito valorizada na indústria têxtil da região. Em consequência disso, um dos resíduos gerados em grande quantidade é proveniente da etapa de beneficiamento da lã na indústria, onde são encontrados sujeiras, areia, insetos, pedaços de fibras, matéria vegetal e esterco.

Desta forma, o contexto do trabalho está na adição da cinza de resíduo de lã de ovinos em massa cerâmica vermelha, com a finalidade de encontrar um destino final para o resíduo descartado, ao mesmo tempo em que se avalia o desempenho dos produtos cerâmicos fabricados em relação às propriedades físicas, químicas e mecânicas.

## **1.1 Estrutura da dissertação de mestrado**

Este trabalho está subdividido da seguinte forma:

O Capítulo 1 apresenta a introdução onde se encontram o motivo e a justificativa para o desenvolvimento deste trabalho, assim como o assunto em que está inserida esta pesquisa. Este capítulo também mostra os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

O Capítulo 2 aborda uma revisão bibliográfica sobre a indústria cerâmica, o aproveitamento de resíduos na produção de cerâmicos, propriedades físicas e químicas da massa cerâmica vermelha, meios de processamento e ensaios de caracterização das matérias-primas e produtos cerâmicos.

O Capítulo 3 é dedicado à metodologia utilizada para tratamento das matérias-primas, descrição de equipamentos e formas de realização dos ensaios cerâmicos, desde a caracterização química da massa cerâmica até a avaliação das propriedades dos produtos como: contração de secagem, contração de queima, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente, resistência mecânica dos produtos cerâmicos e quantificação das patologias encontradas nos corpos cerâmicos.

No capítulo 4 são mostrados os resultados encontrados para a caracterização da massa cerâmica e para os produtos cerâmicos.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre os assuntos abordados no decorrer dos capítulos.

No Capítulo 6 são apresentadas sugestões de trabalhos futuros e limitações da pesquisa. Por fim, estão relacionadas às referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

## **1.2 Objetivo geral**

O presente estudo científico tem como objetivo geral fabricar produtos cerâmicos a base de argila mais a adição de cinza de resíduo de lã de ovinos em diferentes percentuais, tendo por finalidade a aplicação na construção civil.

## **1.3 Objetivos Específicos**

Dentre os objetivos específicos deste trabalho estão:

- a. Caracterizar as matérias-primas argila cerâmica (de uma olaria de Bagé-RS) e cinza de resíduo de lã de ovinos (de uma indústria têxtil de Bagé-RS), em relação às propriedades físicas, químicas, térmicas e mineralógicas;
- b. Avaliar o desempenho dos produtos cerâmicos fabricados com a adição de 0, 5, 10, 20 e 30 % em peso na argila cerâmica em relação às propriedades físicas, mineralógicas e mecânicas.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo, são apresentados aspectos sobre as características mais importantes da cerâmica vermelha tradicional e sua aplicação na indústria. São descritos também o processamento cerâmico e os meios utilizados para realizar a caracterização física, química, mineralógica, térmica e mecânica dos produtos cerâmicos. E por fim, os estudos encontrados na literatura sobre o reaproveitamento de resíduos em produtos cerâmicos e dos possíveis defeitos descobertos durante a etapa de fabricação.

### **2.1 Cerâmica vermelha tradicional**

Estudos arqueológicos, realizados ao longo do tempo, mostraram que os primeiros tijolos de construção foram utilizados na Mesopotâmia, entre os rios Tigres e Eufrates, onde evidenciam a origem das primeiras civilizações. Os primeiros tijolos queimados surgiram em 3000 a.C, pois, antes deste período somente se utilizava o tijolo no estado seco. Desta forma, os tijolos queimados eram usados somente na parte externa de construções monumentais e como proteção das paredes internas de tijolos secos. Apenas no período seguinte, a Mesopotâmia registra a aplicação de tijolos queimados em construções, especificamente no Egito, Mediterrâneo, Índia e China (FACINCANI, 1992).

Nota-se que as construções em cerâmica vermelha sempre acompanharam o desenvolvimento das várias civilizações. A produção de cerâmica só obteve um notório melhoramento no final do século XVIII, a partir da revolução industrial e o surgimento das primeiras máquinas motrizes a vapor, quando foi possível aprimorar as operações de elaboração e conformação, aumentando assim a capacidade de produção. Comparando um período de mais de 50 séculos de produção de cerâmica vermelha e os últimos 100 anos, apenas recentemente se desenvolveu o progresso tecnológico neste ramo (FACINCANI, 1992; JÚNIOR, 2008). Os materiais cerâmicos tradicionais estão entre aqueles mais utilizados na construção civil (KUASOSKI; OLIVEIRA; SILVA, 2015). A indústria de cerâmica vermelha ou cerâmica tradicional é uma atividade de base da construção civil a qual envolve desde a mais simples atividade até a mais sofisticada (PÉREZ et al., 2010).

Este setor, em conjunto com as indústrias de cimento, cerâmica de revestimento, louças sanitárias, cal, gesso, vidros, concretos, entre outros, fazem parte do setor dos minerais não metálicos da indústria de construção civil (KUASOSKI; OLIVEIRA; SILVA, 2015). Dentre os produtos fabricados pela indústria de cerâmica vermelha tradicional, encontram-se principalmente: tijolos furados e maciços, blocos de vedação e estruturais, telhas, lajes, manilhas e pisos rústicos.

### **2.1.1 Panorama atual das empresas de cerâmica vermelha tradicional**

As indústrias de cerâmica vermelha tradicional estão espalhadas por todo o território brasileiro e são constituídas, por empresas de micro, pequeno e médio porte (BUSTAMANTE; BRESSIANI, 2000; ALMEIDA; SOARES; MOURA, 2014; PÉREZ et al., 2010).

A maioria destas empresas provém de uma disposição simples, familiar e por esta razão, por vezes enfrentam alguns problemas ambientais, econômicos, ou até mesmo de qualidade dos produtos fabricados. Entre os problemas mais comuns está a falta de conhecimento das normas técnicas e dos métodos atuais destinados à fabricação de cerâmicos, o desperdício das matérias-primas e de energia (PÉREZ et al., 2010).

Entre essas empresas do setor no território brasileiro, apenas 6 % das empresas do Estado do Rio Grande do Sul (RS) apresenta administração não familiar. Em vista disso, percebe-se como é necessário realizar estudos sobre as matérias-primas utilizadas nas indústrias de cerâmica vermelha. Pois a finalidade é de buscar informações para o desenvolvimento de produtos, no qual se espera a obtenção de melhor qualidade (por mudanças nas formulações das misturas e ou melhorias no processo de fabricação) por meio do controle das propriedades das matérias-primas empregadas (FORMIGA et al., 2013; KUASOSKI; OLIVEIRA; SILVA, 2015).

O setor de cerâmica vermelha obteve destaque na economia do país no ano de 2015. Em primeiro lugar, se destacou a criação de 293 mil empregos diretos e de 900 mil indiretos no setor. Em segundo lugar, apresentou uma participação no faturamento de cerca de R\$ 21 bilhões, ou seja, 43 % do faturamento anual do setor de minerais não metálicos (KUASOSKI; OLIVEIRA; SILVA, 2015).

No Brasil, as empresas ceramistas concentram-se mais nas regiões Sudeste e Sul. A escolha das empresas ceramistas pela região Sul está relacionada ao destaque que o setor vem recebendo nos cenários nacionais e internacionais (PÉREZ et al., 2010;

SCHNORRENBERGER; LUNKES; DAITX, 2014). O Rio Grande do Sul situa-se como o terceiro maior produtor de cerâmica vermelha do país, com 10,2 % da produção nacional e aproximadamente 1200 empresas (SIOCERGS, 2012).

Na Região Central do RS, por exemplo, onde se encontram 35 municípios, estão distribuídas 84 empresas de cerâmica vermelha e, em sua maior parte, de pequeno porte (com estrutura familiar, baixa rentabilidade, pequena escala de produção e tempo médio de atividade de 22 anos). Já a fabricação de cerâmica vermelha resulta em média 60 % de blocos de vedação, 30 % de telhas e 10 % de outros (lajotas e pisos). Para isto, o setor ceramista utiliza cerca de 700 mil toneladas ao mês de argila para produzir 605 mil toneladas ao mês de produtos cerâmicos, resultando em um ganho médio de R\$ 90 mil por milheiro (PÉREZ et al., 2010; SCHWOB et al., 2012).

A distribuição das empresas de cerâmicas vermelhas ou olarias que se encontram na mesorregião Sudoeste do RS, representam uma unidade em cada uma das cidades de Bagé e Hulha Negra (SINDICER/RS, 2008; IBGE, 2010).

Dentre as características apresentadas no processo de fabricação das empresas cerâmicas do RS, destacam-se as etapas de secagem, queima e controle de resistência mecânica do produto. Pesquisas realizadas mostram que 93,1 % das empresas não fazem controle da umidade dos produtos, 86,7 % utilizam a secagem natural e 12,7 % secagem artificial. Na maior parte das empresas, cerca de 53,8 % trabalha com temperatura de queima entre 700 °C a 800 °C, durante um período superior a 50 horas (desde a colocação da cerâmica no forno até a retirada). Salienta-se que o controle da resistência mecânica dos produtos queimados não é realizado em 87 % das empresas (SCHWOB et al., 2012; SINDICER/RS, 2008).

No processo de fabricação da cerâmica vermelha, é importante também conhecer os combustíveis inseridos nos fornos para a combustão, estes podem ser resíduos como: 45 % dos resíduos são de casca de arroz (origem agrícola), serragem ou maravalha<sup>1</sup> (origem industrial), 40 % de lenha (replântio e nativa), 15 % de óleo combustível e outros.

Contudo, devido à fiscalização ambiental rigorosa no RS que impede a exploração da lenha nativa, o setor busca alternativas com a exploração de novos polos na região Sudoeste e na microrregião da campanha meridional (Bagé, Hulha Negra e

---

<sup>1</sup> Aparas de madeira.

<sup>2</sup> Ondulação natural da lâ.

<sup>3</sup> Recupera sua forma original após a retirada de uma carga ou força de compressão, dobra ou

Candiota). Estes municípios da microrregião, do ponto de vista da qualidade da argila e da posição estratégica de exportação para o MERCOSUL, são novas possibilidades de mercado no setor ceramista pelas suas diversas características favoráveis (SCHWOB et al., 2012).

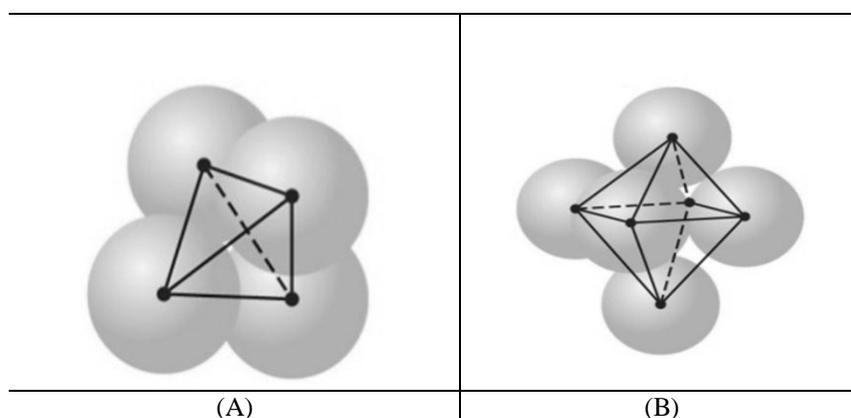
### 2.1.2 Argila cerâmica

As argilas são aluminossilicatos compostas por alumina ( $Al_2O_3$ ) e sílica ( $SiO_2$ ). Dentre as impurezas mais comumente encontradas nas argilas, estão os compostos geralmente de óxidos à base de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro, como também alguns materiais orgânicos (resíduos vegetais) (ZIMMER, 2003; CALLISTER, 2007).

A estrutura cristalina para os minerais com base de argila são complexos e possuem a característica de estrutura em camadas (CALLISTER, 2007). Os grupos fundamentais de todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são tetraedros (Figura 1A) e octaedros (Figura 1B) de átomos ou íons de oxigênio, e de íons hidroxila ao redor de pequenos cátions. Planos tetraédricos e octaédricos são formados a partir da junção dos grupos de argilominerais citados. Portanto, quando se refere à estrutura de silicato em camada com configuração 1:1, tem-se a união de um plano tetraédrico com um plano octaédrico, e quando a configuração é 2:1, a união é de dois planos tetraédricos e um plano octaédrico (KNISS, 2005).

A Figura 1 mostra uma representação de unidades estruturais tetraédricas e octaédricas, sendo estas unidas entre si por ligações covalentes formando camadas.

Figura 1 - Representação das unidades estruturas cristalinas tetraédrica (A) e octaédrica (B) formadas pelas camadas de argila.

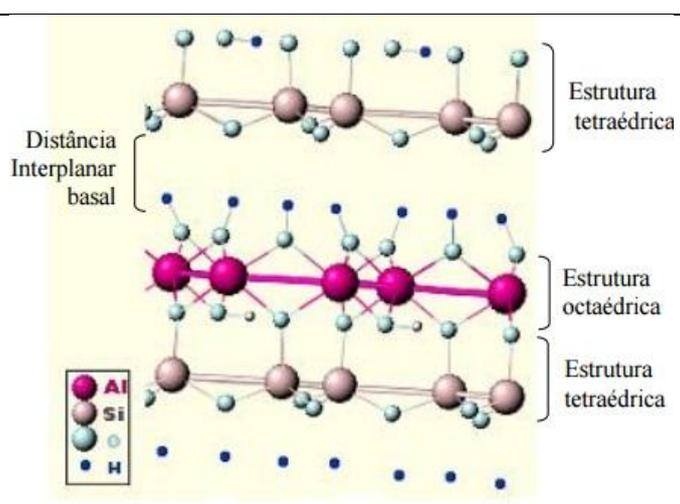


Fonte: Salgado (2011).

A argila pode ser classificada qualitativamente em plástica e não plástica, dependendo de sua composição química e granulométrica. É possível citar como os constituintes plásticos encontrados nas argilas, os grupos de minerais: caulinita, ilita, montmorilonita, compostos de ferro, matéria orgânica e sais solúveis (QUINTANA, 2000; KNISS, 2005).

Caulinita: é o argilomineral mais simples, possui um plano octaédrico de  $Al^{+3}$  e um plano tetraédrico de Si-O, formando uma estrutura cristalina com configuração por camadas 1:1 (Figura 2). Sua composição teórica é constituída de 46,54 % de  $SiO_2$ , 39,50 % de  $Al_2O_3$  e 13,69 % de  $H_2O$ . Apresenta também uma estrutura cristalina mais estável quando comparada a outros argilominerais. Em altas temperaturas de sinterização, a caulinita desenvolve as fases mulita e cristobalita. As argilas cauliniticas possuem 80 % ou mais de caulinita, o que confere, após a queima dos produtos, a coloração branca e um aumento da resistência mecânica em telhas e tijolos. Porém, para ser utilizada no setor de cerâmica vermelha, deve se associar a outros minerais. A temperatura de sinterização da caulinita é próxima a 1250 °C e o ponto de fusão em 1700 °C (QUINTANA, 2000; KNISS, 2005).

Figura 2 - Representação das estruturas cristalinas do mineral caulinita.

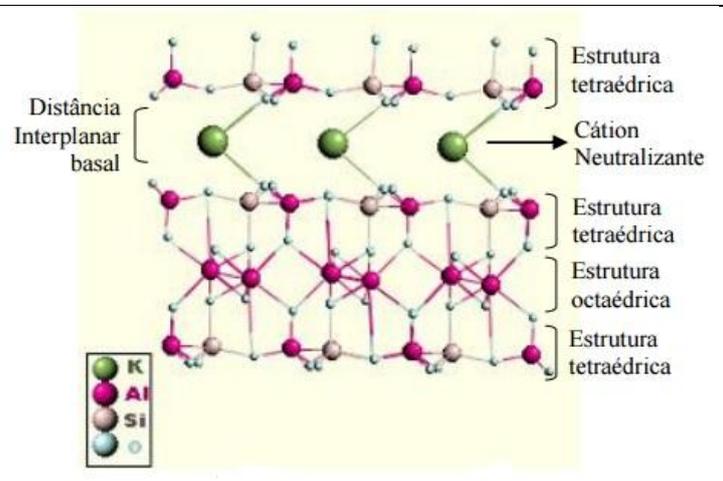


Fonte: Delavi (2011).

Iilita: é um argilomineral composto de silicato de alumínio hidratado com teor elevado de óxido de potássio; sua estrutura cristalina possui configuração por camadas do tipo 2:1 (Figura 3), ou seja, dois planos tetraédricos e um plano octaédrico; sua

composição teórica é 11,00 % de  $K_2O$ , 45,20 % de  $SiO_2$ , 38,50 % de  $Al_2O_3$  e 4,50 % de  $H_2O$  (QUINTANA, 2000).

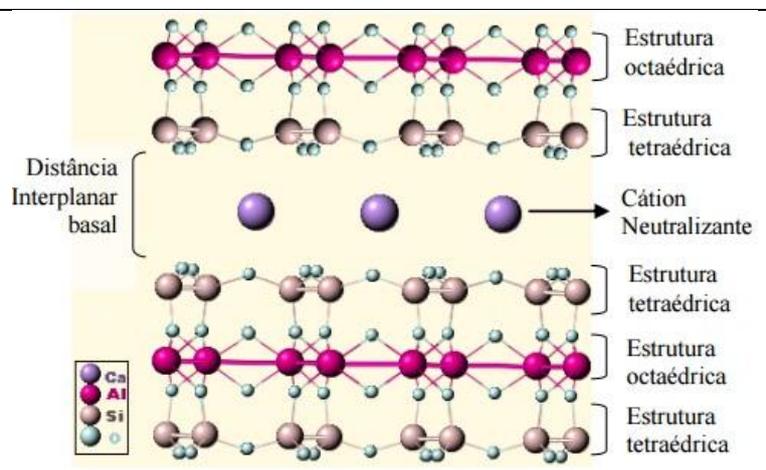
Figura 3 - Representação das estruturas cristalinas do mineral illita.



Fonte: Delavi (2011).

Montmorilonita: é um argilomineral constituído de silicato de alumínio e/ou magnésio hidratado com teores variados de óxidos de ferro, cálcio, magnésio e outros; sua estrutura cristalina possui configuração por camadas é do tipo 2:1 (Figura 4); sua composição teórica é 66,70 % de  $SiO_2$ , 28,30 % de  $Al_2O_3$  e 5,00 % de  $H_2O$ ; esse argilomineral se encontra em concentrações baixas em cerâmica vermelha, porém, quando presente absorve grande quantidade de água em sua estrutura (QUINTANA, 2000).

Figura 4 - Representação das estruturas cristalinas do mineral montmorilonita.



Fonte: Delavi (2011).

A utilização dos grupos de minerais das matérias-primas não plásticas (sílica, feldspatos e carbonatos) é comum para a fabricação de revestimentos cerâmicos, no qual sua adição à massa cerâmica diminui a plasticidade. A forma e o tamanho de suas partículas são maiores do que as argilas, resultando na melhora da compactação (melhor empacotamento); aumento do tamanho do poro, facilitando a secagem (QUINTANA, 2000; KNISS, 2005).

Já, no grupo das matérias-primas não plásticas, os constituintes encontrados são: sílica, feldspatos e carbonatos, os quais têm descritas as principais características destes minerais a seguir.

Sílica: três principais formas cristalinas de  $\text{SiO}_2$  (quartzo, tridimita e cristobalita) constituídas de estruturas cristalinas diferentes e que apresentam campo de estabilidade definido sob condições de equilíbrio, ou seja, modificação (polimorfo) de baixa ( $\alpha$ ) e de alta ( $\beta$ ) temperatura; a presença de quartzo na massa cerâmica diminui a plasticidade e pode aumentar o coeficiente de dilatação linear do produto após a queima, evitando a deformação e contração de maneira exagerada, durante a secagem e queima do produto (KNISS, 2005).

Feldspatos: grupos de minerais do tipo aluminossilicatos de metais alcalinos - geralmente de sódio, potássio, cálcio e lítio - e alcalinos terrosos; a característica física mais importante é a fusibilidade e reatividade da mistura, que reduz a temperatura de queima; o excesso de quantidades de fundentes na massa cerâmica podem causar tensões internas no material, resultando no aparecimento de trincas e diminuindo a resistência mecânica do produto (FERNANDES, 2002; KNISS, 2005).

Carbonatos: grupos de minerais do tipo magnesita (carbonato de magnésio) e dolomita (combinação de magnesita e calcita); a utilização dos minerais calcita e a dolomita na massa cerâmica de produtos porosos se dá em substituição de argilas calcárias; a adição de carbonatos à massa diminui a expansão por umidade e favorece o branqueamento dos produtos queimados (FERNANDES, 2002; KNISS, 2005).

## 2.2 Lã de ovinos

Define-se lã como um revestimento piloso natural dos ovinos (carneiros, ovelhas, borregos ou cordeiros). A lã é utilizada para cobrir o corpo humano desde a

idade da pedra quando as peles de animais primitivos serviam como proteção. Têm-se relatos que, no período Neolítico, já se utilizava a fibra de lã em práticas da fiação rudimentar manual, feltragem ou encolhimento irreversível, e tecelagem (PEREIRA, 2009).

A lã de ovinos tem como o principal produtor mundial a Nova Zelândia, onde se destaca especialmente para lã lavada nos mercados internacionais, segundo pesquisas realizadas pela Lã Taskforce no ano de 2010. A Nova Zelândia ressalta números de produção mundial como 14 % da produção de lã de ovinos, 45 % de lã para tapete e mais de 30 % de lã forte para pavimentos, roupas de cama e estofados. Este país exporta seu material para países como Reino Unido, Bélgica, Itália, China e Índia (EC-47, 2011).

No Brasil, o estado do Rio Grande do Sul (RS) disponibiliza o maior rebanho de ovinos, sendo a microrregião da Campanha Meridional, a região com forte tradição na criação de ovinos. Este fato é decorrente à produção de lã e a atividade econômica valorizada pela indústria têxtil (MAPA, 2015). A ovinocultura é uma das atividades mais antigas praticadas nessa região, fortemente dedicada à produção de lã originada da criação de raças laníferas. Contudo, nos últimos tempos, esta atividade econômica vem sendo substituída cada vez mais por materiais sintéticos para a indústria têxtil internacional, pois desta forma oferece matéria-prima mais barata o que facilita a adaptação ao mercado (CALVETE; VILLWOCK, 2007).

Um levantamento realizado no ano de 2009 apontou que os municípios de Bagé e Dom Pedrito apresentam o maior rebanho de ovinos do Rio Grande do Sul com 77.874 e 150.672, respectivamente (SANTOS; AZAMBUJA; VIDOR, 2011).

### **2.2.1 Características da lã e do processo de beneficiamento**

A lã pode ser classificada qualitativamente por meio de sua espessura (resultado da apreciação global quanto ao toque), diâmetro, elasticidade e ondulação. Sendo estas características medidas em laboratórios com aparelhos específicos. Dentre suas características estão: o elevado *crimp*<sup>2</sup>, alongamento, elasticidade da fibra, boa

---

<sup>2</sup> Ondulação natural da lã.

resiliência<sup>3</sup>, boa flexibilidade, estabilidade dimensional<sup>4</sup> e má condutora de calor (KUASNE, 2008). De modo geral, as principais características da lã são a resistência, elasticidade, flexibilidade e higroscopicidade<sup>5</sup> (BRONDANI, W. C., 2013).

A lã de ovinos (Figura 5 (C)) possui uma natureza química fibrosa, constituída por cadeias de aminoácidos de creatina ou queratina (que são as mesmas proteínas que compõem os pelos, unhas e cabelos humanos) e a lanolina (óleo contido na lã). Portanto, a produção da lã decorre de processos metabólicos de longas cadeias peptídicas unidas principalmente por cistina e elementos minerais (BRONDANI, 2013; PEREIRA, 2009). A composição química da lã é composta pelos elementos: C (50 %), O<sub>2</sub> (22 a 25 %), N (16 a 17 %), H (7 %) e S (3 a 4 %). No entanto, existe uma variação na composição química dependendo da raça do ovino (PEREIRA, 2009).

O beneficiamento da lã na indústria têxtil geralmente ocorre da seguinte maneira: a lã é aberta por um processo mecânico para retirar algumas sujeiras e abrir os novelos (Figura 5 (A)), com o intuito de melhorar, posteriormente, a limpeza na remoção de contaminantes (Figura 5 (B)); na etapa seguinte, a lã é novamente unida para produzir uma camada de fibras adequadas (Figura 5 (C) e (D)).

Geralmente é possível a recuperação de 20 a 40 % da massa inicial presente na lã *in natura*, principalmente devido à geração da lanolina, um tipo de óleo retirado no processo de beneficiamento que é vendido para refinarias ou indústria de cosméticos.

No entanto, alguns resíduos não têm destino final definido, como é o caso dos resíduos com níveis elevados de agrotóxicos na gordura. Este fator pode ser um problema para os refinadores de lanolina, especialmente para a produção a base deste óleo para farmacêuticos e cosméticos, que podem necessitar de técnicas mais caras e sofisticadas a fim de reduzir os agrotóxicos para níveis aceitáveis. Os demais resíduos gerados são, a graxa que não tem valor de mercado e têm de ser depositados em aterro, e a incineração do efluente de lavagem da lã (lodo), onde a cinza gerada é normalmente descartada em aterros (IED, 2015).

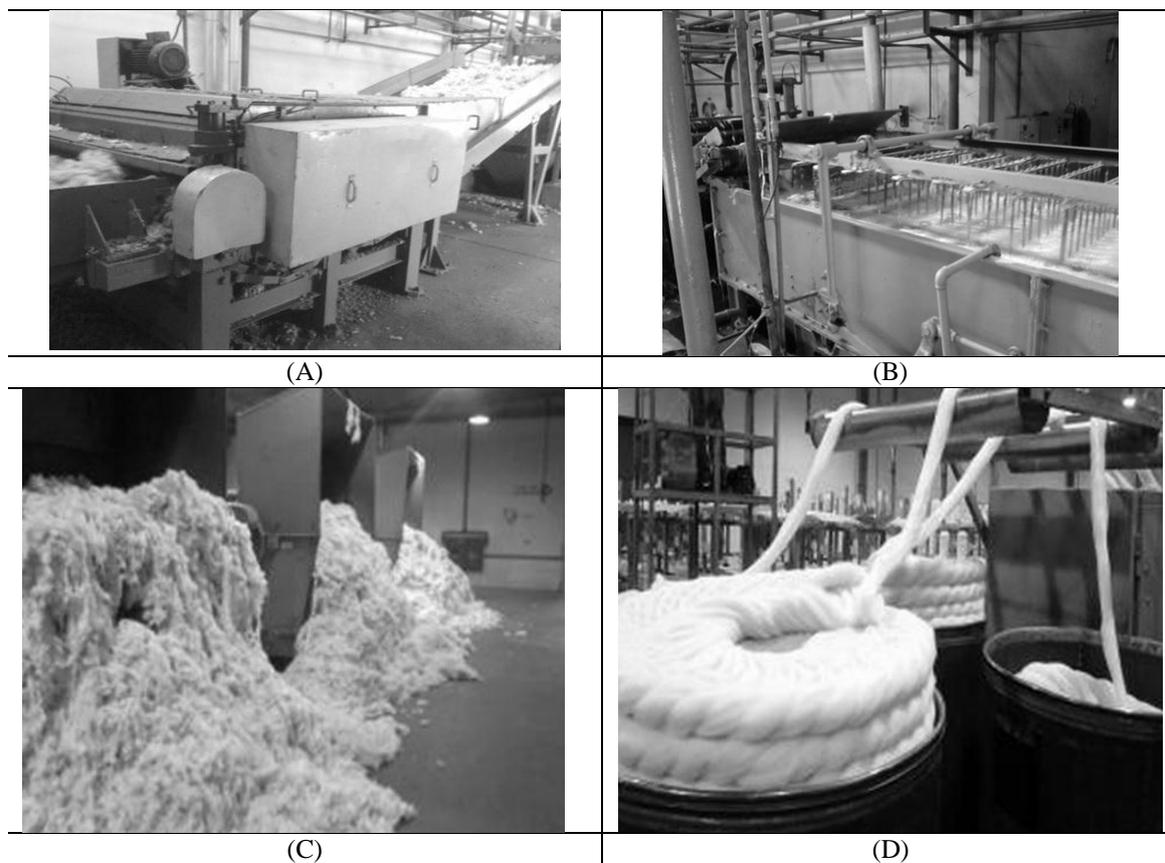
---

<sup>3</sup> Recupera sua forma original após a retirada de uma carga ou força de compressão, dobra ou amarrotamento.

<sup>4</sup> A estrutura contribui para a reação de encolhimento e feltragem durante o processamento, ou seja, devido a sua estrutura escamada tende a se fechar e se manter unida devido a uma ação mecânica combinada da umidade e temperatura.

<sup>5</sup> Capacidade de absorver a umidade do ar.

Figura 5 - Beneficiamento da lã de ovinos: (A) abertura da lã para retirar sujeiras; (B) limpeza na remoção de contaminantes; (C) e (D) camadas de fibras unidas e alinhadas.



Fonte: O autor (2016).

Em vista disso, as subsequentes lavagens da lã *in natura* são realizadas para remover contaminantes da lã e para torná-la adequada ao processamento posterior. Da mesma forma, após este processo é gerado resíduos que contém sujeira, areia, fragmentos de fibras e matéria vegetal (IED, 2015).

Uma forma de reaproveitar este resíduo encontrado na indústria têxtil é aplicar na matéria-prima de materiais cerâmicos destinados à construção civil, assim, é possível minimizar os problemas ambientais causados exatamente pela falta de destinação adequada desses materiais (resíduos).

### 2.3 Reaproveitamentos de resíduo industrial em materiais cerâmicos

A adição ou incorporação de resíduos na massa cerâmica resulta em ganhos ambientais e econômicos. Com relação ao primeiro caso, utilizar materiais que podem expor problemas de destinação final, reduz o volume de extração das matérias-primas.

Já o ganho econômico é gerado também para os fornecedores dos resíduos e empresas que se utilizam destes para sua fabricação, desde blocos cerâmicos (COLLATO, 2008) até placas cerâmicas de revestimentos (MEDEIROS et al., 2014b).

Em virtude dos fatores citados e em busca de reduzir os custos, resíduos provenientes da fabricação de móveis e serrarias (ZAMPIRON; OLIVEIRA, 2010), agroindústrias (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005; ATTA et al., 2012), lodos de estação de tratamento (FERNANDES, 2002), óleos lubrificantes (MEDEIROS et al., 2014b) e da própria produção de cerâmica vermelha, muitas vezes retornam ao processo de fabricação (SILVA, N. I. W., KOCH, J. L., FONSECA, 1999; KUASOSKI; OLIVEIRA; SILVA, 2015; DEVANT, 2011).

A incorporação de resíduos na massa cerâmica tem o intuito de facilitar o processamento cerâmico, de modo que atuam como desplastificantes, reduzindo a plasticidade e o alto grau de compactação da massa argilosa. Quando se adicionam matérias-primas não plásticas nas argilas, tem-se redução de sua interação com a água e, conseqüentemente, causa pontos de descontinuidade nas forças de coesão entre as partículas e a produção de poros, a qual auxilia a passagem da água do interior até a superfície da peça. Outro ponto positivo é que essa adição de desplastificantes (resíduos) favorece o processo de secagem da massa cerâmica (ISERHARD, 2009).

Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos sobre a adição ou incorporação de resíduos na fabricação de materiais de construção como tijolos (WEIZENMANN et al., 2013; ARSENOVIĆ et al., 2015; MEDEIROS et al., 2014b), telhas, blocos cerâmicos (BIOLO, 2005; FLOSS, M. F, THOMÉ, 2006; HAIYING; YOUCAI; JINGYU, 2011) e agregados. Mas, em relação, à adição de cinzas de resíduos em massa cerâmica vermelha, os estudos são desenvolvidos na melhoria da retração linear, absorção de água, porosidade, adequação na etapa de conformação dos produtos e aumento da resistência mecânica dos tijolos (ARSENOVIĆ et al., 2015; SILVA, 2010; KNIESS, 2005; QUINTANA et al., 1999; ZIMMER, 2003).

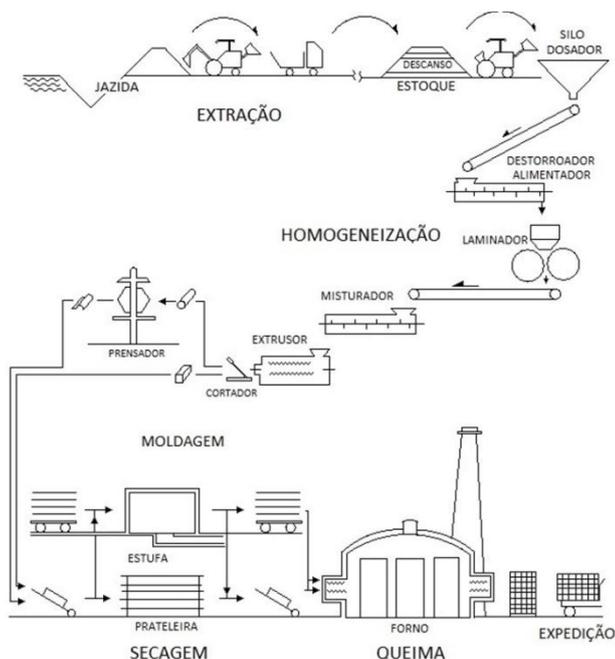
Entre os trabalhos já realizados sobre a incorporação de cinzas na massa cerâmica, destacam-se a cinza de casca de arroz (MEDEIROS et al., 2014a) e a cinza de carvão mineral (KNIESS et al., 2012; ZANIN; KLITZKE; JÚNIOR, 2013). Porém, a literatura não relata dados sobre a utilização de cinza do resíduo de lã de ovinos e sua aplicação em cerâmica vermelha tradicional, relacionando as propriedades.

Na seção seguinte, são apresentadas as etapas necessárias para o processo de fabricação de materiais cerâmicos que consistem da extração e preparação das matérias-primas até o tratamento térmico do produto cerâmico.

## 2.4 Processamento cerâmico

O processamento cerâmico segue a seguinte sequência: extração e coleta de matérias-primas, preparação da matéria-prima, conformação e/ou fabricação por (extrusão e/ou prensagem), processamento térmico (secagem e queima) e controle do produto. A Figura 6 a seguir apresenta a forma esquemática da fabricação de cerâmica.

Figura 6 - Processo de fabricação de cerâmica.



Fonte: Adaptado de Betini (2007); Ripoli Filho (1996).

Na próxima seção, serão apresentadas as principais etapas do processamento ilustradas na Figura 6.

### **2.4.1 Extração, coleta e preparação da matéria-prima**

A argila é a principal matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica vermelha. Geralmente, as indústrias utilizam duas ou mais argilas para a obtenção de uma massa cerâmica desejada.

A extração da argila das jazidas é realizada a céu aberto e geralmente as próprias empresas possuem suas próprias jazidas. Pode haver também a formação de cooperativas entre as empresas para a extração, pois diminui o custo da matéria-prima. A extração é feita com o auxílio de retroescavadeiras e escavadeiras (BASTOS, 2003).

Frequentemente as argilas, após serem extraídas, são estocadas por um longo período a céu aberto. Este processo é, também, conhecido como sazonalidade, onde ocorre o alívio de tensões dos blocos de argila, melhorando a plasticidade e a deixando mais homogênea com características de umidade adequada para o tipo de moldagem escolhida (extrusão ou prensagem). Depois, a argila é transportada para um pátio coberto, e, em seguida, já pode ser processada, ou seja, inicia-se a fabricação do produto cerâmico (BASTOS, 2003; PEREIRA, 2006).

O preparo ou beneficiamento da matéria-prima é feito para uma melhor homogeneização a fim de se obter características constantes do material (PEREIRA, 2006). As matérias-primas são recolhidas do depósito em pátios e são misturadas e homogeneizadas por pás carregadeiras, onde seguem para o dosador ou caixão alimentador, no qual será determinada a quantidade de alimentação para a linha de produção. A mistura contida no dosador é levada para o destorroador e depois para o laminador, onde pode ser adicionada água à mistura quando necessária. A mistura é novamente homogeneizada e levada à extrusora ou prensa, a fim de ser moldada em uma determinada forma e dimensões que dependem do tipo de produto requerido (SILVA, 2010).

### **2.4.2 Fabricação do produto**

A matéria-prima argila é moldada por métodos diferentes, sendo que os mais comuns são a prensagem e a extrusão.

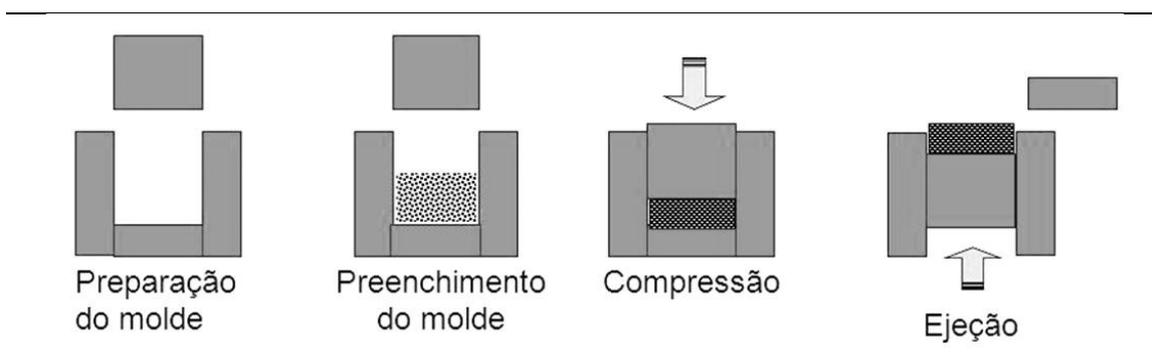
### 2.4.2.1 Prensagem do produto

A prensagem é um método a seco de conformação de produtos cerâmicos, sendo utilizado geralmente para compactação de peças maiores que 0,05 mm onde é aplicada prensagem unidirecional ou prensa hidráulica de simples efeito (VIEIRA, 1999). As partículas das matérias-primas argilosas são comprimidas quando submetidas à aplicação de pressão, gerando, assim, o empacotamento e agregação das partículas (VAN VLACK, 1973).

Dentre as principais vantagens deste processo se encontra a baixa retração de secagem nas peças cerâmicas, principalmente em virtude aos baixos teores de umidade de conformação, geralmente inferiores a 5 %, presentes na massa cerâmica. Contudo, por vezes existe a ocorrência de alterações de densidade ao longo das peças moldadas no qual dificulta a secagem uniforme das peças (FREITAS et al., 2009).

Os principais defeitos presentes em peças cerâmicas moldadas por este método (Figura 7) são as laminações e fraturas. As causas são devido a diferenças de pressão transmitidas dentro da massa por meio de fricção na parede do molde, variação de deformação da peça devido a não uniformidade da massa no preencher o molde e por defeitos presentes no molde (PASCHOAL, 2003).

Figura 7 - Representação da conformação por prensagem.



Fonte: Pallone (2016).

### 2.4.2.2 Extrusão do produto

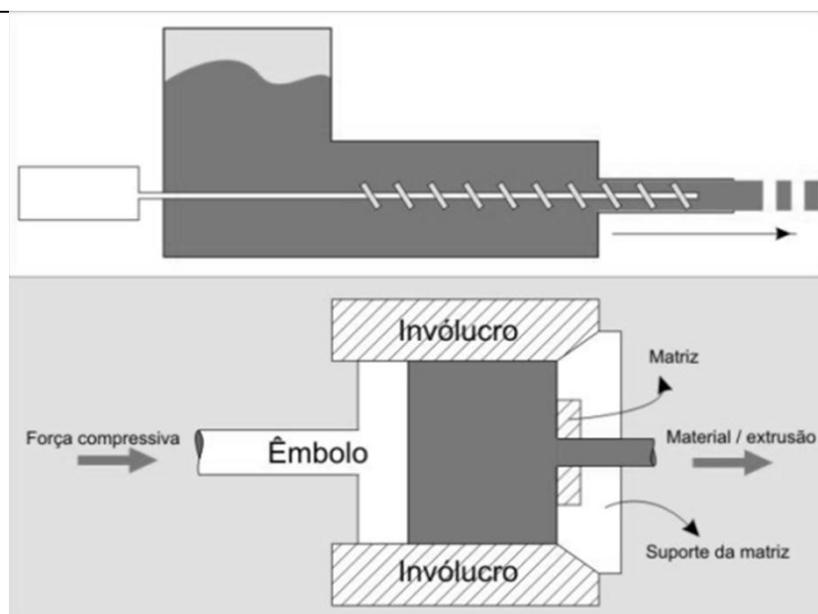
A moldagem por extrusão é adequada para matérias-primas cerâmicas que possuem estruturas em camadas. É aplicada para a produção de cerâmicos que contêm

seções transversais regulares (tijolos), como por exemplo, porcelanas e materiais de construção (VAN VLACK, 1973).

Esse tipo de conformação envolve a utilização de uma pasta plástica constituída de partículas finas e com um coeficiente de elasticidade suficiente para manter a forma do produto durante o período pré-secagem. Porém, sabe-se que um alto coeficiente de elasticidade pode significar a possibilidade de rupturas no produto cerâmico. Portanto, é importante também controlar a quantidade de água ou de outro líquido adicionado como plastificantes, na matéria-prima argilosa (VAN VLACK, 1973).

O esquema de funcionamento da extrusora ou maromba é mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Funcionamento de uma extrusora.



Fonte: Moraes (2010).

Como pode ser observada na Figura 8 a massa cerâmica adicionada pela parte superior da maromba é impulsionada por um êmbolo localizado na parte central em direção à matriz (bocal) onde, ao final da moldagem, é retirada a peça extrudada.

As principais características do processo são: teor de umidade entre 18 a 25 % (percentagem em massa), automação contínua, pressões menores que 40 MPa, moldagem de peças relativamente simples, molde de matriz metálica de seção transversal constante, fabricação de diversos produtos (refratários, isolantes elétricos, tubos (cilindros) e blocos (tijolos), a fabricação é de elevada produtividade e as empresas vão de pequena a de grande portes (MORAES, 2010).

Os principais fatores que devem ser controlados neste processo de moldagem são a velocidade e pressão de extrusão, a viscosidade da massa, os tipos de molde e de vácuo utilizados. Dentre as vantagens da extrusão, estão o baixo custo e a produção de variados formatos de peças cerâmicas de comprimento elevado. Porém, a desvantagem está na necessidade da remoção do ligante (uso da água em cerâmica tradicional) utilizado durante moldagem (FREITAS et al., 2009).

A argila cerâmica moldada, após ser conformada por prensagem ou extrusão, é submetida ao tratamento térmico por meio da secagem e sinterização da peça cerâmica.

### **2.4.3 Tratamento térmico dos produtos**

#### **2.4.3.1 Secagem do produto**

Nos produtos cerâmicos, a água adicionada à matéria-prima argila na conformação do produto deve ser eliminada. No primeiro momento, por meio do processo de secagem (BASIN, 2000). Esta etapa do processo é uma fase importante que não deve ser menosprezada. Pois é na secagem que os tijolos apresentam defeitos como rachaduras e deformações que comprometem a qualidade de produtos cerâmicos, resultando no dano do material. Desta forma, para evitar o surgimento destes problemas é interessante acompanhar a perda de umidade e de massa dos produtos cerâmicos, através do parâmetro conhecido como retração linear de secagem (BASIN, 2000; DIAS, 2013; VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003).

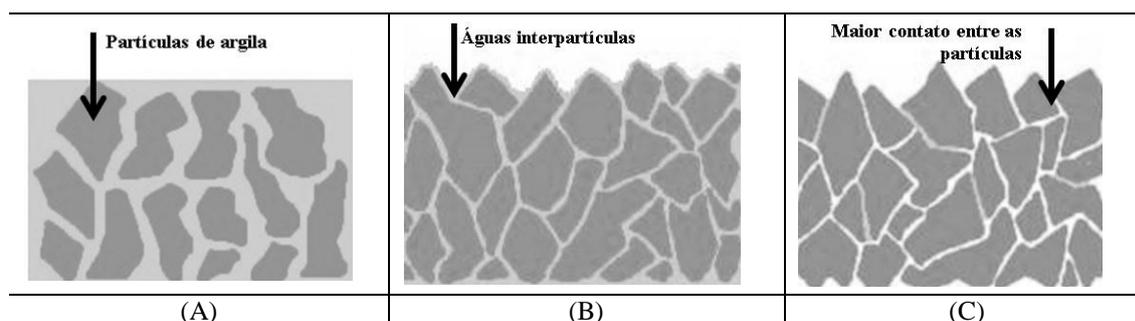
A etapa de secagem é classificada em dois tipos, natural e artificial. A secagem natural depende das condições climáticas e por este motivo, o tempo de seu ciclo é variável. Em contraponto, a secagem artificial é realizada com o auxílio de secadores (estufas), onde os produtos são colocados, e entram em contato com o ar quente da ventilação forçada para auxiliar na remoção da umidade (DIAS, 2013).

Durante a secagem em estufa, alguns fatores importantes devem ser considerados como a temperatura de secagem, espessuras da peça cerâmica, número e posicionamento do produto cerâmico na estufa. O tipo de estufa mais utilizada em escala de laboratório é o estático, são de pequeno porte onde os produtos a serem secos se dispõem de forma imóvel. Em pequenas empresas e em escala industrial, os tipos de secadores utilizados são os do tipo contínuo e semicontínuo (DIAS, 2013).

O princípio da secagem está na transferência de líquido presente na massa plástica através dos poros e evaporação para o meio ambiente. Assim, o ar ambiente (não saturado) absorve a umidade do produto cerâmico até ocorrer o equilíbrio (DIAS, 2013). Os poros e capilares de tijolos e telhas preenchidos e revestidos com filmes de água, anteriormente na etapa de moldagem, devem eliminar a quantidade de água absorvidas pelas partículas. A tendência ao acúmulo de água no interior do produto ‘verde’ depende das propriedades plásticas da argila e a perda da água de conformação pode ser observada pela quantidade reduzida em massa do produto cerâmico. No entanto, sabe-se que um teor de umidade permanece presente no produto cerâmico mesmo após a secagem (BASIN, 2000).

A distribuição da água no interior do produto cerâmico (vide Figura 9 (A)) pode ser de cinco tipos: água de suspensão, água interpartículas ou intercadas (Figura 9 (B)), água dos poros, água adsorvida e água do retículo (Figura 9 (C)). Os produtos moldados por extrusão apresentam água interpartículas e água de poros, já os conformados por prensagem, exibe pouca ou nenhuma água interpartículas, o que representa pouca variação na contração de secagem nos produtos finais (VAN VLACK, 1973).

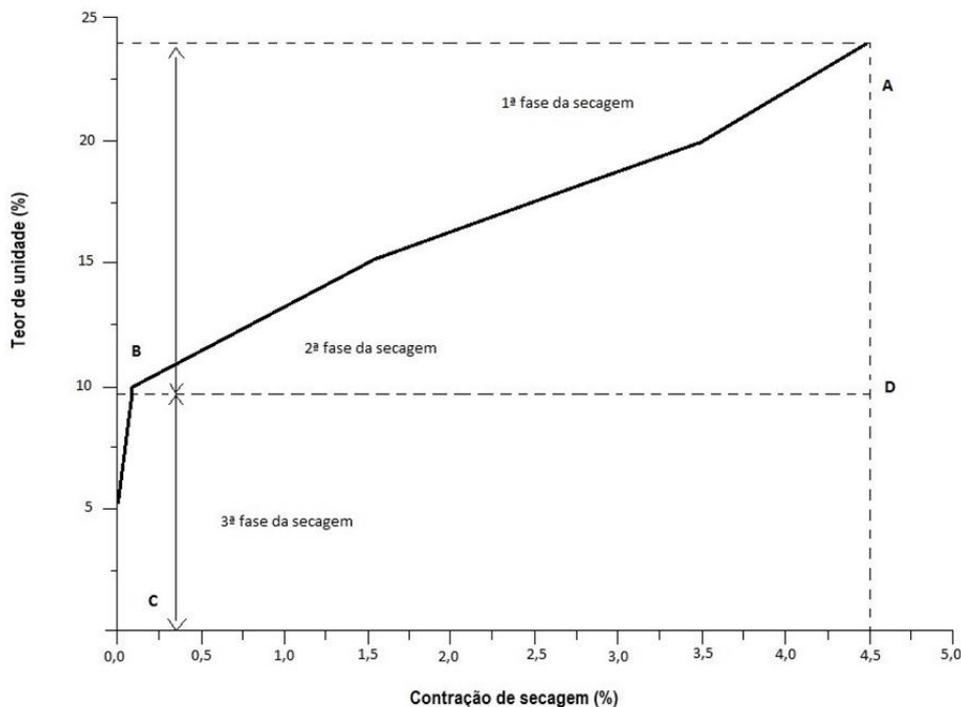
Figura 9 - Funcionamento de uma extrusora: (A) água distribuída no interior do produto cerâmico, (B) água interpartículas e (C) água do retículo.



Fonte: Adaptado de Van Vlack (1973).

Essa água presente entre as partículas é a responsável pela contração ou retração do produto cerâmico na primeira fase de secagem. A variação da retração linear de secagem é representada graficamente pela Curva de Bigot, onde se relaciona a percentagem de água livre em função da contração linear de secagem do produto cerâmico (ISERHARD, 2009; VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003). A Figura 10 abaixo mostra a curva de Bigot.

Figura 10 - Representação gráfica da curva de Bigot, relação entre a variação de contração de secagem versus o teor de umidade.



Fonte: Adaptado de Vieira et al. (2003).

Como pode ser observado na Figura 10, o ponto A representa o início da etapa secagem no qual se tem a quantidade de água adicionada na conformação da massa argilosa e, no eixo da abcissa, é possível obter o valor da retração total de secagem que o material cerâmico atingirá; o ponto B indica o princípio da eliminação da água intersticial, porém na prática isto não ocorre devido à secagem superficial ocorrer mais rapidamente que a secagem no interior do material cerâmico; a linha B-C representa a segunda fase de secagem em que se elimina a água intersticial; o ponto D representa simplesmente a divisão entre os dois tipos de água (VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003).

Na peça cerâmica conformada por prensagem, a umidade é menor do que a fabricada por extrusão. A peça prensada apresenta aproximadamente 6 % de umidade, e a secagem acontece de forma simples e rápida. Por esta razão tem maior produtividade com menor custo.

Para a peça cerâmica moldada por extrusão, a umidade contida no produto está entre 18 a 25 % ao sair da extrusora, e, por esta razão, deve passar pela secagem natural

antes da secagem artificial. Na secagem natural, a peça fica exposta ao ambiente para retirar a umidade superficial e, na secagem artificial, o material é seco de forma gradual e controlada, a fim de evitar o surgimento de trincas pela retirada incorreta da umidade do interior da peça (JÚNIOR, 2008).

#### **2.4.3.2 Sinterização do produto**

Após a secagem, uma peça cerâmica é geralmente aquecida a uma temperatura que depende da composição e das propriedades desejadas para a peça acabada. Durante a operação de sinterização, são obtidas as propriedades finais dos produtos cerâmicos como, porosidade, cor, estabilidade dimensional, resistência à flexão, entre outros (BETINI, 2007; CALLISTER, 2007).

Quando as peças cerâmicas são sinterizadas, ocorrem algumas transformações como, por exemplo, desenvolvimento de novas fases cristalinas e a formação de fase vítrea, isto tudo de acordo com os componentes da massa (BETINI, 2007). O grau desta fase vítrea, obviamente, controla as propriedades à temperatura ambiente da peça cerâmica onde a resistência, a durabilidade e a densidade são melhoradas à medida que a vitrificação aumenta. Os tijolos de construção são sinterizados, normalmente, a uma temperatura de aproximadamente 900 °C e são relativamente porosos (CALLISTER, 2007).

As reações e transformações que podem acontecer durante a etapa de sinterização da peça cerâmica são:

- Até 100 °C: eliminação da água livre não retirada totalmente na etapa de secagem;
- Próximo a 200 °C: elimina-se a água que permanece intercalada entre as pequenas partículas de argila;
- 350 °C a 650 °C: combustão das substâncias orgânicas contidas na argila; e 450 °C a 650 °C: decomposição da argila com liberação de vapor;
- Próximo a 570 °C: rápida transformação do quartzo;
- Acima de 700 °C: reações químicas da sílica com a alumina, formando sílico-aluminatos que oferecem à peça as características de dureza, estabilidade, resistência mecânica e química;
- 800 °C a 950 °C: carbonatos se decompõem e liberam dióxido de carbono CO<sub>2</sub>;

- Acima de 1000 °C: os sílico-aluminatos que estão em forma vítrea começam a amolecer, dando ao corpo maior dureza, compatibilidade e impermeabilidade (BETINI, 2007).

O tratamento térmico utilizado pelo setor de cerâmica vermelha ocorre a temperaturas situadas entre 800 °C a 1700 °C para a maioria dos produtos, e em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases: aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada, permanência durante certo tempo na temperatura especificada (patamar) e resfriamento até temperaturas inferiores a 200 °C. Este ciclo de queima pode durar de alguns minutos até dias, dependendo do tipo de produto (ABCERAM, 2015).

No entanto, é preciso um controle rígido do aquecimento até atingir a temperatura máxima a fim de evitar o aparecimento de defeitos ou perdas de produto. Por exemplo, para o patamar de 1000 °C, o tempo requerido é de 10 a 30 horas para o aquecimento (730 °C a 870 °C), 6 a 8 horas na temperatura máxima (900 °C a 1000 °C) e 6 a 25 horas para o resfriamento (ROMAN, 1993; BETINI, 2007).

## **2.7 Características finais de um produto cerâmico para construção civil**

Blocos cerâmicos são componentes que apresentam furos prismáticos e/ou cilíndricos perpendiculares às faces; e tijolos maciços possui uma forma de prisma de base retangular. As dimensões nominais (largura, altura, comprimento) variam de 10x20x20 cm a 20x20x40 cm para os blocos cerâmicos, e de 19x9x57 cm a 19x9x90 cm para os tijolos maciços (NBR 7170, 1983; NBR 15270, 2005; E SILVA, 2004). Outras características que podem ser citadas são a coloração avermelhada, estanqueidade<sup>6</sup>, resistência mecânica<sup>7</sup>, isolamento térmico<sup>8</sup>, isolamento acústico<sup>9</sup> (E SILVA, 2004).

---

<sup>6</sup> O produto deve vedar a entrada de água, ar, gases poluentes ou materiais particulados para o interior da edificação.

<sup>7</sup> Capacidade do produto em suportar ações mecânicas como cargas de estrutura, ventos e outros.

<sup>8</sup> Conforto aos usuários da edificação em relação à temperatura, umidade relativa e velocidade do ar, na área interna.

<sup>9</sup> Conforto sonoro aos usuários da edificação em relação a ruídos externos, internos, equipamentos e outros.

## 2.8 Defeitos no produto cerâmico

As peças cerâmicas, após a secagem e/ou queima, podem apresentar defeitos tais como rachaduras, trincas, fissuras e patologias, como o coração negro. Este último causa o inchamento, a deterioração da peça cerâmica e a alteração das propriedades mecânicas das peças.

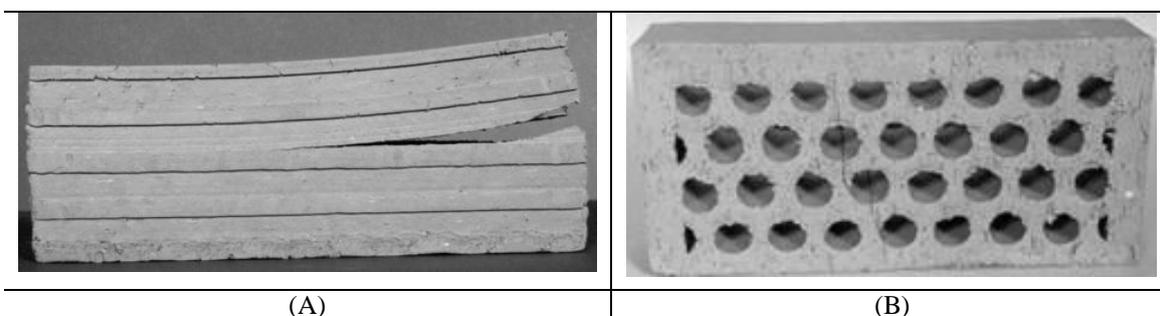
### 2.8.1 Rachaduras, trincas e fissuras

Os produtos cerâmicos, principalmente os tijolos podem apresentar rachaduras, fissuras e/ou trincas durante o processo de fabricação da peça, como também após a sua sinterização (HATTGE, 2004; VÉLEZ, 2005).

Desta forma, fatores relacionados à alta umidade de conformação da peça, granulométrica muito fina da matéria-prima (abaixo de 40  $\mu\text{m}$ ), má condição de operação da extrusora, secagem de maneira desigual da peça (produzem diferenças de contração) e secagem excessivamente rápida, estão associados ao processo de fabricação da peça (HATTGE, 2004; VÉLEZ, 2005). Já em relação a sinterização, as peças cerâmicas podem apresentar defeitos em virtude das diferenças de temperatura no interior do forno, principalmente nas etapas de pré-aquecimento e de resfriamento. As diferenças na espessura de parede das peças cerâmicas também podem contribuir para o surgimento de defeitos (VÉLEZ, 2005).

A Figura 11 mostra exemplos de peças cerâmicas com a presença de rachaduras (Figura 11 (A)), trincas e fissuras (Figura 11 (B)).

Figura 11 - Peças cerâmicas com rachaduras e fissuras.



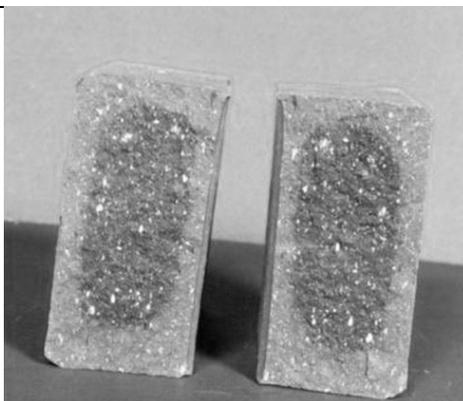
Fonte: Vélez (2005).

A consequência do aparecimento destes defeitos pode ser vista pela esfoliação ou separação das camadas, presença de laminações que interferem no som apagado da peça cerâmica, e diminuição da resistência mecânica (VÉLEZ, 2005).

### 2.8.2 Coração Negro

Consiste de um núcleo de coloração escura ou núcleo de redução que surge no interior da peça cerâmica devido à combustão incompleta (VÉLEZ, 2005). Esta região escura se estende de forma paralela a face e próxima da espessura ao longo da peça, muito embora desapareça quando próxima às bordas (DAMIANI, 2001). Dentre as principais causas, estão a presença de matéria orgânica ou compostos de carbono (interfere no ciclo de queima), e presença de óxidos de ferro na argila (problemas na matéria-prima favorecem o desenvolvimento do defeito) (DAMIANI, 2001, BARBA, 2002). A Figura 12 mostra uma peça cerâmica com formação de coração negro.

Figura 12 - Peça cerâmica com coração negro.



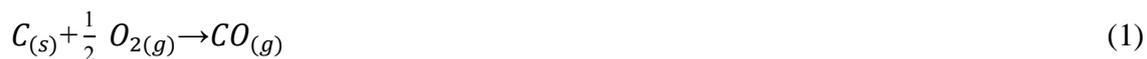
---

Fonte: Vélez (2005).

Em geral, a principal causa do coração negro é pela presença de matéria orgânica na matéria-prima contida na argila *in natura* ou por adição durante o processo de fabricação de combustíveis orgânicos, coque, carvão e outros. Porém, somente a presença de substâncias orgânicas na massa argilosa não forma o núcleo de redução. A ação conjunta dessas substâncias com componentes redutores, como argila muito fina e/ou com alta plasticidade e ciclo de queima muito rápido, intensificam a formação de coração negro (VÉLEZ, 2005).

As transformações e reações químicas que ocorrem no desenvolvimento do coração negro são:

- Próximo a 500 °C, a matéria orgânica na ausência de oxigênio sofre a carbonização ou pirólise, ou seja, ao invés de produzir dióxido de carbono, forma monóxido de carbono, como expressa a Equação 1:



- O monóxido de carbono na presença de hematita (ferro mais estável), reage e produz óxido reduzido ou óxido ferroso, de acordo com a Equação 2:



O óxido reduzido apresenta uma coloração escura que se caracteriza por um composto mais fundente do que no estado oxidado. Esta região da massa que contém o ferro reduzido tende a fechar os poros da peça, dificultando o acesso do oxigênio dentro da massa e impedindo também a saída de gases do interior da peça cerâmica para a atmosfera do forno (DAMIANI, 2001, BARBA, 2002).

Em virtude disto, as principais consequências da formação do coração negro em peças cerâmicas são: o inchamento da peça cerâmica, deformações piropásticas e deterioração das características técnicas das peças (BARBA, 2002).

Inchamento da peça cerâmica - é ocasionado pela liberação de monóxido e dióxido de carbono provenientes da redução dos óxidos de ferro e da sílica do carbono, em meio a altas temperaturas. Nesta ocasião há redução da porosidade, impedindo o desprendimento dos gases no interior da peça durante a queima. Outro ponto é que o inchamento também pode ser provocado pela combinação do óxido ferroso, que é um fundente muito ativo com a argila, gerando e substituindo silicatos de baixo ponto de fusão que bloqueia os poros da peça cerâmica. Geralmente, isto ocorre acima de 650 °C no qual a massa argilosa se encontra no estado piropástico (DAMIANI, 2001, VÉLEZ, 2005).

Deformações piropásticas - quando o volume do coração negro é representativo, há maior tendência de sua formação durante a etapa de queima. Isto ocorre porque a região da peça cerâmica em que se forma o coração negro possui maior volume de fase líquida e menor viscosidade do que no restante da peça (DAMIANI, 2001).

## **2.9 Formas de reduzir defeitos nos materiais cerâmicos oriundos do coração negro**

Através da identificação da causa e do desenvolvimento do coração negro, é possível buscar alguma alternativa viável para a eliminação deste defeito. Dentre as variáveis que podem ser modificadas estão, a escolha das matérias-primas, densidade das peças após a compactação da prensagem, espessura da peça cerâmica, correção e/ou injeção de oxigênio no interior do forno durante o ciclo de sinterização (DAMIANI, 2001; VÉLEZ, 2005).

Escolha das matérias-primas - optar por uma argila como a montmorilonita, por exemplo, que contenha menor concentração de ferro (Fe) e carbono (C), ou seja, baixos teores de matéria orgânica na matéria-prima, a fim de evitar o desenvolvimento do coração negro. Procurar utilizar argilas não muito plásticas ou adequar a plasticidade da massa cerâmica com adição de desplastificantes, a fim de aumentar o tamanho dos poros. Adicionar pequenas quantidades de dióxido de manganês ( $MnO_2$ ) que possui uma ação oxidante e que auxilia na redução ou eliminação do coração negro. Contudo, sua eficácia depende do grau de pureza do minério e sua adição, possivelmente, desenvolve uma coloração escura nas peças cerâmicas (DAMIANI, 2001, VÉLEZ, 2005).

Escolha do ciclo de sinterização - a otimização do ciclo de queima deve conter um período prolongado na temperatura de 600 °C a 800 °C, para que haja o processo de decomposição e oxidação completa no interior da peça cerâmica. Este ciclo deve possibilitar então, a oxidação de toda a matéria orgânica contida na massa argilosa antes que a absorção de água diminua e dificulte a entrada de oxigênio e a saída dos gases CO e CO<sub>2</sub>. Quando o ciclo é muito rápido e/ou fornos muito curtos, há maior tendência ao aparecimento do coração negro na peça (DAMIANI, 2001, VÉLEZ, 2005).

- O pré-aquecimento da peça cerâmica no forno é de grande importância, pois o gradiente de temperatura entre a superfície e o interior da peça cerâmica necessita ser a menor possível. Isto evita que os poros se fechem pela ação de materiais fundentes que impedem o fluxo de oxigênio no interior da peça, como também a realização do cozimento dos óxidos.

- Modificar a atmosfera do forno na zona de pré-aquecimento ou aumentar a concentração de oxigênio no interior do forno, através da injeção de ar.

- Possuir circulação de ar entre as peças cerâmicas, aumentando o distanciamento entre elas.

- Evitar que a peça contenha umidade ao entrar no forno, caso contrário o tempo necessário para a queima é maior, facilitando o desenvolvimento do coração negro (VÉLEZ, 2005).

## **2.10 Ensaios de caracterização das matérias-primas (argila e resíduos)**

A caracterização das matérias-primas tais como ensaios de granulometria, índices de consistência, análise química, térmica e mineralógica, tem grande importância a fim de conhecer as características do material estudado e sua aplicabilidade, e também, o que esperar do produto cerâmico.

O Quadro 1 mostra as principais características destes ensaios e as suas respectivas referências.

Quadro 1 - Ensaio de caracterização utilizados nas matérias-primas.

| Ensaio  | Características   | Referências   |
|---|---|---|
| Análise granulométrica  | Consiste em reconhecer os tamanhos de grãos encontrados no solo onde existem inúmeras partículas de tamanhos diferentes que, se analisados apenas pelo contato tátil ou visual, não seriam detectados facilmente. Observação: a fração de argila deve ser de 2 $\mu$ m para ser aplicado na construção civil.   | (GILLOTT, 1987; PINTO, 2006).                       |
| Limites de Atterberg  | Podem ser definidos pelos vários estados intermediários de consistência e teores de umidade, dentre as mudanças de estado: Limite de Liquidez, onde o solo passa do estado líquido para um estado plástico (LL) e Limite de Plasticidade, onde o solo passa do plástico para um estado sólido (LP) dos solos. Outras características como a massa específica dos grãos ( $\delta$ ), que é a relação do peso das partículas e seu volume, e o limite de contração (LC), que corresponde ao teor de umidade do solo (h), são normatizadas. | (PROUST; JULLIEN; LE FORESTIER, 2004; PINTO, 2006). |
| Análise Química-Fluorescência de Raios-X (FRX)  | É uma técnica que visa analisar a composição química da amostra, seja qualitativa ou quantitativa.  | (BERSH, 2011; BELMONTE, 2005).                      |
| Análise Química – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) | Esta técnica é uma das mais usadas em pesquisas científicas devido a sua rápida análise, onde podem identificar a presença de grupos químicos, a natureza as ligações químicas e sua reatividade.   | (SALES, 2012).                                      |
| Análises Térmicas- Análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)             | São as técnicas mais utilizadas no estudo da argila, onde uma permite obter as variações quantitativas de massa da amostra em função da temperatura e a outra, dispõe informações a respeito das alterações físicas ou químicas associadas ao efeito do fluxo de calor.   | (IONASHIRO, 2004).                                  |
| Análise Mineralógica- Difração de Raios-X (DRX)   | Esta técnica é utilizada para determinar fases cristalinas em uma amostra, no qual os átomos estão ordenados em planos cristalinos, separados entre si por distâncias equivalentes a aos comprimentos de onda dos raios X.  | (BERSH, 2011).                                      |

Fonte: O autor (2016).

## **2.11 Ensaaios de caracterização dos produtos**

Nesta seção, são abordados ensaios de caracterização física e mecânica em que os produtos cerâmicos são submetidos, tais como a umidade de conformação, contração linear de secagem e de queima, tensão de ruptura à flexão em três pontos, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e perda ao fogo.

O Quadro 2 mostra as principais características destes ensaios e as suas respectivas referências.

Quadro 2 - Ensaios de caracterização utilizada nos produtos.

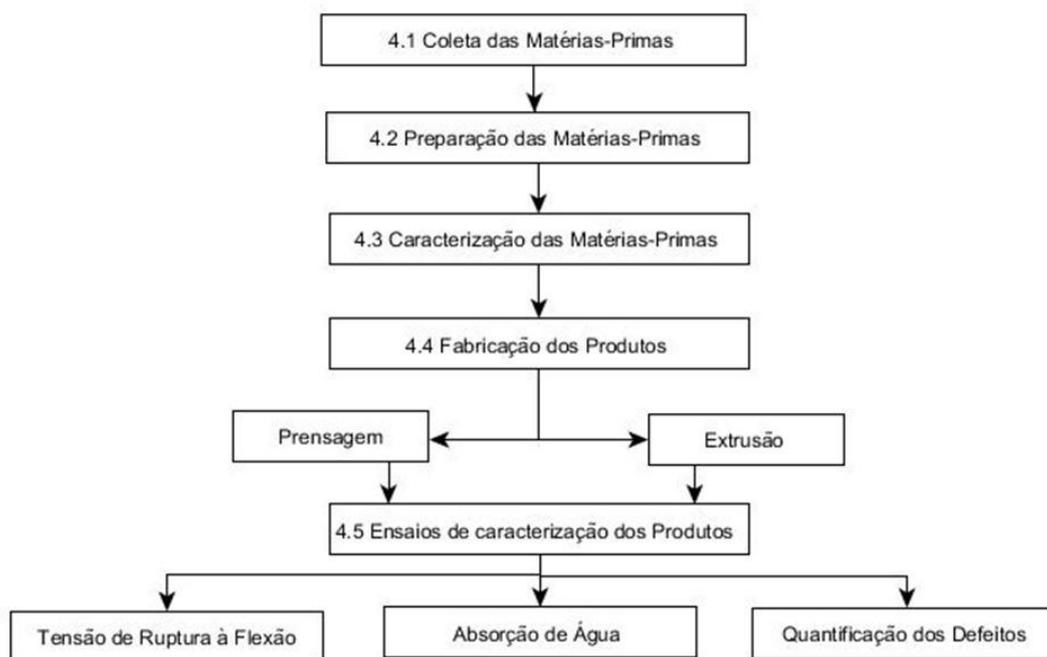
| Ensaio  | Características   | Referências   |
|---|---|---|
| Umidade de conformação (U)                      | A umidade de conformação está relacionada à água que é adicionada à massa cerâmica seca com o intuito de se obter uma massa cerâmica plástica, para permitir sua conformação por extrusão ou prensagem.   | (ISERHARD, 2009).   |
| Contração linear (CS e CQ)                      | A contração ou retração linear é a variação dimensional que o material cerâmico sofre quando diminui seu volume devido à perda de umidade. Ocorre durante a secagem e, também durante a queima. A contração linear de secagem ou após a queima não pode ultrapassar 12%, pois na peça cerâmica poderão surgir deformações ou trincas. | (COLLATO, 2008), (FACINCANI, 2002; ZACCARON et al., 2015b). |
| Tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF) | O princípio do ensaio está na aplicação de uma determinada carga P no centro de um corpo de prova específico. Quando o ensaio é executado em uma barra bi apoiada com aplicação de carga no centro da distância entre os apoios, ou seja, existem três pontos de carga (uma direta e duas reações nos apoios).                        | (CALLISTER, 2007), (GARCIA; SPIM; DOS SANTOS, 2012).        |
| Absorção de água (AA)                           | É um teste físico que é realizado nos produtos e se caracteriza por quantificar em porcentagem a porosidade aberta da peça cerâmica através da massa do produto saturado em água e da massa do produto seco.  | (DA SILVA, 2010; KNISS, 2005; ZIMMER, 2003).                |
| Porosidade aparente (PA)                        | Também se fundamenta no método de absorção, porém a diferença está em calcular a massa imersa, a qual utiliza o princípio de Arquimedes (deslocamento de um fluido por um corpo imerso).  | (DA SILVA, 2010; ZIMMER, 2003).                             |
| Massa específica aparente (MEA)                 | É uma medida da densidade do material cerâmico, no qual estão incluídas todas as porosidades, fases e defeitos do retículo. A maneira mais utilizada para sua medição também é por meio de imersão em líquidos.   | (KNISS et al., 2012).                                       |
| Perda ao fogo (PF)                              | É a quantificação de perda de massa do material cerâmico após a etapa de queima.  | (M-CIENTEC, C-028, 1995).                                   |

Fonte: O autor (2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, na Figura 13, é ilustrado o fluxograma geral da metodologia para o desenvolvimento deste trabalho, partindo da coleta das matérias-primas e resíduos sólidos, até as análises dos produtos cerâmicos.

Figura 13 - Fluxograma geral da metodologia para o desenvolvimento deste trabalho.



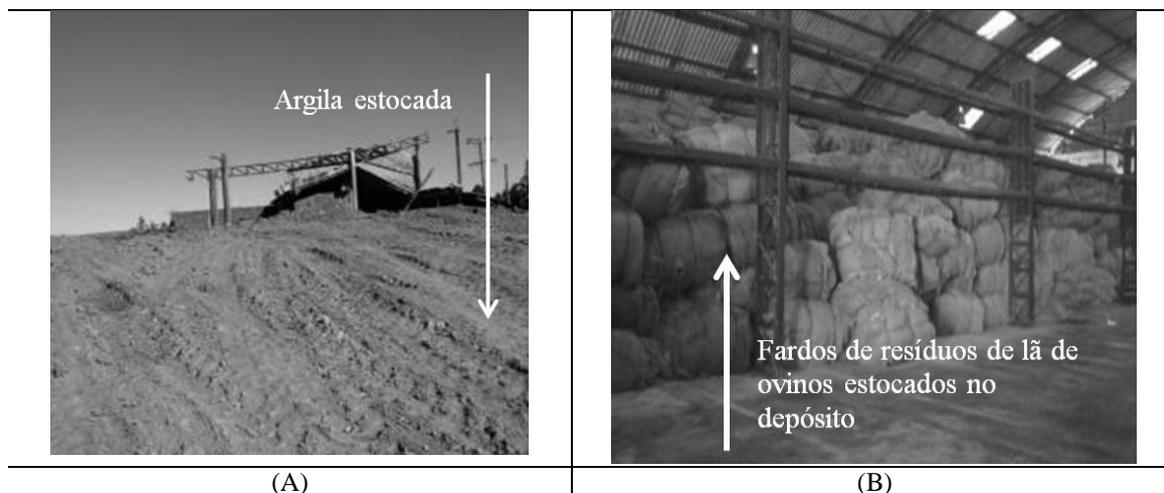
Fonte: O autor (2016).

#### 3.1 Coleta das matérias-primas

A argila (Figura 14 (A)), utilizada neste estudo, foi coletada em uma empresa de cerâmica vermelha da cidade de Bagé-RS. Já a cinza de resíduos de lã de ovinos (CL) (Figura 14 (B)), objeto deste estudo, provêm de resíduos contendo: lã, esterco e terra, oriundos do processo de beneficiamento da lã em uma indústria têxtil, situada no município de Bagé-RS.

Foram coletados aproximadamente 300 kg de argila e 120 Kg de resíduo de lã de ovinos.

Figura 14 - Coleta das matérias-primas: (A) argila estocada no pátio da empresa e (B) resíduos de cinza de lã de ovinos estocados na indústria têxtil.



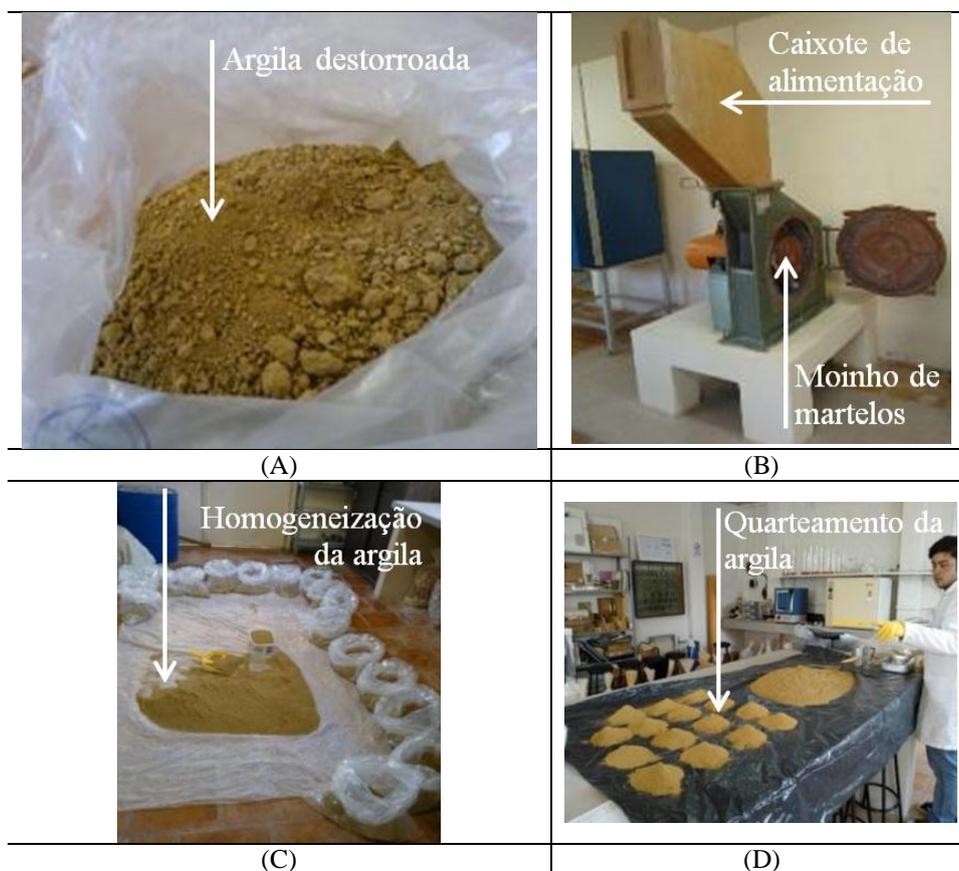
Fonte: O autor (2016).

O procedimento experimental das matérias-primas foi desenvolvido em duas fases: na primeira fase, realizou-se um pré-tratamento da matéria-prima (argila *in natura*) e do resíduo sólido; na segunda fase, foram realizados testes de caracterização nas matérias-primas e formulações conforme será visto a seguir.

### 3.2 Preparação das matérias-primas

Primeiramente, a argila foi seca à temperatura de 15 °C durante três semanas e depois cominuída ou destorroada para adquirir uma granulometria reduzida, nas dependências do Campus Bagé da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) (Figura 15 (A)). Fez-se o uso de moinho de martelos (Figura 15 (B)) para a pulverização da argila e, subsequentemente, homogeneização (Figura 15 (C)), quarteamento (Figura 15 (D)) e mantida reservada para ser incorporada ao resíduo. A Figura 15 ilustra a sequência da preparação da argila *in natura*.

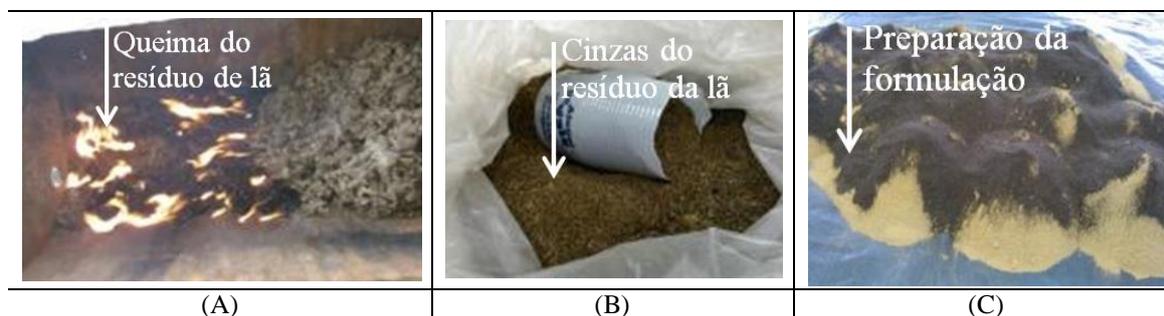
Figura 15 - Preparação da argila in natura: (A) e (B) redução da granulometria da argila, (C) homogeneização e (D) quarteamento da argila.



Fonte: O autor (2016).

Por fim, foi realizada a queima de resíduos da lã ao ar livre em um latão de 100 L com um corte longitudinal (Figura 16 (A)). Esta foi exposta a mais uma queima (Figura 16 (B)), a fim de certificar que as fibras estavam devidamente rompidas e preparadas para a fase seguinte, o peneiramento. A cinza de lã foi peneirada em um conjunto de peneiras até 80 mesh, por 8 minutos com vibração de 9 rotações por minuto, com a finalidade de selecionar somente as frações retidas na peneira mesh 80 (abertura = 0,177 mm) e no fundo. O motivo da seleção da granulometria destacada foi em vista da fração de grãos da cinza aproximar-se da argila. Em seguida, a cinza também foi reservada para ser adicionada à argila (Figura 16 (C)). A Figura 16 mostra a sequência descrita para o resíduo de lã de ovinos.

Figura 16 - Etapas de preparação do resíduo de lã de ovinos: (A) queima do resíduo de lã de ovinos, (B) cinzas obtidas após a primeira queima dos resíduos e (C) cinzas adicionadas à argila *in natura*.



Fonte: O autor (2016).

A Tabela 1 apresenta a nomenclatura das matérias-primas e formulações elaboradas: argila *in natura* (A0) e argila com cinza de lã de ovinos (CL).

Tabela 1 - Nomenclatura das matérias-primas e das formulações realizadas.

| Nomenclatura das formulações | (% em peso) de cinza |    |
|------------------------------|----------------------|----|
| A0                           | -                    | 0  |
| -                            | CL5                  | 5  |
| -                            | CL10                 | 10 |
| -                            | CL20                 | 20 |
| -                            | CL30                 | 30 |

Fonte: O autor (2016).

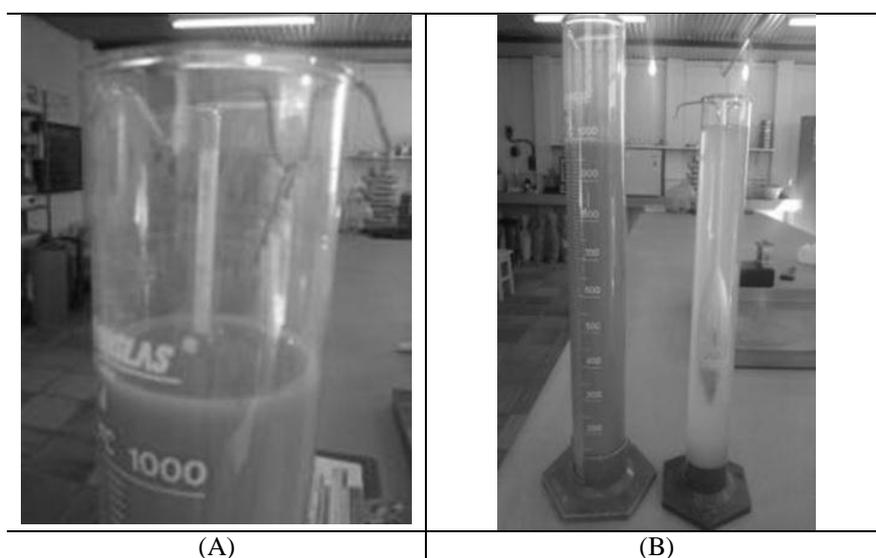
É importante salientar que se optou em adicionar até 30 % em peso de CL nas formulações, em virtude da utilização de cinza de casca de arroz em argila *in natura* na mesma faixa de concentração, já aplicada na olaria local para a fabricação de tijolos cerâmicos.

### 3.3 Caracterização das matérias-primas

Análise granulométrica - Para a realização deste ensaio utilizou-se a NBR 7181 (1984), que foram pesados 70 g da amostra passante na peneira mesh 10. Em seguida, a porção foi transferida para um béquer de 250 cm<sup>3</sup> e adicionou-se 125 cm<sup>3</sup> da solução de hexametáfosfato de sódio (concentração de 45,7 g do sal em 1000 cm<sup>3</sup>) com o auxílio de proveta. O conteúdo do béquer foi agitado com o auxílio de um bastão de vidro e este permaneceu em repouso por um período de 24 horas. Transcorrido esse tempo, o

conteúdo do béquer foi transferido para o copo de dispersão onde foi iniciado o processo de agitação durante 15 minutos. Logo após, o conteúdo do béquer foi transferido para uma proveta de 1000 cm<sup>3</sup> onde se preencheu com água destilada até completar o volume correspondente. Em seguida, agitou-se a proveta por aproximadamente 1 minuto e depois iniciou-se a cronometragem da etapa de sedimentação. Foi imerso o densímetro na dispersão (Figura 17 (A)) e efetuadas as leituras dos tempos de sedimentação no decorrer de 24 horas. Logo após cada leitura do densímetro na dispersão, retirou-se o densímetro para colocá-lo numa proveta com água destilada (Figura 17 (B)) na mesma temperatura da dispersão.

Figura 17 - Etapas do ensaio de granulometria realizado nas formulações: (A) densímetro na dispersão e (B) proveta com água destilada.

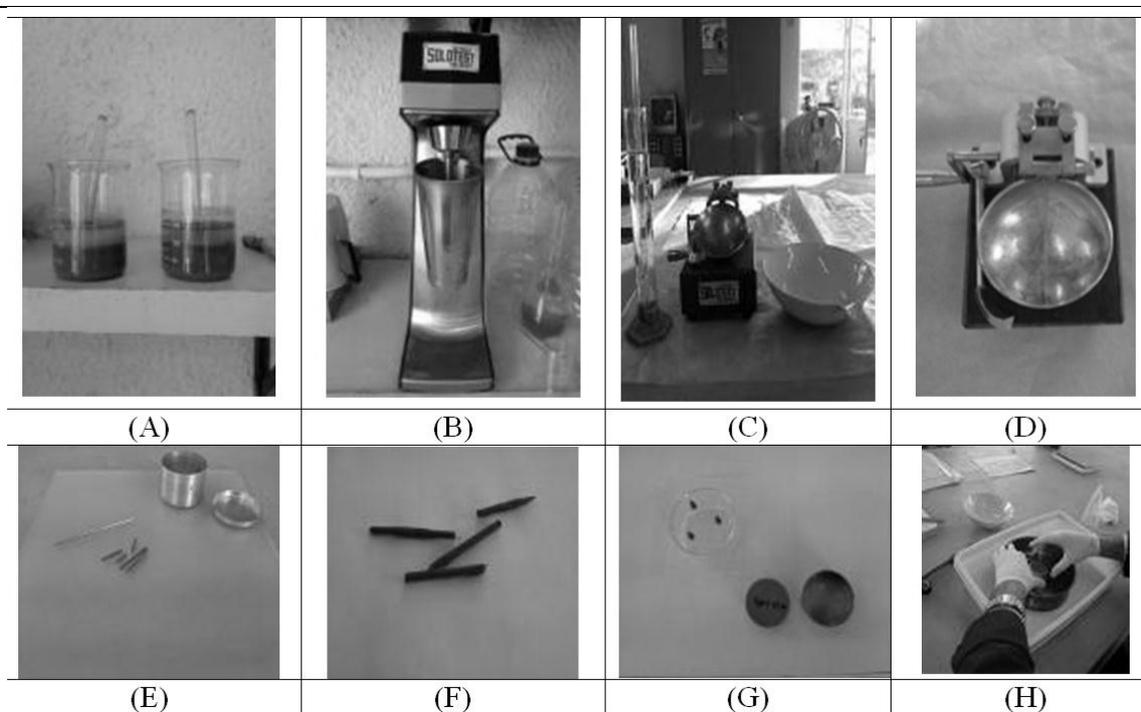


Fonte: O autor (2016).

A leitura das temperaturas da dispersão foi realizada com um termômetro com resolução de 0,1 °C, depois de cada leitura do densímetro. Após a última leitura, a amostra da proveta foi vertida nas peneiras correspondentes a 4, 10, 16, 30, 40, 60, 100 e 200 mesh, lavando-as com água para que toda a amostra fosse desagregada.

Índices de Consistência - Para esta etapa, foram separadas aproximadamente 200 g de argila e peneiradas em malha de 0,42 mm para a realização dos testes físicos: massa específica dos grãos, limite de liquidez, limite de plasticidade e limite de contração. A Figura 18 ilustra as etapas destes testes físicos.

Figura 18 - Etapas do ensaio de granulometria realizado nas formulações: (A) e (B) determinação da massa específica de grãos; (C) determinação do limite de liquidez; (D) aparelho Casagrande; (E) determinação do limite de plasticidade; (F) cilindro de argila moldada.



Fonte: O autor (2016).

A seguir, serão descritos os procedimentos para a realização dos testes físicos ilustrados na Figura 18.

Massa específica dos grãos - Para a determinação da massa específica de grãos (Figura 18 (A) e (B)), foi utilizada a NBR 6508 (1984). Foi necessário coletar aproximadamente 70 g da argila que foi colocada em balão volumétrico de gargalo liso de 500 ml (Marca Pirex classe A), juntamente com água destilada. Aplicou-se vácuo por 15 minutos e, em seguida, deixou-se em repouso por 18 horas. Depois, esta mistura de argila e água foi transferida para um copo de dispersão e agitada por 15 minutos. Logo após, a mistura foi desaerada em banho-maria por cerca de 30 minutos. O balão com a mistura foi pesado e mediu-se a temperatura da água destilada contida nele, para dar seguimento ao procedimento normativo. Esse procedimento foi repetido uma vez para cada uma das formulações.

Limites de Atterberg – Para o (LL) (Figura 18 (C) e (D)) utilizou-se a NBR 6459 (1984), no qual com o auxílio do aparelho Casagrande são dados golpes (1/s) até fechar o sulco de 1 cm. Foi retirada uma porção de 5 g desta amostra, preenchida na cápsula

metálica (previamente pesada em balança analítica) e depois, pesada com a amostra. A cápsula foi levada à estufa em temperatura de 105 °C por 24 horas e após, pesada novamente. Esse procedimento foi repetido para todas as formulações.

Para o (LP) (Figura 18 (E) e (F)), foi empregada a NBR 7180 (1984). Moldou-se um cilindro de argila de aproximadamente 3 mm até o ponto que não fosse possível moldá-lo sem fissurar. A argila foi armazenada na cápsula metálica, pesada sem e com amostra, levada à estufa em uma temperatura de 105 °C durante 24 horas e, logo após, pesou-se novamente.

Para determinar o (IP) da argila, aplicou-se a Equação 3 (FIORI, 2009):

$$IP = LL - LP \quad (3)$$

Onde (IP) é o índice de plasticidade, (LL) o limite de liquidez e (LP) o limite de plasticidade. Esse procedimento foi repetido para todas as formulações.

Limite de contração do solo - Para a determinação do (LC) (Figura 18 (G) e (H)), utilizou-se a NBR 7183 (1982), onde se retirou uma porção de 5 g da argila para ser usada no ensaio do (LL), preencheu-se uma cápsula metálica (previamente pesada em balança analítica) e pesou-se com a amostra. A cápsula foi levada à estufa em temperatura de 105 °C por 24 horas e após, pesada novamente.

Depois da secagem da argila na cápsula metálica, desenformou-se uma pastilha a qual serviu para determinar o seu volume. Para isso, foram medidos o diâmetro e a altura da pastilha com o auxílio de um paquímetro. Em sequência, a pastilha produzida foi imersa dentro de uma cápsula de vidro, contendo mercúrio líquido, medindo o volume deslocado por este.

Esse procedimento foi repetido para todas as formulações.

Todas as análises descritas anteriormente foram realizadas no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Campus Bagé da Universidade da Região da Campanha (URCAMP).

XRF - Para a obtenção dos dados de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (FRX/EDX), as matérias-primas foram enviadas e analisadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

XRD – As análises mineralógicas foram realizadas no Difratorômetro de Raios-X, modelo Rigaku ULTIMA IV, JP (Figura 19), localizado no Laboratório de Física RX (LFRX) 1102 do Campus Bagé (UNIPAMPA). As amostras em pó foram fixadas em suporte de vidro e analisadas sob as condições de radiação cobre  $K\alpha$ , voltagem de 40 kV, corrente de 20 mA, varredura angular em  $2\theta$  de 10 à 100° e com taxa de leitura em 0,05/1 passo por segundo.

Figura 19 - Difratorômetro de Raios-X utilizado no presente trabalho.



Fonte: O autor (2016).

FT-IR – Para esta análise foi utilizado o espectrômetro de infravermelho AR-FT-IR Spectrum Two Perkin Elmer (Figura 20), Laboratório de Licenciatura em Química do Campus Bagé (UNIPAMPA), com acessório de refletância total atenuada horizontal empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). A amostra primeiramente foi espalhada sobre a superfície de um cristal, e logo após, foi realizada a obtenção dos espectros de absorção. Todos os espectros foram obtidos na faixa de 500  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras a temperatura de  $25,0 \pm 1,0$  °C.

Figura 20 - Equipamento Espectrômetro de absorção na região do infravermelho.



Fonte: O autor (2016).

TGA e DSC - As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS. As amostras em pó das matérias-primas foram analisadas em um cadinho de platina nos equipamentos Shimadzu TGA-50 e Netzsch DSC - 404F1. Para a TGA foi utilizada uma atmosfera de gás inerte, com uma vazão de 40 ml/min e razão de aquecimento de 10 °C/min na faixa de 25 °C a 1000 °C. A quantidade de massa utilizada para cada amostra foi de 20 mg para a argila e 6,5 mg de cinza de lâ. Para a DSC usou-se uma mistura de gases N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, com uma vazão de 70 ml/min e razão de aquecimento de 5 °C/min na faixa de 20 °C a 1000 °C, com a alumina como material de referência. A quantidade de massa de amostra utilizada foi de 17 mg para a argila e 7 mg de cinza de lâ.

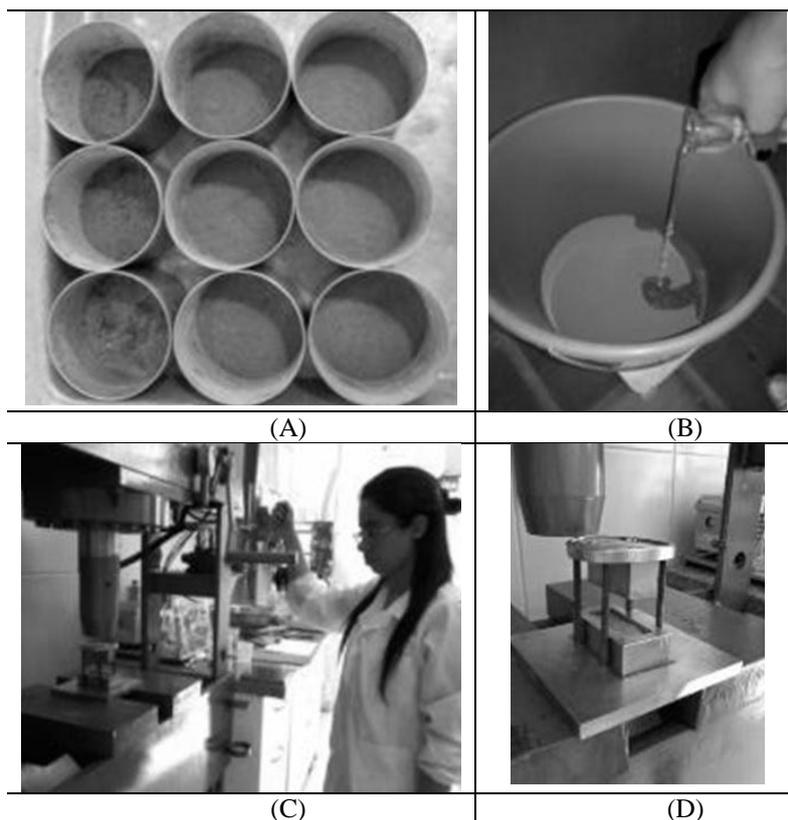
### 3.4 Fabricação dos produtos

A fabricação dos produtos ocorreu pelos métodos de prensagem e extrusão à vácuo, onde foram moldados aproximadamente 200 amostras de cerâmicos prensados e 500 de extrudados.

Prensagem – Neste método de conformação, inicialmente, fez-se o controle da umidade inicial das amostras (Figura 21 (A)) com a secagem em estufa a 110 °C por 24 horas, e após este período, adicionou-se água nesses materiais até atingir um percentual

de umidade entre 8 a 12 % em peso (Figura 21 (B)), a fim de se obter uma massa plástica adequada para este método. Abaixo estão ilustradas algumas das etapas da prensagem realizada, onde são mostradas a prensa hidráulica (Figura 21 (C)) e a moldagem do corpo de prova (Figura 21 (D)).

Figura 21 - Etapa de prensagem dos corpos de prova: (A) controle da umidade inicial das amostras; (B) água adicionada a amostra; (C) prensa hidráulica e (D) molde de aço.



Fonte: O autor (2016).

Os corpos de prova foram prensados com carga de 5 a 7,5 toneladas em prensa hidráulica motorizada, marca Nowak (capacidade de 60 toneladas), com auxílio de um molde de aço com dimensões de 65x25x5 mm (Figura 21 (D)). Foram conformados, 10 corpos de prova para cada formulação.

Extrusão - A moldagem dos corpos de prova ocorreu com uma extrusora de bancada à vácuo, marca Verdés, do Laboratório de Engenharia Civil – Campus Rural (URCAMP). Nesta etapa, adicionou-se água às amostras até atingir um percentual de 35 % de umidade para a formação de uma massa plástica (Figura 22 (A)), e em seguida, foram extrudados 100 corpos de prova de 10x3x2 cm para cada formulação (Figura 22 (B)).

Figura 22 - Etapa de extrusão dos corpos de prova: (A) e (B) massa plástica para moldagem dos corpos de prova.



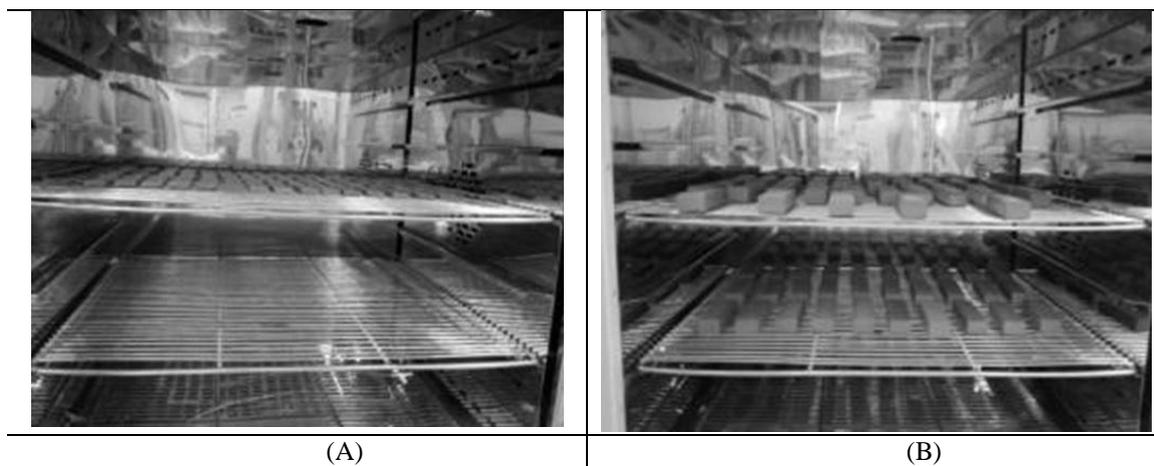
Fonte: O autor (2016).

Secagem dos corpos de prova - Após as etapas de moldagem por prensagem e extrusão dos corpos de prova, iniciou-se a secagem dos produtos cerâmicos. Esse processo foi constituído por dois tipos de secagem: secagem natural e artificial; visando à eliminação da maior parte da água interna dos corpos de prova com a finalidade de serem queimados posteriormente.

Os corpos moldados na prensa hidráulica, marca Nowak, foram secos em temperatura ambiente durante 24 horas e, logo após, foram colocados na estufa a  $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas (Figura 23 (A)).

Já os corpos de prova extrudados permaneceram em temperatura ambiente de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 3 semanas e, em seguida, foram submetidos a secagem artificial em estufa elétrica, Marca Nova Ética, durante 48 horas (Figura 23 (B)), a qual ocorreu através do aumento gradual da temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  nas primeiras 24 horas, e depois de  $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 18 horas e  $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante as últimas 4 horas.

Figura 23 - Etapa de secagem dos corpos de prova prensados (A) e extrudados (B) em estufa.

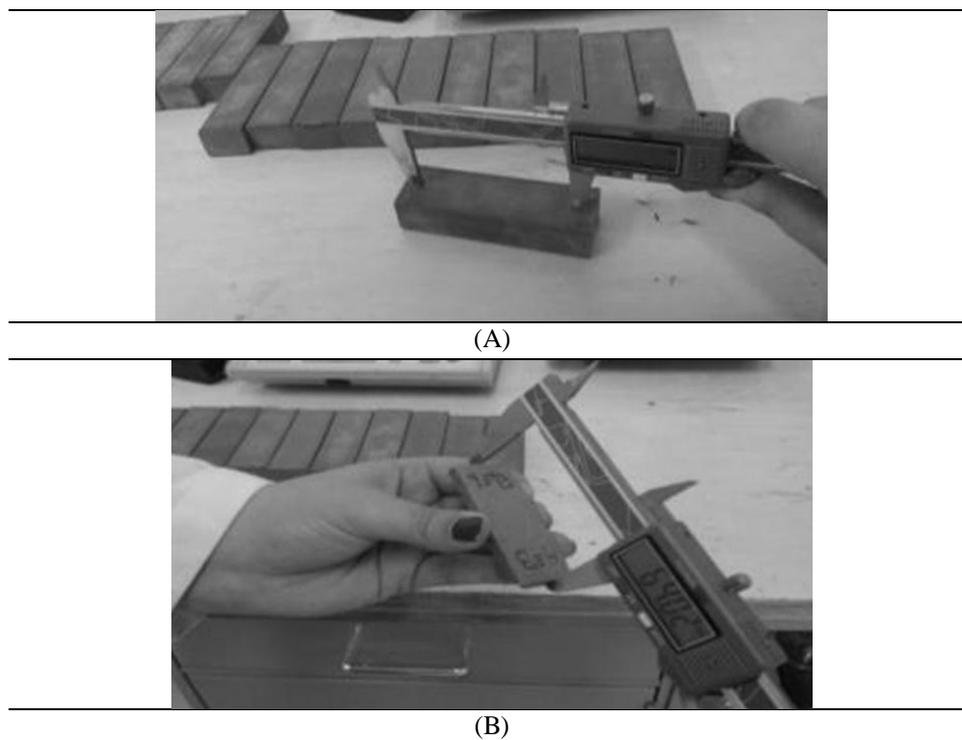


Fonte: O autor (2016).

Para o monitoramento dos corpos de prova, foram realizadas pesagens em uma balança semi-analítica marca Marte e modelo AS5500, e medições com auxílio de um paquímetro digital nos períodos após moldagem pelos processos de extrusão e prensagem e ao completarem seu ciclo correspondente em estufa. A medição da contração dos corpos extrudados foi realizada no local de marcação feito através de dois pontos distantes na face plana da base de 80 mm, conforme Figura 24 (A). Esta marcação foi realizada logo que os corpos saíram da extrusora.

As amostras prensadas foram medidas na face de maior dimensão (Figura 24 (B)). A coleta destes dados serviu para o controle do ciclo de secagem a fim de determinar a umidade de conformação e a contração linear. A determinação destes parâmetros foi realizada segundo o padrão normativo CIENTEC C-20 e C-21 (1995).

Figura 24 - Medições dos corpos de prova extrudados (A) e prensados (B) para a contração linear de secagem.



Fonte: O autor (2016).

A umidade de conformação e a espessura do corpo cerâmico estão diretamente relacionadas às perdas de massa e taxas de secagem do produto (ISERHARD, 2009). A umidade de conformação, dessa forma, vem quantificar a percentagem da perda de água durante a etapa de secagem, conforme a Equação 4:

$$U(\%) = \frac{P_0 - P_s}{P_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde  $U$  é a umidade de conformação,  $P_0$  a massa úmida do corpo de prova após a conformação e  $P_s$  a massa do corpo de prova seco à 110 °C (M-Cientec, C-020, 1995).

Na Equação 5, a seguir, encontra-se o cálculo da contração linear de secagem:

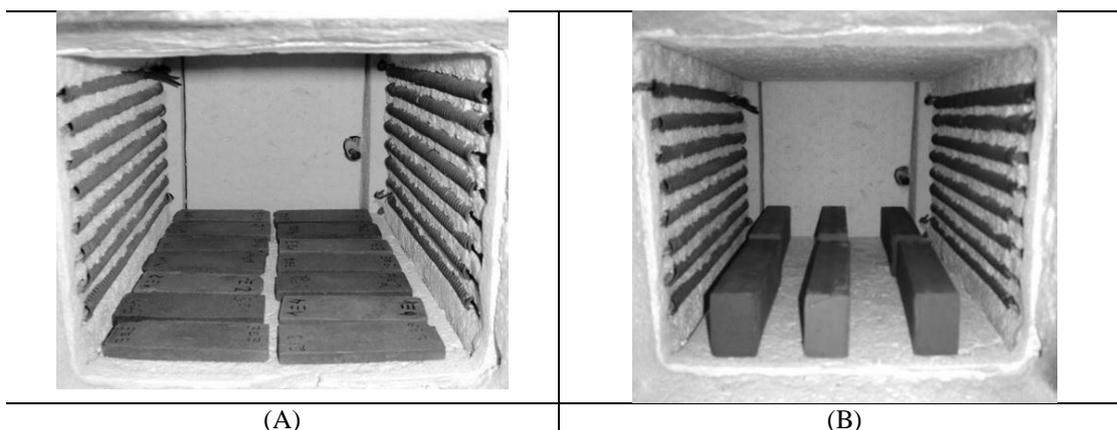
$$CS(\%) = \frac{L_0 - L_s}{L_0} \times 100 \quad (5)$$

onde  $CS$  é a contração linear de secagem,  $L_0$  o comprimento inicial do corpo de prova após a conformação e  $L_s$  o comprimento do corpo de prova seco à 110 °C (M-Cientec, C-021, 1995).

Sinterização dos corpos de prova – No início desta etapa foram realizadas 4 queimas em diferentes temperaturas e taxas de aquecimento em 4 fornos elétricos, com a finalidade de encontrar as melhores condições disponíveis. Com isso, 240 corpos de prova foram sinterizados antes de adequar as condições de sinterização.

Na etapa de sinterização, os corpos de prova prensados (Figura 25 (A)) e extrudados (Figura 25 (B)) de todas as formulações foram levados ao forno elétrico Sanchis, nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C.

Figura 25 - Corpos de prova prensados (A) e (B) extrudados durante a etapa de sinterização.



Fonte: O autor (2016).

A taxa de aquecimento utilizada foi de 100 °C/h para as três temperaturas de sinterização, contabilizando o processo em 10 horas (600 °C), 11 horas (700 °C) e 12 horas (800 °C) com um patamar de sinterização de 3 horas cada. O resfriamento dos corpos de prova ocorreu com o desligamento do forno, e somente foram retirados quando alcançaram uma temperatura em torno de 50 °C. Logo após, os corpos de prova foram medidos e pesados novamente e, assim, foi possível calcular a contração linear de sinterização em termos de porcentagem. Nesta etapa do trabalho, seguiram-se os procedimentos da norma do Cientec (C-026/95).

Na Equação 6 abaixo, encontra-se o cálculo da contração linear de sinterização:

$$CQ(\%) = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad (6)$$

onde  $CQ$  é a contração linear de sinterização,  $L_s$  o comprimento do corpo de prova seco à 110 °C e  $L_q$  o comprimento do corpo de prova após a sinterização (M-Cientec, C-026, 1995).

Deve-se destacar que esta etapa ficou marcada por vários testes e pré-testes realizados com alterações nas temperaturas, tempos e patamares de sinterização, em diferentes fornos, de diferentes laboratórios da (UNIPAMPA) e (URCAMP). Estes testes ocorreram no sentido de eliminar a formação de coração negro que ocorreu nos corpos extrudados desde a realização da primeira sinterização.

Perda ao fogo - A determinação da perda ao fogo foi fundamentada na pesagem dos corpos de prova cerâmicos, após as etapas de secagem a 110 °C e de sinterização. Tanto os corpos de prova prensados como os extrudados foram analisados e seus dados aplicados na Equação 7.

A perda ao fogo quantifica em percentagem a perda em massa, após secagem e queima dos corpos cerâmicos, como expressa a Equação 7:

$$PF(\%) = \frac{P_s - P_q}{P_s} \times 100 \quad (7)$$

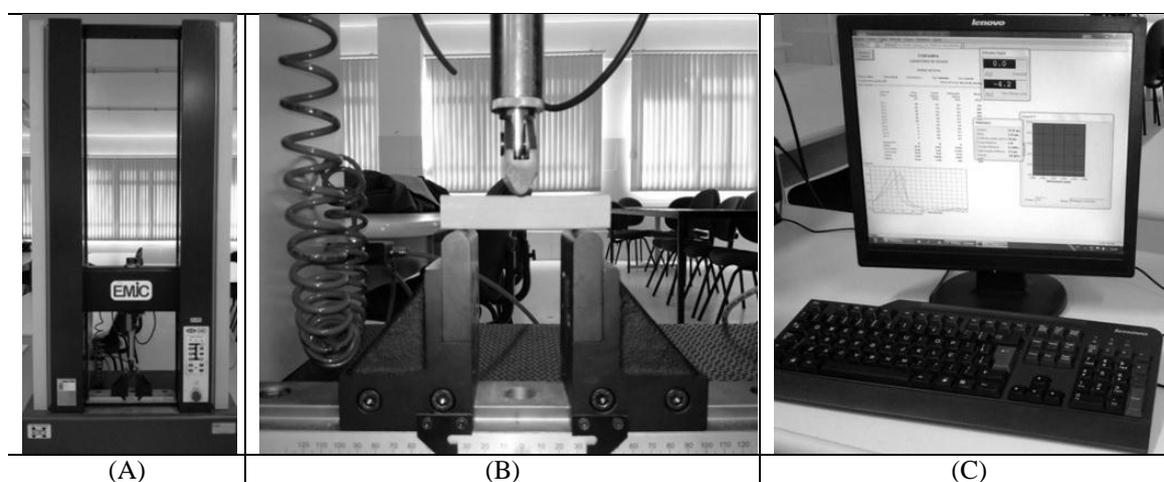
onde  $PF$  é a perda ao fogo,  $P_s$  a massa do corpo de prova seco à 110 °C e  $P_q$  a massa do corpo de prova após a sinterização (M-Cientec, C-028, 1995).

### 3.5 Ensaios de caracterização dos produtos

Os ensaios de caracterização foram realizados nos produtos após o processo de sinterização.

Tensão de ruptura à flexão - Para o ensaio da tensão de ruptura à flexão em três pontos foi utilizada uma máquina universal da marca EMIC com capacidade de aplicação de força de até 100 KN (Figura 26 (A)), localizado no Laboratório de Engenharia de Produção 1113 (UNIPAMPA). Os corpos de prova foram colocados em cima de dois apoios e, em seguida, foi aplicada uma carga de 5 KN concentrada no ponto médio (Figura 26 (B) e (C)). A velocidade de descida do êmbolo foi de 0,8 mm/min.

Figura 26 - Ensaio de ruptura à flexão em três pontos: (A) máquina universal; (B) carga aplicada no corpo de prova extrudado e (C) registro do ensaio no computador.



Fonte: O autor (2016).

A determinação da tensão de ruptura à flexão é efetuada conforme a Equação 8, e suas variáveis são ilustradas na Figura 27.

$$TRF = \frac{3 \times P \times L}{2 \times h^2 \times b} \quad (8)$$

onde  $TRF$  é a tensão de ruptura à flexão,  $P$  a carga de ruptura,  $L$  a distância entre os apoios,  $h$  altura do corpo de prova e  $b$  largura do corpo de prova (M-Cientec, C-027, 1995).

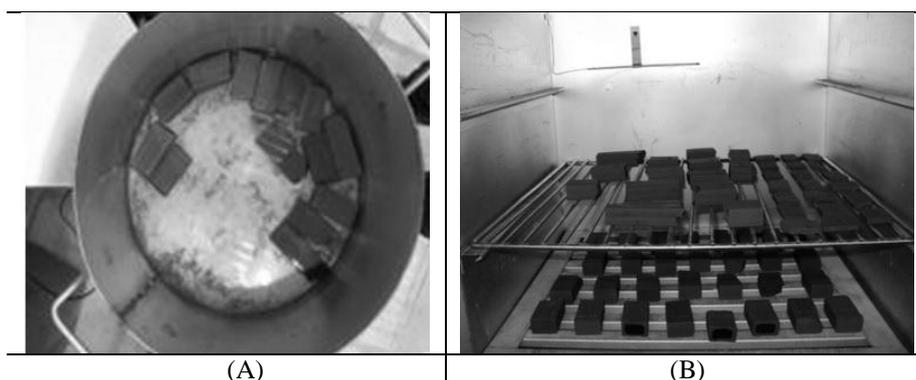
Figura 27 - Representação das variáveis utilizadas para determinar a tensão de ruptura à flexão em três pontos.



Fonte: Adaptado de Quintana (2001).

Absorção de água - A análise de absorção de água foi feita seguindo as normas da ABNT M-CIENTEC C – 022 – 1995. O ensaio de absorção ocorreu da seguinte forma: uma das metades dos corpos de prova prensados e extrudados após o ensaio de tensão de ruptura à flexão foram imersos em um recipiente (panela) com água (Figura 28 (A)) e fervidos durante 2 horas; a seguir, deixou-se esfriar até temperatura ambiente ainda imerso em água. Logo após, com o auxílio do pano de algodão, limpo e úmido, retirou-se o excesso de água da superfície de cada um dos corpos de prova e pesou-se em uma balança hidrostática Marca Marte, Modelo AS5500 (os corpos de prova foram mergulhados em água para pesagem).

Figura 28 - Ensaio de absorção de água dos corpos de prova: (A) corpos de prova imersos em um recipiente (panela) e (B) corpos de prova colocados na estufa.



Fonte: O autor (2016).

A pesagem foi realizada da seguinte maneira: separadamente cada um dos produtos foi pesado e anotou-se a massa do material saturado de água, sendo essa a massa úmida ( $M_u$ ). Por fim, os corpos de prova foram colocados na estufa à 110 °C

(Figura 28 (B)) por um período de 24 horas e então foram retirados e esperou esfriar; e após determinou-se a massa seca ( $M_s$ ). Esta análise foi realizada também com os corpos que foram extrudados.

A absorção de água pode ser calculada de acordo com a Equação 9:

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u} \times 100 \quad (9)$$

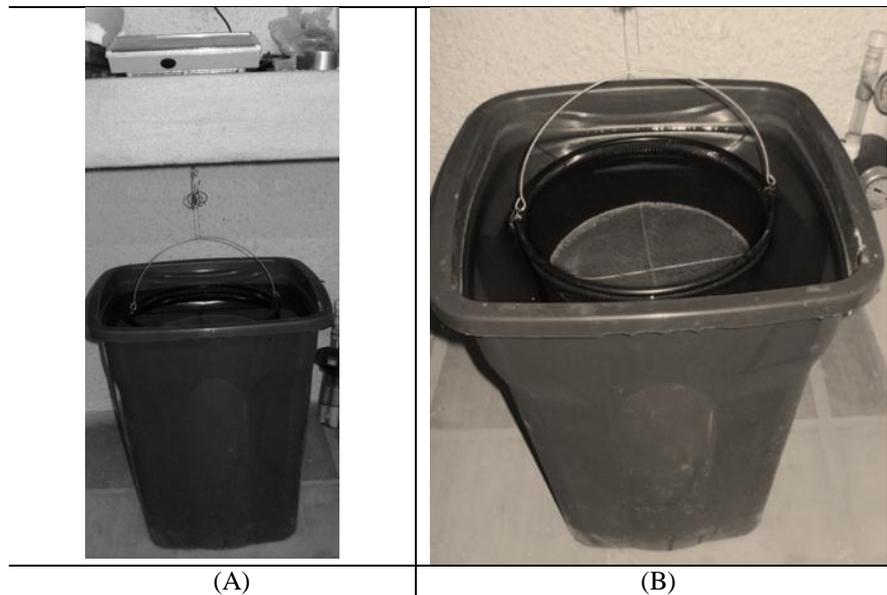
onde  $AA$  é a absorção de água,  $P_u$  a massa do corpo de prova saturado e  $P_s$  a massa do corpo de prova seco à  $110^\circ C$  (SILVA, 2010).

Porosidade aparente e massa específica aparente - Nestes testes, as metades dos produtos rompidos no ensaio de tensão de ruptura à flexão foram fervidas em água durante 2 horas, e mantidas cobertas por água para resfriamento até temperatura ambiente. A massa de cada corpo de prova imerso em água foi determinada com o auxílio de uma balança hidrostática (Figura 29 (A)), efetuando a pesagem com a amostra suspensa por um fio de arame fino, preso na parte inferior da balança (Figura 29 (B)), antes da pesagem a balança foi calibrada já com o fio metálico imerso em água.

Após a pesagem, os corpos foram enrolados em um pano limpo e úmido, para retirar o excesso de água superficial, e então, foi pesado separadamente para obtenção da massa do material saturado de água. Realizada esta etapa, os corpos foram colocados em estufa à  $110^\circ C$  por 24 horas e, quando retirados, foram pesados e a massa seca pôde ser determinada. Esta análise foi realizada também para as amostras prensadas.

Com a determinação da massa do corpo de prova imerso, massa saturada e massa seca pode-se obter os valores para a porosidade aparente e a massa específica.

Figura 29 - Ensaio de porosidade aparente e massa específica: (A) balança hidrostática e (B) cesto suspenso por um fio metálico.



Fonte: O autor (2016).

A porosidade aparente é obtida através da Equação 10:

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (10)$$

onde  $PA$  é a porosidade aparente,  $P_u$  a massa do corpo de prova saturado de água,  $P_s$  a massa do corpo seco,  $P_i$  a massa do corpo de prova saturado e imerso na água (M-Cientec, C-023, 1995).

O cálculo para a massa específica aparente é dado pela razão do peso seco pelo volume aparente da peça cerâmica, como expressa a Equação 11:

$$MEA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times \gamma_a \quad (11)$$

onde  $MEA$  é a massa específica aparente,  $P_s$  a massa do corpo de prova seco,  $P_u$  a massa do corpo saturado de água,  $P_i$  a massa do corpo de prova saturado e imerso na água e  $\gamma_a$  a massa específica da água (M-Cientec, C-024, 1995).

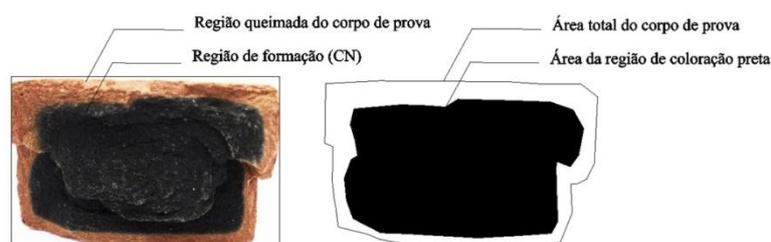
Quantificação dos defeitos nos produtos cerâmicos - Com o propósito de quantificar e classificar a formação da principal patologia encontrada nos produtos que

foram conformados por extrusão, desenvolveu-se um método de tratamento da imagem no *software* DraftSight. O método foi fundamentado no mapeamento da peça a partir de uma imagem preto e branco da região onde ocorreu a formação do corpo negro (CN). As peças foram fotografadas em um ambiente iluminado com luz artificial com uma câmera digital que assegurava manter uma mesma distância do corpo cerâmico a ser fotografado (um corpo cerâmico de cada formulação).

As imagens obtidas foram salvas em formato de figura JPEG e, em seguida, processadas pelo *software* gráfico DraftSight, segundo a sequência: a) determinação da área do corpo cerâmico fotografada; b) extração das regiões que não pertencem ao corpo cerâmico; c) determinação da área resultante e d) determinação na área resultante da quantidade relativa a região de coloração preta sobre o total de área da imagem.

A Figura 30 mostra o processo de análise realizado no próprio *software*.

Figura 30 - Imagem da quantificação do (CN) nos corpos cerâmicos extrudados.



Fonte: O autor (2016).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados encontrados nos ensaios de caracterização das matérias-primas e dos produtos finais.

### 4.1 Caracterização das matérias-primas

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos da distribuição granulométrica realizada em cada uma das formulações.

Tabela 2 - Nomenclatura das matérias-primas e das formulações realizadas.

|                  | A0 | CL5 | CL10 | CL20 | CL30 |
|------------------|----|-----|------|------|------|
| Argila (%)       | 33 | 31  | 30   | 27   | 25   |
| Silte (%)        | 59 | 61  | 58   | 59   | 59   |
| Areia total* (%) | 8  | 8   | 12   | 14   | 16   |

\* somatório das percentagens de areias finas, médias e grossas.

Fonte: O autor (2016).

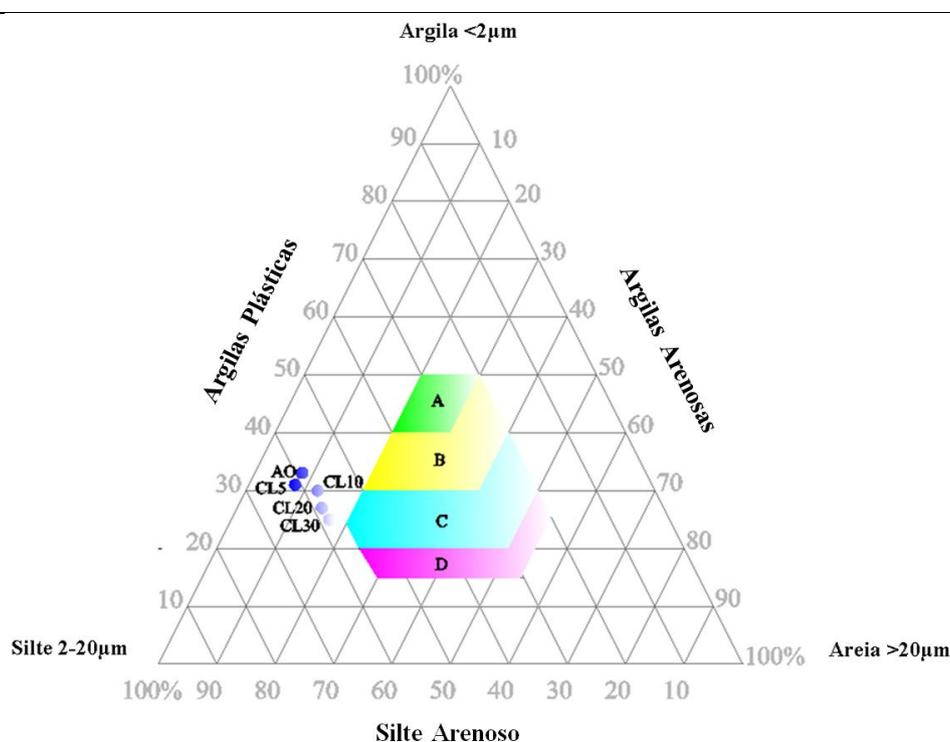
De acordo com a Tabela 2 pode-se verificar que os valores encontrados para as granulometrias da formulação A0 foram de 33 e 59 % das partículas presentes na fração argila/silte, respectivamente. As demais formulações apresentam uma percentagem das frações argila/silte de maneira semelhante à encontrada na formulação A0.

Pode-se afirmar que a fração argila/silte é extremamente importante para um processo de queima adequado, sem trincas. Partículas com tamanho elevado causam problemas na etapa de queima do tijolo, provocando trincas devido à transformação alotrópica do quartzo, que ocorre com redução de volume conforme Weizenmann (2013). Autores como Pinto (2006) e Weizenmann (2013) utilizaram nas suas pesquisas uma matéria-prima contendo um percentual semelhante ao utilizado neste estudo para as frações argila, silte e areia.

A partir dos dados da Tabela 2 foi possível construir o Diagrama de Winkler, no qual é utilizado para classificar as massas cerâmicas de forma tecnológica, conforme a imagem da Figura 31. Na estrutura externa desta ilustração é mostrada a escala em percentual relacionado a cada fração de material com suas respectivas granulometrias: fina com percentual de minerais argilosos (<2 µm), a fração silte (2 a 20 µm) e areia (>

20  $\mu\text{m}$ ). Outras informações contidas no diagrama informam que, a região “A em verde” é indicada para fabricação de produtos de difícil conformação e que necessitam de uma massa com alta plasticidade, a região “B em amarelo” é apropriada para fabricação de telhas, a região “C em ciano” é própria para fabricação de tijolos furados (blocos de vedação e estruturais) e a região “D em rosa” é apropriada para a fabricação de tijolos maciços conforme Queiroz (2009) e Rodrigues et al. (2015). Estas quatro regiões mencionadas compreendem as faixas granulométricas adequadas para compor cada massa.

Figura 31 - Diagrama de Winkler para as formulações.



Fonte: O autor (2016).

Como pode se observar na Figura 31, os pontos em azul fora da região colorida são as classificações encontradas para cada uma das formulações investigadas neste trabalho. Estes pontos ressaltam que as formulações resultam com a fração silte predominando sobre as frações argila e areia. Além disso, é possível visualizar que os pontos azuis estão posicionados fora da região considerada ideal para fabricação de blocos, telhas, tijolos e outros, no entanto, é comum autores utilizarem frações fora da área considerada ideal conforme os trabalhos de Pinto (2006) e Weizenmann (2013). A

classificação do Diagrama de Winkler indica que as amostras das formulações A0, CL5, CL10, CL20 e CL30 são classificadas como silte argiloso.

Queiroz (2009) explica que na prática ceramista a utilização da classificação granulométrica da massa é realizada de maneira empírica, sendo bastante comum o uso de uma mesma massa para fabricação de telhas e blocos cerâmicos. Isto demonstra que os limites entre as classes de argila não são rígidos.

A Tabela 3 mostra os resultados médios obtidos para os índices físicos de todas as formulações investigadas.

Tabela 3 - Resultados encontrados dos índices físicos para as formulações.

|                                   | A0        | CL5       | CL10      | CL20     | CL30     |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| LL (%)                            | 50,2±0,2  | 52,1±0,1  | 52,4±3,1  | 53,9±3,6 | 58,1±1,1 |
| LP (%)                            | 22,5±0,7  | 30,1±0,1  | 30,9±4,5  | 33,6±0,6 | 33,2±1,6 |
| IP (%)                            | 27,7±0,7  | 22,0±0,2  | 21,5±6,3  | 20,3±4,0 | 24,9±0,1 |
| LC (%)                            | 17,1±0,2  | 22,6±0,1  | 26,9±0,1  | 33,6±0,1 | 36,3±0,2 |
| ( $\delta$ ) (g/cm <sup>3</sup> ) | 2,70±0,00 | 2,68±0,00 | 2,67±0,00 | 2,58±0,0 | 2,52±0,0 |

Fonte: O autor (2016).

De uma maneira geral, percebe-se através da Tabela 3 que houve variação no limite de liquidez de 50,2 a 58,1 %, no limite de plasticidade de 22,5 a 33,6 %, e no índice de plasticidade de 20,3 a 27,7 %. Já para o limite de contração, a variação encontrada foi de 17,1 a 36,3 % e a de massa específica dos grãos de 2,52 a 2,70 g/cm<sup>3</sup>.

Analisando os valores encontrados na Tabela 3 com os da Tabela 2, nota-se que o aumento de percentagem de CL nas formulações resultou no decréscimo de argila e aumento na fração de silte. Desta forma, os índices físicos remetem exatamente a influência das frações de argila/silte informadas anteriormente. Para o limite de liquidez, por exemplo, o aumento de CL nas formulações indicou um aumento neste índice, fato que justifica também o decréscimo nos valores de plasticidade encontrados.

Godinho et. al, (2005); Macedo et al., (2008); Queiroz et. al (2010) encontraram limites de Atterberg para a argila dentro da mesma faixa de valores obtida para este estudo.

#### 4.1.1 Análises químicas das matérias-primas e formulações

A Tabela 4 apresenta o resultado da análise química da argila e da cinza de lâ obtida por XRF.

Tabela 4 - Resultados encontrados na análise química da argila e da cinza de lã de ovinos.

| Compostos                      | Argila<br>(% em peso) | Cinza de lã de<br>ovinos<br>(% em peso) |
|--------------------------------|-----------------------|---|
| SiO <sub>2</sub>               | 57,54                 | 1,88                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,15                 | 0,31                                    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,77                 | 0,13                                    |
| K <sub>2</sub> O               | 2,67                  | 0,73                                    |
| MgO                            | 1,12                  | 0,09                                    |
| CaO                            | 1,11                  | 0,35                                    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,81                  | -                                       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,24                  | -                                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,09                  | 0,06                                    |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,07                  | -                                       |
| SO <sub>3</sub>                | 0,07                  | 3,24                                    |
| MnO                            | 0,04                  | -                                       |
| SrO                            | 0,03                  | -                                       |
| Rb <sub>2</sub> O              | 0,03                  | -                                       |
| ZnO                            | 0,03                  | 0,02                                    |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -                     | -                                       |
| C                              | 12,21                 | 93,20                                   |

Fonte: O autor (2016).

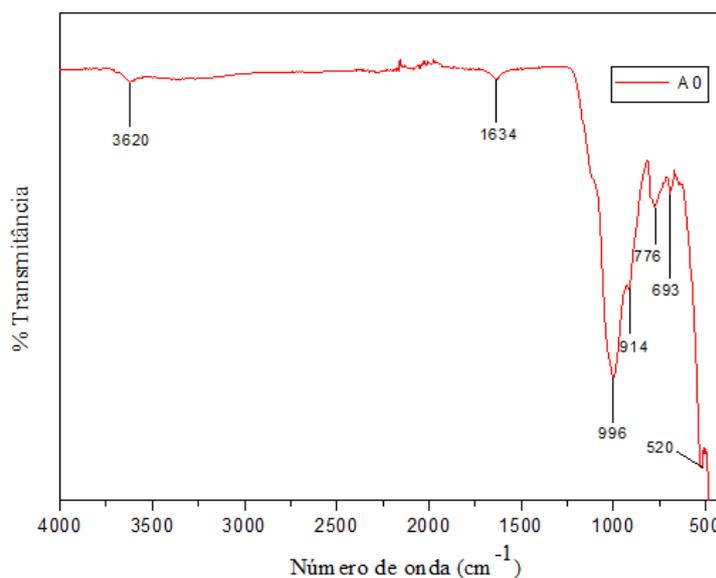
Observa-se que na argila há uma maior quantidade de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o que resulta em um total de 81,46 %. Essa composição encontrada se ajusta a percentuais característicos do argilomineral caulinita (QUINTANA, 2000; KNISS, 2005).

O percentual elevado de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) é responsável pela cor vermelha que os produtos adquirem após a sinterização. Os compostos K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O (óxidos alcalinos) somados contêm percentual de 2,91 %, o qual tende a reduzir a temperatura de queima e em quantidade elevada, podem causar tensões internas, trincas e conseqüentemente o decréscimo da resistência mecânica do produto conforme Fernandes (2002) e Kniess (2005).

O percentual de cinza gerada pela queima da argila atingiu 12,21 %, enquanto na cinza de lã de ovinos, este percentual foi de 93,20 %. Isto evidencia as características que estes materiais apresentaram após a sinterização do produto cerâmico. A patologia do coração negro também pode ser atribuída aos elevados percentuais de cinza encontrados nesta análise.

Com a utilização da técnica de FT-IR foi possível identificar as bandas características de grupos funcionais contidas nas formulações. Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 32, 33 e 34.

Figura 32 - Espectro da argila.



Fonte: O autor (2016).

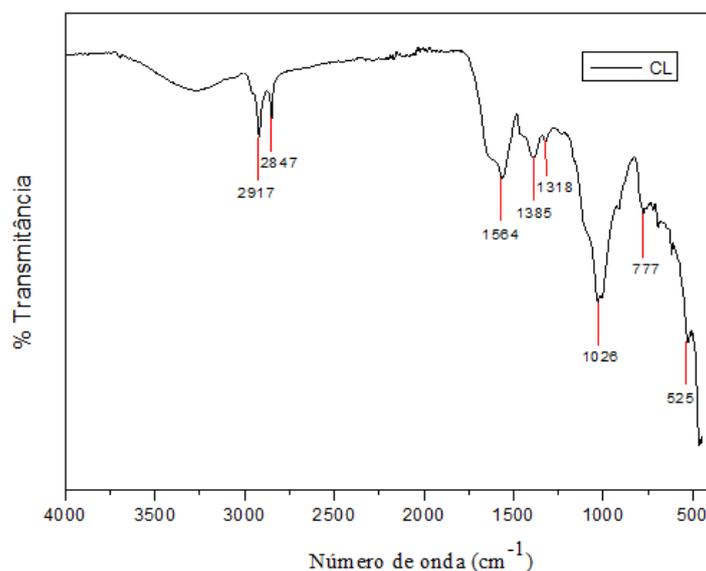
Analisando o espectro da argila evidenciam-se características do grupo O - H ( $3620\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento Al - OH ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ), estiramentos Si - O - Al ( $996\text{-}914\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento Si - C e substituições em aromáticos ( $776\text{ cm}^{-1}$ ) que são semelhantes a espectros já observados de polímeros fenol formaldeído e estiramento Si - O ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) (HAACK, 2010; ROCHA, 2016).

Segundo Pereira et al. (2013) a banda de absorção em  $3620\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos argilominerais esmectita ou caulinita, no qual possuem vibrações de estiramentos dos grupos Al - OH associados à água de hidratação. O grupo Al - OH - Al livre de ligações de hidrogênio apresentam bandas em  $1634$  e  $914\text{ cm}^{-1}$  conforme Rocha (2016). A absorção observada corresponde à deformação do grupo hidroxila característico da caulinita e, comum a todas as fases  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Desta forma, uma banda mais acentuada em  $3620\text{ cm}^{-1}$  também pode ser atribuída a caulinita causada pelo estiramento da hidroxila.

O mineral quartzo apresenta banda característica na região de  $780$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  que correspondente ao alongamento do grupo Si - O dentro da estrutura cristalina (OLIVEIRA, 2009; ROCHA, 2016). Isto pode ser atribuída à banda na região de  $776\text{ cm}^{-1}$  encontrada no espectro da argila em estudo.

O espectro da cinza de lã de ovinos é ilustrado na Figura 33.

Figura 33 - Espectro da cinza de lã de ovinos.

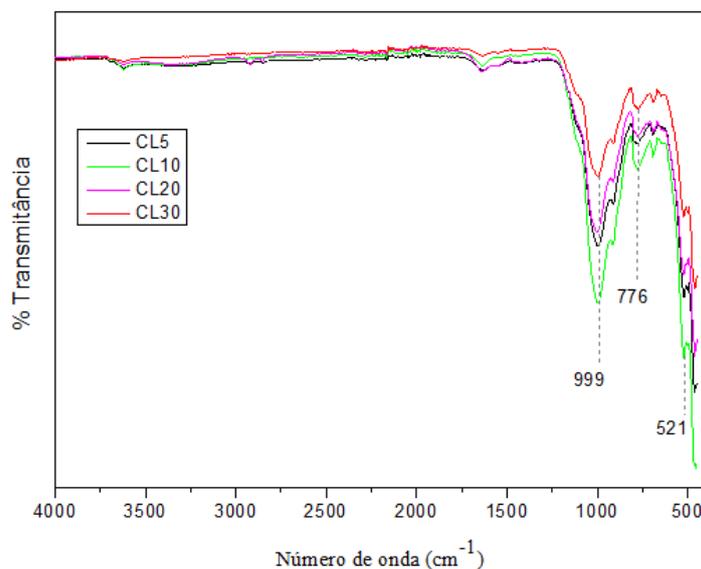


Fonte: O autor (2016).

Observando os espectros obtidos para a cinza de lã pode ser detectados características do grupo  $\text{CH}_2\text{-CH-}$  ( $2917\text{ -}2847\text{ cm}^{-1}$ ), deformação  $\text{H - O - H}$  ( $1564\text{ cm}^{-1}$ ), características da celulose ( $1026\text{ cm}^{-1}$ ), vibrações em virtude de deformações  $\text{Si - O - Si}$  e substituições em aromáticos ( $777\text{-}525\text{ cm}^{-1}$ ), segundo (TASHIMA, 2006).

O espectro da das formulações de cinza de lã é ilustrado na Figura 34.

Figura 34 - Espectros das formulações com cinza de lã de ovinos.



Fonte: O autor (2016).

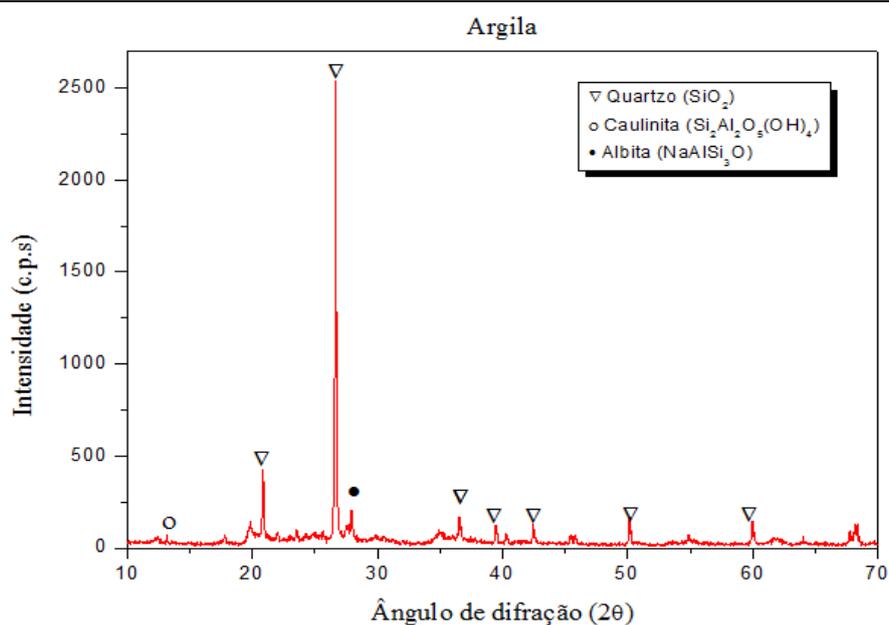
De acordo com os espectros obtidos para as formulações foi possível observar que estas apresentaram o mesmo comportamento da argila e da cinza de lâ, com bandas nas regiões de  $999\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas aos estiramentos Si - O - Al,  $776\text{ cm}^{-1}$  no qual está relacionado ao estiramento Si - C e/ou substituições em aromáticos (bandas de absorção - CH informam a respeito da posição dos substituintes na estrutura do aromático) e  $520\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento Si - O.

#### 4.1.2 Análise mineralógica das matérias-primas e formulações

Por meio da técnica de XRD foram construídos os difratogramas das matérias-primas e formulações mostrados nas Figuras 35, 36 e 37.

O difratograma da argila é ilustrado na Figura 35.

Figura 35 - Difratograma da argila.



Fonte: O autor (2016).

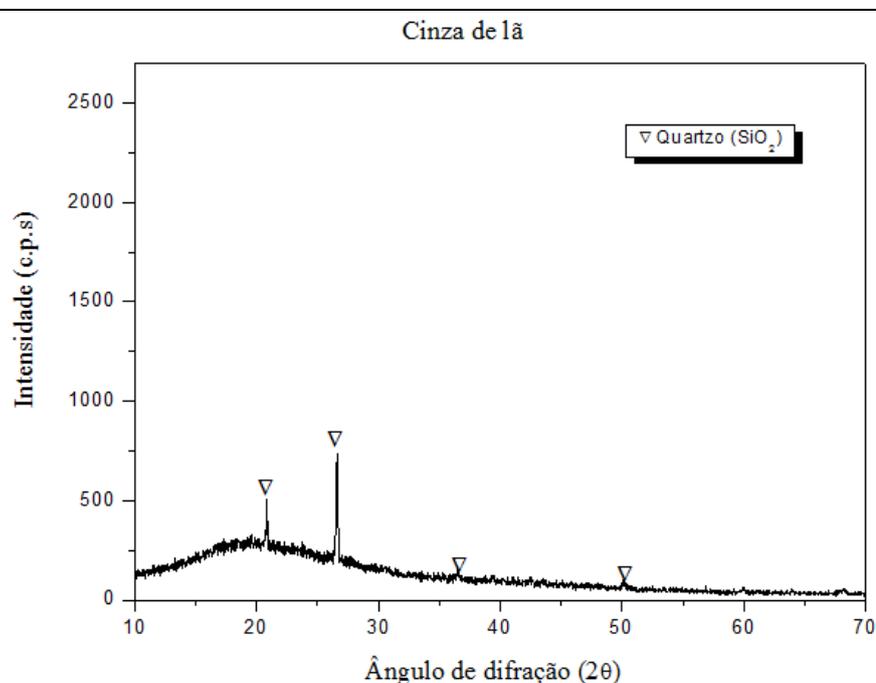
É possível observar que a argila apresenta picos referentes a planos cristalinos das fases mineralógicas do quartzo em  $20,8^\circ$ ;  $26,6^\circ$ ;  $36,6^\circ$ ;  $39,0^\circ$ ;  $50,1^\circ$ ;  $59,7^\circ$ , caulinita em  $12,3^\circ$  e feldspatos (albita) em  $27,9^\circ$ .

Segundo Silva (2010) estes picos asseguram a classificação da argila como caulínica quando analisado em conjunto com os resultados da fluorescência de raios-X

da amostra. Neste caso, tanto os espectros obtidos quanto a composição química da argila, comprovam a presença deste argilomineral.

A Figura 36 apresenta o Difratoograma utilizado para a cinza de lã de ovinos.

Figura 36 - Difratoograma da cinza de lã de ovinos.



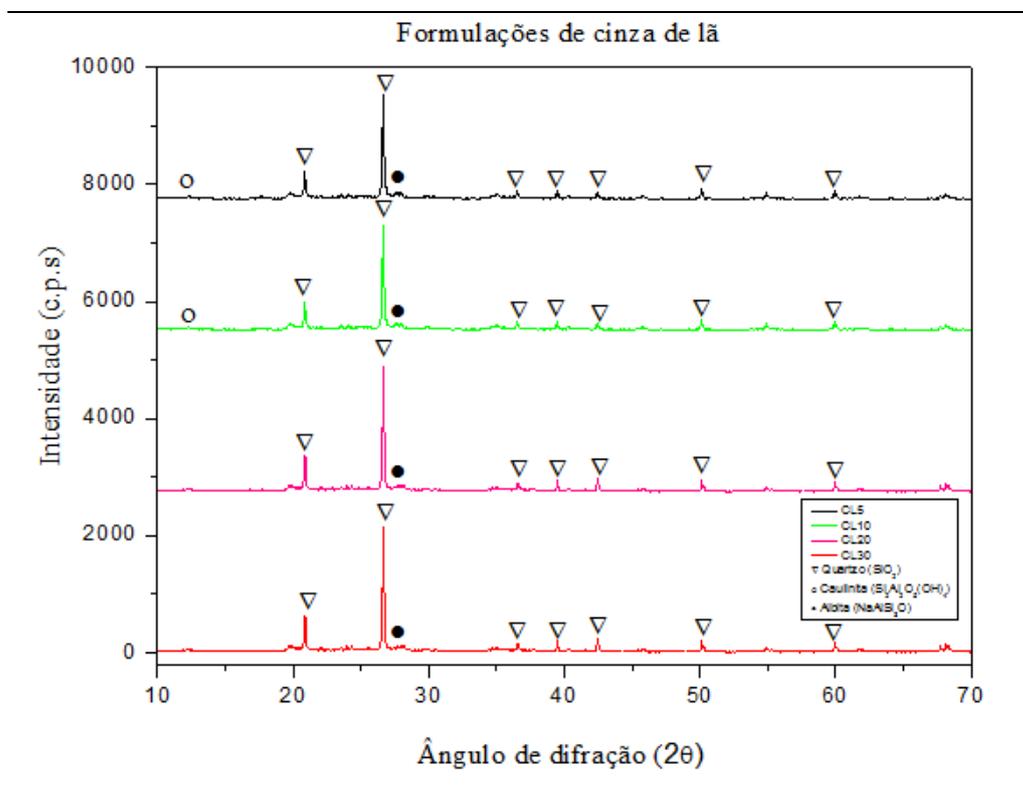
Fonte: O autor (2016).

Nota-se que a cinza de lã apresenta somente picos cristalinos da fase mineralógica do quartzo em 20,8°; 26,6°; 36,6°; 50°.

Cordeiro (2009) constatou picos cristalinos da sílica em amostras de cinza de casca de arroz. Os picos encontrados na literatura são semelhantes a este, o que permite classificar as cinzas de lã como cinza predominantemente amorfa.

A Figura 37 mostra o Difratoograma das formulações de cinza de lã de ovinos.

Figura 37 - Difratoograma das formulações de cinza de lã de ovinos.



Fonte: O autor (2016).

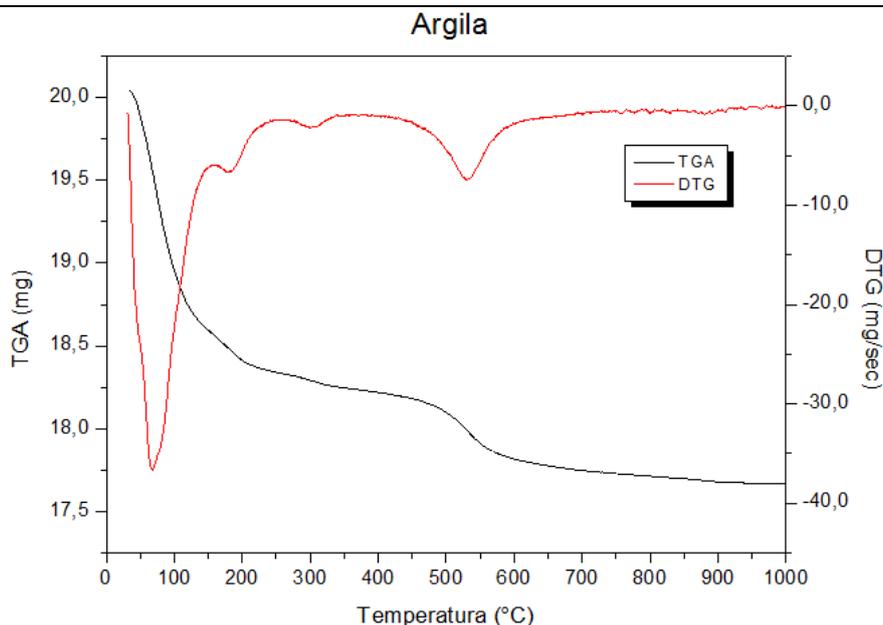
Analisando as formulações com cinza de lã observa-se o aumento dos picos cristalinos, principalmente referentes à sílica. Os demais picos evidentes estão relacionados aos planos cristalinos presentes na argila.

#### 4.1.3 Análises térmicas das matérias-primas

As curvas da análise termogravimétrica (TGA) da argila são apresentadas na Figura 38.

O resultado indica uma região de perda de massa da argila entre 25 e 200 °C a qual, é atribuída à perda de água adsorvida na superfície da amostra e da água de hidratação. Na faixa de 300 a 500 °C se encontra uma região de perda de massa referente à desidroxilação da estrutura do argilomineral. Próximo a 550 °C é observado uma região de perda de massa que pode ser atribuída a decomposição de matéria orgânica presente na argila.

Figura 38 - Curva TGA/DTG da argila.



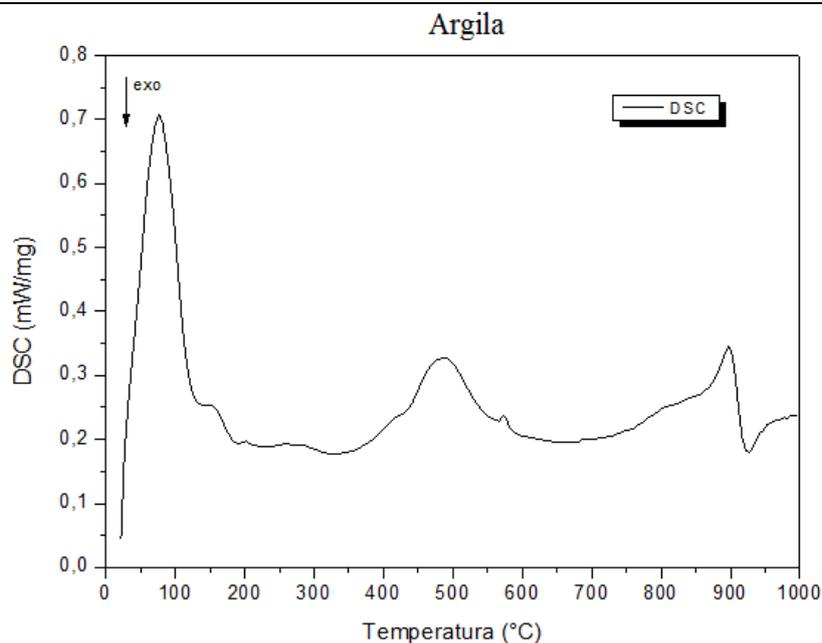
Fonte: O autor (2016).

Tanaka et. al (2014) constataram que entre 450 e 740 °C ocorreu perda de massa atribuída à liberação de hidroxila que é quimicamente ligada à caulinita, porém, nesta mesma faixa de temperatura existem evidências da liberação de hidroxilas referentes a outros minerais como a gibsitita.

A curva da calorimetria exploratória diferencial (DSC) da argila é apresentada na Figura 39.

O resultado obtido destaca quatro regiões de variação de fluxo de calor. A primeira região inferior a 100 °C é atribuída a desidratação da argila. Na segunda região próxima a 480 °C se refere à desidroxilação da argila e a queima da matéria orgânica, e próxima a 580 °C pode ser atribuída a transformação do quartzito. A terceira e quarta região é onde se observam picos próximos a 900 °C que pode ser atribuída a completa transformação do argilomineral caulinita presente na argila e liberação do dióxido de carbono.

Figura 39 - Curva DSC da argila.



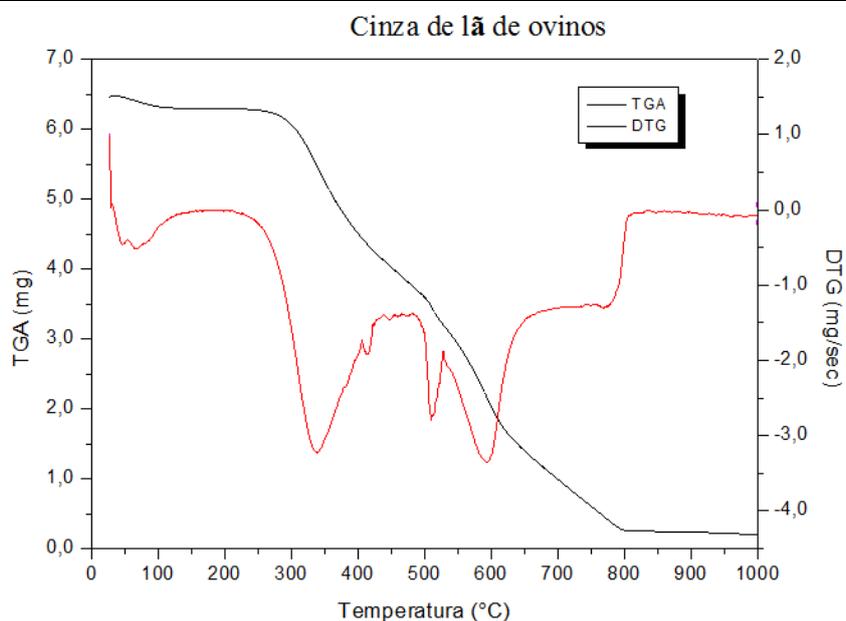
Fonte: O autor (2016).

Oliveira et al. (2010) avaliou por meio da curva DSC os picos característicos da argila, onde constataram um pico endotérmico em 573 °C referente a mudança de fase do quartzo, e um pico exotérmico mais agudo em 965 °C devido a transformação da metacaulinita em mulita. Tanaka et. al (2014) também evidenciaram um pico exotérmico próximo 960 °C que possui relação com a nucleação da mulita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ).

A curva da análise termogravimétrica (TGA) da cinza de lã de ovinos é apresentada na Figura 40.

O resultado obtido indica uma região de perda de massa entre 25 e 100 °C, atribuída à perda de água livre na superfície da amostra. A segunda região entre 150 a 250 °C pode ser atribuída ao início da decomposição e oxidação de substâncias orgânicas. A região que abrange a faixa entre 300 a 550 °C, possivelmente, segue associada às decomposições de substâncias orgânicas, oxidação do carbono e intensa liberação de dióxido de carbono. Após 650 °C as substâncias orgânicas que já reagiram com oxigênio, começam a diminuir o teor de carbono da amostra.

Figura 40 - Curva TG/DTG da cinza de lã de ovinos.



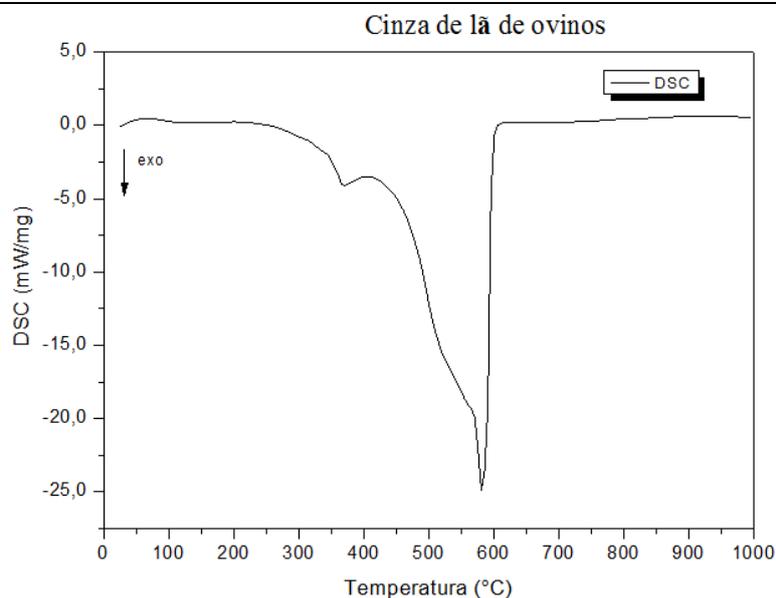
Fonte: O autor (2016).

Kara-Sal et al. (2008) avaliaram argilas onde explicam que a maior parte das substâncias orgânicas encontradas é de ácidos húmicos. Sendo assim, a decomposição destas substâncias ocorre com maior intensidade entre as temperaturas de 250 e 300 °C, devido a liberação de gases como oxigênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Na medida em que a decomposição se estende para as temperaturas entre 350 e 450 °C, o volume de gases começa a diminuir mesmo com o aumento da proporção de hidrogênio com relação ao monóxido de carbono.

As curvas da calorimetria exploratória diferencial (DSC) da cinza de lã de ovinos são apresentadas na Figura 41.

O resultado obtido destaca duas regiões de variação de fluxo de calor. A primeira região próxima a 370 °C pode ser atribuída a liberação de dióxido de carbono, e na segunda região próximo a 600 °C, se refere à decomposição das substâncias orgânicas e combustão do carbono na amostra, conforme (VIANA, 2015). O autor também relata que os picos exotérmicos são correspondentes à combustão da matéria orgânica presente na amostra. Após a temperatura de 600 °C, a amostra já se decompõe por completo, transformando-se em apenas cinza.

Figura 41 - Curva DSC da cinza de lã de ovinos.



Fonte: O autor (2016).

A Tabela 5 abaixo mostra os resultados obtidos através das curvas TGA e DSC para a argila e cinza de lã de ovinos referente à perda de massa e característica dos picos evidenciados em cada uma das curvas.

Tabela 5 - Resultados da interpretação das curvas TGA e DSC para a argila e cinza de lã de ovinos.

| Matéria-prima         | TGA         |                    |                          | DSC         |                        |
|-----------------------|-------------|--------------------|--------------------------|-------------|------------------------|
|                       | T pico (°C) | Perda de massa (%) | Perda de massa total (%) | T pico (°C) | Característica do pico |
| Argila                |             |                    |                          | 75          | Endotérmico            |
|                       | 31 - 67     | 2,2                | 12,6                     | 150         | Endotérmico            |
|                       | 67 - 550    | 10,4               |                          | 487         | Endotérmico            |
|                       |             |                    |                          | 897         | Endotérmico            |
|                       |             |                    |                          | 926         | Exotérmico             |
| Cinza de lã de ovinos | 42 - 340    | 18,0               | 66,9                     | 370         | Exotérmico             |
|                       | 340 - 594   | 48,9               |                          | 581         | Exotérmico             |

Fonte: O autor (2016).

A Tabela 5 mostra a percentagem de perda total de massa da argila foi de 12,6 % e da cinza de lã e ovinos foi de 66,9 %.

## 4.2 Caracterização dos produtos

### 4.2.1 Umidade de conformação, contração linear (secagem e queima), e perda ao fogo

A partir do ensaio umidade de conformação e contração linear de secagem nos produtos cerâmicos foram obtidos os valores contidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados para a umidade de conformação (U) e contração linear de secagem (CS) para os produtos prensados e extrudados.

|                   | A0         | CL5        | CL10       | CL20       | CL30       |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| U (%) Prensados   | 11,09±2,31 | 3,47±2,80  | 4,04±2,56  | 4,36±2,53  | 6,38±0,77  |
| U (%) Extrudados  | 20,97±1,29 | 25,94±2,15 | 25,85±2,72 | 27,90±0,97 | 29,05±1,83 |
| CS (%) Prensados  | -1,81±0,05 | -0,07±0,05 | 0,22±0,05  | 1,46±1,45  | 1,70±0,48  |
| CS (%) Extrudados | 10,36±0,59 | 4,71±0,31  | 6,29±0,87  | 6,53±1,54  | 5,46±1,33  |

Fonte: O autor (2016).

A média dos valores encontrados para U variou entre 3,47±2,80 a 11,09±2,31 % para os produtos cerâmicos prensados, e entre 20,97±1,29 a 29,05±1,83 % para os extrudados. Para CS a média dos valores encontrados foi de -0,07±0,05 a 1,46±1,45 % para os produtos prensados, e de 4,71±0,31 a 10,36±0,59 % para os extrudados.

A umidade de conformação e a contração linear de secagem obtida estão relacionadas com a percentagem de argila nas formulações e a presença do argilomineral caulinita. Neste caso, a média do valor de CS para os produtos extrudados foi superior na formulação A0 (10,36 %) comparando as demais formulações com adição de cinza de lã. Lopes (2005) destacou que valores de CS superiores a 6 % tendem a apresentar representativas variações volumétricas nas peças cerâmicas fabricadas com argila na etapa de secagem. E segundo Floss et al. (2006), valores negativos estão relacionados a expansão dos corpos de prova prensados após a secagem.

A partir do ensaio contração linear de queima e perda ao fogo nos produtos cerâmicos foi obtido os valores contidos na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados para a contração linear de queima (CQ) e perda ao fogo (PF) para os produtos prensados.

|                      | T<br>(°C) | A0          | CL5        | CL10       | CL20       | CL30       |
|----------------------|-----------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| CQ (%)<br>Prensados  | 600       | 1,92±0,50   | 0,34±0,82  | 0,76±0,50  | 0,18±0,35  | 0,47±0,55  |
|                      | 700       | 0,01±0,25   | -0,41±0,69 | -0,11±0,50 | -0,09±0,54 | 0,28±0,37  |
|                      | 800       | 0,47±0,43   | 0,19±0,25  | 0,21±0,28  | 0,38±0,14  | 0,43±0,16  |
| CQ (%)<br>Extrudados | 600       | 0,77±0,57   | 0,70±1,25  | 0,49±0,48  | 0,11±0,37  | 0,83±0,26  |
|                      | 700       | 0,44±0,35   | 0,62±0,62  | 0,46±0,34  | 0,08±0,21  | 0,24±0,44  |
|                      | 800       | 0,41±0,39   | -1,91±1,53 | -1,70±1,47 | 0,42±0,57  | 0,31±0,27  |
| PF (%)<br>Prensados  | 600       | 0,22±2,09   | 10,32±2,27 | 9,92±0,15  | 12,39±0,12 | 14,26±0,05 |
|                      | 700       | -11,09±3,18 | 9,76±1,05  | 10,38±0,57 | 12,53±0,84 | 14,33±0,37 |
|                      | 800       | 2,94±2,18   | 9,80±0,34  | 10,91±0,39 | 13,36±0,21 | 6,26±0,25  |
| PF (%)<br>Extrudados | 600       | 10,84±1,77  | 9,55±0,65  | 11,26±2,08 | 10,88±0,41 | 13,92±0,31 |
|                      | 700       | 12,62±0,29  | 7,07±3,10  | 6,53±4,92  | 11,15±0,41 | 13,90±0,63 |
|                      | 800       | 10,06±0,70  | 9,12±3,12  | 10,47±1,83 | 10,38±1,37 | 11,52±0,67 |

Fonte: O autor (2016).

A média dos valores para CQ variou entre  $-0,41 \pm 0,69$  a  $1,92 \pm 0,50$  % para os produtos cerâmicos prensados, e entre  $-1,91 \pm 1,53$  a  $0,83 \pm 0,26$  % para os extrudados. Para PF a média dos valores foi de  $-11,09 \pm 3,18$  a  $14,33 \pm 0,37$  % para os produtos prensados, e de  $6,53 \pm 4,92$  a  $13,92 \pm 0,31$  % para os extrudados.

É notório os elevados desvios-padrões encontrados principalmente para CQ e PF para os produtos prensados. A precisão encontrada foi menor devido a variação da faixa de valores dos corpos de prova examinados, ao qual apresentaram valores negativos e positivos. Floss et al. (2006) constataram valores negativos para CQ nos corpos de prova prensados com adição de resíduo de rocha basálticas após a sinterização, onde foi observado a expansão das amostras.

Lopes (2005) destacou que valores de CQ superiores a 6 % tendem a apresentar representativas variações volumétricas nas peças cerâmicas fabricados com argila.

Nota-se que os resultados encontrados para a contração linear de queima diminuiu para os produtos cerâmicos prensados e extrudados com relação ao aumento da temperatura de queima e da adição de cinza de lâ nas formulações. Os valores de perda ao fogo não mantiveram uma lógica tanto para os prensados como os extrudados, pois o aumento de temperatura de sinterização ocasionou maiores percentagens nas formulações. Isto pode ser atribuído à presença de coração negro no interior dos

produtos extrudados ou carbono da combustão incompleta da cinza de lã. Estes fator influência da percentagem em peso do parâmetro de perda ao fogo.

Quintana et al., (1999) e Medeiros et al., (2014b) constataram em suas investigações com produtos cerâmicos com incorporação de cinza de casca de arroz e óleo lubrificantes, valores próximos aos obtidos neste estudo. No entanto, esses autores relataram valores de perda ao fogo entre 5 a 7% em produtos cerâmicos de argila e cinza de casca de arroz (DE MEDEIROS et al., 2014b).

## 4.2.2 Resistência Mecânica

O ensaio de tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF) foi aplicado nos produtos prensados e extrudados.

### 4.2.2.1 Produtos Prensados

A Tabela 8 mostra a média resultante do ensaio de resistência mecânica para os corpos prensados.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios para a resistência mecânica (TRF) dos produtos cerâmicos prensados.

|                        | T (°C) | A0        | CL5       | CL10      | CL20      | CL30      |
|------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| TRF (MPa)<br>Prensados | 600    | 6,06±0,45 | 2,98±1,38 | 3,14±0,21 | 1,56±0,34 | 0,38±0,15 |
|                        | 700    | 6,70±0,76 | 4,12±0,50 | 3,38±0,31 | 1,52±0,24 | 2,58±1,89 |
|                        | 800    | 9,38±0,90 | 5,69±0,79 | 4,14±1,11 | 2,04±0,40 | 5,06±0,27 |

Fonte: O autor (2016).

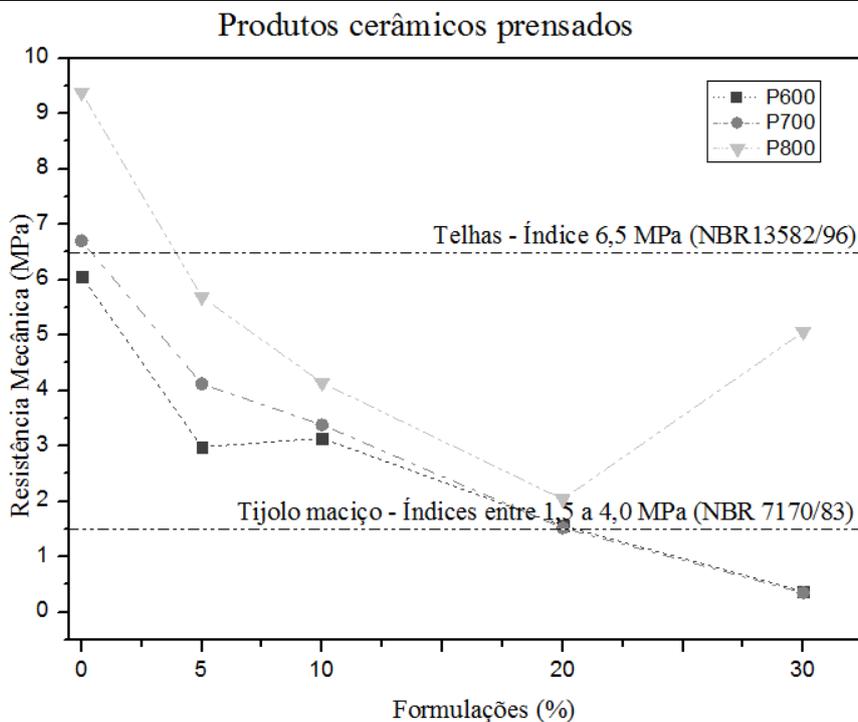
A média dos valores encontrados de resistência nestes produtos variaram entre 0,38±0,15 a 6,70±0,76 MPa.

Deve-se considerar que a medida que aumenta a quantidade de cinza na formulação os índices de resistência se tornam menores independente da temperatura com exceção para da formulação CL30 na temperatura de 800°C. Nesta mesma temperatura de sinterização foram obtidos os maiores valores de TRF, onde não houve grande variação nos valores em todas as formulações.

Na sequência, a Figura 42 mostra a representação gráfica dos valores encontrados na Tabela 8, levando em consideração os padrões de resistência previstos

em norma para tijolos maciços e telhas, pelo processo de prensagem. Processo este, que é o mais adequado para a fabricação destes produtos.

Figura 42 - Gráfico da resistência mecânica para os produtos cerâmicos prensados em função das formulações.



Fonte: O autor (2016).

A Figura 42 mostra a resistência mecânica à flexão dos produtos prensados, no qual houve aumento deste parâmetro para as formulações A0-CL5-CL10 da temperatura de 600 °C para a de 700 °C. Já comparando os resultados obtidos para a 800 °C, todas as formulações obtiveram um aumento de resistência.

Analisando os valores encontrados nos produtos cerâmicos prensados e comparando com os índices normativos da NBR 7170 (1983) e NBR 13582 (1996) para a resistência mecânica, nota-se que: 2 amostras (A0) nas temperaturas de 700 e 800 °C estão acima das recomendações exigidas para a telhas cerâmicas. Para os tijolos maciços 3 amostras da temperatura de 600 e 700°C (CL5, CL10 e CL20) e na temperatura de 800 °C encontram-se 2 amostras (CL10 e CL20) que estão dentro da faixa recomendada para tijolos maciços. Além disso, 3 outras formulações (A0) nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C e a (CL5 e CL30) na temperatura de 800 °C que estão acima da faixa recomendada para tijolos maciços.

Autores como Medeiros et al. (2014) avaliaram amostras prensadas com adição de 0, 2, 4 e 6 % de óleo lubrificante e obtiveram TRF de 8 MPa; 2,5 MPa; 2 MPa; 1,5 MPa, respectivamente, constatando que a medida que há o aumento da percentagem do resíduo na amostra, menor os valores de TRF.

Acima de 700 °C o produto cerâmico melhora em suas propriedades mecânicas (BETINI, 2007), sendo que os resultados encontrados estão dentro das recomendações normativas e de valores já evidenciados na literatura.

#### 4.2.2.2 Produtos Extrudados

A Tabela 9 mostra a média resultante do ensaio de resistência mecânica nos produtos extrudados.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios para a resistência mecânica (TRF) dos produtos cerâmicos extrudados.

|           | T (°C) | A0        | CL5       | CL10      | CL20      | CL30      |
|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| TRF (MPa) | 600    | 7,38±3,00 | 3,92±2,17 | 4,70±0,75 | 4,00±1,20 | 5,40±0,72 |
|           | 700    | 5,84±1,63 | 4,44±2,12 | 5,52±3,02 | 4,14±0,96 | 3,44±1,03 |
|           | 800    | 7,08±5,97 | 2,38±1,47 | 5,12±2,97 | 5,30±2,01 | 3,84±1,12 |

Fonte: O autor (2016).

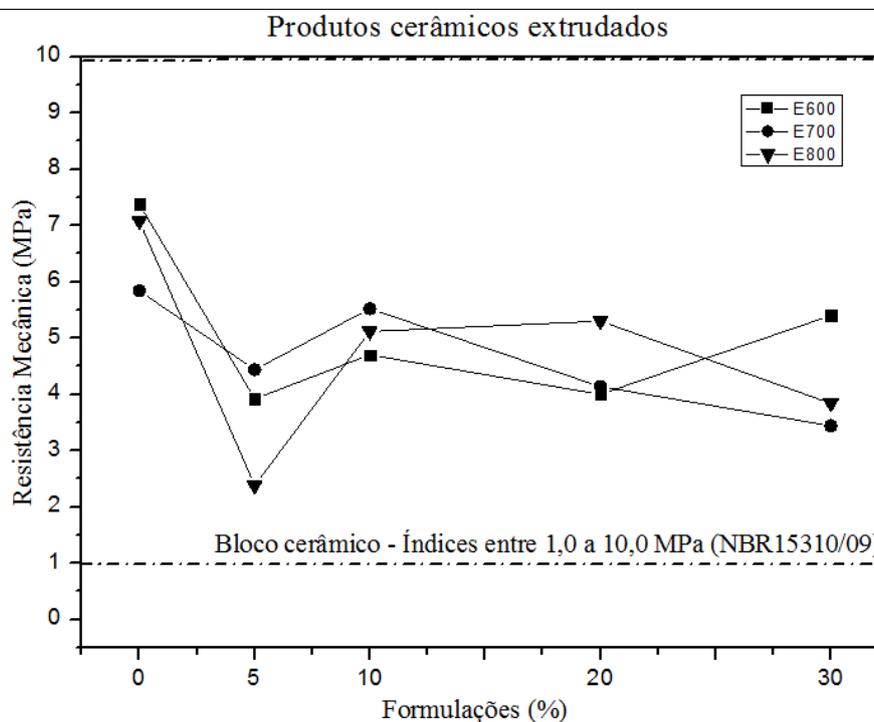
A média dos valores encontrados para a resistência variam entre 2,38±1,47 a 7,38±3,00 MPa para os produtos.

É importante destacar que ocorreu uma variabilidade maior nos resultados dos corpos extrudados quando comparados aos prensados, esta variação pode estar associada a diversos fatores como: variação da temperatura e ciclo de sinterização, fissuras, trincas, inchamento e formação de coração negro que foram encontrados em muitas amostras desse processo de fabricação (extrusão).

Deve-se considerar que a medida que aumenta a quantidade de cinza na formulação os índices de resistência se tornam menores, porém não constantes em relação as temperaturas de sinterização de todos os corpos de prova.

Na sequência, a Figura 43 mostra a representação gráfica dos valores encontrados na Tabela 9 em relação aos padrões de resistência previstos em norma para blocos cerâmicos de vedação pelo processo de extrusão. Este processo é o mais utilizado na fabricação destes produtos.

Figura 43 - Gráfico da resistência mecânica para os produtos cerâmicos extrudados em função das formulações.



Fonte: O autor (2016).

Comparando os valores encontrados para os produtos cerâmicos extrudados com os índices normativos da NBR 15310 (2009) para a resistência mecânica é possível notar que todas as 15 amostras estão dentro das faixas recomendadas para blocos cerâmicos.

Comparando os valores obtidos para TRF a 800 °C com os presentes na literatura, os índices mais próximos estão relacionados aos produtos cerâmicos com adição de cinza de casca de arroz (3 a 5 MPa) (QUINTANA et al., 1999) e os produtos fabricados somente com argila in natura (7 a 10 MPa) (MACEDO et al., 2008a).

Já Medeiros (2014) et al. encontraram para análises de amostras extrudadas com e sem adição de aditivo a base de óleo lubrificante valores superiores aos investigados.

Este mesmo autor, também encontrou formação de corpo negro e como forma de solucionar o problema aumentou o ciclo de sinterização e o número de patamares durante o processo e injetou ar atmosférico durante a etapa para auxiliar na oxidação da matéria orgânica.

Os resultados obtidos por meio das análises térmicas ressaltam os possíveis agravantes dos índices encontrados para a resistência mecânica. A argila possui uma elevada contribuição de água adsorvida e de matéria orgânica, ao passo que a cinza de lâ, contribui com liberação de gases voláteis e também, substâncias orgânicas.

Contudo, mesmo com os defeitos (trincas, rachaduras, coração negro) encontrados nos produtos extrudados, os resultados estão dentro das recomendações normativas e de valores já evidenciados na literatura.

### 4.2.3 Ensaios físicos nos produtos

Nesta seção serão apresentados os resultados da porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e absorção de água (AA) nos produtos prensados e extrudados.

#### 4.2.3.1 Ensaios físicos nos produtos prensados

A Tabela 10 mostra os resultados médios dos ensaios físicos para os produtos prensados.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios (PA), (MEA) e (AA) dos produtos cerâmicos prensados.

|                             | T<br>(°C) | A0         | CL5        | CL10       | CL20       | CL30       |
|-----------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| PA (%)                      | 600       | 64,68±8,49 | 72,38±9,09 | -          | -          | -          |
|                             | 700       | 42,86±2,62 | 46,07±1,59 | 56,27±4,98 | 69,94±1,07 | 74,87±2,52 |
|                             | 800       | 40,52±3,43 | 46,49±3,04 | 53,45±3,15 | 63,77±2,75 | 54,89±0,95 |
| MEA<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 600       | 3,40±0,66  | 2,92±0,50  | 2,83±0,34  | 2,45±0,28  | 1,78±0,28  |
|                             | 700       | 1,89±0,03  | 1,84±0,02  | 1,81±0,40  | 1,59±0,01  | 1,54±0,03  |
|                             | 800       | 1,90±0,04  | 1,83±0,03  | 1,75±0,04  | 1,54±0,34  | 1,66±0,01  |
| AA (%)                      | 600       | 14,72±0,39 | 17,62±1,04 | 20,66±0,75 | 25,32±1,33 | 23,92±3,03 |
|                             | 700       | 15,90±0,91 | 17,15±0,57 | 18,81±1,86 | 25,85±0,45 | 27,60±1,05 |
|                             | 800       | 15,17±1,21 | 17,39±1,06 | 19,88±1,27 | 23,79±1,13 | 21,50±0,25 |

Fonte: O autor (2016).

Os ensaios físicos mostraram que os índices foram maiores para os corpos sinterizados à 600 °C e vão decrescendo conforme aumenta a temperatura de sinterização para a maioria das formulações. É muito conhecido na literatura que, com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre uma maior densificação do corpo cerâmico. A microestrutura tende, então, a apresentar uma menor porosidade,

dificultando a migração de íons e liberação de gases na sinterização. Pela Tabela 10, observa-se que os valores variaram entre  $40,52 \pm 3,43$  a  $74,87 \pm 2,52$  % para PA,  $1,54 \pm 0,34$  a  $3,40 \pm 0,66$  g/cm<sup>3</sup> para MEA, e  $14,72 \pm 0,39$  a  $27,60 \pm 1,05$  % para AA.

É necessário destacar o alto desvio padrão obtido para os resultados de PA na temperatura de 600 °C, pois a massa do corpo de prova desta temperatura ficou, extremamente, saturada durante o ensaio o que alterou, significativamente este índice. Inclusive as formulações de 20 e 30 % foram desconsideradas porque os corpos de prova prensados desmancharam após o ensaio de PA, como mostra as Figuras 44 (A) e (B).

Figura 44 - Produtos cerâmicos prensados (A e B) desmanchados após o ensaio de PA.

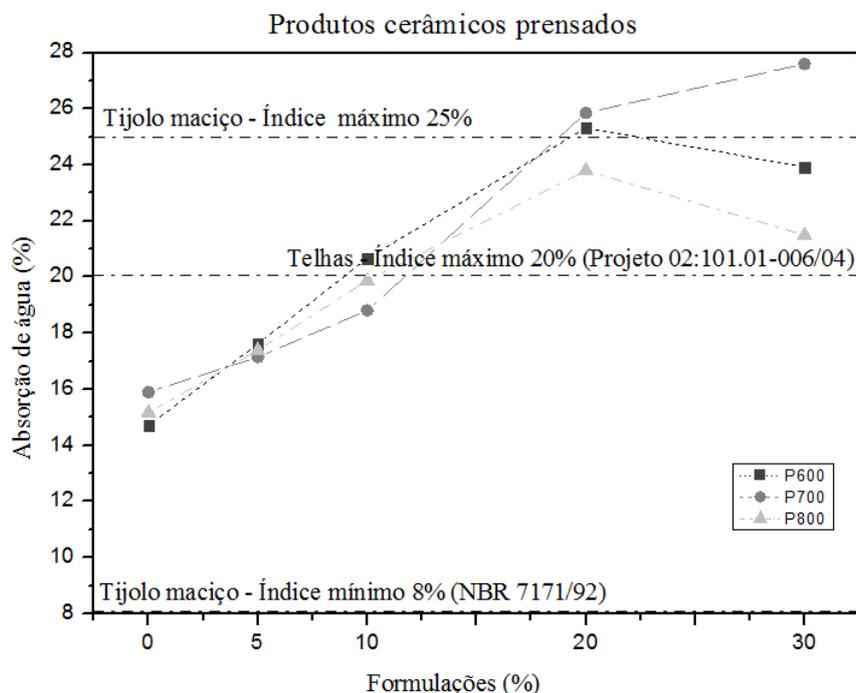


Fonte: O autor (2016).

Outro aspecto a considerar, foi que a adição de cinza de lâ favoreceu o aumento dos índices encontrados de PA e AA para praticamente todos os ensaios, exceto para a MEA.

A seguir foi feito uma análise mais detalhada dos resultados de (AA) através da Figura 45.

Figura 45 - Gráfico da absorção de água para os produtos cerâmicos prensados em função das formulações.



Fonte: O autor (2016).

Analisando os valores encontrados para os produtos cerâmicos prensados e comparando com os índices normativos da NBR 7171 (1992) dos tijolos maciços e projeto 02:101.01- 006 (2004)<sup>10</sup> das telhas cerâmicas para a absorção de água. Nota-se que 8 amostras atendem as recomendações para a telhas cerâmicas onde na temperatura de 600 °C estão (A0 e CL5), para 700 e 800 °C (A0, CL5 e CL10). As outras 7 amostras se encontram fora desta faixa. Em relação aos tijolos maciços observa-se que 12 amostras estão dentro dos índices recomendados na temperatura de 600 °C estão (A0, CL5, CL10 e CL30), para 700 °C (A0, CL5 e CL10) e 800 °C (A0, CL5, CL10, CL20 e CL30) e apenas 3 estão fora desta faixa.

Em relação ao ensaio de absorção nos materiais prensados para a formulação A0 autores como Macedo (2008); Quintana (1999) encontraram índices semelhantes de absorção de água em seus produtos quando queimaram em temperaturas semelhantes ao deste trabalho.

<sup>10</sup> Determina terminologia, requisitos e métodos de ensaio para telhas cerâmicas.

#### 4.2.3.2 Absorção de água produtos extrudados

A Tabela 11 mostra os resultados médios dos ensaios físicos para os produtos desta vez obtidos pelo processo de extrusão.

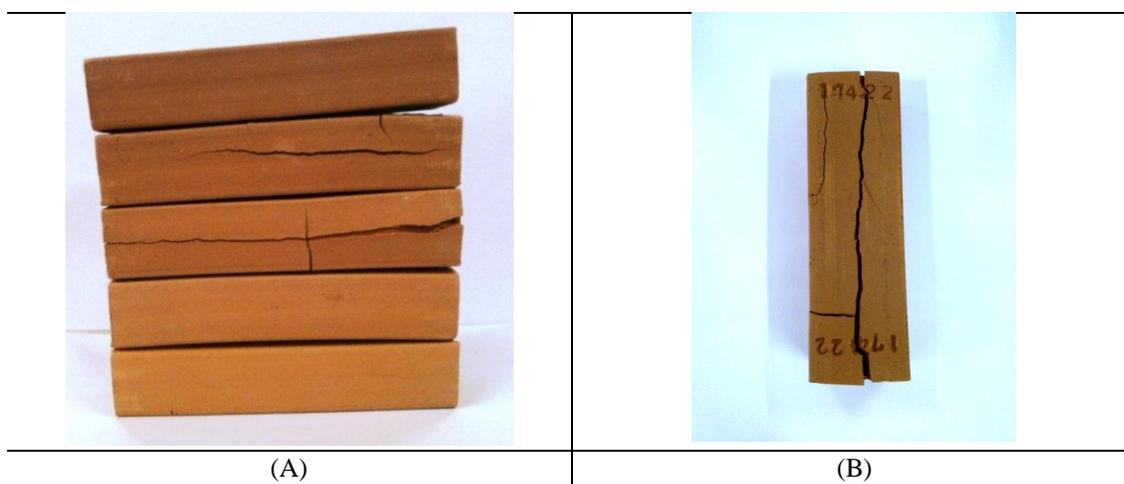
Tabela 11 - Resultados dos ensaios para a (PA), (MEA) e (AA) dos produtos cerâmicos extrudados.

|                             | T<br>(°C) | A0         | CL5        | CL10       | CL20       | CL30       |
|-----------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| PA (%)                      | 600       | 30,67±3,39 | 32,14±2,88 | 33,84±3,88 | 43,45±1,72 | 71,83±9,01 |
|                             | 700       | 31,54±4,52 | 36,14±2,74 | 34,94±2,93 | 48,56±4,47 | 66,8±2,10  |
|                             | 800       | 27,14±1,93 | 18,46±1,30 | 21,4±1,02  | 32,72±2,64 | 53,54±2,17 |
| MEA<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 600       | 1,82±0,13  | 1,84±0,12  | 1,85±0,18  | 1,69±0,04  | 1,74±0,22  |
|                             | 700       | 1,95±0,17  | 1,99±0,10  | 1,81±0,03  | 1,80±0,14  | 1,61±0,03  |
|                             | 800       | 1,96±0,01  | 1,82±0,12  | 1,69±0,06  | 1,73±0,02  | 1,61±0,01  |
| AA (%)                      | 600       | 12,87±0,62 | 13,24±0,29 | 13,69±0,20 | 17,93±0,16 | 24,80±1,08 |
|                             | 700       | 11,76±0,14 | 11,98±0,60 | 12,48±0,48 | 15,38±0,52 | 19,88±0,36 |
|                             | 800       | 10,88±0,63 | 8,57±0,68  | 10,45±0,70 | 14,20±0,75 | 21,65±0,59 |

Fonte: O autor (2016).

Os ensaios físicos dos corpos extrudados mostraram um comportamento análogo ao descrito anteriormente para os prensados com exceção da (PA e MEA). Esta característica ocorreu em função da formação de corpo negro, fissuras e deformações (Figura 46 (A e B)) verificadas em alguns corpos de provas extrudados sinterizados a 700 °C, no qual contribuiu para o aumento desse parâmetro.

Figura 46 - Produtos cerâmicos extrudados sinterizados com a presença de fissuras e deformações (A e B).



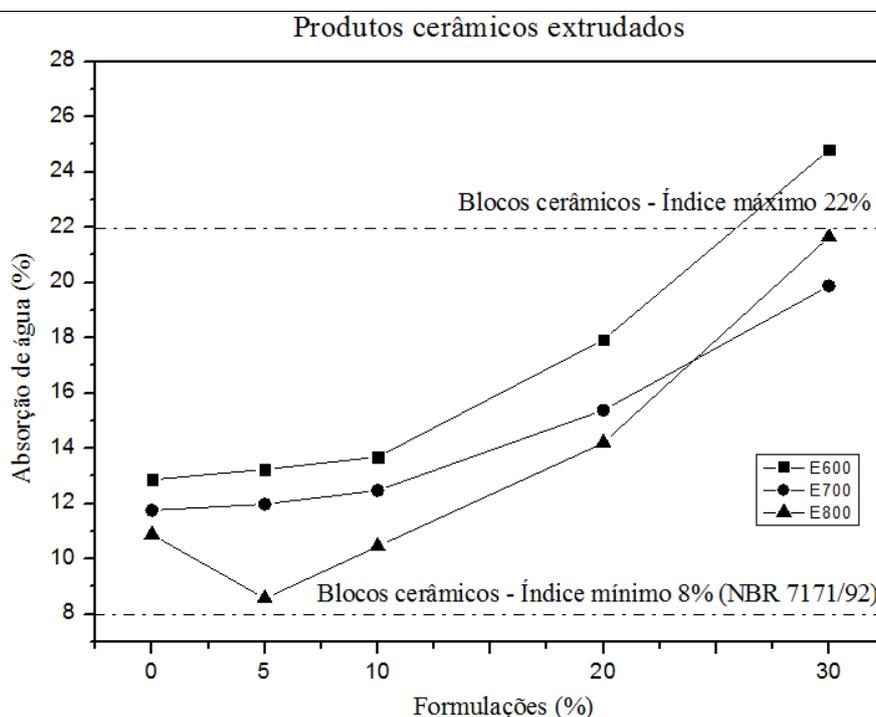
Fonte: O autor (2016).

A adição de cinza de lâ para os corpos extrudados, também, favoreceu o aumento dos índices encontrados para praticamente todos os ensaios exceto para a MEA.

Pela Tabela 11, observa-se que a média dos valores encontrados para a (PA) foi de  $18,46 \pm 1,30$  a  $71,83 \pm 9,01$  %, para a (MEA) foi de  $1,61 \pm 0,03$  a  $1,99 \pm 0,10$  g/cm<sup>3</sup> e para a (AA) foi de  $8,57 \pm 0,68$  a  $24,80 \pm 1,08$  %.

A seguir consta o que foi analisado, especificamente, para os resultados de AA através da Figura 47.

Figura 47 - Gráfico da absorção de água para os produtos cerâmicos extrudados em função das formulações.



Fonte: O autor (2016).

De acordo com a Figura 47 observa-se que o aumento da temperatura de queima de 600 °C para a de 700 °C refletiu no decréscimo da absorção de água dos produtos extrudados para todas as formulações. Os valores encontrados em 800 °C para este parâmetro também obtiveram menores valores para a maioria das formulações.

Comparando os valores encontrados para os produtos cerâmicos extrudados com os índices normativos da NBR 7171 (1992) para a absorção de água foi possível notar

que: 14 amostras atendem as recomendações para blocos cerâmicos (vedação) e apenas 1 amostra encontrada na temperatura de 600 °C (CL30) ficou fora desta faixa.

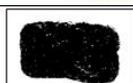
Os índices físicos encontrados em todos os produtos cerâmicos obtidos pelo processo de extrusão poderiam serem melhores se durante o processo de sinterização ocorressem menos patologias nestas amostras como fissuras, trincas e formação de corpo negro.

#### **4.2.4 Coração negro**

Ao término da etapa de queima que ocorreu em ciclos de dez a doze horas com a taxa de aquecimento de 100 °C/h foram observados que os corpos de prova extrudados apresentaram a formação de coração negro, exceto as amostras A0. Deve-se destacar que nos materiais prensados esta patologia não se manifestou em nenhuma amostra, isto pode ter ocorrido em função de que a espessura dos produtos prensados foi de 5 vezes menor quando comparada a mesma espessura do corpo extrudado o que permite que a queima ocorra de uma maneira mais intensa nas regiões destas peças.

A Tabela 12 mostra os valores obtidos para a quantificação do coração negro (CN), sendo que, foi desenvolvida através da relação da área de coloração avermelhada que se situa nas regiões de superfície mais externa da amostra, em relação à área interna de coloração escura do corpo de prova. A Tabela 12 também ilustra as imagens das regiões descritas anteriormente de duas maneiras coloridas e em preto e branco. Onde a região de cor preta se refere à formação da patologia e a de cor branca a região que não apresentou defeito. Os percentuais foram extraídos pela relação região total versus a região de cor preta.

Tabela 12 - Quantificação de (CN) encontrados nos produtos cerâmicos extrudados.

| Formulações | Imagens Temperatura   | CN (%) Extrudados | Imagens Temperatura   | CN (%) Extrudados | Imagens Temperatura  | CN (%) Extrudados |
|-------------|---|-------------------|---|-------------------|--|-------------------|
|             | 600 °C  | 600 °C            | 700 °C  | 700 °C            | 800 °C   | 800 °C            |
| A0          |    | -                 |    | -                 |    | -                 |
|             | Sem formação  |                   | Sem formação  |                   | Sem formação   |                   |
| CL5         |    | 24,76             |    | 11,19             |    | 62,58             |
|             |    |                   |    |                   |    |                   |
| CL10        |    | 74,18             |    | 69,97             |    | 78,45             |
|             |    |                   |    |                   |    |                   |
| CL20        |   | 67,16             |   | 58,77             |   | 74,5              |
|             |  |                   |  |                   |  |                   |
| CL30        |  | 50,91             |  | 20,99             |  | 46,93             |
|             |  |                   |  |                   |  |                   |

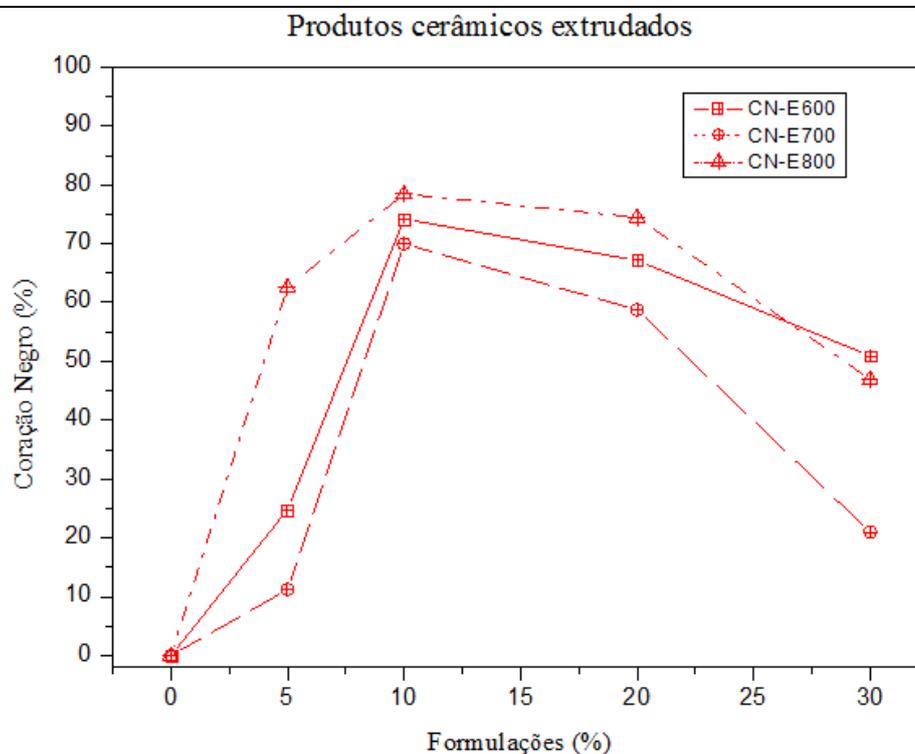
Fonte: O autor (2016).

Os valores encontrados para o (CN) foram de 0 a 74,18 % para a temperatura de 600 °C, de 0 a 69,97 % para 700 °C e de 0 a 78,45 % para 800 °C.

Interessante observar que autores como (KARA-SAL et al., 2008), (GREDMAIER; BANKS; PEARCE, 2011) e Jeridi et al. (2014) detectaram que a causa mais provável de formação do (CN) esta relacionada com presença de carbono residual originado da combustão da matéria orgânica nas peças onde os processos físicos-químicos foram considerados incompletos, ou seja, ocorreu a decomposição parcial das substâncias orgânicas. Além disso, a região de (CN) é considerada pelos autores como uma área com presença de sais e metais de transição como, por exemplo, o ferro em seu estado reduzido. Fato que pode ser comprovado pela elevada percentagem de hematita (11,72 %) presente na argila.

A Figura 48 mostra a representação gráfica dos valores encontrados na Tabela 12.

Figura 48 - Gráfico da concentração de (CN) nos produtos cerâmicos extrudados em função das formulações.



Fonte: O autor (2016).

Analisando a Figura 48 observa-se que o aumento da temperatura de queima influenciou na concentração de (CN) nos produtos extrudados. Os menores valores encontrados para o (CN) foram na queima realizada na temperatura de 700 °C para todas as formulações.

No aprofundamento desta questão Kara-Sal et al. (2008) observaram que entre as temperaturas de 350 a 650 °C a forma ativa de óxido de ferro encontra-se no estado reduzido na parte interna do material juntamente com a presença de gases redutores como: monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Kara-Sal et al. (2008) estudaram o teor de carbono residual entre as temperaturas de 700 a 1000 °C e detectaram a presença deste carbono em diferentes camadas no material. Os autores sugerem que seja feita modificação das condições de queima entre 700 e 800 °C, faixa de temperatura onde é necessário reduzir a taxa de aquecimento,

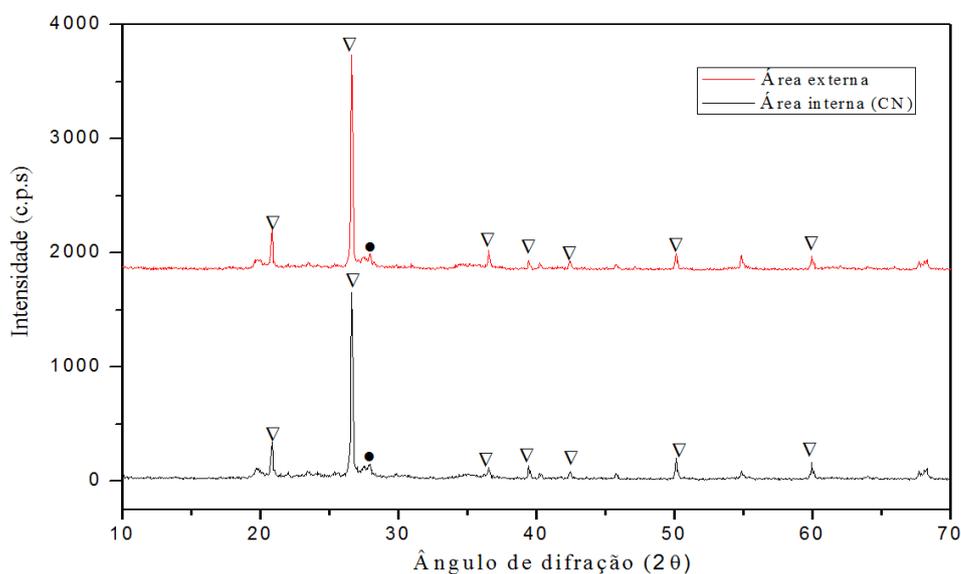
para que fosse possível ocorrer a combustão completa do carbono e a desidratação dos minerais presentes na argila antes de formar a fase líquida.

Neste trabalho não foi feito esta redução da taxa de aquecimento em função da indisponibilidade de fornos que apresentem dispositivos específicos para a realização deste controle. Em função, disto acredita-se que os menores valores de coração negro encontrados na temperatura de 700 °C ao invés de 800 °C foi devido a este fato.

Para Damiani (2001), Veles (2005) e Barba (2002) estes gases quando liberados na queima provocam também o inchamento da peça, deformação, fissuras e defeitos estéticos em função da redução de sua porosidade. Ou seja, pode-se aferir que quanto menor a porosidade, maior será a dificuldade de ocorrer desprendimento dos gases internos durante a queima.

A seguir a Figura 49 mostra a difração de raios-X realizada no corpo de prova da formulação CL10 queimada a 800 °C, este produto, foi escolhido porque apresentou na quantificação do (CN) o maior percentual de formação.

Figura 49 - Difratograma do corpo de prova da formulação CL10 a 800°C.



Fonte: O autor (2016).

O difratograma mostra a semelhança dos picos cristalinos entre a amostra da área de coloração avermelhada, superfície mais externa do corpo de prova, e a área de coloração escura (parte interna). Isto indica a necessidade de outras análises a fim de identificar a composição e estrutura cristalina do (CN) presente.

De maneira geral, em relação ao (CN) os autores Gredmaier et al. (2011) e Jeridi et al. (2014) consideram que fatores como o ciclo de queima mais longo, juntamente, com maior concentração de oxigênio na atmosfera contribuem para a redução do núcleo escuro. Além do mais, propõem que sejam feitas melhorias nas matérias-primas, especificamente, diminuição das quantidades de metais e compostos de enxofre como também, investigar a seleção granulométrica e compactação adequada da massa cerâmica, com o propósito, de permitir a permeabilidade dos gases no interior da peça.

## 5 CONCLUSÃO

A distribuição granulométrica da argila e das formulações com cinza de lâ mostrou que estes, possuem frações de silte predominando sobre a fração argila e areia. Desta forma, o Diagrama de Winkler classifica as formulações como silte argilosas. Dentre os índices físicos obtidos para as formulações, todos os resultados se encontram dentro de valores encontrados na literatura, sendo que as formulações foram classificadas como massas argilosas como altamente plásticas.

Os difratogramas mostraram a presença de picos referentes a planos cristalinos das fases mineralógicas do quartzo, caulinita e albita, para a matéria-prima argila, e apenas a evidência de quartzo na cinza de lâ.

Os resultados obtidos por meio das análises térmicas ressaltaram a elevada perda de água livre presente na argila, combustão de matéria orgânica, desidroxilação e transformação do argilomineral caulinita. Já para a cinza de lâ foram encontrados picos exotérmicos que evidenciaram a combustão do carbono presente, a liberação de dióxido de carbono e decomposição de substâncias orgânicas.

A resistência mecânica dos produtos cerâmicos prensados e extrudados obtiveram melhores resultados com o aumento gradativo da temperatura de queima de 600 a 800°C. Os produtos cerâmicos prensados com a formulação A0 (6,70 MPa  $\pm$  0,76 e 9,38 MPa  $\pm$  0,90) apresentou índices de resistência mecânica aceitáveis para a fabricação de telhas cerâmicas. Para a fabricação de tijolos maciços, apenas os produtos com a formulação CL30 (0,38 MPa  $\pm$  0,15) mostrou-se fora dos índices recomendados. Para os produtos cerâmicos extrudados todas as 15 formulações apresentaram índices aceitáveis para a fabricação de blocos cerâmicos.

A absorção de água dos produtos cerâmicos prensados e extrudados resultaram menores índices na temperatura de queima a 800 °C. Os produtos cerâmicos prensados com formulações A0 (14,72 %  $\pm$  0,39 a 600 °C, 15,90 %  $\pm$  0,91 a 700 °C e 15,17 $\pm$ 1,21 a 800 °C), CL5 (17,62 %  $\pm$  1,04 a 600 °C, 17,15 %  $\pm$  0,57 a 700 °C e 17,39 $\pm$ 1,06 a 800 °C) e CL10 (18,81 %  $\pm$  1,86 a 700 °C e 19,88 %  $\pm$  1,27 a 800 °C), apresentaram índices de absorção de água aceitáveis para a fabricação de telhas cerâmicas. Apenas as formulações CL20 (25,32 %  $\pm$  1,33 a 600 °C e 25,85 %  $\pm$  0,45 a 700 °C) e CL30 (27,60  $\pm$  1,05 a 800 °C) estão fora dos índices recomendados para a fabricação de tijolos maciços. Para os índices recomendados para a fabricação de blocos cerâmicos, apenas a

formulação CL30 ( $24,80 \% \pm 1,08$ ) obteve índice fora do limite aceitável, para os produtos cerâmicos extrudados.

Após a sinterização dos produtos cerâmicos extrudados foram detectados defeitos, no qual o coração negro foi o mais evidente nas peças. O aumento da temperatura de sinterização destes produtos influenciou na concentração de coração negro, sendo que na temperatura de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  foi encontrado as menores concentrações desta patologia. O coração negro não influenciou nos valores de absorção de água obtidos, no entanto, com relação a resistência mecânica, esta patologia afetou os resultados encontrados, de forma que houve o decréscimo deste parâmetro nos produtos extrudados.

Portanto, os produtos cerâmicos prensados mostraram-se mais adequados para a fabricação de tijolos maciços e os produtos cerâmicos extrudados, para a fabricação de blocos cerâmicos. Com exceção da formulação CL30, todas as demais formulações podem ser aplicadas na fabricação destes materiais de construção civil.

## 6 SUGESTÕES FUTURAS E LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Como sugestões:

- a. Realizar testes visando o controle ambiental, como por exemplo, lixiviação e solubilização;
- b. Utilizar novas argilas com teores mais elevado na fração de argila em relação a de fração de silte e areia na granulometria;
- c. Fazer sazonalidade na argila com o propósito de eliminar o teor de matéria orgânica;
- d. Sinterizar os produtos em temperaturas mais elevadas;
- e. Corrigir a granulometria da cinza de lã;
- f. Fazer o teste de eflorescência para detectar o teor de sais solúveis;
- g. Fazer a sinterização em fornos que possibilitem alterar os patamares durante o processo de aquecimento;
- h. Utilizar fornos de atmosfera controlada e que possibilitem realizar a injeção de ar durante a sinterização.
- i. Incinerar o resíduo de lã de ovinos de forma completa.

A pesquisa apresenta limitações quanto à generalização de seus resultados. Entre elas, destacam-se:

- a. A argila utilizada é referente a uma amostra fornecida por uma empresa, podendo então variar quanto ao teor de impurezas a sua composição química, mineralógica e granulométrica em relação a amostras de outras empresas.
- b. A lã utilizada é referente a uma amostra fornecida por uma empresa, podendo então variar quanto ao tipo raça dos ovinos o que pode modificar o teor de impurezas e a sua composição química.
- c. A conformação dos corpos-de-prova cerâmicos foi feita por extrusão a vácuo e prensagem. Portanto, a utilização de outros processos de conformação pode ocasionar modificações na densificação e formação de microestrutura diferentes das aqui investigadas;

- d. O processo de sinterização utilizado, forno elétrico tipo mufla, difere dos fornos utilizados em escala industrial, quanto à dimensão, tipo de combustível e gradientes de temperatura.
- e. As curvas de sinterização utilizadas foram definidas em pré-testes de laboratório tendo como critérios fatores outros do que os utilizados em escala industrial, como produtividade, consumo de energia e movimentação da carga, entre outros.

**TRABALHOS PUBLICADOS**

**Análise física de uma argila da região da campanha** – Artigo Completo – CRICTE – Alegrete, 2014.

**Análise e caracterização de cinza de casca de arroz incorporada à massa cerâmica vermelha** – Artigo Completo – CRICTE – Alegrete, 2014.

**Diagnóstico descritivo da distribuição granulométrica de uma argila com incorporação de resíduos industriais** – Artigo Completo – CBC – Barra dos Coqueiros, 2015.

**Avaliação dos parâmetros físicos de uma argila com incorporação de cinzas de resíduos industriais por meio da análise de variância** – Artigo Completo – CBC - Barra dos Coqueiros, 2015.

**Evaluation of physical parameters of a clay with the incorporation of industrial ash waste by means of variance analysis** – Artigo aceito pela revista Materials Science Forum, 2015.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, K. S.; SOARES, R. A. L.; MOURA, C. DE S. Análise dos impactos ambientais gerados pela indústria de cerâmica vermelha no Piauí. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 33–34, 2014.

ANICER. **Associação Nacional da Indústria Cerâmica**. Disponível em: <<http://portal.anicer.com.br/setor/>> Acesso em: 21 de Novembro de 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6508: Solos – Determinação da Massa Específica de Grãos. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1984. 8 p.

\_\_\_\_\_. NBR 6457: Método de ensaio – Preparação de amostras de solo para ensaio normal de compactação e ensaios de caracterização. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1986. 11 p.

\_\_\_\_\_. NBR 6459: Solo – Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 1984. 6 p.

\_\_\_\_\_. NBR 7170: tijolo maciço cerâmico para alvenaria. Rio de Janeiro, 1983.

\_\_\_\_\_. NBR 7171: Bloco cerâmico para alvenaria: Rio de Janeiro, 1992. 8 p.

\_\_\_\_\_. NBR 7180: Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1984. 3 p.

\_\_\_\_\_. NBR 7181: Solo – Análise granulométrica. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1984. 13 p.

\_\_\_\_\_. NBR 7183: Solos – Determinação do Limite e Relação de Contração de Solos. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1982. 3 p.

\_\_\_\_\_. NBR 13582 - Telha Cerâmica Tipo Romana, Rio de Janeiro, 1996.

\_\_\_\_\_. NBR 15310. Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio, Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. NBR 15270-1: blocos cerâmicos para alvenaria de vedação: terminologia e Requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

ARSENOVIĆ, M.; RADOJEVIĆ, Z.; JAKŠIĆ, Ž.; PEZO, L. Mathematical approach to application of industrial wastes in clay brick production – Part I: Testing and analysis. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4890–4898, 2015.

ATTA, A. Y.; JIBRIL, B. Y.; ADEREMI, B. O.; ADEFILA, S. S. Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 8-13, 2012.

BARBA, A. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002. p. 291.

BASIN. **Technical Brief - Drying of clay bricks and tiles** Technical Brief - Building Advisory Service and Information Network. Germany Gate, 2000.

BASTOS, F. A. **Avaliação do processo de fabricação de telhas e blocos cerâmicos visando a certificação do produto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear - Física Nuclear Aplicada) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

BERSH, R. A. **Avaliação da ação da fluorescência em cerâmica vermelha com adição de lodo de fosfatização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2011.

BETINI, D. G. **Inovação na tecnologia de produtos de cerâmica vermelha com uso de chamote em São Miguel do Guamá**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

BIOLO, S. M. **Reúso do resíduo de fundição areia verde na produção de blocos cerâmicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BRONDANI, W. C. **Produção de Lã**. Departamento de Zootecnia - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas - Brasil, 2013.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 31–36, 2000.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 5ª edição Editora LTC, p. 623.

CALVETE, R.; VILLWOCK, L. H. **Perfil da ovinocultura de lã e carne do rio grande do sul e seus desafios para o futuro** XLV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. **Anais...Londrina - PR: 2007**

COLLATO, D. **Utilização de resíduo proveniente da estação de tratamento de efluentes de indústria de papel como matéria-prima na fabricação de cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CORDEIRO, L. DE N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

DAMIANI, J. C.; PEREZ, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 6, p. 12–16, 2001.

DE ALMEIDA, K. S.; SOARES, R. A. L.; MOURA, C. DE S. Análise dos impactos ambientais gerados pela indústria de cerâmica vermelha no Piauí. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 33–34, 2014.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, p. 22–25, 2005.

DEVANT, M.; CUSIDÓ, J. A.; SORIANO, C. Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 669-675, 2011.

DIAS, L. G. **Estudo do Processo de Secagem em Estufa e por Microondas de Compósitos Cerâmicos de Argila e Resíduos de Esteatito**. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) - Universidade Federal de São João Del Rei, São João Del Rei, 2013.

DIRECTION IED. **Fibre preparation: natural fibres**. Disponível em: <[ied.ineris.fr/sites/default/interactive/bref\\_text/breftext/anglais/bref/BREF\\_tex\\_gb5.html](http://ied.ineris.fr/sites/default/interactive/bref_text/breftext/anglais/bref/BREF_tex_gb5.html)>. Acesso em: 24 de Agosto de 2015.

DOS SANTOS, D. V.; DE AZAMBUJA, R. M.; VIDOR, A. C. Dados populacionais do rebanho ovino gaúcho. **A Hora Vetrinária**, v. 185, p. 12, 2011.

EC-47, T. N. Z. E. T. **Wool Scouring Services**. New Zealand, NZ, 2011.

FACINCANI, E., Tecnologia Ceramica – I laterizi. 2ª Ed. Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1992.

FERNANDES, P. DE F. **Reaproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

FIORI, A. P.; CARMIGNAMI, L. **Fundamentos de mecânica dos solos e das rochas aplicações na estabilidade de taludes**. 2ª edição, Curitiba: Editora UFPR, p. 49 -59, 2009.

FORMIGA, F. L.; ANDRADE, J. C. S.; ARAÚJO, P. A. S.; MACEDO, D. A.; MARTINELLI, A. E.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A. Indústrias cerâmicas da região do Seridó (RN): panorama sócio-econômico e caracterização tecnológica de matérias-primas. **Cerâmica Industrial**, v. 18, p. 30–36, 2013.

FUNDAÇÃO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. M-CIENTEC C-020: Argilas – Determinação da Umidade de Conformação. CIENTEC, Porto Alegre, RS, 1995.

\_\_\_\_\_. M-CIENTEC C-021: Argilas - Determinação da contração linear de secagem. Porto Alegre - RS, 1995.

\_\_\_\_\_. M-CIENTEC C-022: Materiais cerâmicos - Determinação da absorção de água após queima. Porto Alegre - RS, 1995.

\_\_\_\_\_. M-CIENTEC C-023: Argilas – Determinação da porosidade aparente após queima. Porto Alegre - RS, 1995.

\_\_\_\_\_. M-CIENTEC C-024: Argilas – Determinação da massa específica aparente após queima. Porto Alegre - RS, 1995.

\_\_\_\_\_. M-CIENTEC C-026: Argilas – Materiais cerâmicos – Determinação da contração linear de queima. Porto Alegre - RS, 1995.

\_\_\_\_\_. M-CIENTEC. C-027: Materiais cerâmicos - Determinação da tensão de ruptura à flexão após queima. Porto Alegre - RS, 1995.

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

FLOSS, M. F, THOMÉ, A. Adição de resíduo proveniente do corte e polimento de rochas basálticas em materiais de cerâmica vermelha. **RECIE**, v. 15, p. 1–7, 2006.

FREITAS, C. S. R.; PEREIRA, Í. A. F. S.; PEREIRA, M. L. G.; SIMÕES, T. C. R.; FERREIRA, A. A. L. Influência de Diferentes Processos de Conformação nas Características Finais de Produtos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 14, p. 15–18, 2009.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. 2<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: LTC, 2012. p. 378.

GILLOTT, J. E. Clay in Engineering Geology. **Developments in Geotechnical Engineering**, v. 41, 468 p., May 1987.

GODINHO, K. O.; HOLANDA, J. N. F.; DA SILVA, A. G. P. Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados. **Cerâmica**, v. 51, p. 419–427, 2005.

GREDMAIER, L.; BANKS, C. J.; PEARCE, R. B. Calcium and sulphur distribution in fired clay brick in the presence of a black reduction core using micro X-ray fluorescence mapping. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 4477–4486, dez. 2011.

HAACK, M. DE S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT ISO/IEC 17025**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - POA, 2010.

HAIYING, Z.; YOUCAI, Z.; JINGYU, Q. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in ceramic brick: product characterization and environmental toxicity. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 31, n. 2, p. 331–41, fev. 2011.

HATTGE, A. F. **Estudo Comparativo Sobre A Permeabilidade Das Alvenarias Em Blocos Cerâmicos E Alvenarias Em Blocos De Concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - POA, 2004.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara, São Paulo: Editorial Giz, 2004. p. 98

ISERHARD, J. L. R. DE F. **Estimativa do tempo de secagem de meios porosos inertes à base de argila em um modelo experimental**. [s.l.] Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

JERIDI, K.; LÓPEZ-GALINDO, A.; SETTI, M.; JAMOSSI, F. The use of Dynamic Evolved Gas Analysis (DEGA) to resolve ceramic defects. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 292–297, jan. 2014.

JÚNIOR, L. N. **Processamento de telhas cerâmicas por compactação de pós e queima em forno a rolo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

KARA-SAL, B. K.; SAT, D. K. H.; KAMINSKII, Y. D.; OCHUR-OOL, A. P. Effect of organic substances in clay rocks on formation of a black core in ceramics. **Glass and Ceramics**, v. 65, p. 84–87, 2008.

KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

KNISS, C. T.; MACCARI, E. A.; BIANCOLINO, C. A.; PRATES, P. B.; RIELLA, H. G. **Obtenção de modelos de regressão para a otimização das propriedades de materiais cerâmicos obtidos com a adição de resíduo industrial** XXXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. **Anais...**Bento Gonçalves, RS, Brasil: 2012.

KUASNE, A. **Fibras têxteis**. Ministério da Educação - Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Araranguá, 2008.

KUASOSKI, M.; DE OLIVEIRA, S. L. D.; SILVA, A. Q. **Impactos socio ambientais no processo de extração e transporte da argila em indústrias de cerâmica vermelha** Congresso Internacional de Administração/ Gestão Estratégica: Tecnologia e o impacto nas organizações. **Anais...**Ponta Grossa, PR, Brasil: 2015.

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

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 54, p. 411–417, 2008.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 13 de Junho de 2016.

MEDEIROS, E. N. M.; SPOSTO, R. M.; NEVES, G. DE A.; MENEZES, R. R. Incorporação de cinza de lenha, lodo de estação de tratamento de água e cinza de casca de arroz em massa cerâmica – utilização da técnica de planejamento. **Cerâmica**, v. 56, p. 399-404, 2010.

MEDEIROS, E. N. M.; SPOSTO, R. M.; NEVES, G. DE A.; MENEZES, R. R. Technical feasibility of the incorporation of rice husk ash, sludge from water treatment plant and wood ash in clay for ceramic coating. **Mining (Mineração)**, v. 67, p. 279–283, 2014a.

MEDEIROS, F. K.; AQUINO, R. C. A.; RODRIGUES, A. M. T.; SILVA, H. C.; DIAS, I. B. C.; FERREIRA, H. S. Produção de Tijolos Maciços e Placas Cerâmicas de Revestimento com Adição de Óleo Lubrificante Usado. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 38–45, 2014b.

MORAES, S. DA S. **Conceitos de metodologia de design aplicados ao projeto de produtos cerâmicos extrudados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

OLIVEIRA, M. P. **Caracterização óptica de argila e cerâmica industrial da região da cidade de Ji-Paraná-Ro.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura Plena em Física) - Universidade Federal de Rondônia, Ji-Paraná-RO, 2009.

OLIVEIRA, O. M.; ZANDONADI, A. R.; MARTINS, M. V. S.; CARRIÓ, J. A. G.; JÚNIOR, A. H. M. Caracterização de uma argila de Vitória da Conquista - Bahia, por análise térmica. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - CBECimat**, n. 1, p. 440–448, nov. 2010.

PALLONE, E. M. J. A. **Processamento de Materiais Cerâmicos Processos de Conformação**. Disponível em:< <http://slideplayer.com.br/slide/3733511/>>. Acesso em 19 de abril de 2016.

PASCHOAL, J. A. A. **Estudos de Parâmetros de Qualidade para a Cerâmica Vermelha**. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

PEREIRA, G. DE S. **Materiais e Processos Têxteis**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Araranguá, 2009.

PEREIRA, M. A. **Determinação de parâmetros da qualidade para a avaliação de recobrimentos superficiais de telhas cerâmicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais ) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

PÉREZ, C. A. S.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D.; GOBBI, D.; THOMÉ, A. Caracterização de massas cerâmicas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha em São Domingos do Sul - RS. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 38–43, 2010.

PINTO, C. de S. **Curso de mecânica dos solos em 16 aulas**. 3ª edição, São Paulo: Oficina de Textos, p. 24 – 69, 2006.

PROUST, C.; JULLIEN, A.; LE FORESTIER, L. Détermination indirecte des limites d'Atterberg par gravimétrie dynamique. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 336, n. 14, p. 1233–1238, nov. 2004.

QUEIROZ, L. F. T. **Efeito da quantidade de areia quartzosa no processamento, microestrutural e propriedades da cerâmica vermelha para telhas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2009.

QUEIROZ, L. F. T.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 279–284, 2010.

QUINTANA, L. M. H.; SOARES, J. M. D.; FRIZZO, P. P.; BOHRER, L. D. **Utilização da cinza de casca de arroz na produção de cerâmica vermelha** Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...** Florianópolis, Brasil: 1999

QUINTANA, L. M. H. **Avaliação de Matérias-Primas e Produtos Cerâmicos da Região de Bagé (RS)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2000.

RIPOLI FILHO, F. R. **A utilização do Rejeito Industrial Cerâmico - Chamote - Como Fator de Qualidade na Fabricação de Elementos Cerâmicos: Um Estudo Experimental**. Cerâmica, 1996.

ROCHA, B. M. **Biblioteca espectral de minerais e de depósitos bauxíticos brasileiros**. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/espectrobaxita/apresentacao.html>>. Acesso em 7 de dezembro de 2016.

RODRIGUES, V. DE O.; DE SOUZA, W. R.; LIMA, R. H. C.; CASTRO, R. T. C. Caracterização das matérias primas empregadas na fabricação de produtos do pólo cerâmico de Iranduba-AM. **Cerâmica Industrial**, v. 20, p. 37–40, 2015.

ROMAN, H. R. **Determinação das Características Físicas e Análise Estatística da Capacidade Resistente de Tijolos Cerâmicos Maciços**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 102 p., 1983.

SALES, K. R. DO R. N. **Qualidade do carbono em frações da matéria orgânica e classes de agregados de solos sob sistemas agroflorestais de cacau por espectroscopia na região do infravermelho**. Dissertação (Mestrado em Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2012.

SÁNCHEZ, M. G. P.; CARRERA, A. M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; FERREIRA, M. M. Viabilidade do uso de argilas caulínicas do Quadrilátero Ferrífero para a indústria cerâmica. **Cerâmica**, v. 57, p. 254–262, 2011.

SANTOS, D. V.; DE AZAMBUJA, R. M.; VIDOR, A. C. Dados populacionais do rebanho ovino gaúcho. **A Hora Veterinária**, v. 185, p. 12, 2011.

SCHNORRENBERGER, D.; LUNKES, R. J.; DAITX, R. R. Práticas de orçamento em empresas cerâmicas do sul do Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 19–26, 2014.

SCHWARTZ, M. O. E.; TOMÉ, J. A. T. R.; LIRA, B. B.; HIPÓLITO, F. Avaliação da Adição de Vermiculita na Secagem de Massa Cerâmica através da Curva de Bigot. **Cerâmica Industrial**, v. 10, p. 28–30, 2005.

SCHWOB, M. R. V.; CARLOS, M. E. M.; JÚNIOR, M. F. H.; RODRIGUES, J. A. P. R.; TAPIA, R. S. H. C. **Panorama da Indústria de Cerâmica Vermelha no Brasil** Programa de Eficiência Energética Em Ladrilleras Artesanales de America Latina para Mitigar El Cambio Climatico (ELLA), Rio de Janeiro, Brasil, , 2012.

SILVA, A. J. DA C. **Alvenaria**. Recife: Universidade Católica de Pernambuco, 2004.

SILVA, N. I. W.; CALARGE, L. M.; DE MELLO, F. D. **Estudo da aplicação da argila e cinzas de carvão como materias primas cerâmicas**. 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...** Florianópolis, SC, Brasil: 1999

SILVA, P. L. B. **Obtenção e caracterização de cerâmica vermelha utilizando na matéria-prima resíduo argiloso do rerrefino**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SILVA, N. I. W., KOCH, J. L., DA FONSECA, H. B. **Aproveitamento de resíduo da fabricação de sulfato de alumínio líquido na produção de blocos cerâmicos XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES)**. **Anais...**1999.

SINDICER/RS. **Relatório de Pesquisa: diagnóstico da indústria de cerâmica vermelha no Estado do RS**. Porto Alegre, 2008.

TANAKA, A.; LUIZ, J. M.; FONTEBASSO, R. Caracterização física e comportamento térmico de uma argila para uso em cerâmica vermelha. **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, p. 5, nov. 2014.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006

SOUTO, F. A. F. **Avaliação das características físicas, químicas e mineralógicas da matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica vermelha nos municípios**. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2009.

VÉLEZ, J. V. **Patologías de las piezas cerámicas para la construcción**. Cúcuta - Colômbia, 2005.

VIANA, N. A. **Aproveitamento energético de biomassas residuais florestais do Cerrado para produção de gás de síntese por meio do processo de gaseificação**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

VIEIRA, C. M. F.; FEITOSA, H. S.; MONTEIRO, S. N. Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha Através da Curva de Bigot. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 42–46, 2003.

VIEIRA, M. L. H. **Modelagem de um sistema de controle por lógica difusa empregado na secagem por atomização de produtos cerâmicos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

VAN VLACK, L. H. **Propriedade dos Materiais cerâmicos**. São Paulo - Brasil: Editora da Universidade de São Paulo, 1973. p. 167

WEIZENMANN, M.; BRUXEL, F. R.; SANTANA, E. R. R.; OLIVEIRA, E. C. Avaliação da incorporação de resíduo de gemas na massa cerâmica vermelha - um estudo de caso ) ( Evaluation of gems sludge incorporation in red ceramic - a case study). **Cerâmica**, v. 59, p. 442–447, 2013.

ZACCARON, A.; NANDI, V. DE S.; SILVA, D. B.; COMIN, A. B. Estudo da Utilização do Resíduo Proveniente do Beneficiamento do Carvão Mineral como Matéria-Prima Alternativa na Fabricação de Blocos de Vedação. **Cerâmica Industrial**, v. 20, p. 38–44, 2015a.

ZACCARON, A.; NANDI, V. DE S.; FRASSON, F.; PASINI, R. D.; FERNANDES, P. Influência de Aditivos e da Temperatura da Água na Plasticidade de uma Formulação para Fabricação de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 20, p. 22–29, 2015b.

ZAMPIRON, L. C.; DE OLIVEIRA, A. L. Utilização de areia de britagem proveniente de cerâmica vermelha para a confecção de argamassa de assentamento para alvenaria estrutural. **Revista Técnico Científica do IFSC**, v. 2, p. 33–40, 2010.

ZANIN, T. L.; KLITZKE, W.; JÚNIOR, L. F. L. L. Estudo da influência da adição de cinzas de carvão mineral nas propriedades da cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 59, p. 231–234, 2013.

ZIMMER, A. **Uso da cinza leve de carvão mineral como matéria-prima de placas cerâmicas para revestimento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.