

FRANCIELE ROSSETTI CÚNICO

USO DO PÓ DE EXAUSTÃO GERADO NA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO

COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A INDÚSTRIA DE REVESTIMENTO

CERÂMICO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Estadual de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Marilena V. Folgueras, Dr^ª

Coorientadora: Raquel L. P. Carnin, Dr^ª

JOINVILLE

2015

C972u

Cúnico, Franciele Rossetti.

Uso do pó de exaustão gerado na indústria de fundição como matéria-prima para a indústria de revestimento cerâmico / Franciele Rossetti Cúnico. – 2015.

184 p. : il. ; 21 cm

Orientadora: Marilena Valadares Folgueras.

Bibliografia: p. 157-172

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais, Joinville, 2015.

1. Cerâmica. 2. Revestimento Cerâmico. 3. Pó de exaustão. 4. Massa atomizada. I. Folgueras, Marilena Valadares. II. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD 620.14 – 23. ed.

FRANCIELE ROSSETTI CÚNICO

USO DO PÓ DE EXAUSTÃO GERADO NA INDÚSTRIA DE
FUNDIÇÃO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A INDÚSTRIA DE
REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais na área de concentração "Cerâmica".

Banca Examinadora

Orientadora:



Profa. Dra. Marilena Valadares Folgueras
CCT/UDESC

Coorientadora:



Profa. Dra. Raquel Luisa Pereira Carmin
TUPY

Membros



Prof. Dr. Luiz Veriano O. Dalla Valentina
CCT/UDESC



Profa. Dra. Shirlene Chegatti
Schulz

Joinville, SC, 07 de agosto de 2015.

Dedico esta dissertação a minha mãe,
Maria Rossetti. Em especial ao meu
esposo, Lucas Mondardo Cúnico.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares que acompanham minha vida alegrando-se a cada conquista. Em particular a minha mãe pela paciência e o amor incondicional.

Ao meu esposo Lucas que sempre me deu força nos momentos de tristeza, compreensão nos momentos ausentes, mansidão, carinho e principalmente amor.

A Professora Doutora Marilena Valadares Folgueras pela orientação, paciência, dedicação, entendimento, e que sempre estava junto nos momentos difíceis e nas conquistas alcançadas, e principalmente pela confiança em mim apostada. Também agradeço pelo conhecimento passado durante todo este trabalho e a sua competência. Muito obrigada!

A Doutora Raquel Luisa Pereira Carnin pela coorientação, disponibilidade, interesse neste trabalho e por aceitar o convite para participar da banca.

Aos professores da banca Doutor Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina (UDESC) e a Doutora Schirlene Chegatti (Schulz), por aceitarem o convite para participar da banca de apresentação desta dissertação.

A todos os meus amigos do Laboratório de Cerâmica, por estarem sempre dispostos a ajudar. Em especial agradeço a doutoranda, Thais Schmitt Ballmann, que muitas vezes se disponibilizou a ensinar, a ouvir, a apoiar, em prol do meu crescimento tanto profissional quanto pessoal, e principalmente pelo carinho e atenção. A Dr^a Sônia Richartz Prim pela dedicação, pois mostrou-me um caminho, uma direção. Nunca me deixou desistir e esteve sempre presente. A doutoranda Carine Cardoso dos Santos pela dedicação e carinho. A mestre Vanessa Vargas pelo incentivo e amizade. A mestre Maressa Budal Arins Bruno pela oportunidade de trabalharmos juntas no desenvolvimento dos trabalhos. As mestras Elise Polli e Renata Hack, pela ajuda e amizade. A doutoranda Daiara Floriano da

Silva do Laboratório de Biomaterias com seu carisma. A bolsista Camila Thais Mamani pelo companheirismo e disposição. Ao mestre Samoel Schwaab pela força e pelos ensinamentos transmitidos. A minha amiga de infância, Nicoli de Assis Formento, que através de suas atitudes me mostrou o valor que tem uma amizade.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do PGCEM - UDESC (CCT) que fizeram parte desta caminhada com seus ensinamentos e com muita dedicação. Em especial ao professor Doutor Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina pela motivação, apoio, disposição nos momentos difíceis e compartilhando as alegrias. Ao Professor Doutor Sivaldo Leite Correia pela colaboração no estudo do planejamento experimental.

A Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC/CCT) juntamente com o programa de bolsas da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal (CAPES), pela oportunidade de realizar com êxito o mestrado e por toda infraestrutura para as atividades nos laboratórios, pois sem a mesma não teria atingido esta conquista.

A empresa TUPY S.A. que abriu as portas para realização da coleta do resíduo, bem como os colegas do Laboratório de Ensaios Mecânicos e o Laboratório Químico, que sempre se disponibilizaram com equipamentos, acessórios e principalmente pela oportunidade da confecção dos corpos de prova. Em especial Ailton, Geraldo, Marcos, Marcia e Nilton.

A empresa Portobello pelo fornecimento da matriz do experimento e a atenção do Moisés B. Valle.

Finalmente, aos colegas das demais áreas que de alguma forma contribuíram para concretização deste trabalho.

“As pessoas mais felizes não têm as melhores coisas. Elas sabem fazer o melhor das oportunidades que aparecem em seus caminhos”.

(Clarice Lispector)

RESUMO

CÚNICO, Franciele Rossetti. Uso do pó de exaustão gerado na indústria de fundição como matéria-prima para a indústria de revestimento cerâmico. 2015. 184 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Área: Cerâmica) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2015.

A busca por alternativas para o uso de resíduos sólidos contribui para o efetivo desenvolvimento sustentável das indústrias e a geração de novos bens de consumo. Dentro deste cenário este trabalho propõe uma alternativa para uso do pó de exaustão gerado no processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde na indústria de fundição, trazendo alternativas de uso deste subproduto em aplicações mais nobres como o revestimento cerâmico. A indústria cerâmica já assumiu o papel de consumidor de subprodutos gerados pelas indústrias, principalmente pela existência de alguma similaridade entre a composição dos subprodutos e das matérias-primas empregada no setor. Este estudo procurou mostrar o efeito da adição deste pó de exaustão em uma matriz cerâmica para desenvolvimento de revestimentos cerâmicos. Foi realizado um estudo preliminar que determinou parâmetros para a utilização em um modelo de Planejamento de Experimentos. As matérias-primas empregadas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Difratometria de Raios X, Fluorescência de Raios X, Granulometria, Densidade picnométrica, Perda ao Fogo, Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica. As variáveis utilizadas no modelo estatístico e seus respectivos limites inferiores e superiores, foram definidos no estudo preliminar. Para obter uma melhor eficiência dos dados obtidos foi realizado

o projeto fatorial 3^3 com software Statistic, para a análise dos resultados. Foram selecionados três fatores para o projeto, e para cada fator três níveis, sendo teor de resíduo (0%, 20% e 40%), pressão de compactação (10MPa, 30MPa e 50MPa) e temperatura de sinterização (1000°C, 1100°C e 1200°C). Foram confeccionados corpos de prova cilíndricos para determinar as propriedades tecnológicas e retangulares para ensaio mecânico de resistência a flexão em três pontos. Para atender com confiabilidade os dados experimentais com o uso dos valores médios, foi realizado uma réplica do experimento. Os resultados confirmaram a viabilidade do uso do resíduo na formulação da massa cerâmica e mostraram efetivamente a interação entre as variáveis e a importância do controle da temperatura de queima, a quantidade de resíduo utilizada e a pressão de compactação.

Palavras chaves: Pó de exaustão, Massa cerâmica atomizada, Revestimento cerâmico.

ABSTRACT

CÚNICO, Franciele Rossetti. **The Use Of Dust Emission From Foundry Industry As Raw Material To The Industry Of Ceramic Coating**. 2015. 184 f. Dissertation (Master Course in Science and Materials Engineering – Area: Ceramic) – Santa Catarina State University, Post-Graduation Program in Science and Materials Engineering, Joinville, 2015.

The search for different alternatives for using solid waste contributes to effective sustainable development of industries and the generation of new consumer goods. Under this scenario this paper proposes an alternative to the use of exhaust dust generated in the in the green sand molding and demolding process in the foundry industry, bringing alternative uses for this by-product in more noble applications such as ceramic coating. The ceramic industry has assumed the role of consumer-products generated by industries, especially the existence of some similarity between the composition of by-products and raw materials used in the industry. This study aimed to show the effect of exhaust dust addition in a ceramic matrix for development of ceramic coatings. A preliminary study was performed which determined the parameters for use in a Design of Experiments model. The raw materials used were characterized by Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction, X-Ray Fluorescence, grain size, pycnometry density, Loss Fire, Differential Scanning Calorimetry and thermal gravimetric analysis. In addition, the variables used in the statistical model and its respective upper and lower limits have been defined in the preliminary study too. In order to obtain better efficiency of the data, a factorial project with 3^3 Statistic software for the analysis of the results was performed. Three factors have been selected for the project, and for each factor

three levels were chosen, with residue content (0%, 20% and 40%), compacting pressure (10MPa, 30MPa and 50MPa) and sintering temperature (1000°C, 1100°C and 1200°C). Cylindrical specimens were made to determine the technological and mechanical properties and rectangular specimens for the three-point bending test. In order to achieve reliability of the experimental data using the average values, a replica of the experiment was carried out. The results confirmed the feasibility of using the residue in the ceramic body and it show effectively in the interaction between the variables and the importance of controlling the fire temperature, the amount of waste used, and the compaction pressure.

Key words: Exhaust dust, atomised ceramic mass, ceramic coating.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação dos Resíduos Sólidos conforme NBR 10004:2004.....	34
Figura 2 - Fluxograma do processo de fundição com entradas e saídas.....	37
Figura 3 - Fluxograma do processo de Revestimentos Cerâmicos.....	59
Figura 4 - Fluxograma macro da metodologia e etapas realizadas no trabalho.	73
Figura 5 - Análises realizadas nas matérias-primas.	76
Figura 6 - Fluxograma do estudo preliminar.	78
Figura 7 - Amostras do material recebido.	79
Figura 8 - Formulação Preliminar F1 a F6.	80
Figura 9 - Balança para medida úmida e medida imersa das amostras.....	83
Figura 10 - Secagem das formulações F1, F2 e F3 em lâmpadas de infravermelho.	86
Figura 11 - Corpos de prova compactados a verde F1, F2 e F3.....	87
Figura 12 - Ensaio de Flexão três pontos	89
Figura 13 - Pó de exaustão e Massa atomizada antes e após calcinação 900°C.	92
Figura 14 - Curva de Distribuição Granulométrica da amostra do Pó de Exaustão FUC 447.....	94
Figura 15 - Curva de Distribuição Granulométrica da amostra do Pó de Exaustão FUC 448.....	95
Figura 16 - Curva de Distribuição Granulométrica da amostra de Massa Atomizada.....	95
Figura 17 - Difratoograma do pó de exaustão e massa atomizada conforme recebido.....	97
Figura 18 - Difratoograma das amostras calcinadas.	97
Figura 19 - Micrografias das amostras de pó de exaustão e da massa atomizada.....	99
Figura 20 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da massa atomizada.	100
Figura 21 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da mistura dos pós de exaustão da FUC 447 e FUC 448.	101
Figura 22 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da formulação com 40% do resíduo.	102
Figura 23 - Corpos de prova na forma <i>in natura</i> identificados para sinterização.....	107
Figura 24 - Corpos de prova sinterizados a 1000°C e pressão de compactação de 80 MPa.	108

Figura 25 - Corpos de prova sinterizados a 1200°C e pressão de compactação de 80 MPa.	108
Figura 26 - Corpos de prova de 0% e 50% do teor de resíduo com cargas diferenciadas, sinterizados a 1200°C.	108
Figura 27 - Fragmentos dos corpos de prova visualizados no microscópico ótico 100x.	110
Figura 28 - Micrografias dos corpos de prova 10 e 17a com aumento de 33x e 17b com aumento de 120x na temperatura de 1200°C.	111
Figura 29 - Gráfico da Densidade Relativa para as Temperaturas de 1000°C e 1200°C.	113
Figura 30 - Gráfico da Densidade Relativa para os materiais obtidos com variação na carga de compactação na temperatura de 1200°C.	115
Figura 31 - Propriedades tecnológicas dos materiais sinterizados em função do teor de resíduos (a) e (c) nas temperaturas de 1000°C e 1200°C, em função da Pressão de compactação (b) e (d) na temperatura de 1200°C.	118
Figura 32 - Gráfico de contorno da Temperatura °C x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta %RL.	123
Figura 33 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação MPa x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta %RL.	124
Figura 34 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação MPa x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta %RL.	125
Figura 35 - Análise visual do comportamento dos corpos de prova para %RL.	126
Figura 36 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação MPa x Temperatura °C na resposta %AA.	129
Figura 37 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Temperatura °C na resposta %AA.	129
Figura 38 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Pressão de compactação na resposta %AA.	130
Figura 39 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta %PA.	134
Figura 40 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Temperatura °C na resposta %PA.	134
Figura 41 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Pressão de compactação na resposta %PA.	135
Figura 42 - Variação da porosidade aparente dos corpos de provas nas três temperaturas de sinterização de 1000°C, 1100°C e 1200°C.	137
Figura 43 - Análise visual da porosidade aparente cerâmica 267 com 40% do teor de resíduo e carga de compactação de 50MPa.	138
Figura 44 - Difratoograma das Cerâmicas preparadas sem a adição do resíduo, sinterizadas em diferentes temperaturas.	139
Figura 45 Difratoograma das Cerâmicas preparadas com adição de 40% de resíduo, sinterizadas em diferentes temperaturas.	140

Figura 46 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação x Temperatura °C na resposta $DA_{(g/cm^3)}$	142
Figura 47 - Gráfico de contorno da Temperatura °C x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta $DA_{(g/cm^3)}$	143
Figura 48 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Pressão de compactação na resposta $DA_{(g/cm^3)}$	143
Figura 49 - Corpos de prova sinterizados a 1000°C, 1100°C e 1200°C compactados à 50MPa com 40% de resíduo.....	145
Figura 50 - Gráfico de contorno da Temperatura °C x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta RF.....	148
Figura 51 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação MPa x Temperatura °C na resposta RF.....	148
Figura 52 - Corpos de prova submetidos ao ensaio de Resistência à Flexão 3 pontos.....	151
Figura 53 - Análise dos resíduos x valor normal esperado do %RL.	176
Figura 54 - Análise dos valores preditos x resíduos do %RL.	176
Figura 55 - Análise dos resíduos x número de eventos do %RL.....	177
Figura 56 - Análise dos resíduos x valor normal esperado do %AA.....	178
Figura 57 - Análise dos valores preditos x resíduos do %AA.	178
Figura 58 - Análise dos resíduos x número de eventos do %AA.	179
Figura 59 - Análise dos resíduos x valor normal esperado do %PA.	180
Figura 60 - Análise dos valores preditos x resíduos do %PA.	180
Figura 61 - Análise dos resíduos x número de eventos do %PA.....	181
Figura 62 - Análise dos resíduos x valor normal esperado da $DA_{(g/cm^3)}$	182
Figura 63 - Análise dos valores preditos x resíduos da $DA_{(g/cm^3)}$	182
Figura 64 - Análise dos resíduos x número de eventos da $DA_{(g/cm^3)}$	183
Figura 65 - Análise dos resíduos x valor normal esperado da $RF_{(MPa)}$	183
Figura 66 - Análise dos valores preditos x resíduos da $RF_{(MPa)}$	184
Figura 67 - Análise dos resíduos x número de eventos da $RF_{(MPa)}$	184

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resíduos dentro do Processo de Fundição (Continua).....	39
Tabela 2 - Classificação das Propriedades dos Produtos de Revestimentos Cerâmicos.....	52
Tabela 3 - Classificação da absorção de água para métodos de fabricação. 54	
Tabela 4 - Formulação das Amostras (quantidades em percentual em massa).	79
Tabela 5 - Planejamento Experimental fatorial 3^3 , variando-se os valores do % Resíduo, Pressão de Compactação e Temperatura de Sinterização.....	84
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 3^3	85
Tabela 7 - Análise semi-quantitativa determinada via fluorescência de raios X.	93
Tabela 8 - Distribuição granulométrica, em μm , e densidade, em g/cm^3 , do pó de exaustão e massa atomizada.	94
Tabela 9 - Caracterização do pó de exaustão da unidade fabril Fundição C, para parâmetros químicos no lixiviado, solubilizado conforme NBR 10004.	103
Tabela 10 – Parâmetros químicos do extrato lixiviado da amostra de pó de exaustão da unidade fabril Fundição C.	104
Tabela 11 - Caracterização do pó de exaustão da unidade fabril Fundição C, para parâmetros físico-químicos do extrato aquoso pela Resolução do Consema n°26/2013.	104
Tabela 12 – Resultados de toxicidade aguda com <i>Vibrio Fischeri</i>	105
Tabela 13 - Efeito do teor de resíduo empregado sobre os valores de densidade para os materiais obtidos por sinterização a 1000°C e 1200°C . 112	
Tabela 14 - Efeito da pressão de compactação sobre os valores de densidade para os materiais obtidos por sinterização a 1200°C	114
Tabela 15 - Resultados das propriedades tecnológicas (PA), (AA), (DA) e (RL) dos corpos de prova das 6 formulações: F1, F2, F3, F4, F5 e F6 nas respectivas temperaturas de 1000°C e 1200°C	116
Tabela 16 - Resultados das propriedades tecnológicas (PA), (AA), (DA) e (RL) dos corpos de prova das formulações: F1 e F6 nas cargas de compactação 10MPa; 20MPa e 40MPa na temperatura de 1200°C	117
Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) para %RL com efeitos significativos do modelo.	120
Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para %AA com efeitos significativos do modelo.	127
Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para %PA com efeitos significativos do modelo.	132

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para DA (g/cm^3) com efeitos significativos do modelo.	141
Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para RF com efeitos significativos do modelo.	146
Tabela 22 - Resultados da Matriz obtidos através do modelo fatorial 3^3 das propriedades de AA, RL, RF, DA e PA.	173
Tabela 23 - Resultados da Réplica obtidos através do modelo fatorial 3^3 das propriedades de AA, RL, RF, DA e PA.	174

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de água
ABIFA	Associação Brasileira de Fundição
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADF	Areia Descartada de Fundição
ANOVA	Análise de variância (Analysis of variance)
ATD-TG	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
DA	Densidade aparente
Dpic	Densidade picnométrica
DR	Densidade relativa
DRX	Difratometria de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
FT	Fator de Toxicidade
FUC	unidade fabril Fundição C
MA	Massa Atomizada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Porosidade aberta
PF	Perda ao fogo
RF	Resistência a flexão
RL	Retração linear
VPM	Valor Máximo Permitido

LISTA DE SIMBOLOS

$\mu\text{V/mg}$ Microvolt por miligrama

AT Δ Análise Térmica Diferencial

Fo razão entre média quadrática dos tratamentos pela média quadrática dos erros

H_0 hipótese nula

p menor nível de significância no teste de hipóteses

R^2 Coeficiente de determinação múltipla

α de 0,05 nível de significância estipulado

$\sigma_{\text{máx}}$ Tensão máxima

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	27
1.1 PROBLEMÁTICA.....	27
1.2 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO.....	29
1.2.1 Objetivo geral	29
1.2.2 Objetivos específicos.....	29
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	30
2 REVISÃO DE LITERATURA	31
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	31
2.2 PROCESSOS DE FUNDIÇÃO E SEUS PRINCIPAIS RESÍDUOS.....	35
2.2.1 Pó de exaustão	40
2.3 ALTERNATIVAS DE REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE FUNDIÇÃO	42
2.4 CERÂMICAS	47
2.4.1 Massas cerâmicas e sua classificação	49
2.5 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS AVALIADAS NOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	52
2.6 REVESTIMENTOS CERÂMICOS E SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO	58
2.7 TRATAMENTO TÉRMICO DE PRODUTOS CERÂMICOS	63
2.8 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	65
2.8.1 Planejamento fatorial 3 ³	68
2.8.2 Verificação da adequação do modelo.	69
3 MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1 ESTRUTURA DO TRABALHO EXPERIMENTAL.....	71
3.2 MATERIAIS	73
3.2.1 Caracterizações das matérias-primas.....	75
3.3 ESTUDO PRELIMINAR	77
3.3.1 Formulações e confecções dos corpos de prova.....	79
3.3.2 Tratamento térmico	81
3.3.3 Avaliação das Propriedades Tecnológicas	81
3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	83
3.4.1 Produção dos Corpos de Prova Matriz do Planejamento	86
3.4.2 Sinterização dos Corpos de Prova Matriz do Planejamento.....	87
3.4.3 Resistência Mecânica à Flexão	88
3.5 RÉPLICA	89
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	91

4.2 ESTUDO PRELIMINAR.....	106
4.3 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS FATORIAL 3 ³	119
4.3.1 Retração linear.....	120
4.3.2 Absorção de água.....	126
4.3.3 Porosidade aparente.....	131
4.3.4 Densidade aparente.....	140
4.3.5 Resistência à Flexão.....	146
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	153
5.1 Conclusões	153
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	156
REFERÊNCIAS	157
APÊNDICE.....	173
APÊNDICE I - Propriedades de AA, RL, RF, DA e PA, Matriz.....	173
APÊNDICE II - Propriedades de AA, RL, RF, DA e PA, Réplica.....	174
APÊNDICE III Análise de consistência dos modelos para as propriedades %RL, %AA, %PA, DA(g/cm ³) e RF.	175

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 PROBLEMÁTICA

A produção global de fundidos, em 2010, foi estimada em 90 milhões de toneladas. Em 2009 o Brasil possuía 1.331 empresas de fundição, sendo que 78% destas empresas são de pequeno porte, com menos de 100 funcionários. Este segmento tem como maior cliente a indústria automotiva, que consome cerca de 58% das vendas de fundidos no Brasil. A produção brasileira de fundidos é de 3 milhões de toneladas anuais, o que coloca o Brasil na sétima posição do *ranking* entre os maiores produtores globais (CASOTTI et al., 2011).

Este setor produtivo, que se coloca como segmento fundamental no desenvolvimento socioeconômico do país, aparece também como gerador de alternativas para o desenvolvimento tecnológico, com foco em processos sustentáveis.

Do ponto de vista da sustentabilidade, o processo de fundição reestabelece uma rota para a reciclagem de materiais metálicos. Por outro lado, este processo é responsável pela geração de resíduos, que pode servir para o desenvolvimento de alternativas para a destinação dos resíduos industriais.

Através da reciclagem de sucata metálica geram-se novos bens de consumo, enquanto o atual desafio é a redução do volume de resíduos gerados no processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde, ou de outros correlacionados ao mesmo, como exemplo, areia de machos e moldes, escória de fundição, pós de exaustão e vapores dos fornos (CHEGATTI, 2004).

O reaproveitamento dos resíduos industriais instiga pesquisadores e empresas de todo o mundo a desenvolver propostas de minimização e reciclagem de resíduos. Um motivador para este processo é a falta de matérias-primas na forma virgem e o alto volume de resíduos sólidos industriais

gerados que impactam em risco para a saúde (MENEZES et al., 2002).

Dentre os resíduos gerados na indústria de fundição, o destaque deste trabalho é o pó de exaustão. O pó de exaustão é o resíduo gerado através do processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde, sendo este captado por filtro manga no processo e encaminhados para descarte em aterros.

O pó proveniente da exaustão, em geral é definido como um material particulado de granulometria fina, que tem sua composição definida pelo processo de origem. Para a adequada destinação deste tipo de material deve ser analisada sua composição química, suas características físicas e seu comportamento ambiental. O pó de exaustão alvo deste trabalho é classificado conforme NBR 10004:2004 como Classe II A (não-inerte), conforme análise realizada na empresa Acquaplant Química do Brasil Ltda. Estes materiais geralmente, são ricos em compostos como a SiO_2 (quartzo), Montmorilonita cálcica, Montmorilonita sódica e Argilo mineral (BRUNO, 2015).

O pó de exaustão utilizado foi disponibilizado por uma empresa de Joinville-SC, sendo que este provém de um filtro do sistema de despoejamento gerado no processo de fusão de ferro e é gerado com a mistura da areia de moldagem e desmoldagem e outros componentes empregados como aditivos para a fabricação de machos, utilizados na produção de peças metálicas.

Para Modesto et al., (2003) o setor cerâmico utiliza matérias-primas naturais, ou seja, o produto final deste setor é o resultado da transformação de compostos e argilo-minerais. A substituição destes materiais por subprodutos industriais como o pó de exaustão é uma possibilidade, que resolveria o problema de descarte do resíduo e da redução de consumo de matérias-primas nobres como areias e argilas. O uso deste material no setor cerâmico surge como uma alternativa viável quando se pensa na redução da mineração de matérias-primas.

O presente trabalho propõe desenvolver um estudo no sentido de descrever o comportamento da massa cerâmica atomizada contendo resíduo de pó de exaustão oriundo da indústria de fundição de ferrosos, como uma alternativa para a indústria de revestimentos cerâmicos.

1.2 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal mostrar a viabilidade de obtenção de um revestimento cerâmico porcelânico, utilizando a incorporação do pó de exaustão que é proveniente do sistema de exaustão do processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o subproduto pó de exaustão e massa cerâmica através da: análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD-TG), difração de raios X (DRX), análise granulométrica, análise de perda ao fogo, fluorescência de raios X (FRX)
- Desenvolver estudo preliminar com diferentes percentuais de resíduo incorporados na massa cerâmica, aplicando cargas de compactação e temperaturas de sinterização diferentes;
- Construir modelo de delineamento de experimentos através da definição de variáveis, e limites inferiores e superiores, para obtenção dos corpos de prova sinterizados.
- Avaliar a influência das variáveis de estudos nas propriedades tecnológicas e resistência a flexão dos materiais sinterizados.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo abrange a introdução, onde apresenta a problemática, justificativa e objetivos do trabalho. O segundo capítulo aborda a revisão bibliográfica com a fundamentação teórica, relacionada ao resíduo e a cerâmica para revestimentos. O terceiro capítulo descreve materiais e métodos utilizados. O quarto capítulo mostra os resultados e discussões sendo estas, subdivididas em tópicos para demonstrar a caracterização das matérias-primas, estudo preliminar e o planejamento experimental com a réplica. E por fim, o quinto capítulo expõe as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Com foco principal em estudar a viabilidade de obtenção de um revestimento cerâmico, utilizando a incorporação do pó de exaustão que é proveniente do sistema de exaustão do processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo aborda a fundamentação teórica, resíduos sólidos industriais, processo de fundição e seus principais resíduos, pó de exaustão e sua classificação, cerâmicas, massa cerâmica e sua classificação, processos de fabricação dos revestimentos cerâmicos, tratamento térmico, propriedades tecnológicas avaliadas e planejamento de experimentos.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

Atualmente o avanço no desenvolvimento tecnológico está fortemente ligado às políticas ambientais, que nas últimas décadas teve um crescimento gradativo tanto na sua forma como em importância. Atualmente a preocupação com o meio ambiente tem forte impacto nas organizações e nos processos de tomada de decisão destas. Esta preocupação com a política ambiental, e com as questões associadas à sustentabilidade, aumentou a consciência das indústrias na necessidade da busca de alternativas para o controle da geração e descarte dos “resíduos” (OKIDA, 2006; PEREIRA, 2002).

A revolução industrial pode ser vista como marco histórico da geração de resíduos e poluição ambiental. Nesta época iniciou-se a produção maciça de produtos industrializados e a utilização, em larga escala, de matérias-primas retiradas da natureza, degradando o ambiente (RIBEIRO, 2008).

A princípio as questões ambientais não eram levantadas, mas com o passar do tempo, com a visão concreta dos danos causados pelo crescimento indiscriminado de cidades, das indústrias e o consumo ficou evidente a importância do controle do crescimento industrial com foco no desenvolvimento sustentável.

O gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos adotados pelo Governo Federal do Brasil é regido pela Lei 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), onde estabelece as responsabilidades dos

geradores e do poder público aos instrumentos econômicos aplicáveis.

A Política Nacional de Resíduos sólidos no Art. 3º item XVI define resíduos sólidos como material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, Lei 12.305/ 2010).

Entre inúmeros marcos da busca pelo desenvolvimento sustentável, O Conselho Nacional do Meio Ambiente apresentou uma série de normas a serem seguidas, publicada em novembro de 2002 (CONAMA, 2002).

Neste documento o conselho considera a necessidade de implementação de planos para o gerenciamento de resíduos sólidos, e destaca a ausência de informações sobre quantidade de resíduos sólidos gerados no parque industrial do país. O conselho destaca a importância e a necessidade de controle em vista da existência de resíduos que podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.

O CONAMA (2002) destaca a importância do controle da geração de resíduos sólidos industriais, e considera o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais como um dos instrumentos de política de gestão de resíduos. Uma forma de controle é considerar que os resíduos existentes ou gerados pelas atividades industriais serão objeto de controle, para o processo de licenciamento ambiental.

Para este controle é fundamental a classificação dos resíduos em diferentes categorias. Segundo a normativa do CONAMA (2002) a definição de resíduos sólidos industrial (Art. 2 – I e II) é dada por:

“I - Resíduo sólido industrial: é todo o resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semissólido, gasoso quando contido, e líquido - cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

II - Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais: é o conjunto de informações sobre a geração, características, armazenamento, transporte, tratamento, reutilização, reciclagem, recuperação e disposição final dos resíduos sólidos gerados pelas indústrias do país”.

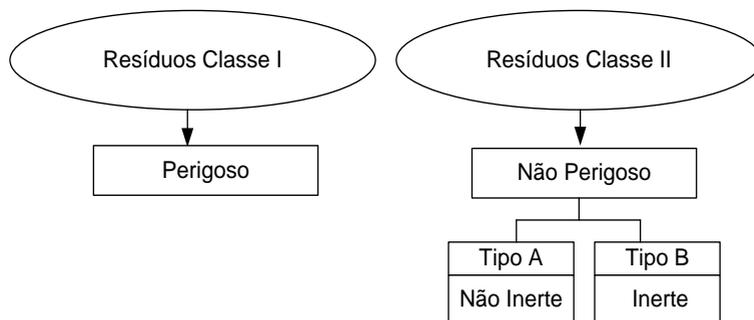
A legislação que trata do uso e descarte de resíduo sólido a Associação de Normas Técnicas (ABNT NBR 10004:2004) classifica os resíduos sólidos como:

Resíduos nos estados sólidos ou semissólidos, que resultam de atividade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle a poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Nesta norma (NBR 10004:2004) a classificação dos resíduos sólidos está ligada a atividade e ao processo de geração dos mesmos. Ela classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. O objetivo é gerenciar, adequadamente os resíduos, onde estas substâncias

que prejudicam o meio ambiente e a saúde pública são conhecidos. A Figura 1 apresenta um esquema de classificação dos resíduos sólidos industriais apresentados na norma NBR 10004.

Figura 1 - Classificação dos Resíduos Sólidos conforme NBR 10004:2004.



Fonte: Adaptado, NBR 10004:2004.

Para complementação da classificação dos resíduos sólidos conforme a norma NBR 10004:2004 foram criadas as normas NBR 10005:2004, NBR 10006:2004, NBR 10007:2004 que apresentam procedimentos criados com o intuito de classificar os resíduos sólidos como perigosos e não perigosos. A NBR 10005:2004 fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, já a NBR 10006:2004 fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos e a NBR 10007:2004 Amostragem de resíduos sólidos.

Em síntese, estas normas devem ser utilizadas em um processo primordial para definir parâmetros de gerenciamento economicamente viáveis, permitindo identificar as substâncias, e analisar a origem, quantidades e potencialidade de danos ao ambiente (OLIVEIRA, 2007).

Os resíduos assim classificados podem ser destinados para uso em diferentes segmentos, sendo a indústria da construção civil a de maior destaque pelo potencial de

destinação dos subprodutos industriais. Este segmento demanda grande quantidade de matérias-primas naturais em seus processos produtivos, seja para a confecção de tijolos, telhas e revestimentos como para a fabricação de argamassas e outros materiais cimentícios (PEREIRA, 2002).

A necessidade de exportar e importar produtos através de um controle do meio ambiente, por forças de organizações internacionais e nacionais, ganha importância através do Sistema de Gestão ambiental (SGA) com a norma ISO 14000, onde a reciclagem e reaproveitamento de resíduos é um requisito para melhor atender produzir bens e serviços dentro da lei (FOLMANN, 2012).

Em Santa Catarina o uso de resíduo de areia verde e seus derivados foi regulamentado pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) através da resolução N° 26, de 06 de setembro de 2013. Segundo a norma a intenção da resolução é cooperar para o desenvolvimento sustentável com vistas a harmonizar os componentes do crescimento econômico, equidade social e qualidade ambiental. A mesma resolução estabelece autorização para o uso da Areia Descartada de Fundição (ADF) como insumo ou matéria-prima em outros processos industriais e obras (CONSEMA, 2013).

No Art. 5° da resolução Consema nº 26, o pó de exaustão é citado como despoeiramento e é conglomerado no conceito de areia descartada de fundição (ADF). De acordo com o item d, art. 2° da resolução Consema nº 26, uma das alternativas de aplicação para a utilização do pó de exaustão seria na indústria cerâmica na fabricação de telhas, tijolos, revestimentos cerâmicos e outros produtos de barro cozido (BRUNO, 2015).

2.2 PROCESSOS DE FUNDIÇÃO E SEUS PRINCIPAIS RESÍDUOS

A indústria de fundição é conhecida historicamente. Teve seu início em 4.000 a.C, sendo o setor de trabalho mais antigo, para obter peças fundidas (ADEGAS, 2007). Atualmente

o processo de fundição aplicado a vários tipos de materiais como: ferros fundidos, alumínio, cobre, zinco, aço. A técnica consiste em vaziar o metal fundido dentro de uma fenda para o preenchimento interior do molde (forma). Este molde pode ser fabricado em diferentes materiais, sendo a matéria-prima mais comum a areia (RIBEIRO, 2008).

O produto deste processo de fundição é submetido ao processo de usinagem, e é fornecido as indústrias automobilísticas, máquinas agrícolas, construção naval e ferroviária, entre outros de diversas formas e acabamentos sem muitas limitações, podendo pesar de gramas a toneladas.

Segundo dados da Associação Brasileira de fundição (ABIFA) em julho de 2014 a produção de fundidos entre materiais ferrosos, não ferrosos, cobre, zinco, alumínio e magnésio foi um total de 240.304 toneladas, sendo a produção por dia de 10.448 toneladas. Neste setor trabalhavam cerca de 64.500 pessoas, atendendo as principais demandas do setor automotivo. Já em março de 2015 esse valor diminuiu cerca de 240.182 toneladas, sendo a produção por dia de 10.917 toneladas e uma quantidade de pessoas trabalhando neste setor de 60.676, porém comparando os dados observa-se que há grande produtividade no setor de fundidos.

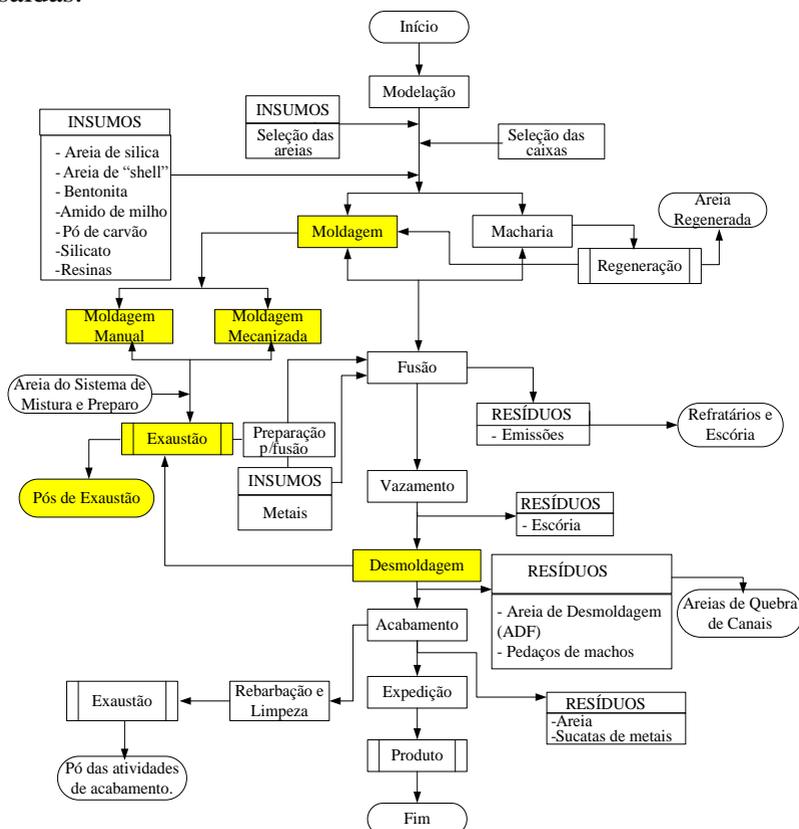
De acordo com Souza (2004) a peça fundida pode ser obtida de duas formas:

- Fundição em coquilha: significa que o molde a ser utilizado é de metal normalmente de aço, sendo utilizado muitas vezes e adaptado para fundições com fabricação médias ou de grandes séries;
- Fundição em areia: é mais utilizada, pois consiste na obtenção do produto em um molde fabricado por areia. Esta pode ser subdividida em fundição em areia a verde, fundição em areia especiais (ligantes químicos) e fundição em areia seca.

A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas do processo de fundição desde a inserção das matérias-primas como

entradas do processo até a expedição dos produtos fundidos acabados como saídas.

Figura 2 - Fluxograma do processo de fundição com entradas e saídas.



Fonte: Adaptado de (CHEGATTI, 2004 apud OLIVEIRA, 1998); CARNIN et al., 2013.

A modelação é o início do processo de fundição. Esta comporta a fabricação de um molde (forma) a base de areia. Nesta etapa, a confecção do modelo é realizada de acordo com o projeto da peça. O modelo é constituído de duas partes, sendo inferior e superior, porém se o fundido apresentar partes vazias o modelo é feito separado, denominado por machos. Estes

machos são acomodados na parte interna da lacuna deixada pelo modelo do fundido. Assim a peça fundida é formada pelo preenchimento do espaço vazio quando entra o metal líquido (RIBEIRO, 2008).

A etapa seguinte consiste do processo de fusão que é a transformação dos materiais metálicos, em metal líquido através da utilização de fornos de fusão. A alimentação do metal é feita por meio de um sistema de canais existentes no molde, que são abertos para escoar para a cavidade do molde (CARNIN, 2008).

Seguindo o próximo passo ocorre o vazamento do metal líquido nas caixas de moldagem. Após a peça metálica solidificar-se, passa por um processo de resfriamento no interior do molde, onde ocorre a desmoldagem que consiste na quebra do molde de areia para a separação da peça fundida. O acabamento antes de tornar-se o produto final é encaminhado para rebarbação e limpeza (D' ELBOUX, 2000).

Desta maneira é de extrema importância enfatizar que existe uma diferença entre os resíduos de areia de moldagem e macharia, pois as areias de moldagem são compostas por areia, bentonita e pó de carvão, e não possuem potencial de lixiviação de componentes perigosos ou tóxicos, porém a areia de macharia, que é composta por ligantes a base de resinas fenólicas que possui toxicidade, podendo afetar o solo e as águas, dependendo da quantidade envolvida e lixiviada (CHEGATTI, 2004).

Os resíduos gerados no processo de fundição são apresentados na Tabela 1, sendo estes resíduos provenientes da moldagem e desmoldagem ou de outros processos relacionados à indústria de fundição.

Tabela 1 - Resíduos dentro do Processo de Fundição
(Continua)

PROCESSO	DESCRIÇÃO	RESÍDUOS GERADOS
Fusão	Conversão da carga metálica sólida em ferro líquido, com uso dos materiais: coque, pedra calcária, elementos de liga, sucata metálica, ferro gusa, entre outros.	Escórias dos fornos, pós do sistema de exaustão dos fornos, sucatas metálicas impróprias para o processo, pós de matérias-primas (pedra calcária, coque, etc).
Macharia	Fabricação de núcleos de areia (machos), utilizando matérias-primas: areia base, resinas, tintas à base de água.	Refugos de machos, pós de varrição.
Areia de Moldagem	Preparação da areia de moldagem, areia esta utilizada na fabricação dos moldes, os quais serão preenchidos com o ferro líquido dando a forma da peça fundida. Este processo se dá através da mistura de areia base com bentonita, pó de carvão e água.	Resíduos de areia de moldagem. Finos do sistema de exaustão do processo de moldagem.
Moldagem	Compactação da areia de moldagem, previamente preparada, no modelo correspondente a peça a ser fabricada, obtendo-se o molde, que posteriormente será preenchido de ferro líquido.	Resíduos de areia de moldagem, refugos de machos, papelão, etc.
Vazamento	Preenchimento do molde de areia com ferro líquido previamente preparado.	Respingos de ferro, escória de panelão.

Tabela 1 - Resíduos dentro do Processo de Fundição
(Continuação).

PROCESSO	DESCRIÇÃO	RESÍDUOS GERADOS
Desmoldagem	Separação da peça vazada, na fase sólida, do molde de areia em que foi gerado.	Sucata retorno, respingos de ferro, areia de moldagem, restos de machos, finos de areia.
Quebra de Canais	Quebra do sistema de alimentação da peça fundida.	Sucata retorno, respingos de ferro. Areias de moldagem.
Limpeza e Acabamento Mecânico	Remoção das areias, rebarbas e outras imperfeições existentes na peça fundida.	Rebarbas de ferro, pós de ferro, rebolos usados, discos de cortes, lixas, fibras.
Oleação / Pintura	Proteção da peça fundida, seja por meio da pintura, seja por meio da oleação, ou pela combinação destes.	Materiais contaminados com óleo e/ou tinta, plásticos, latas de tinta, tambores, baldes e bombonas.
Usinagem	Realização da atividade de usinagem nas peças fundidas, em que operações como rosqueamento, faceamento, furação entre outras são realizadas.	Cavacos de ferro, materiais diversos contaminados com óleo, estopas, tambores metálicos, ferramentas de corte, etc.
Expedição	Embalagem e armazenamento de fundidos e/ou usinados para posterior envio ao cliente.	Papéis, plásticos, papelão, paletes de madeira.

Fonte: Adaptado de GOSSEN, 2005.

2.2.1 Pó de exaustão

No Brasil há muitas indústrias de fundição, sendo estas consumidoras de matérias-primas naturais e também grandes geradoras de resíduos sólidos. Neste setor industrial um dos resíduos gerados em maior quantidade, em volume e em massa,

é a areia de fundição. No processo de fabricação dos moldes e manuseio destes após o uso na fundição, são gerados diferentes tipos de resíduos. Estes resíduos, geralmente são ricos em bentonita, pó de carvão e areia. Em especial o pó de exaustão é coletado na saída dos sistemas de exaustão vinculados à fabricação dos moldes e/ou desmolde de peças.

A bentonita é constituída de silicatos de alumínio hidratados, chamados de argilo-minerais, que contemplam sílica livre e outras impurezas pertencendo ao grupo das esmectitas, ligadas com impurezas como metais alcalinos terrosos, argila silicosa sob forma de grãos finos e matérias orgânicas (D'ELBOUX, 2000).

A areia é constituída da fragmentação de rochas ricas em quartzo, através de fenômenos da natureza como sol, chuva, água e vento. A água e o vento contribuem para arrastar partículas finas com forças regulares, afim de permitir que nas praias e dunas sejam encontradas areias com granulometria mais ou menos uniformes (D'ELBOUX, 2000; OKIDA, 2006). Para Carnin (2008) no processo de moldagem em areia a verde, a areia tem de ser isenta de argilo-minerais e impurezas, realizando o processo de lavagem da areia com hidróxido de sódio, que promove a saponificação da fase orgânica e o arraste da fase mineral (argila).

O pó de carvão é adicionado nas areias verdes para moldagem de ferros fundidos, auxiliando na redução de defeitos superficiais da peça, devido a expansão da sílica quando é realizada a desmoldagem. Na temperatura de 315 a 650°C o carvão absorve quantidades grandes de calor para passar do estado sólido ao estado plástico semilíquido, e a maioria dos gases do pó de carvão são desprendidos. Apesar do pó de carvão ter cerca de 30% de voláteis que geram capacidade de expansão, estes são principalmente hidrocarbonetos e reagem com facilidade ao oxigênio. E a usabilidade do pó de carvão é por prevenção de defeitos na peça, este produz uma redução da atmosfera oxidante, como a sinterização, porosidade e contato

do molde com metal líquido (CARNIN, 2008; ADEGAS, 2007; D'ELBOUX, 2000).

As misturas destes componentes geram dentro do processo de fundição um material de granulometria fina, sendo prejudicial a confecção das peças metálicas, pois impediriam a saída dos voláteis contidos no ferro fundido, apresentando defeitos como o surgimento de bolhas no interior das peças forjadas. Então não farão parte da confecção dos moldes e são capturados por um sistema de exaustão. Entretanto, estes finos estão ligados ao processo de moldagem em areia a verde que contempla da preparação a etapa de desmoldagem.

O pó de exaustão gerado não pode ser aspergido diretamente na atmosfera, sem antes passarem por um tratamento. Por este motivo são capturados por um sistema de exaustão e posteriormente são direcionados pelo meio de dutos e dispostos em caçambas que são encaminhadas para aterros (RIBEIRO, 2008).

Na Figura 2 através do fluxograma acima apresentado está destacada a origem do pó de exaustão dentro do processo de fundição em estudo.

2.3 ALTERNATIVAS DE REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE FUNDIÇÃO

Os trabalhos de pesquisa focados no uso de subprodutos de fundição têm ganhado espaço no desenvolvimento de novos produtos. Quando um resíduo é utilizado de forma eficiente, um problema é transformado em solução, uma vez que qualquer valor agregado representa ganho para uma empresa (SILVA, 2006 a).

No universo das indústrias de fundição existem diferentes propostas de desenvolvimento relacionados ao uso de areia de fundição em segmentos industriais, incluindo a obtenção de componentes cimentícios, cerâmica vermelha e construção de rodovias. Já os resíduos oriundos dos processos de exaustão têm sido menos utilizados.

Segundo estudo da regeneração (materiais refugados no processo) térmica de areia ligada quimicamente de Peixoto (2003), apresenta as areias regeneradas com granulometria e características diferenciadas comparando com as areias novas, porém não afetando as propriedades tecnológicas de resistência a tração, diminui a vida útil das misturas, pois influenciam no mecanismo de cura do sistema ligante.

Neste contexto, o trabalho de Chegatti (2004) estudou a aplicação do resíduo ADF (areia descartada de Fundação) para massa asfáltica, cerâmica vermelha e fritas cerâmicas. Os resultados mostraram, que foi possível incorporar 10% em massa do subproduto na massa asfáltica e cerâmica vermelha sem comprometer as qualidades funcionais do produto. Já para o desenvolvimento de fritas foi possível utilizar entre 30 e 60% em massa de resíduo, em substituição à areia convencional.

Biolo (2005) avaliou os aspectos tecnológicos e ambientais do reuso da areia verde na produção de blocos cerâmicos em escala de laboratório e industrial. As adições de resíduo foram fixadas em 0, 5, 10 e 20% e as temperaturas de queima dos tijolos de 800, 900 e 950°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h (2,50°C/min). Foram avaliadas as propriedades tecnológicas, incluindo a resistência a flexão. Foram produzidos blocos cerâmicos de 6 furos em escala industrial com até 10% de areia verde na forma *in natura*. Os melhores resultados foram obtidos para as composições de 5 a 10% de resíduo queimados a 900°C, em escala de laboratório e 10% em escala industrial.

Okida (2006) em sua dissertação estudou a minimização e reaproveitamento de resíduos sólidos de fundição. O mesmo verificou o aproveitamento da areia de moldagem de cinco fundições em Ponta Grossa – PR, introduzindo o método de Produção Mais Limpa e Método Zeri. Obteve resultado de ociosidade nas fundições da cidade de Ponta Grossa, sendo viável a regeneração de areias, na criação de novas organizações.

Carnin (2008) estudou o uso do resíduo de areia a verde de fundição como agregados em concretos asfálticos usinados à quente, em escala de laboratório em trecho experimental. Verificou a viabilidade técnica e ambiental da proposta.

Ribeiro (2008) provou que é possível a utilização de resíduos como escória, pó de exaustão, areia a verde, argila e vidro como matéria-prima na confecção de cerâmica vermelha como (tijolos, telhas, pisos, azulejos), e de indústrias metal-mecânicas como vidro residual para jateamento galvânico e sais de inertização de ácido de baterias para a obtenção de compósitos cerâmicos.

Knop (2009) estudou a incorporação do pó de exaustão em massa cerâmica tipo semi-grês. Foram desenvolvidas formulações de diferentes teores do resíduo, sinterizadas em temperaturas que oscilam sendo no mínimo de 1000°C e máximo de 1200°C, caracterizando os corpos de prova com relação as propriedades tecnológicas, testes de resistência à flexão, resistência a abrasão além da análise morfológica. Obteve como resultado a viabilidade do uso do pó de exaustão, a verificação de elevados teores do resíduo que aumentam a formação de porosidade e mudança de coloração. Nas propriedades físicas e mecânicas estudadas da massa cerâmica com a incorporação do resíduo não ocorreu alterações significativas.

Siddique et al., (2011), pesquisaram a resistência, durabilidade e propriedades das microestruturas do concreto feito com areia descartada de fundição com percentuais de (0% a 60%) em substituição aos agregados finos. Eles concluíram que a substituição do agregado miúdo pela areia de fundição variou entre 30 a 50% com resistência e compressão melhores.

Alonso-Santurde et al., (2011) estudaram a incorporação de areia a verde e núcleo de areia misturados com argila na forma *in natura* a 50%, estes percentuais foram sinterizados nas temperaturas de 850 a 1050°C para produção de tijolos cerâmicos. Realizaram a caracterização das mesmas, juntamente

com o desenvolvimento de um estudo de otimização. Concluíram que os tijolos de argila com areia verde sinterizados na temperatura de 1050°C apresentaram melhores valores de propriedades físicas, sendo que para a mineralogia não houve valores relevantes. E o tijolo de qualidade industrial pode ser avaliado com os ensaios de laboratório, sendo a quantidade ideal encontrada em 35% de areia verde e 25% de areia de núcleo.

O estudo da incorporação de ADF (Areia Descartada de Fundação) em tijolos solo cimento mostrou que a substituição parcial de matérias-primas naturais por areia de fundição é viável. A composição ideal foi de 45% de resíduo, 30% de solo, 10% de cimento e 15% de pó de brita (FOLMANN, 2012).

SHARMA et al., (2013) considera em seu estudo o resíduo combustão do carvão, gerado pelas usinas térmicas de cinzas volantes, por ser considerado um material muito fino. As cinzas volantes podem ser utilizadas na indústria cerâmica e contribui para preservar os recursos naturais. Uma vez que o resíduo se assemelha as características da matriz cerâmica e não necessita de operações de fabrico.

Zang (2013) apresenta uma alternativa de proteção do meio ambiente e do desenvolvimento sustentável, desenvolvendo diferentes métodos (calcinação, cimentação e geopolimerização) com uma gama de variedades de resíduos. O mesmo concluiu que os métodos de calcinação e cimentação para confecção de tijolos tem um inconveniente que é a geração de voláteis, e consumo de alta energia no processo de produção comparando com o método tradicional. A pesquisa apresentou resultados do estudo do aproveitamento da areia descartada de fundição, porém a produção de tijolos com adição de resíduos é limitada, os tijolos convencionais são confeccionados através de argila ou concreto de cimento Portland comum (OPC), gerando alta energia para a produção dos mesmos.

Coronado et al., (2014) apresentam uma combinação de *design* de experimentos de misturas com diagrama de fases na avaliação de cerâmica estrutural contendo subprodutos de

fundição (pó de areia de fundição e escória). Consideraram o desenvolvimento de três produtos cerâmicos distintos fabricados em temperaturas diferentes, sendo estes os tijolos de parede a 850°C, telhas a 950°C e tijolos a vista em 1050°C. Utilizaram o planejamento estatístico com o programa (M-DoE) para verificar o número mínimo de misturas e estudar as propriedades tecnológicas (absorção de água, resistência à flexão, porosidade aberta, retração linear, perda de peso e densidade aparente) em termos de materiais de conteúdo bruto: argila, pó de areia de fundição e escória. O objetivo de prever as propriedades destes materiais cerâmicos como uma função do conteúdo de matéria-prima, sendo a caracterização química e mineralógica das matérias-primas componentes principais, apresentaram proporções semelhantes de sílica e alumina, porém apresentaram perdas significativas nas propriedades tecnológicas como os valores do coeficiente “adj R²” para todas as propriedades, destes modelos foram superiores 0,85. Demonstrando que é desejável combinar a modelagem das propriedades tecnológicas de produtos cerâmicos alternativas como uma função do conteúdo em produto secundário com o estudo de equilíbrio de fases com base na composição de óxido importante para entender melhor o desenvolvimento dos produtos sinterizados e as propriedades finais tendo em conta todas as variáveis que desempenham um papel importante.

Bruno et al., (2014) estudaram o pó de exaustão oriundo do processo de moldagem a verde como matéria-prima alternativa para a indústria cerâmica. O pó de exaustão utilizado foi originado do processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde de uma indústria de fundição da região de Joinville. Foram selecionadas nove caçambas para coleta deste resíduo identificadas como: 304, 307 e 398 provenientes da unidade fabril B; 447 e 448 provenientes da unidade fabril C e 505, 507, 508, 509 provenientes da unidade fabril Blocos. Foi realizada a caracterização química por meio da técnica de fluorescência de raios X e a perda ao fogo através da queima por 3h a 950°C em

forno mufla. Análise termogravimétrica e DSC, na temperatura de 0 a 1400°C em atmosfera oxidante. O teor de argila ativa foi determinado via método do azul de metileno. O percentual de umidade foi determinado por secagem das amostras à 100°C por 24 horas. A distribuição granulométrica, difratometria de raios X e a caracterização morfológica. Obteve como resultado das caracterizações, a viabilidade do uso destes materiais para a preparação de materiais cerâmicos por apresentarem composições de óxidos, silício, alumínio e ferro elementos semelhantes encontrados em cerâmica vermelha.

Os estudos ligados ao gerenciamento e destinação de resíduos da indústria de fundição estão focados fortemente na areia de fundição em função do grande volume gerado, mas é evidente o crescimento dos esforços ligados à destinação de resíduos de pó de exaustão. Todavia, existem estudos focados na regeneração dos materiais para minimizar o descarte, mas estes estudos não resultaram na eliminação da geração dos resíduos.

2.4 CERÂMICAS

A necessidade do homem de obter objetos para armazenamento de água, comida e alimentos, entre outros, teve como aliado a argila que é um material proveniente da natureza, sendo de fácil moldagem e tornando-se plástica quando em contato com água. Para obter resistência e rigidez mecânica o objeto era submetido a altas temperaturas. Atualmente, esses objetos são conhecidos por cerâmica tradicional.

A Compreensão da natureza interna desses materiais, aliada a novos processos de fabricação e caracterização permitiu o desenvolvimento de novas aplicações para este material. Além das aplicações cotidianas, surgem alternativas para aplicações industriais avançadas, como nas áreas aeroespaciais, de comunicação, cimento, eletrônica e médica.

O termo cerâmica vem do grego “Keramikos”, que significa “argila ou terra queimada”. Os elementos que compreendem a cerâmica são normalmente elementos metálicos

e não-metálicos, possuindo ligações de caráter misto, iônicas e covalentes. Devido as suas características químicas, tendo como primordial as ligações. Materiais cerâmicos são muito estáveis quimicamente (corrosão e oxidação por exemplo). Em geral, a estrutura cristalina dos materiais cerâmicos é mais complexa que a dos metais, uma vez que eles são compostos pelo menos por dois elementos, em que cada tipo de átomo ocupa posições determinadas no reticulado cristalino (CALLISTER, 2012).

As cerâmicas constituem-se de argilo-minerais, para assim fabricar produtos cerâmicos, no estado natural ou com tratamento térmico. Tradicionalmente são divididas em dezesseis matérias-primas, que são subdivididas em dois grupos as plásticas, caulins e as argilas e o grupo das não plásticas, quartzo e feldspato (MODESTO, 2005).

Segundo Dal Bó et al., (2011) os produtos cerâmicos têm como ponto de partida de fabricação a etapa de formulação da massa. As características das propriedades tecnológicas são variáveis que devem ser controladas, e entendidas para que o processo no todo tenha estabilidade.

Nas cerâmicas tradicionais as matérias-primas são adicionadas na forma de minérios, carbonatos e óxidos. A presença destes componentes pode ser avaliada através da análise química apresentada na forma de óxidos. Estes componentes apresentados na forma de óxidos podem ser relacionados com a função exercida nas composições cerâmicas, como:

- % SiO_2 : óxido de silício livre contido na amostra, presente nos minerais argilosos e nos feldspatos.
- % Al_2O_3 : mineral argiloso e feldspato.
- % CaO : encontrado na forma de carbonatos alcalino térreos.
- % MgO : fundente dolomita e cloreto.
- % K_2O : indica a presença de ilita, mica e feldspato de potássio.
- % Na_2O : indica a presença de feldspato sódio.

- % Fe_2O_3 : impacta em uma coloração avermelhada.
- % TiO_2 : impacta da mesma forma que o ferro, porém quando maior o percentual de TiO_2 a tonalidade é mais amarelada (MODESTO, 2005).

A alvenaria de blocos cerâmicos (Tijolos) apresenta características muito importantes como: precisão dimensional, boa resistência à compressão, isolamento térmico e acústico, resistência ao fogo e à penetração da chuva, flexibilidade para a estética. Na alvenaria estrutural são utilizados blocos perfurados ou blocos, com paredes maciças ou furadas. As propriedades fundamentais para controle dos tijolos são: a resistência à compressão; a precisão dimensional e o índice de absorção.

A placa cerâmica é um revestimento utilizado tanto em parede como em piso, este é adequado a cada clima do ano, e pode ser utilizada tanto internamente quanto externamente. A durabilidade, facilidade de limpeza e manutenção da higiene é o diferencial deste material. As propriedades que envolvem um revestimento cerâmico é a absorção de água, resistência a manchas, resistência a ataques químicos, resistência a abrasão, e resistência mecânica da placa a suportar pesos e forças sobre a mesma (RG, 2014).

2.4.1 Massas cerâmicas e sua classificação

Segundo Vieira (2001), uma massa cerâmica deve possuir características necessárias para possibilitar uma adequada trabalhabilidade durante o processamento e para a obtenção das propriedades finais requeridas. Na fabricação de peças cerâmicas é bastante comum a mistura de dois ou mais materiais para a composição da massa. A mesma é obtida da barbotina por desumidificação por meio de um spray-dryer ou atomizador. Esta suspensão aquosa é injetada sob alta pressão (25-30 bar), nebuliza dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com o ar quente (500 a 600°C) proveniente de um gerador especial. Deste modo, a evaporação da água é quase instantânea, devido ao elevado

coeficiente de troca térmica causado pelo movimento de vórtice gerado, pela elevada superfície específica das gotas e pelo expressivo gradiente de temperatura que se estabelece entre o ar e a barbotina (PUREZA, 2004).

A formulação de misturas é um método utilizado por alguns autores para determinar as propriedades das argilas. Por exemplo Zauberas (2005), avaliou formulações que proporcionassem um porcelanato de massa clara variando porcentagem de argila, caulim e agalmotolito, juntamente com a técnica estatística de experimentos com misturas variando pressão de compactação e temperatura de sinterização das sete massas formuladas a partir das porcentagens de argila, caulim e agalmotolito. Os produtos dependem da proporcionalidade de matéria-prima utilizada em cada formulação.

O agalmotolito segundo o Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM, p.573, 2005) “é uma rocha metamórfica formada por alteração hidrotermal da rocha mãe, riolito. O agalmotolito é constituído essencialmente por dois filossilicatos de alumínio – pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e moscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em associação a minerais como sericita, diásporo, turmalina, quartzo e feldspato. A sua forma de ocorrência geológica é considerada rara, tem pureza mineralógica elevada, ocorre nas formas maciça e lamelar, e após beneficiamento adequado obtém-se um produto funcional, de vasta aplicação em diferentes segmentos industriais”.

A classificação comercial das massas cerâmicas que se adequam a produção de cerâmica de revestimento são diferenciadas em vermelhas e brancas, onde se distingue após a etapa de queima (OLIVEIRA, 2000), nos dois casos se utiliza esta tipologia as matérias-primas argilosas e as matérias-primas complementares feldspatos, areias feldspáticas, quartzo e calcitas.

Os produtos cerâmicos, são classificados conforme a norma ISO 13006:2012 que é específica para produto acabado.

Entretanto a classificação comercial é com base na absorção de água em função do processo de fabricação de cada produto.

A conformidade da massa cerâmica tem impacto direto sobre as propriedades no produto cerâmico e sobre sua classificação comercial. Os cinco grupos comercialmente conhecidos são apresentados abaixo:

- Porcelanatos: baixa absorção de água e elevada resistência mecânica;
- Grês: baixa absorção de água e elevada resistência mecânica. O material tipo grês indica um material muito compacto, onde tem muitas fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea com absorção de água de 0,5 e 0,3%;
- Semi-Grês: média absorção de água e média resistência mecânica;
- Semi-Poroso: elevada absorção de água e média resistência mecânica;
- Poroso: elevada absorção de água e baixa resistência mecânica.

Na Tabela 2 está representada uma série de parâmetros para ser seguido para produção dos cinco grupos citados acima. Os dados levantados foram citados pelo Centro Cerâmico do Brasil (CCB, 2014) e fundamentados na ISO 13006:2012 e na ABNT/NBR 13817:1997 para a especificação da placa cerâmica, onde são classificadas por grupo (B), baseado em propriedades como absorção de água, a resistência a flexão e abrasão. O objetivo é definir características técnicas para aplicação de cada produto em ambientes diferenciados.

Tabela 2 - Classificação das Propriedades dos Produtos de Revestimentos Cerâmicos.

Grupo B Placas Prensadas	Tipos	Absorção %	Resistência à Flexão Kgf/cm ³	Resistência à Abrasão Profunda	Aplicações
B I a	Porcelanato	Menor que 0,5	igual 350	≤175	Paredes e pisos internos pisos externos e fachadas **
B I b	Grês	0,5 a 3,0	igual 300	≤175	Paredes e pisos internos pisos externos e fachadas **
B II a	Semi-Grês	3,0 a 6,0	igual 220	≤345	Paredes e pisos internos e pisos externos*
B II b	Semi-Porosa Massa Seca	6,0 a 10,0	igual 180	≤540	Paredes internas e pisos internos *
B III b	Porosa	10,00 a 20,00	igual 150	Não aplicável	Paredes internas*

Ambientes com temperaturas acima de zero grau *.

Ambientes sujeitos a todas as temperaturas **.

Fonte: Adaptado da ABNT/NBR 13817:1997; ISO 13006:2012 e CCB, 2014.

2.5 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS AVALIADAS NOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS

As propriedades tecnológicas nos revestimentos cerâmicos são os fatores que qualificam o produto para a inserção do mesmo no mercado. A inspeção da qualidade da peça cerâmica é realizada através de testes, e não se diferencia apenas pelo aspecto visual do produto acabado.

A propriedade tecnológica dos materiais cerâmicos de base argilosa faz parte de uma das etapas de caracterização das argilas. Demonstrando as condições ideais do processamento

cerâmico que inclui taxas, patamares e temperaturas de sinterização, adequadas para manter as propriedades dentro das normas estabelecidas (JUNG et. al., 2012, apud DUTRA et. al., 2006; MELCHIADES et. al., 1996).

Os revestimentos cerâmicos classificam-se em função de suas características técnicas e estéticas. As características finais dos revestimentos cerâmicos são adquiridas tão logo tenha sido concluído todo o processamento, principalmente após a etapa de sinterização, onde o objetivo é desenvolver as microestruturas adequadas por meio da transformação físico-química das massas cerâmicas. (OLIVEIRA, 2011; SILVA, 2005).

As propriedades são avaliadas para fim de dar incremento técnico aos revestimentos cerâmicos. Os atributos das placas cerâmicas estão ligadas diretamente a composição de sua massa ou ao esmalte empregado em seu acabamento superficial (REBELO, 2010; SILVA 2005). A critério de produzir um material de qualidade as propriedades tecnológicas avaliadas em cerâmica estão descritas abaixo:

a) Absorção de água (AA): para um revestimento cerâmico indica ao fabricante as especificações a serem seguidas, sendo um indicativo do desempenho mecânico do produto. A propriedade de absorção de água para Rebelo (2010, p.15) é “medida conforme a porosidade da massa, tendo influência direta em propriedades como resistência à compressão, resistência ao impacto, resistência a abrasão e resistência ao gelo.” A propriedade de resistência ao gelo é realizada para produtos que são utilizados em regiões de baixas temperaturas (neve), pois a umidade retida pela peça ao congelar gera defeitos irreversível. Os revestimentos cerâmicos que comportam de resistência ao gelo são os que tem propriedade de absorção de água baixa, como os porcelanatos e os porcelanatos rústicos (PORTOBELO, 2014).

Segundo Casagrande (2002, p. 27) esta propriedade é “um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material. Se define como o ganho em peso,

expresso em porcentagem, que as peças apresentam quando introduzidas em água em ebulição durante um período de tempo determinado. ”

Por meio da propriedade de absorção de água pode ser calculada a porosidade nos materiais cerâmicos (SILVA b, 2006).

Na Tabela 2 acima apresentada está descrita a classificação dos cinco tipos de materiais cerâmicos, onde observa-se que quanto menor o valor de absorção de água mais resistente e durável é o material, isso aplica-se para o porcelanato e para o grês.

A absorção de água se reflete não só nos revestimentos cerâmicos como abrange outros produtos dentro do universo da cerâmica como exemplo os tijolos, que quanto menor a infiltração de água no tijolo, mais durável e resistente é o mesmo (CHIH-HUANG WENG et al., 2003, apud CAMPREGHER, 2005, p.26).

Absorção de água nas placas cerâmicas contempla os grupos de classificação apresentado na Tabela 3 e adaptado da NBR 13817:1997 em função dos métodos de fabricação.

Tabela 3 - Classificação da absorção de água para métodos de fabricação.

Absorção de água (%)	Métodos de fabricação (Grupos)	
	Extrudado (A)	Outros (C)
Abs ≤ 0,5	AI	CI
0,5 < Abs ≤ 3		
3 < Abs ≤ 6	AIIa	CIIa
6 < Abs ≤ 10	AIIb	CIIb
Abs > 10	AIII	CIII

Fonte: Adaptado da NBR 13817:1997

b) Porosidade Aparente (PA): a porosidade em cerâmica se define como espaços vazios que existem entre os

grãos na microestrutura do material. Estes espaços vazios são classificados como defeitos na peça, e atuam como concentradores de tensão sendo responsáveis em muitos casos pela ruptura do material. O efeito negativo da porosidade se reflete na resistência mecânica, tenacidade à fratura e ao módulo de elasticidade por estarem ligados diretamente (CALLISTER, 2012).

Conforme Pedrotti (2011) “em cerâmicas, após a conformação dos corpos a verde, existem poros ou espaços vazios entre as partículas. Durante o processo de sinterização, a maior parte da porosidade deverá ser eliminada. Entretanto, existirá sempre a presença de porosidade residual”.

Os poros presentes no material cerâmico sinterizados podem ser resultantes da eliminação de umidade, da eliminação de voláteis ou mesmo do próprio processo de sinterização. A porosidade formada em decorrência da presença de voláteis apresenta formato arredondado, são porosidades grosseiras e que tendem a aumentar a porosidade aberta, e conseqüentemente a absorção de água (SANCHEZ-MUÑOZ, 2002). A porosidade também pode ser oriunda da formação de fase líquida. Neste caso a presença da fase líquida tende a fechar os poros abertos resultando na redução da absorção de água.

De acordo com Richerson (1982 p.74 apud CAMPREGHER, 2005 p 27) “o aumento da porosidade aumenta a fragilidade dos materiais, diminuindo a sua resistência mecânica, por potencializar o surgimento de falhas no material. Uma propriedade bastante relacionada com a porosidade é a absorção de água”.

A porosidade dos grãos e o tamanho das partículas têm grande influência nas propriedades de dureza, compacidade e plasticidade da massa, durante a etapa de prensagem. As peças podem apresentar defeitos dos mais variados tipos e proporções, que desqualificam o produto acabado (NOCITI, 2011; ALMEIDA, 2011).

c) **Densidade aparente (DA):** é uma das propriedades importantes para o controle do processo de produção de revestimentos cerâmicos. Segundo Dal Bó et al., (2002) variações da densidade aparente da peça podem conduzir a contrações diferenciadas que se traduzem em produtos fora de esquadro, curvaturas, bitolas diferentes, ou seja, defeitos nas peças. Esta propriedade depende da plasticidade, da umidade e do empacotamento do pó e da pressão de compactação, conforme a capacidade de absorção de água diminuem a densidade aparente da peça aumenta, sendo esta uma relação linear. Assim, “como a massa específica aparente do compacto é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo, e a massa permanece constante durante a compactação, a única forma de se aumentar a massa específica aparente” (densidade) é através da redução do volume (PAULA et al., 1997, apud CASTRO, 2008, p.33.)

A massa específica aparente é uma propriedade importante no processo cerâmico e está interligada aos valores de resistência à flexão das peças, absorção de água e retração linear (CAMPREGHER, 2005).

d) **Retração Linear (RL):** é uma propriedade física do material, esta é observada a olho nu pelo corpo de provas e ou produto apresentar variações dimensionais.

A retração linear é um parâmetro importante utilizado para controle dimensional do produto cerâmico, sendo relacionada com a temperatura de sinterização dos mesmos (VIANA et al., 2010).

A retração linear avalia quantitativamente a redução das dimensões de um corpo de prova promovida pela queima. O resultado é apresentado na forma de porcentagem de retração que o corpo de prova sofreu em relação a seu tamanho original (ALMEIDA et.al, 2011).

Com o aquecimento a retração linear tende a aumentar a medida que o grau de sinterização aumenta. Esta retração pode ser associada os modelos que descrevem os mecanismos de

sinterização de materiais particulados, e podem ser influenciados por parâmetros como grau de compactação do material particulado, da distribuição de tamanho de partículas e morfologia das mesmas, e da ocorrência de eventos como formação de fase líquida, transformações de fase e eliminação de voláteis. Estes eventos podem resultar em valores negativos para a retração linear, o que pode ser associado à expansão do material (GRUN, 2007; MELCHIADES et al., 2001).

No caso de presença de fase líquida existe um favorecimento do processo de densificação para temperaturas menores, entretanto para temperaturas maiores pode ocorrer um efeito de expansão, acompanhado de perda de forma. O aumento da temperatura influencia no decréscimo da consistência da fase líquida, auxiliando o seu escorregamento para os poros entre os grãos das partículas que não se coalesceram (RIBEIRO, 2008; TEIXEIRA, 2012).

Segundo Dal Bó et al., (2011) as várias características finais dos produtos cerâmicos estão associadas a formulação inicial da massa, essas características como a retração linear de queima e a absorção de água e o coeficiente de dilatação termina linear são variáveis que devem ser controladas e entendidas para que o processo no todo tenha estabilidade.

e) Resistência Mecânica: A propriedade de resistência mecânica em materiais corresponde à tração mecânica por unidade de área, onde é medido o quanto de esforço o corpo de prova resiste há tração mecânica sem que haja o rompimento.

A resistência mecânica é a principal propriedade dos materiais cerâmicos, obtida através do ensaio mecânico de flexão. Para ter uma maior resistência à flexão no produto acabado deve-se considerar a redução do tamanho de grão, o volume e dimensões da porosidade. Isto explica porque o comportamento é inversamente proporcional a absorção de água. A tentativa de diminuir a porosidade pode provocar

defeitos, mas é função do tempo e da temperatura que os materiais são submetidos (VAN VLAC, 1973).

O material cerâmico seco tem uma força de coesão e é normalmente inferior à do produto queimado. Durante o aumento da temperatura de queima, antes mesmo de atingir a temperatura máxima (ideal), ocorre modificação das fases cristalinas da argila; desse ponto em diante não é mais possível a reversão do processo. Na temperatura máxima ocorrem reações químicas e com isso a formação de nova fase cristalina e fusões parciais (fase líquida); finalmente consolidação do material através da formação de uma estrutura, que em processo de resfriamento se torna rígido e com mais resistência que o material seco (CAMPREGHER, 2005).

Para Gran (2007) a resistência mecânica é calculada por equações que abrangem a força máxima aplicada nos corpos de prova e as dimensões da peça. Esta força máxima submetida ao corpo de prova pode levá-lo a fratura, sendo esses resultados normalmente obtidos pelo ensaio de flexão três pontos.

O ensaio de flexão de três ou de quatro pontos, consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra de geometria padronizada, sendo medido o valor da carga versus a deformação máxima. Sendo muito utilizado na indústria de cerâmica e metais duros, como ferro fundido, aço ferramenta e aço rápido, para fornecer quantitativos de deformação dos materiais sujeitos a carga de flexão. Este ensaio tem como resultado o módulo de ruptura em flexão, módulo de elasticidade, módulo de resiliência e módulo de tenacidade (CORREA, 2007).

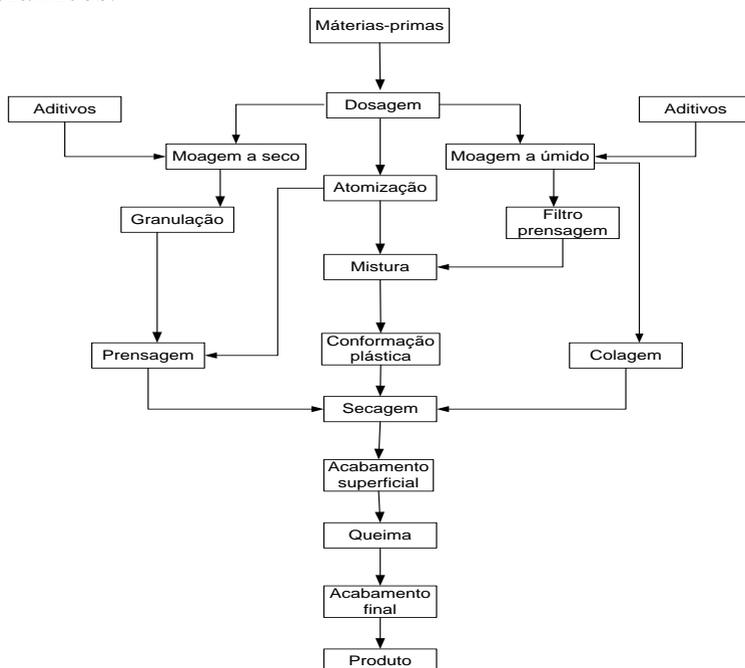
2.6 REVESTIMENTOS CERÂMICOS E SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO

A indústria brasileira de cerâmica para revestimento tem um grande desempenho, está em segundo lugar no ranking de produção e consumo. No ano de 2013, foram produzidos 871,6 milhões de m², para uma capacidade instalada de 1.023,37 de

m². As vendas totais atingiram 900,84 milhões m², sendo 837,52 milhões de m² vendidos no mercado interno e 63,32 milhões de m² exportados. No mercado mundial a indústria de revestimentos cerâmicos é destaque (ANFACER, 2014). Os materiais de Revestimentos Cerâmicos são conhecidos e utilizados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, piscinas, bancadas e ambientes internos e externos. São comercializados como azulejo, porcelanato, grês, lajota, piso, pastilha etc.

A fabricação de cerâmica é constituída pela combinação de diversas etapas, que quando devidamente controlados resultam em materiais com propriedades, formatos e microestruturas diferenciados. As diferentes etapas do processo estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma do processo de Revestimentos Cerâmicos.



Fonte: OLIVEIRA, 2011 p.37.

Os processos de fabricação de produtos cerâmicos tradicionais em sua maioria envolvem, essencialmente, as mesmas etapas: seleção e dosagem das matérias-primas, moagem, atomização (processos a úmido), conformação, secagem esmaltação (produtos esmaltados) e queima (CASAGRANDE, et al. 2008).

As matérias-primas empregadas para a produção dos produtos cerâmicos são oriundas da natureza (silicatos, argilas, talco, asbeto, sílica, feldspato, dolomita, etc.), fabricados em grande escala como tijolos e refratários, sendo que outras necessitam ser previamente beneficiadas e processadas, por serem produtos de aplicação em pequena escala ferramenta de corte, vidros ópticos, cerâmicas para produtos eletrônicos que são beneficiados por minerais similares, porém com seleção de materiais quanto ao custo de mineração e transporte tendo presença de impurezas (VAN VLACK, 1973).

A dosagem dos materiais cerâmicos é determinada através de quantidades de matérias-primas que estarão incorporadas a massa de um produto. Esta dosagem pode ser feita de duas formas:

- Via seco (moagem das matérias-primas sem adição de água, por moinhos de martelo e pendulares): é realizado neste processo um ajuste da umidade de aproximadamente 6% as placas cerâmicas, para depois compactar o pó por meio de máquinas umidificadoras. As vantagens de se utilizar este processo são menores custos com energia e manutenção das instalações, reduzindo os impactos ambientais. Porém as desvantagens são que não se permite uma mistura com vários componentes diferentes ao mesmo tempo, a compactação também é um problema comparando com o material atomizado (OLIVEIRA, 2011; CONSTANTINO et al., 2006).
- Via úmida (moagem das matérias-primas com adição de percentual de água): é realizada uma atomização

chamada de secagem por spray da suspensão da barbotina obtida. Utiliza-se quando têm matérias-primas de características físicas diferentes, nas quais devem ser homogêneas e misturadas além de moídas. A vantagem é o preenchimento das matrizes ou estampos, melhor propriedade mecânica da placa antes e depois da queima, sendo importantíssima na tecnologia de monoqueima onde é utilizado ciclos rápidos de queima (OLIVEIRA, 2011).

A moagem a úmido pode ser realizada de duas formas diferentes a contínua e a descontínua. O Brasil utiliza mais a moagem descontínua por ser mais econômica com relação a energia utilizada no processo, sendo as esferas de moagem de sílica ou alumina, estes moinhos descontínuos são cilíndricos e revestidos na parte interna por sílica, alumina e borracha. O acionamento é por inversor de frequência, sendo a vantagem a variação da velocidade de rotação do moinho (OLIVEIRA, 2011).

A moagem a úmido contínua apresenta vantagens com relação a estabilidade da barbotina e aumento da densidade, apesar de ser um processo mais complexo, pois a massa pode ser composta através da mistura de diferentes tipos de argilas, onde adicionadas à água, formarão uma massa mais uniforme quando comparada à massa obtida através do processo de via seca. O moinho é similar ao do processo descontínuo bem como as esferas para efetuar a moagem no processo (OLIVEIRA,2011; CONSTANTINO et al., 2006).

Segundo Cabral et al., (2010) os revestimentos obtidos por via úmida são de base preferencialmente de cor clara, formulados com massa composta, constituída de misturas de matérias-primas minerais (argilas, caulim, filito, rochas feldspáticas, talco, carbonatos, quartzo, entre outras) que reúnem os materiais fundentes, inertes e formadores de vidro.

A atomização é o processo pelo qual há a desumidificação de barbotina de forma controlada, quando

chega no processo de moagem. A quantidade de água residual varia conforme as matérias-primas de 4 a 8%. A operação de atomização é realizada por injeção da barbotina de baixo para cima com bombas de elevada pressão. Conforme a distribuição granulométrica desejada é colocada os bicos injetores. A variabilidade no tamanho do grão significa a mudança de tonalidade no produto final, para a garantia de estabilidade no processo é preciso manter intervalos de viscosidade da barbotina, sendo que o tempo de repouso da massa recém atomizada, não poderá ser inferior a 36 horas, para garantia da homogeneização da umidade (MORAES, 2007; OLIVEIRA, 2011).

A conformação dos produtos cerâmicos pode ser de dois tipos, por prensagem que tem como objetivo obter a maior densificação possível do material (pó) compactado a verde, por carga de pressão que varia para cada material, realizada por uma prensa hidráulica (OLIVEIRA, 2011). O segundo tipo é por extrusão que emprega a massa a ter formato de pasta plástica, porém rígida. Esta mistura é forçada através de um molde para formar uma coluna contínua, a qual pode ser cortada em comprimentos adequados ao produto que se almeja.

A secagem é onde se elimina a umidade residual dos produtos que saem do processo de conformação. O ponto a ser observado é a eliminação de água que deixa vasos e provoca uma grande retração formando tensões internas. Há alguns casos, que a secagem é inteiramente omitida e se realiza durante o estado de aquecimento do ciclo de queima da massa cerâmica. (SHREVE, 2014; VAN VLACK, 1973; SILVA, 2005).

Processo de esmaltação é aplicado a seco utilizando granilhadores ou a úmido utilizando discos, aerógrafos e máquinas de serigrafia. A esmaltação é a aplicação de uma camada fina de esmalte de diferentes tipos nos revestimentos cerâmicos dando a eles cor e *design* (OLIVEIRA, 2011; SILVA, 2005).

A queima é o processo onde se observam todas as operações que foram realizadas durante a fabricação do produto. Os fenômenos que podem ocorrer são de dois tipos: o desenvolvimento de uma ligação permanente com a vitrificação parcial da mistura ou por minerais estáveis, onde o volume pode diminuir com relação as fases formadas durante este processo. O aparecimento de defeitos que até então não haviam sido detectados nas peças acabadas é evidente (SHREVE, 2014; OLIVEIRA, 2011).

A etapa do processo de queima é de extrema importância na confecção de produtos de revestimentos cerâmicos. Conforme autores (OLIVEIRA,2011; SILVA, 2005; SHREVE, 2014; OLIVEIRA, 2011) é nela que se observa o que o foi realizado durante todo o processo. Por este motivo é necessário conhecer os efeitos desta etapa na massa.

2.7 TRATAMENTO TÉRMICO DE PRODUTOS CERÂMICOS

As temperaturas elevadas são de grande importância para a fabricação de produtos cerâmicos. Os efeitos que podem ser causados pelo tratamento térmico são: a secagem da peça compactada, a redução de porosidade, modificação nas tensões residuais e produção da cristalização dos materiais, acelerando o processo de difusão (os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores e os poros são substituídos por materiais sólido), ou seja impactam significativamente nas propriedades dos materiais (VAN VLACK, 1973; CALLISTER, 2012).

A sinterização é parte do processo que significa produzir produtos com menor energia e com melhor propriedade. Conforme Pureza, 2004 as transformações físicas e químicas que acontecem durante o processo de queima e que proporcionam a melhora nas propriedades são descritas resumidamente abaixo:

- Até 200°C: eliminação da água higroscópica ou residual e da água interfoliar ou zeolítica;
- De 350 a 650°C: combustão das substâncias orgânicas e dissociação dos sulfetos com liberação de CO₂ e SO₂;
- De 600 a 800°C: colapso do retículo dos argilo-minerais com liberação da água de constituição;
- De 800 a 950°C: decomposição dos carbonatos com liberação de CO₂;
- De 900 a 1000°C: reações da sílica e da alumina com outros elementos e formação de silicoaluminatos complexos, que conferem ao corpo cerâmico as propriedades físico-mecânicas características;
- Acima de 1000°C: amolecimento e fusão dos silicoaluminatos com formação de uma fase vítrea que, englobando as partículas menos fusíveis, confere ao corpo cerâmico, dureza, compactação, impermeabilidade e resistência mecânica características.

Dessa forma, o comportamento das diferentes argilas durante a queima define, em muitos casos, o tipo de produto a ser fabricado, suas características técnicas e variáveis de queima a empregar-se (temperatura máxima e duração do ciclo de queima), bem como a microestrutura do produto final.

Os ciclos de queima rápidos constituem-se numa das mais importantes inovações do setor de revestimentos cerâmicos. O comportamento das diferentes matérias-primas frente à ação do calor irá definir, em muitos casos, a tipologia de produto a serem fabricadas, suas características técnicas e as variáveis de queima empregadas, isto é, temperatura máxima de queima e duração do ciclo de queima (PINTO, 2005).

Na fabricação de revestimentos cerâmicos os ciclos de queima são envolvidos numa velocidade rápida, geralmente entre 30 a 60 minutos em temperaturas de 1100 e 1200°C, dependendo da natureza das massas cerâmicas e dimensões das placas cerâmicas. As propriedades tecnológicas como absorção de água e retração são melhoradas com a sinterização, onde

impacta em reações de fusão e cristalização dos componentes da massa e do esmalte (OLIVEIRA, 2011).

De acordo com Cabral et al., (2010) a base dos produtos cerâmicos é chamada de (biscoito ou suporte) e a seleção das matérias-primas para confeccionar esta base, requer boa sinterização nas condições de queima rápidas em temperaturas em torno de 1200°C. Para a produção do porcelanato, a seleção das matérias-primas é mais rigorosa, buscando-se intensificar a cor branca ou clara da base dos produtos (suporte), boa sinterização nas condições de queima rápida (35 a 50 minutos) e temperaturas pouco acima de 1200°C. Essa sinterização é possível com o aumento do conteúdo de feldspato que, além de encaminhar as propriedades fundentes à massa, confere estabilidade durante a sinterização, permitindo a confecção de peças impermeáveis, com deformação controlada.

O método de fabricação de materiais cerâmicos (sinterização) caracteriza-se por produzir estruturas contendo poros. Estes poros desempenham papel importante. Em algumas ocasiões, os poros são desejáveis. Por exemplo, poros devem existir em azulejos para promover sua fixação às paredes através do cimento. Em outras, os poros promovem apenas a queda da resistência mecânica (CEFET-MG, 2014).

O fato de conhecer o material para fazer o tratamento térmico e controlar a queima requer muita atenção, pois pode haver ocorrência de emissões gasosas que ficarão retidas na peça ocasionando defeitos.

2.8 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O interesse científico e industrial de trabalhar com técnicas de análise de projetos experimentais e de misturas vem crescendo continuamente. O delineamento de misturas é utilizado quando se opta por desenvolver um produto com propriedades específicas, pois os produtos finais são realizados por misturas de vários componentes, sendo que as propriedades

tecnológicas destes produtos finais dependentes da proporção de cada componente na mistura.

A aplicação de métodos estatísticos para a otimização de processos industriais é cada vez mais necessária, pois esses impactam na minimização de experimentos, na redução de custos para as indústrias e, por meio da utilização de modelos estatísticos, é possível determinar as melhores condições de processamento, impactando diretamente na qualidade e produtividade (PIMENTA et al., 2014).

O planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais, uma vez que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes (GOMES, 2004).

O estudo de misturas de diferentes componentes tem por objetivo encontrar um produto composto cujas características sejam superiores às características individuais de cada um dos componentes isoladamente (SILVA et al., 2004).

O desenvolvimento de projetos e otimização de processos tende a ser eficiente e preciso, visando a economia e aumento de lucros resultantes de experimentos simples e bem conduzidos. O estudo em fenômenos naturais ou provocados sofrem perturbações aleatórias, sendo o maior enfoque da estatística. A variação ao acaso é o que caracteriza os experimentos aleatórios e é a partir da quantificação e análise que é realizada a tomada de decisões. As hipóteses são verificadas com o uso de métodos de análises estatísticas que dependem da maneira sob a qual as observações foram obtidas. Sendo assim, o planejamento de experimentos e análise dos resultados estão intimamente ligados. Os métodos estatísticos ajudam a interpretar e a entender a variabilidade de um sistema ou fenômeno que não produz o mesmo resultado, ajudando nas decisões a serem tomadas (FERREIRA FILHO, 2009).

Portanto, a finalidade principal de se utilizar essa metodologia é verificar como as respostas ou propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura (CAMPOS et al., 2006).

Segundo Calado e Montgomery (2003) para obter um bom planejamento experimental este tem por objetivos:

- 1) A seleção do modelo entre uma série de modelos aceitáveis;
- 2) A avaliação eficiente de parâmetros do modelo selecionado.

A estratégia é definir as variáveis, tanto qualitativa quanto quantitativa, e os níveis de extrema importância para um bom início de projeto.

Para que os resultados sejam consistentes e confiáveis no planejamento devem ser realizados para determinar, e quantificar a influência dos fatores sobre as respostas desejadas (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

As estratégias existentes para conduzir um experimento são várias. Porém, independente da estratégia selecionada, é importante definir: a unidade experimental (elemento a ser medido ou observado no experimento); a variável analisada ou resposta (o que é medido na unidade experimental); a maneira de mensurar e a região experimental investigada, o que pode ser feito pela definição dos fatores a serem manipulados e seus diferentes níveis adotados) (MATTOS, 2004).

O delineamento de experimentos (DOE) é a metodologia mais adequada para estudar vários fatores de processo e a complexidade de suas interações, de forma a aumentar a probabilidade de solucionar problemas através de análises estatísticas. A técnica experimental que auxilia na análise destes resultados é a análise de variância (ANOVA), nesta técnica as médias são comparadas a amostras variáveis contínuas e de distribuição normal das variáveis (PIMENTA et al., 2014; SANTOS, 2011).

2.8.1 Planejamento fatorial 3^3

O Planejamento Fatorial é definido por Montgomery e Runger, (2003) sendo que, “em cada tentativa completa ou réplica do experimento, todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas”. E, afirmam também que “experimentos fatoriais são a única maneira de descobrir interações entre variáveis”.

O projeto fatorial do tipo 3^k , envolvendo k fatores ensaiados em três níveis, usualmente denotados (-1) baixo, (0) médio e (+1) alto. Este tipo de projeto pode detectar efeitos não lineares e também pode ser fracionado. O projeto fatorial 3^k mais simples é o 3^2 necessitando de um mínimo de 9 pontos experimentais (CALADO E MONTGOMERY, 2003).

A réplica é uma repetição do ensaio sob condições adequadas. Esta técnica permite obter-se uma estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Ela verifica também a influência de determinada variável sobre o comportamento de um processo, quando é realizada a comparação pela média das amostras. O erro experimental fica minimizado e mais objetivo em comparar médias dos resultados obtidos das amostras, quando se tem réplicas e grandes números de ensaios. (BUTTON, 2012).

A parte experimental da matriz do planejamento, quando é realizada a réplica os resultados ganham confiabilidade, visando a eliminação da falta de ajuste da análise de variância. Logo, é importante enfatizar que a réplica é realizada seguindo os mesmos parâmetros da matriz, quantas vezes for preciso. Portanto, um exemplo de projeto fatorial 3^3 , envolve um total de 27 experimentos, sendo permitidos os fatores (% de resíduo, carga de compactação e temperatura de sinterização), nos níveis (baixo, médio e alto).

2.8.2 Verificação da adequação do modelo.

A análise de variância é um teste exato de hipóteses de nenhuma diferença nas médias dos tratamentos. Dessa forma, é importante que essas suposições sejam válidas. Para isso, vários testes devem ser feitos nos resíduos $e_{ijk} = y_{ijk} - \bar{y}_{ij}$. Sendo que, em primeira instância é verificada a normalidade dos erros. Um resíduo é a diferença entre uma observação y_{ijk} e seu valor estimado (ou ajustado) a partir do modelo estatístico estudado, denotado como \bar{y}_{ij} . Quanto mais próximos os pontos experimentais estiverem da linha contínua, pode-se dizer que eles seguem uma distribuição normal (CALADO E MONTGOMERY, 2003; SANTOS, 2011).

Os gráficos de resíduos são a diferença entre os valores experimentais e os preditos pela equação do modelo escolhido e têm grande importância para a ANOVA. É necessário que haja uma normalidade ao construir a curva de distribuição normal dos resíduos. Além disso, a aleatoriedade dos resíduos é testada perante os gráficos representando os valores ajustados em relação aos valores observados, e também em relação aos valores preditos, identificando problemas de medições, como tendências ou vícios (DEVORE, 2012 apud LOPES, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e a metodologia empregados no presente trabalho, bem como descreve a caracterização das matérias-primas até a avaliação das propriedades tecnológicas, passando pela obtenção dos componentes cerâmicos. Para melhor entendimento de todo o trabalho foram definidos quatro tópicos principais.

No primeiro tópico são apresentados os materiais de estudo, classificação do resíduo industrial e a caracterização das matérias-primas. No segundo tópico é apresentado o modelo do estudo preliminar. Para este estudo, foram confeccionados corpos de prova com percentual de resíduo maior e pressões de compactação variadas, a fim de avaliar as propriedades tecnológicas. Por meio do estudo preliminar foi planejada a principal etapa do trabalho, que considera a construção de um modelo de planejamento de experimentos fatorial 3^3 . Este modelo está descrito no terceiro tópico que apresenta como foram confeccionados os corpos de prova com diferentes teores de resíduo, carga de compactação e temperatura de sinterização, para avaliação das propriedades mecânicas com o ensaio de resistência à flexão em três pontos, e as propriedades tecnológicas como: absorção de água, retração linear, porosidade aparente e densidade aparente. No quarto tópico são descritos o procedimento para a realização da réplica.

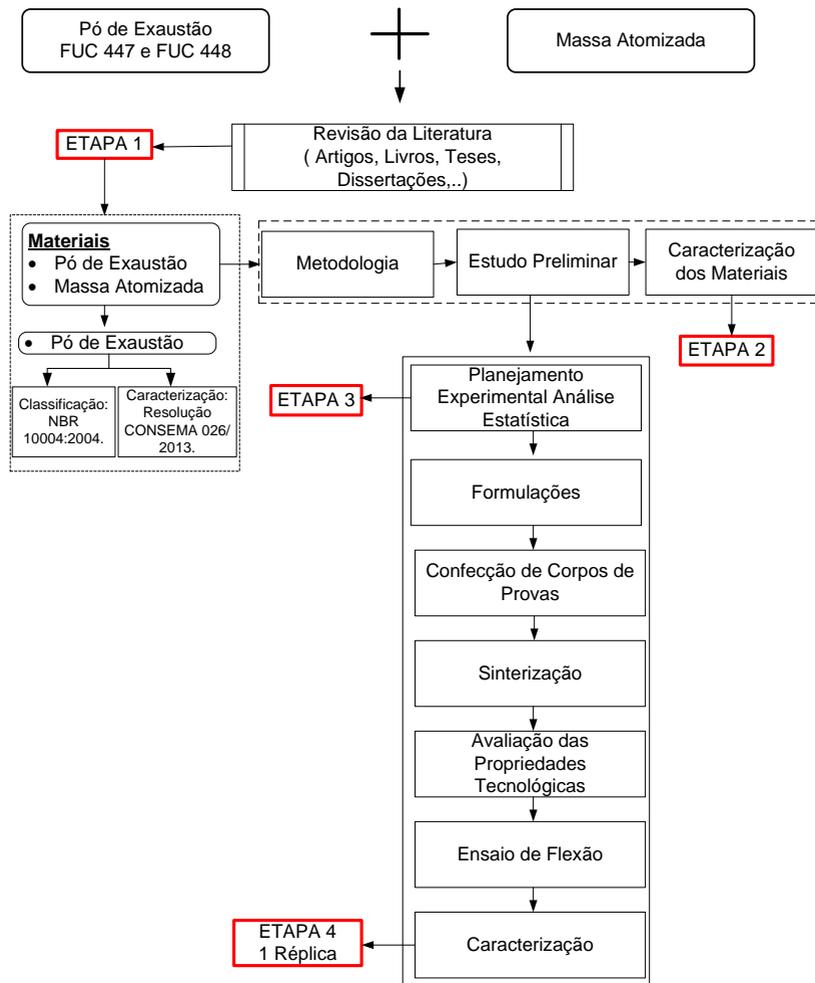
3.1 ESTRUTURA DO TRABALHO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do trabalho foi realizado de acordo com o fluxograma na Figura 4, que representa as etapas envolvidas nos ensaios realizados durante o estudo.

A etapa 1 refere-se aos materiais em estudo, onde foi obtido o embasamento teórico sobre o processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde na indústria de fundição e a massa atomizada. Em seguida, o conhecimento da classificação deste resíduo conforme normas. Na etapa 2 o estudo preliminar

com a caracterização dos materiais, estudando o limite máximo e mínimo de adição do pó de exaustão e a influência da carga aplicada, juntamente com a temperatura de sinterização, utilizando avaliação das propriedades tecnológicas. A etapa 3 abrange planejamento fatorial dos limites escolhidos com a produção de corpos de prova para a determinação de propriedades tecnológicas e resistência mecânica. Na etapa 4 descreve-se a realização da réplica do planejamento fatorial para obter eficiência dos resultados, bem como as caracterizações dos corpos de prova.

Figura 4 - Fluxograma macro da metodologia e etapas realizadas no trabalho.



Fonte: Autora

3.2 MATERIAIS

Os materiais empregados foram: massa atomizada (MA) utilizada na confecção de revestimentos cerâmicos e o pó de

exaustão oriundo do processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde.

A massa atomizada é proveniente da cidade de Tijucas – SC, e é empregada para confecção de revestimentos cerâmicos não polidos. Esta massa possui uma fração de 60% de rochas (feldspatos), 20% de caulins e 20% de argilas. Esta é moída para que se tenha uma boa reatividade das partículas na queima. O pó atomizado possui em torno de 5% de umidade e é conformado com pressão de compactação de mais de 500 kgf/cm². O produto é obtido por queima em temperatura superior a 1210°C, gerando um produto de baixa porosidade, absorção de água (menor que 0,1%), o que é resultado do elevado teor de fase vítrea presente. A resistência mecânica do produto final sinterizado é próxima a 400 kgf/cm² (39,21 MPa).

O pó de exaustão utilizado neste trabalho é oriundo do processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde proveniente de uma empresa de fundição de Santa Catarina.

Segundo relatório interno da empresa que forneceu o resíduo a geração anual deste é aproximadamente de 20 mil toneladas. Foram selecionados dois pontos de geração deste resíduo para coleta com a numeração das caçambas de descarte deste pó de exaustão designadas 447 e 448, sendo a nomenclatura das caçambas denominada FUC, pois são resíduos gerados na unidade fabril de Fundição C. Estes pontos foram selecionados por produzir maior quantidade de pó de exaustão, no ano de 2014 foi em média de 2.095 toneladas de pó de exaustão para a caçamba FUC 447 e para a caçamba FUC 448 de 2.122 toneladas. De janeiro até junho de 2015 a média do resíduo é de 728 toneladas para FUC 447 e para a FUC 448 é de 1.084 toneladas, por conseguinte são identificados como:

- a) FUC – caçamba 447
- b) FUC – caçamba 448

Foram realizadas três coletas no período entre dezembro de 2013 até setembro de 2014, para amostragem da variação da

composição química de cada caçamba da unidade fabril de Fundação C.

3.2.1 Caracterizações das matérias-primas

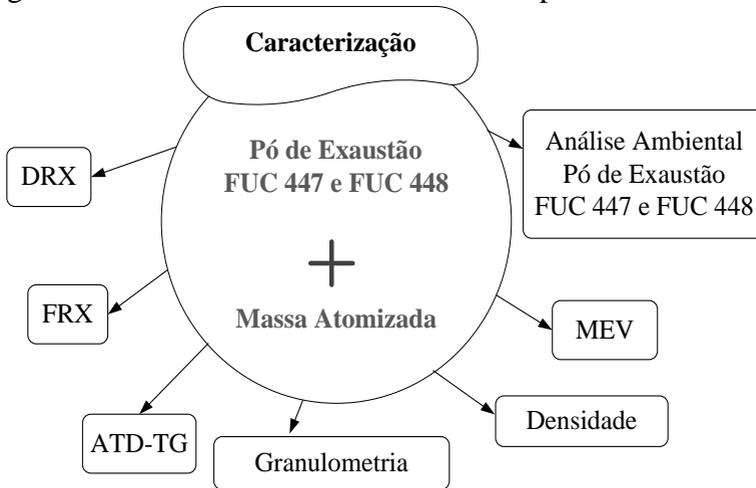
A caracterização da massa atomizada (MA) e do Pó de exaustão foi realizada utilizando as técnicas de Fluorescência de raios X por EDS (FRX), para definição da composição química; Difratomia de raios X (DRX), para definição da composição mineralógica; Distribuição de tamanho de partícula a laser, para avaliar a distribuição granulométrica do material particulado; Análise de perda ao fogo (PF); Densidade picnométrica a gás (Dpic); análise morfológica de partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Análise do comportamento térmico por análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (ATD) e análise ambiental, a Figura 5 ilustra as análises realizadas.

Para as cinzas e a massa atomizada algumas análises foram realizadas com o material conforme recebido e outras para o material conforme recebido e calcinado a 900°C.

Para a Difratomia de raios X foi utilizado um equipamento da marca shimadzu XRD 6000 com tubo de cobre. Foi empregada velocidade de 2°/min em intervalo de varredura de 5 a 90°C. A identificação das fases cristalinas do material em estudo foi realizada com base no banco de dados ICDD. Os difratogramas foram obtidos para os dois materiais conforme recebidos, e após a calcinação a 900°C por 2 horas.

A distribuição granulométrica foi determinada pelo método de dispersão a laser. No equipamento da marca Shimadzu e modelo SALD-2201, que opera na faixa de 0,01µm até 1000 µm.

Figura 5 - Análises realizadas nas matérias-primas.



Fonte: Autora

Para a Fluorescência de raios X foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu modelo EDS 720, que opera por EDS. A identificação da composição química e mineralógica foi realizada para os dois materiais calcinados a 900°C por 2 horas.

A densidade dos materiais foi determinada em picnômetro a gás, marca Micromeritics e modelo AccuPyc II 1340, enquanto a perda ao fogo foi determinada por medida da variação da massa do material por aquecimento 900°C por duas horas em atmosfera oxidante.

Para a análise de microestrutura foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca ZEISS, de modelo DSM 940A, com detector de energia dispersiva (EDS). Com essa análise foi identificado o formato e arranjo dos grãos para o pó de exaustão e a massa atomizada.

A análise térmica diferencial (ATD) e perda de massa (TG) foi realizada nos dois materiais conforme recebido, e na formulação contendo de 40% em peso de resíduo e 60% em peso de massa atomizada. O ensaio foi realizado no SENAI-

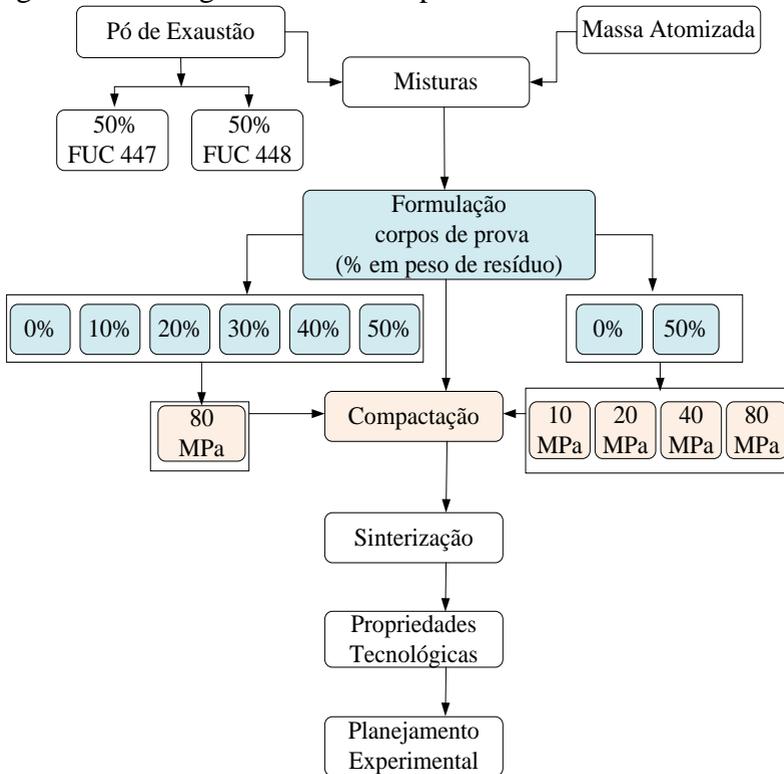
Criciúma, sendo empregado equipamento marca Netzsch, do modelo STA 409C. As amostras foram aquecidas na temperatura de 1200°C, sendo o parâmetro para ensaio de 10°C/min, atmosfera oxidante controlada.

A classificação ambiental do pó de exaustão do processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde foi realizada na empresa Acquaplant Química do Brasil Ltda. Os resultados obtidos foram comparados com os padrões estabelecidos pela NBR 10004:2004 e pela resolução do CONSEMA N°26/2013 (BRUNO, 2015).

3.3 ESTUDO PRELIMINAR

O fluxograma na Figura 6 apresenta a sequência do estudo preliminar que gerou resultados para definição do planejamento experimental.

Figura 6 - Fluxograma do estudo preliminar.



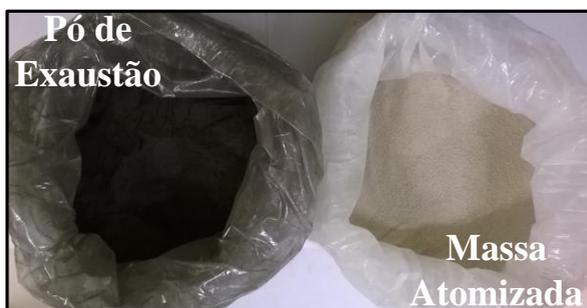
Fonte: Autora

O estudo preliminar constituiu na formulação de misturas envolvendo a combinação de percentual de resíduo incorporados na matriz cerâmica. O objetivo foi de utilizar o máximo de resíduo possível, optando pelos valores de 0 a 50% do percentual de resíduo, a fim de avaliar o efeito de variáveis como: carga de compactação e temperatura de sinterização. Definidos os parâmetros preliminares foram confeccionados 50 corpos de prova cilíndricos, para análise das propriedades tecnológicas.

3.3.1 Formulações e confecções dos corpos de prova

Para a preparação das formulações foram consideradas misturas de 50% do pó de exaustão da caçamba FUC 447 e 50% do pó de exaustão da caçamba FUC 448, homogeneizados de forma convencional. A massa atomizada foi utilizada conforme recebida, (Figura 7). A partir das amostras recebidas foram preparadas seis formulações envolvendo a combinação de resíduo e massa atomizada (Tabela 4).

Figura 7 - Amostras do material recebido.



Fonte: Autora

Tabela 4 - Formulação das Amostras (quantidades em percentual em massa).

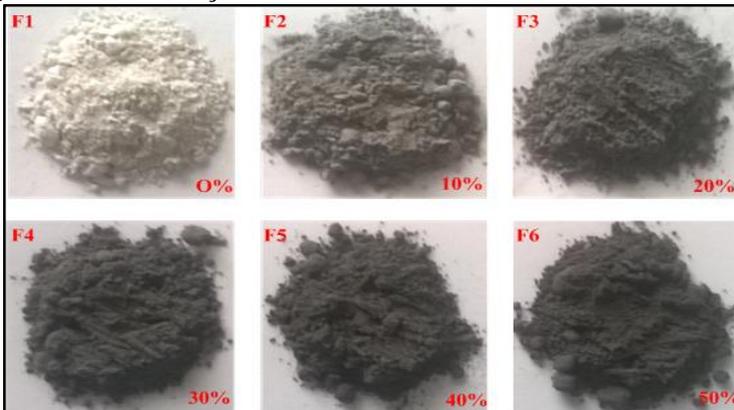
Formulações	Pó de Exaustão (%)	MA (%)
01	0	100
02	10	90
03	20	80
04	30	70
05	40	60
06	50	50

Fonte: Autora

A escolha de percentuais de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, em peso, foi feita para análise de um novo material incluindo teores maiores do que os utilizados em literatura.

A mistura dos pós para homogeneização foi realizada em moinho do tipo periquito, com um total de 30 esferas com diâmetro de 12mm aproximadamente, água deionizada, formulação na proporção 1:1 de 150g cada. Após 20 minutos no moinho foram retiradas as esferas e o material colocado em uma forma para secagem, que durou aproximadamente 24 horas em uma lâmpada com infravermelho. Após a secagem utilizou-se um pistilo e um almofariz para desaglomerar as misturas de 1 a 6 separadamente, obtendo o novo material apresentado na Figura 8. O pó obtido das formulações foi desaglomerado em peneira ABNT – 200 Mesh.

Figura 8 - Formulação Preliminar F1 a F6.



Fonte: Autora

Para a confecção dos corpos de prova foi adicionado 7% em umidade por pulverização manual. Foram produzidos 3 corpos de prova de 7g para cada condição ensaiada. Os corpos de prova cilíndrico possuem diâmetro de 25mm, e altura 10mm aproximadamente. Foram produzidos por compactação uniaxial com cargas variando entre 10 e 80 MPa.

3.3.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico nos corpos de prova do estudo preliminar foi realizado em duas temperaturas diferentes a 1000°C e 1200°C, sendo estas utilizadas na queima de materiais cerâmicos. A taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência no patamar de 1 hora.

3.3.3 Avaliação das Propriedades Tecnológicas

As propriedades físicas do material sintetizado estão diretamente ligadas as medições das dimensões, diâmetro, altura e peso antes e após a sinterização. Com estes valores foi realizada a avaliação das propriedades tecnológicas de retração linear (%RL), absorção de água (%AA), porosidade aparente (%PA) e densidade aparente (DA_{g/cm^3}) nos corpos de prova cilíndricos. A avaliação destas propriedades está descrita abaixo:

a) Retração Linear (RL)

A retração linear foi determinada a partir do comprimento do diâmetro dos corpos de prova cilíndricos. Estes foram medidos em três pontos e retirado uma média. O mesmo procedimento foi realizado antes (D_s), e após queima (D_q) nas diversas temperaturas apresentadas no trabalho 1000°C e 1200°C. (Equação 1).

$$RL = \left(\frac{D_s - D_q}{D_s} \right) \times 10 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: RL – Retração Linear (%)

D_s – Diâmetro seco (mm)

D_q – Diâmetro queimado (mm)

b) Absorção de Água (AA) e Porosidade Aparente (PA)

Os valores de absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) estão relacionados pela diferença do peso úmido e do peso seco. O peso úmido, foi obtido da fervura de maneira

convencional das amostras por um período de 2 horas, após permanecer imersas na água por 24 horas. A medição do peso úmido foi realizada retirando o excesso de água com um pano úmido sendo a massa determinada em balança de precisão do modelo DSL 910 – Medidor de Densidade (Figura 9). O peso seco foi obtido após os corpos de prova sinterizados. A fórmula utilizada para medir a absorção de água está representada na (Equação 2). Para o cálculo da porosidade, o peso imerso foi adquirido através de um pendulo fixo na mesma balança (Equação 3).

$$AA = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) \times 100$$

(Equação 2)

Onde: AA – Absorção de água (%)

P_u – Peso úmido (g)

P_s – Peso seco (g)

A porosidade aparente (PA) é determinada abaixo:

$$PA = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100$$

(Equação 3)

Onde: PA – Porosidade aberta (%)

P_u – Peso úmido (g)

P_i – Peso imerso (g)

Figura 9 - Balança para medida úmida e medida imersa das amostras.



Fonte: Autora

c) Densidade Aparente (DA)

Os valores de densidade aparente (DA) estão diretamente ligados ao peso seco e a diferença do peso úmido e do peso imerso, sendo obtido através da (Equação 4), juntamente com a densidade do líquido, que para o caso da água é de 1 g/cm³.

$$DA = \left(\frac{P_s}{P_u - P_i} \right) \times D_{\text{Água}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: DA – Densidade Aparente (g/cm³)

P_u – Peso úmido (g)

P_i – Peso imerso (g)

D_{Água} – densidade do líquido (g/cm³)

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental da etapa 3 do trabalho foi realizado utilizando um software para auxiliar no desenvolvimento e na solução de problemas do processo.

Objetivando um planejamento que não seja influenciado pela variabilidade e fontes externas (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Com a utilização do programa Statistic 7.0 foram definidas as condições de ensaio a serem utilizadas. Estes dados estão na Tabela 5 e Tabela 6 que expõem o planejamento estatístico para estudo da influência das variáveis: porcentagem do resíduo (% Resíduo) para a incorporação na massa atomizada (MA), pressão de compactação (MPa) e temperatura de sinterização (°C). A resposta será dada através das propriedades tecnológicas: RL (%), AA (%), PA (%) e DA (%) e resistência à flexão (RF), através da tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$).

Tabela 5 - Planejamento Experimental fatorial 3^3 , variando-se os valores do % Resíduo, Pressão de Compactação e Temperatura de Sinterização.

Variáveis	Nível -1	Ponto central	Nível +1
% Resíduo para incorporação a MA	0	20	40
Pressão de compactação (MPa)	10	30	50
Temperatura de Sinterização (°C)	1000	1100	1200

Fonte: Autora

Assim, baseando-se nas variáveis e níveis já citados na Tabela 5, com o programa Statistic 7.0 foi desenvolvida a matriz do projeto fatorial 3^3 com 3 fatores e 3 níveis, com um total de 27 experimentos, considerando uma réplica. O projeto gerado no mesmo está exposto na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 3³.

Nº de Experimentos	Corpos de prova	Temperatura (°C)	Carga aplicada (MPa)	(%) Resíduo
1	5	1000	10	0
2	5	1000	10	20
3	5	1000	10	40
4	5	1000	30	0
5	5	1000	30	20
6	5	1000	30	40
7	5	1000	50	0
8	5	1000	50	20
9	5	1000	50	40
10	5	1100	10	0
11	5	1100	10	20
12	5	1100	10	40
13	5	1100	30	0
14	5	1100	30	20
15	5	1100	30	40
16	5	1100	50	0
17	5	1100	50	20
18	5	1100	50	40
19	5	1200	10	0
20	5	1200	10	20
21	5	1200	10	40
22	5	1200	30	0
23	5	1200	30	20
24	5	1200	30	40
25	5	1200	50	0
26	5	1200	50	20
27	5	1200	50	40

Fonte: Autora

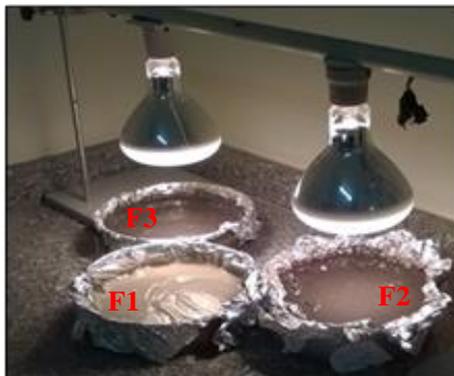
As formulações escolhidas para o projeto, foram definidas a partir do estudo preliminar, com o objetivo de realizar formulações com percentual de resíduo de 0 a 50 % do pó de exaustão, as diferentes cargas de compactação,

sinterizados a 1000 e 1200°C. Realizados de forma aleatória, apresentaram parâmetros de comportamento de algumas propriedades tecnológicas. Deste modo, foi possível concluir uma análise prevendo o comportamento dessas formulações, em função das variáveis e dos fatores escolhidos para definição da matriz do planejamento fatorial 3^3 . A escolha por fazer uma formulação sem adição do resíduo, visa o comparativo com os corpos de provas com adição de resíduo.

3.4.1 Produção dos Corpos de Prova Matriz do Planejamento

As formulações foram realizadas de acordo com a matriz do planejamento experimental (Tabela 6), enfatizando que o resíduo foi utilizado como mistura de 50% da caçamba FUC 447 e 50% da caçamba FUC 448, massa atomizada na forma *in natura*. As misturas foram realizadas incorporando pó de exaustão na massa nos teores de 0%, 20% e 40%, produzindo lotes de 150g de material por mistura. As três formulações foram realizadas de acordo com o procedimento do estudo preliminar. Os materiais foram secos por 24 horas conforme Figura 10.

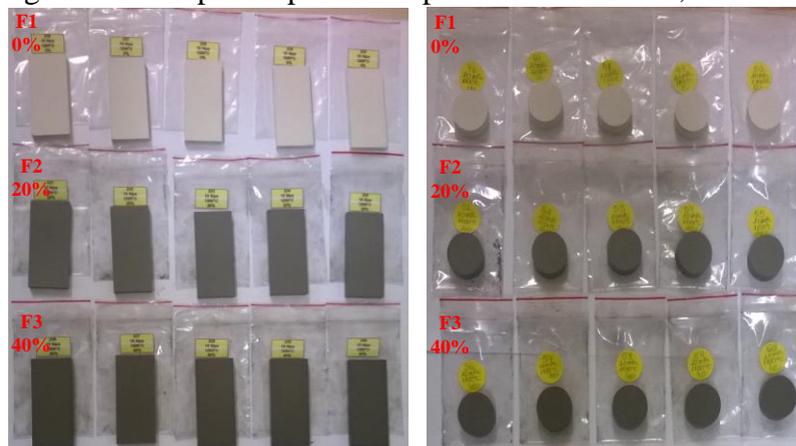
Figura 10 - Secagem das formulações F1, F2 e F3 em lâmpadas de infravermelho.



Fonte: Autora

Para os corpos de prova cilíndricos pesou-se 7 g para cada corpo de prova, de aproximadamente (25 mm de diâmetro e 11 mm de altura). Para os corpos de prova retangulares pesou-se 20 g para cada um, com dimensões de (70 x 30 x 6 mm). A desaglomeração das formulações foi realizada manualmente com auxílio de um pistilo e um almofariz. A compactação dos novos materiais foi efetuada na máquina de ensaios mecânicos EMIC na indústria Tupy S/A, a Figura 11 mostra os corpos de prova a verde com as formulações.

Figura 11 - Corpos de prova compactados a verde F1, F2 e F3.



Fonte: Autora

3.4.2 Sinterização dos Corpos de Prova Matriz do Planejamento

Os corpos de prova foram sinterizados no forno da marca JUNG. Os corpos de provas foram inseridos no mesmo de modo aleatório para as peças cilíndricas e retangulares. As sinterizações foram divididas em 2 etapas para os Cp's cilíndricos, a primeira de 30 peças e segunda de 15 peças por vez. Os Cp's retangulares foram sinterizados em 3 etapas, sendo a primeira e segunda de 20 peças e terceira de 5 peças a cada ciclo. Foi utilizada esta forma, pois não havia espaço para comportar uma grande quantidade de amostras. As sinterizações

foram executadas nas temperaturas de 1000°C, 1100°C e 1200°C, sendo a taxa de aquecimento de 5°C/min e o tempo de permanência no patamar de 1 hora.

3.4.3 Resistência Mecânica à Flexão

A resistência mecânica dos corpos de prova retangulares foi avaliada através do ensaio de resistência à flexão em três pontos. A máquina utilizada foi a de ensaios mecânicos universal da marca EMIC, modelo DL3000. Os corpos de prova de dimensões aproximadas de 70mm x 30 mm x 6 mm. A equação 5 apresenta a fórmula aplicada para obter tensão máxima de ruptura por resistência à flexão três pontos. A Figura 12 mostra um exemplo deste ensaio, que gerou os dados de Força máxima aplicada a cada corpo de prova.

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{3 * F * L}{2 * b * h^2}$$

(Equação 5)

Onde: $\sigma_{\text{máx}}$ – Tensão máxima de ruptura (MPa)

F – Força máxima aplicada (N)

L – Distância entre os apoios (m)

b – Comprimento da peça ensaiada (m)

h – Espessura do corpo de prova (m)

Figura 12 - Ensaio de Flexão três pontos



Fonte: Autora

3.5 RÉPLICA

Para a realização da réplica para o planejamento experimental foram mantidas as mesmas condições da matriz do planejamento descritas no terceiro tópico do trabalho.

A matriz do planejamento possui de 5 corpos de prova para realização das 27 formulações, e igualmente para a réplica. A técnica de realizar réplicas no projeto de experimentos permite verificar, qual a influência de uma determinada variável sobre o comportamento de um processo, quando a comparação é feita pela média das amostras (BUTTON, 2012).

Quanto maior o número de repetições do experimento, reduz a probabilidade de erros, sendo todas as combinações possíveis investigadas e realizadas de modo aleatório seguindo a ordem sugerida, pelo software buscando diminuir erros e verificar algum possível vício de equipamento (MONTGOMERY, 2013). A repetição também aumenta a precisão das estimativas das análises dos testes estatísticos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são explanados os resultados obtidos da caracterização das matérias-primas, estudo preliminar, projeto fatorial 3^3 com dados das propriedades físicas e mecânicas analisadas nos corpos de provas. Foram realizadas as análises estatisticamente com obtenção dos modelos de regressão, juntamente com a validação da técnica pelos valores comparativos medidos e preditos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a confecção dos corpos de provas que viabilizam o desenvolvimento de um novo produto no mercado, foram realizadas as caracterizações referentes as matérias-primas. Sendo eles pó de exaustão conforme recebido por uma indústria metalúrgica de Joinville e a massa atomizada cedida por uma empresa de cerâmica situada na região de Tijucas. Ambas empresas são de Santa Catarina.

Tanto a massa atomizada como o pó de exaustão foram calcinados a 900°C (Figura 13). O processo de aquecimento resultou na mudança de coloração dos materiais. O pó de exaustão que inicialmente apresentou coloração negra, resultado do pó de carvão que possui carbono em sua composição, passou a apresentar coloração avermelhada. Já a massa atomizada que apresentava coloração bege claro passou a desenvolver coloração rosa claro.

Segundo Casagrande (2002), a cor de um material queimado depende exclusivamente da quantidade de óxidos, principalmente dos de ferro, sendo o responsável pela diferença existente entre as composições que se utiliza na fabricação dos materiais cerâmicos de queima vermelha ou branca. Assim resultando na cor vermelha os materiais com elevados teores de ferro, após etapa de queima. Esta afirmação foi feita pensando em massas cerâmicas, o que permite afirmar que o pó atomizado utilizado apresenta baixo teor de ferro.

A coloração rose da massa atomizada após a calcinação, provavelmente deve-se aos argilo-minerais, onde as composições do grupo de minerais constituintes interagem. Característicos das argilas, vão além do silicato de alumínio ou magnésio hidratados, como exemplo: ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio, etc. (ALMEIDA et al., 2011). Por sua vez a coloração avermelhada no pó de exaustão é provavelmente oriunda do ferro, que fica incorporado na areia verde após o processo de desmoldagem da peça.

Figura 13 - Pó de exaustão e Massa atomizada antes e após calcinação 900°C.



Fonte: Autora

Os valores da perda de massa resultantes da calcinação estão apresentados na Tabela 7, que também apresenta dados da análise química via FRX. Este estudo foi realizado para determinar a composição, na forma de percentual em massa de óxidos.

Pode-se observar através da análise química a presença de elevado teor de ferro no pó de exaustão, comparado com a composição da massa cerâmica. Este ferro pode estar associado ao argilo-mineral utilizado na confecção dos moldes de areia, e também à presença de resíduos metálicos oriundos da fundição de material ferroso. Há predominância da sílica para todas as amostras (59,57 a 64,63%) apresentando para ambas características bem similares, estes valores para o pó de exaustão é resultado da captação de finos do processo de moldagem e desmoldagem da areia utilizada na confecção dos moldes de fundição, e para a Massa atomizada (MA), por ser uma combinação de matérias-primas ricas em silicatos. Portanto,

observa-se que as duas amostras de pó de exaustão apresentam características semelhantes. Segundo Bruno (2015), a unidade Fundação C apresenta maior teor de bentonita ativa entre (26,45-36,75%), sendo interessante para indústria de revestimentos cerâmicos.

Tabela 7 - Análise semi-quantitativa determinada via fluorescência de raios X.

Amostra	(% em massa)		
	MA	FUC 448	FUC 447
SiO ₂	64,63	61,73	59,57
Al ₂ O ₃	28,68	25,37	26,21
Fe ₂ O ₃	1,12	7,38	8,37
K ₂ O	2,19	0,94	1,01
CaO	1,30	1,48	1,49
TiO ₂	0,70	0,78	0,78
SO ₃	1,33	2,23	2,47
MnO	0,03	0,07	0,09
PF**	17,01	15,78	15,77

**PF= Perda ao fogo

Fonte: Autora, 2014.

A perda ao fogo para todos os materiais apresentou resultados similares sendo de 17,01% para a massa atomizada e de 15,7% para o pó de exaustão. Para a massa atomizada a perda ao fogo define-se pela perda de umidade, decomposição dos argilo-minerais e matéria orgânica. Para o pó de exaustão esta perda de massa decorre da decomposição de argilo-minerais e eliminação de voláteis, ou seja, compostos de carbono por reações de oxidação.

Segundo Silva (2009) a granulometria é importante para os materiais cerâmicos, pois permite aos grânulos de diversos tamanhos um melhor empacotamento, de modo a aumentar a densidade aparente do pó. O empacotamento das partículas menores tem muita importância para preencher os espaços vazios entre as partículas mais grossas. Para determinar as faixas do tamanho de partícula dos materiais estudados, e verificar a variabilidade dos mesmos dentro dos intervalos foi realizado o

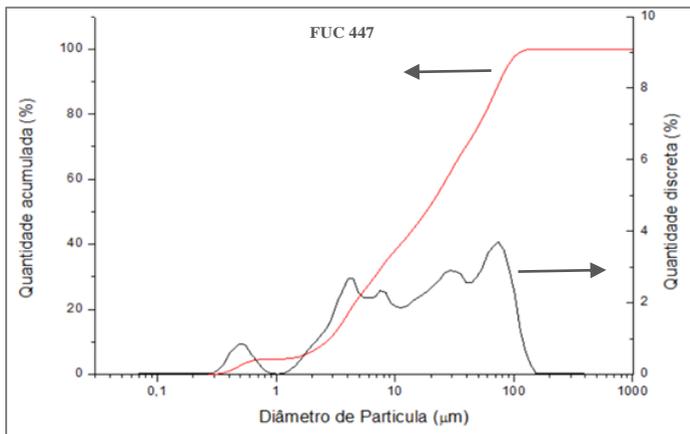
ensaio de distribuição granulométrica nas amostras. A Tabela 8 apresenta dados obtidos da distribuição granulométrica e densidade das amostras do pó de exaustão e massa atomizada. A Figura 14, Figura 15 e Figura 16 representam as curvas de distribuição granulométrica das amostras utilizadas nesse estudo.

Tabela 8 - Distribuição granulométrica, em μm , e densidade, em g/cm^3 , do pó de exaustão e massa atomizada.

	Massa atomizada desaglomerada	FUC 447	FUC 448
Granulometria			
Acumulada (μm)			
D10	2,462	2,606	2,654
D50	10,379	18,211	14,681
D90	38,746	76,257	59,388
Densidade (g/cm^3)			
	2,681	2,211	2,180

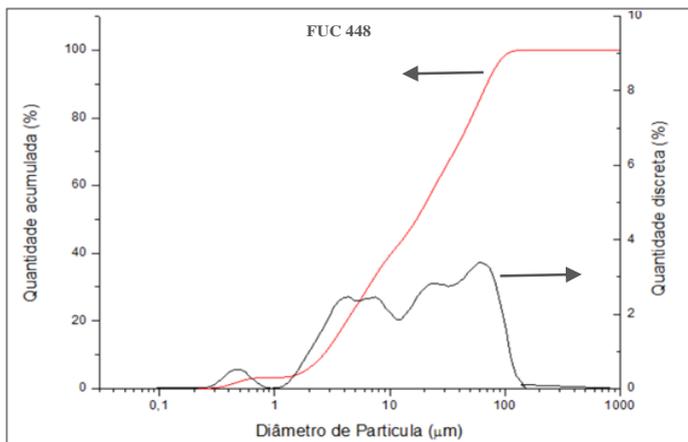
Fonte: Autora, 2014

Figura 14 - Curva de Distribuição Granulométrica da amostra do Pó de Exaustão FUC 447.



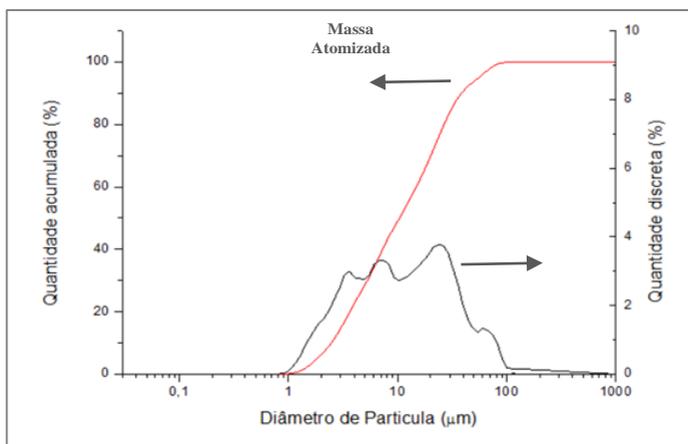
Fonte: Autora

Figura 15 - Curva de Distribuição Granulométrica da amostra do Pó de Exaustão FUC 448.



Fonte: Autora

Figura 16 - Curva de Distribuição Granulométrica da amostra de Massa Atomizada.



Fonte: Autora

Os resultados da análise de distribuição granulométrica para os dois materiais FUC447 e FUC448 apresentam dados semelhantes, sendo que a fração grosseira ($>0,05\text{mm}$) está associada à presença de areia conforme Biolo (2005), já que a

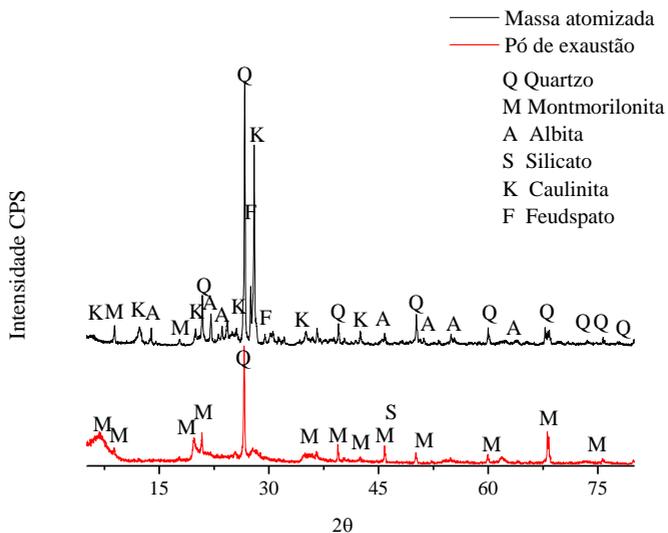
granulometria típica da areia base compreende os grãos que podem variar de 3,36 a 0,053mm. E como sendo estes materiais FUC 447 e FUC 448 oriundos da mesma linha de produção, optou-se por combiná-los na proporção em peso de 1:1.

A Tabela 8 apresentada acima mostra os valores de granulometria pelos diâmetros D_{10} , D_{50} e D_{90} , o que permite a comparação da diferença entre os mesmos, bem como na Figura 14, Figura 15 e Figura 16, que pelas curvas de distribuição granulométrica, tanto do pó de exaustão quanto para a massa atomizada apresenta perfis semelhantes. Porém, essa desigualdade é observada pelo diâmetro da área projetada. No caso do resíduo deve-se ao fato que ambos materiais têm seu tamanho de partículas definido pelas malhas dos respectivos filtros de mangas.

A Tabela 8 apresenta também os valores de densidade dos pós utilizados como matérias-primas. Comparando os valores de densidade podemos verificar que a densidade do pó de exaustão é 10% menor que a densidade da massa atomizada, o que permite afirmar que a incorporação do pó de exaustão tende a reduzir naturalmente a densidade dos materiais conformados. Esta redução só não será efetiva se ocorrer uma melhora na eficiência de compactação.

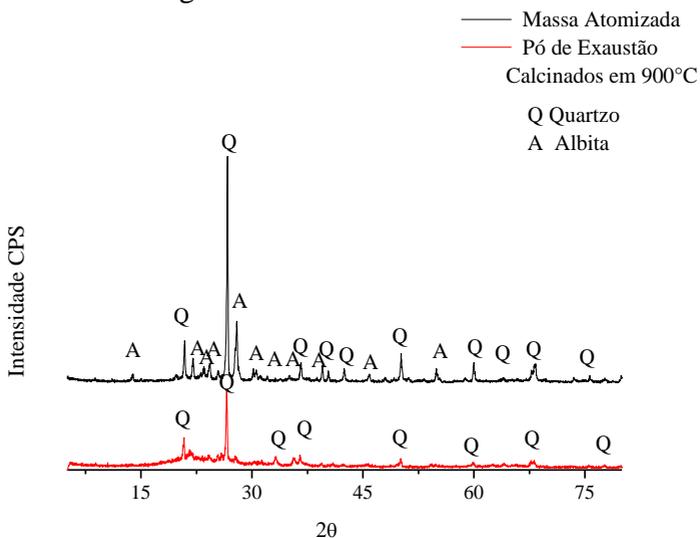
Na Figura 17 e Figura 18 estão apresentados os difratogramas de raios X, dos materiais estudados. Os ensaios foram realizados empregando o material conforme recebido e calcinado a 900°C. Para esta análise o pó de exaustão está na proporção em peso de 1:1 (FUC447 e FUC448). Os difratogramas do material calcinado foram realizados, a fim de verificar possíveis transformações de fase ou decomposição de fases durante o aquecimento.

Figura 17 - Difratoograma do pó de exaustão e massa atomizada conforme recebido.



Fonte: Autora

Figura 18 - Difratoograma das amostras calcinadas.



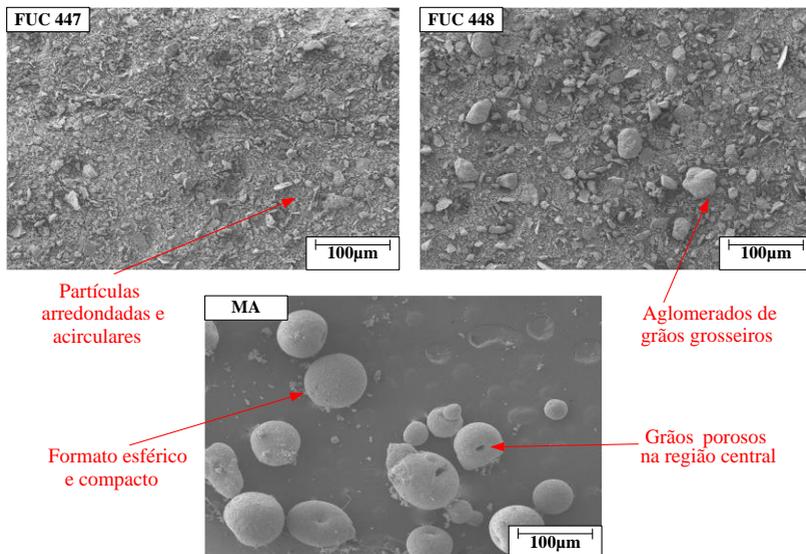
Fonte: Autora

A Figura 17 mostra que para ambos os materiais predomina a presença de silicatos, que no pó de exaustão está presente na forma de quartzo e montmorilonita, enquanto na massa atomizada essa sílica está presente na forma de argilo-mineral, quartzo e feldspatos. O óxido de alumínio está presente nos dois materiais na forma de silicatos, sejam argilo-minerais ou feldspatos.

A semelhança na composição das fases cristalinas também pode ser observada quando o material é calcinado na Figura 18, que permite pensar que estes resultados mostram a possibilidade do uso do pó de exaustão como matéria-prima para a indústria de revestimentos cerâmicos.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para analisar a morfologia das partículas que constituem as amostras. As micrografias das amostras estão apresentadas na Figura 19 com aumento de 33 vezes, revelando que quanto ao pó de exaustão FUC 447 e FUC 448 apresentaram partículas com formato bem variado combinando partículas arredondadas e aciculares, assim como partículas mais densas e partículas porosas. As imagens mostram a tendência a aglomeração do resíduo denominado FUC 448, a presença de partículas e aglomerados mais grosseiros. Para a massa atomizada a micrografia apresenta forma esférica, compacta, com poro central, típico deste tipo de material.

Figura 19 - Micrografias das amostras de pó de exaustão e da massa atomizada.



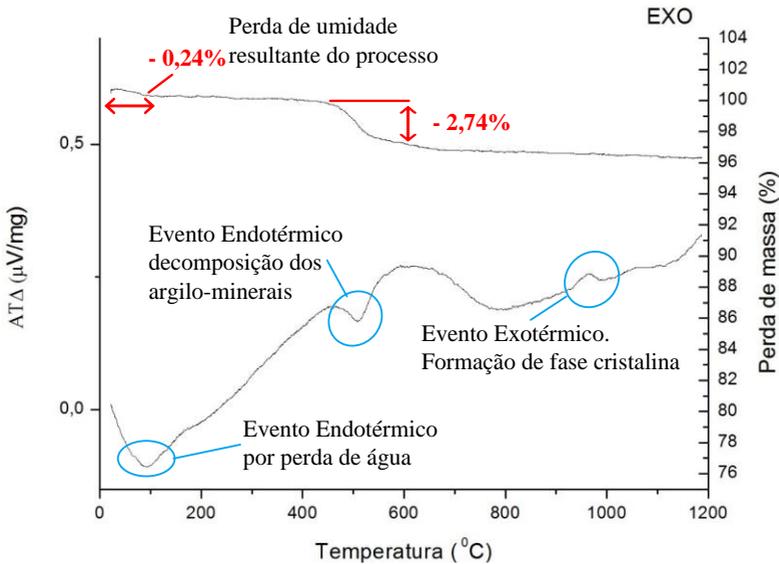
Fonte: Autora.

Além da composição química, análise granulométrica, densidade do material, difratometria de raios X e análise morfológica é importante considerar os resultados da análise termogravimétrica apresentada na Figura 20, Figura 21 e Figura 22. As amostras escolhidas foram a mistura de 50% de pó de exaustão da FUC 447 e FUC 448, utilizada para incorporação da matriz cerâmica e a massa atomizada conforme recebida. A formulação de 40% do resíduo incorporado a massa atomizada foi a opção escolhida para avaliar os efeitos de interação entre o resíduo e a matriz cerâmica.

A curva de análise térmica para a massa atomizada (Figura 20) apresenta dois intervalos associados à perda de massa, sendo estes eventos característicos de massas argilosas de aplicação comercial. O primeiro está vinculado à perda de água, sendo que isto ocorre para temperaturas menores. Essa perda da ordem de 0,24%, refere-se à umidade resultante de processamento, condições de armazenamento e reações de

decomposição da matéria orgânica. O segundo entre 400 e 600°C, é acompanhado por evento endotérmico e está associado a decomposição dos argilo-minerais, com perda de massa de aproximadamente 2,74%. Foi identificado um evento exotérmico próximo a 1000°C que pode ser associado à formação de fases cristalinas.

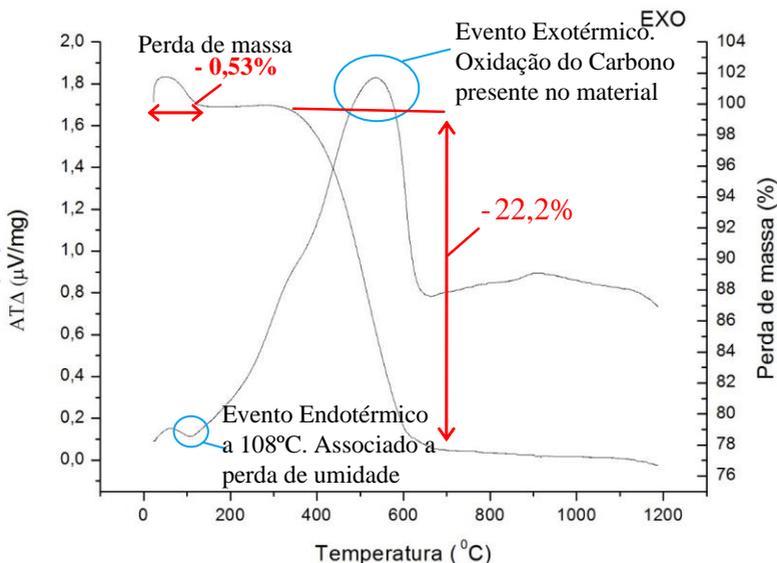
Figura 20 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da massa atomizada.



Fonte: Autora.

A análise térmica para a mistura dos pós de exaustão (Figura 21) apresenta um evento de perda de massa, entre 400°C e 700°C aproximadamente, houve uma perda de massa de 22,2%. Esta perda de massa está associada a um evento exotérmico, que pode ser relacionada à oxidação do carbono presente no material. Próximo à 108°C ocorreu um pico endotérmico com uma perda de massa de 0,53%, que está associado à perda de umidade.

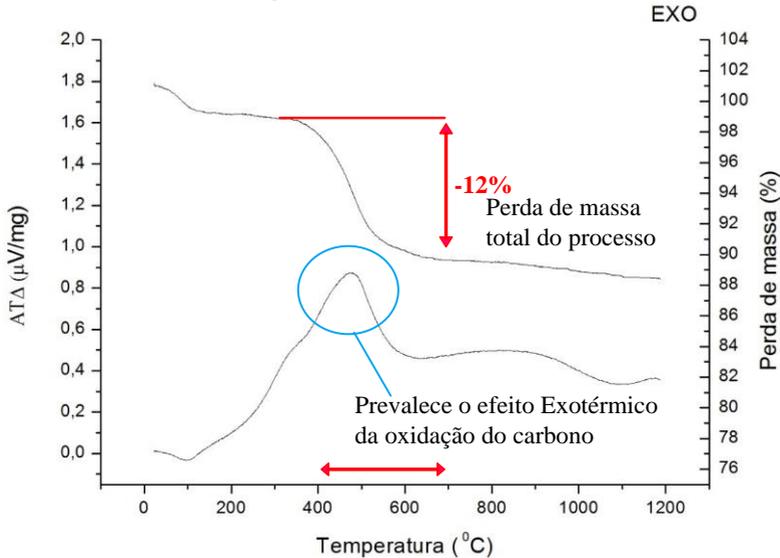
Figura 21 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da mistura dos pós de exaustão da FUC 447 e FUC 448.



Fonte: Autora

Com a intenção de avaliar o efeito da mistura dos pós de exaustão em 50% de cada caçamba FUC 447 e FUC 448, formando uma única mistura, foi retirado 40% de pó de exaustão desta e inserido na matriz cerâmica (Figura 22), foi realizado o ensaio de análise térmica para o material produzido pela combinação dos dois materiais. A análise termogravimétrica mostrou que a perda de massa total do processo foi de aproximadamente de 12%, o que é condizente com a somatória da perda ao fogo proporcional dos dois materiais isoladamente. Por sua vez, na análise térmica diferencial percebe-se que no intervalo de temperatura entre 400 e 700°C prevalece o efeito exotérmico da oxidação do carbono presente no pó de exaustão. Não é identificada a ocorrência de outros eventos térmicos.

Figura 22 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da formulação com 40% do resíduo.



Fonte: Autora

O pó de exaustão da unidade fabril de Fundição C foi selecionado, por se tratar de um resíduo que pode gerar possíveis impactos ambientais. Para parâmetros de caracterização ambiental foi realizada a classificação conforme a NBR 10004:2004 e verificação das exigências, que atendem a Resolução CONSEMA de setembro de 2013. A caracterização compreende os parâmetros químicos: no lixiviado e solubilizado, análises químicas do extrato lixiviado, análises químicas do extrato aquoso e análises de testes de toxicidade. Os resultados estão expostos nas Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12.

Tabela 9 - Caracterização do pó de exaustão da unidade fabril Função C, para parâmetros químicos no lixiviado, solubilizado conforme NBR 10004.

Parâmetros	Lixiviado (mg/L)		Solubilizado (mg/L)	
	NBR 10004		NBR 10004	
	Unidade fabril Função C	VPM* *	Unidade fabril Função C	VPM* *
Alumínio			0,173	0,2
Arsênio	<0,005	1,0	<0,005	0,01
Bário	0,111	70	0,078	0,7
Cádmio	0,002	0,50	0,001	0,005
Chumbo	0,031	1,0	0,008	0,01
Cianeto total			< 0,005	0,07
Cloreto			255,2	250
Cobre			< 0,005	2,00
Cromo total	0,017	5,0	< 0,005	0,05
Fenóis			3,58	0,01
Ferro			0,74	0,3
Fluoretos	0,51	150	1,4	1,5
Manganês			0,119	0,1
Mercúrio	0,0005	0,1	0,0006	0,001
Nitrato			0,5	10
Prata	<0,005	5,0	< 0,005	0,05
Selênio	<0,005	1,0	< 0,005	0,01
Sódio			211,7	200
Sulfato			1400	250
Zinco			0,078	5,0

**VPM = Valor Máximo Permitido – ABNT/NBR 10004:2004.

Fonte: Adaptado de BRUNO, 2015.

Tabela 10 – Parâmetros químicos do extrato lixiviado da amostra de pó de exaustão da unidade fabril Fundação C.

Parâmetros	Unidade fabril Fundação C	VPM **
Arsênio (mg/L)	<0,005	0,5
Bário (mg/L)	0,111	10
Cádmio (mg/L)	0,002	0,10
Chumbo (mg/L)	0,031	0,5
Cromo total (mg/L)	0,017	0,5
Massa lixiviada (g)	50	50-100
Mercúrio (mg/L)	0,0005	0,02
Selênio (mg/L)	<0,005	0,1

**VPM = Valor Máximo Permitido – Resolução CONSEMA n°26/2013.

Fonte: Adaptado de BRUNO, 2015.

Tabela 11 - Caracterização do pó de exaustão da unidade fabril Fundação C, para parâmetros físico-químicos do extrato aquoso pela Resolução do Consema n°26/2013.

Parâmetros	Unidade fabril Fundação C	VPM **
Cianeto (mg/L)	<0,005	2,0
Cloreto (mg/L)	77,3	2500
Cobre (mg/L)	0,006	2,5
Fenóis (mg/L)	0,5	3,0
Ferro (mg/L)	0,078	15,0
Fluoretos (mg/L)	1,85	14
Manganês (mg/L)	0,062	0,5
Massa lixiviada (g)	50	50-100
Níquel (mg/L)	0,037	2,0
pH final lixiviação	4,45	-
pH inicial lixiviação	5,23	-
Sódio (mg/L)	132,01	2500
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	790	5000
Sulfato (mg/L)	510	2500
Sulfeto (mg/L)	<0,02	5,0
Zinco (mg/L)	0,114	25,0

**VPM = Valor Máximo Permitido – Resolução CONSEMA n°26/2013.

Fonte: Adaptado de BRUNO, 2015.

Tabela 12 – Resultados de toxicidade aguda com *Vibrio Fischeri*.

Unidade fabril	Resultado	VPM **
Fundição C	1,0 FT*	FT 8 – Assentamento e recobrimento de tubulações FT 16 – Demais aplicações

**VPM = Valor Máximo Permitido

*FT = Fator Toxicidade

Fonte: Adaptado de BRUNO, 2015.

Segundo Bruno (2015) o método padrão utilizado nas análises foi o Standard Methods, vigésima segunda edição. A classificação do resíduo segundo a NBR 10004:2004 foi utilizado para distinguir a qual Tipo A ou B o pó de exaustão pertence dentro da Classe II, quando o ensaio de solubilização é administrado no estado físico sólido.

Pode-se observar através da comparação do pó de exaustão oriundo do processo de moldagem e desmoldagem, da unidade fabril Fundição C com norma da ABNT – NBR 10004:2004 Resíduos Sólidos: Anexo F – Concentração – Valor Máximo no extrato obtido pelo teste de lixiviação; Anexo G – Padrões para o teste de solubilização, que para parâmetros químicos no lixiviado, solubilizado na Tabela 9 o pó de exaustão foi classificado como Classe II do Tipo A – Não Inerte como ATENDE aos padrões estabelecidos (BRUNO, 2015).

De acordo com a Resolução do CONSEMA 026/2013 para a reutilização do pó de exaustão este deve apresentar concentrações de poluentes no extrato lixiviado, menores ou iguais às concentrações permitidas (Tabela 10), de maneira semelhante acontece para o extrato aquoso (Tabela 11). Seguindo os procedimentos desta Resolução na nota-se que os valores obtidos da análise do resíduo estão entre os dados permitidos, sendo assim, o pó de exaustão da unidade fabril Fundição C pode ser utilizado sem restrições na produção de novos materiais cerâmicos (BRUNO, 2015).

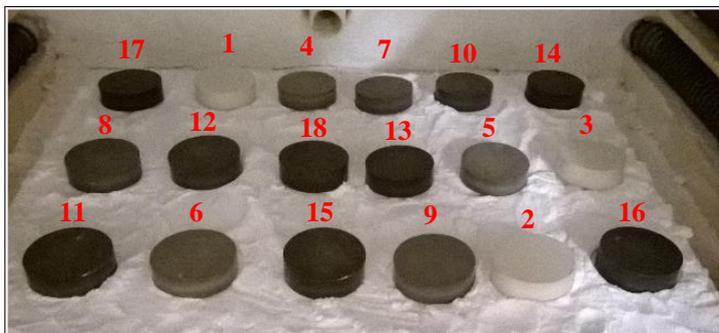
Conforme Bruno (2015) o Fator de Toxicidade (FT) foi obtido pela metodologia com os microorganismos *Vibrio fischeri* seguido da NBR 15411-3 de 2012. O valor obtido seguido da norma de $FT = 1$ (Tabela 12) significa que o pó de exaustão não apresenta toxicidade aguda.

4.2 ESTUDO PRELIMINAR

Para o desenvolvimento deste estudo foram confeccionadas 6 formulações, envolvendo a combinação de resíduo e massa atomizada, com percentual de resíduo de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, em peso, misturadas manualmente. Foram conformados corpos de prova, cilindros com diâmetro de 25 mm, utilizando prensagem uniaxial e carga de 10, 20, 40 e 80 MPa. As peças foram sinterizadas a 1000°C e 1200°C, utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência no patamar, na temperatura máxima de 1 hora.

Os corpos de prova após confeccionados, receberam um código na forma numérica para identificação. A Figura 23 mostra a distribuição dos corpos de prova no forno para sinterização de maneira aleatória para que independentemente da posição no forno de sinterização os corpos de prova da mesma formulação não tenham discrepância do calor fornecido, podemos observar os corpos de prova compactados sem sinterização, ou seja, na forma crua. Este *layout* de sinterização (Figura 23) foi realizado para os produtos a 1000°C e 1200°C com pressão de compactação de 80MPa. Da mesma maneira foi realizado um *layout* para os produtos com cargas de compactação diferentes. Foi mantida distância fixa mínima entre amostras para permitir a circulação de gases, já que quando muito espaço é deixado entre as peças favorece a circulação lenta dos gases com menor desprendimento de calor e maior gradiente de temperatura (CANOTILHO, 2003).

Figura 23 - Corpos de prova na forma *in natura* identificados para sinterização.



Fonte: Autora

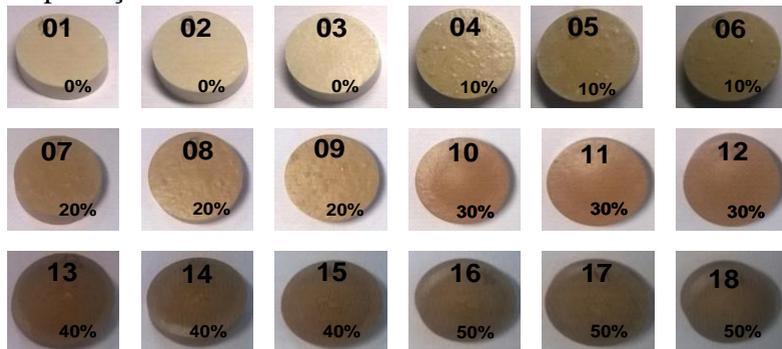
A Figura 24 e a Figura 25 mostram os corpos de prova após a sinterização a 1000°C e 1200°C com a mesma pressão de compactação de 80MPa. A Figura 26 mostra os corpos de provas compactados com cargas diferenciadas de 10, 20, 40 e 80 MPa e sinterizados na temperatura de 1200°C. Todas as amostras foram identificadas com o código em cima do corpo de prova, e abaixo o percentual de resíduo utilizado ou a pressão de compactação empregada. A cada temperatura de queima foi possível identificar diferentes alterações no corpo de prova como: surgimento do efeito de expansão, fissuras leves e coloração diferente.

Figura 24 - Corpos de prova sinterizados a 1000°C e pressão de compactação de 80 MPa.



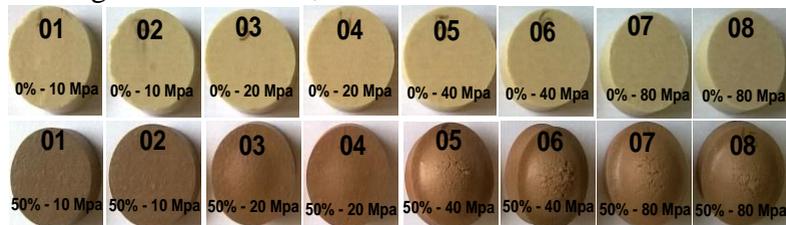
Fonte: Autora

Figura 25 - Corpos de prova sinterizados a 1200°C e pressão de compactação de 80 MPa.



Fonte: Autora

Figura 26 - Corpos de prova de 0% e 50% do teor de resíduo com cargas diferenciadas, sinterizados a 1200°C.



Fonte: Autora

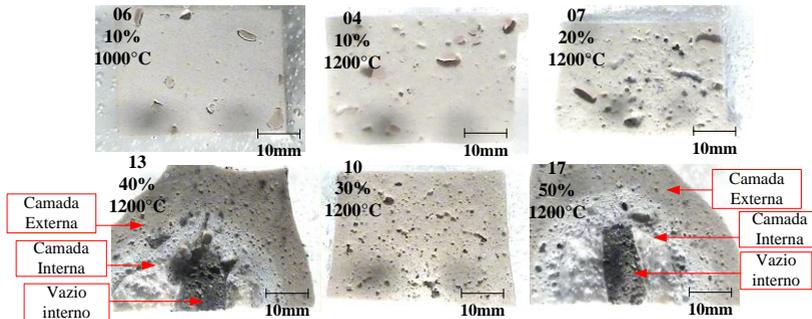
Pôde-se observar que a sinterização a 1000°C resultou em amostras uniforme sem a presença de defeitos na superfície, com pequena variação dimensional. Entretanto, com grande variação na coloração se comparado com o material a verde. Não existem diferenças significativas para os materiais em função da quantidade de resíduo, a não ser pela coloração avermelhada que aumenta em intensidade com o aumento do teor de resíduos presentes.

Para temperatura de sinterização maior, 1200°C, foi identificado o escurecimento das peças, principalmente para teores maiores de resíduos. Para teores menores de resíduo percebe-se a formação de pequenas bolhas na superfície da peça, enquanto teores superiores de resíduos resultaram em elevado efeito de expansão concentrado na parte central da peça, promovendo uma distorção acentuada na morfologia das peças, com formação de rachaduras.

Mantendo-se a temperatura de 1200°C e variando-se a pressão de compactação, percebeu-se que um dos fatores que favorecem o efeito de expansão é o grau de compactação das peças, ou seja, quanto maior a pressão de compactação maior o efeito de expansão. Conclui-se a partir destes resultados que a incorporação do resíduo gera voláteis que tem maior dificuldade de ser eliminados para materiais mais compactos. Deve-se considerar também a possibilidade de formação de fase líquida que também favorece o processo de expansão.

Com o intuito de melhor visualização da parte interna do corpo de prova com relação a incorporação do resíduo, fragmentos de algumas amostras foram utilizados para análise através de lupa. Na Figura 27 os fragmentos estão identificados com seus respectivos códigos, o teor de resíduo é de 10% a na temperatura de 1000°C, e de 10 a 50% nas temperaturas de 1200°C ambos com 80MPa.

Figura 27 - Fragmentos dos corpos de prova visualizados no microscópio ótico 100x.

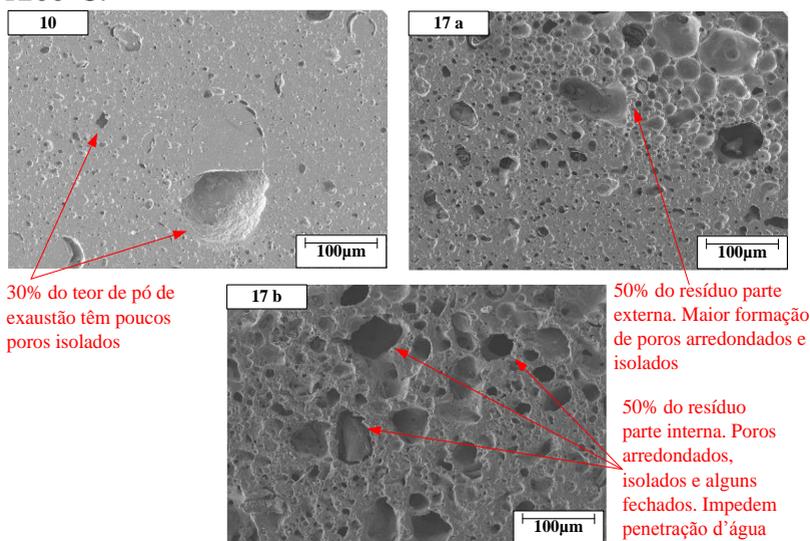


Fonte: Autora

As amostras preparadas por compactação com aplicação de carga de 80MPa foram selecionadas por serem aquelas onde o efeito de expansão foi evidente. Pelas imagens percebe-se que conforme aumenta o percentual de pó de exaustão incorporado a massa, fica visível a formação de bolhas o que comprova o efeito de formação de voláteis, além da formação de fase líquida, durante o aquecimento. Nas condições extremas, com maior carga de compactação, maior teor de resíduo e maior temperatura de queima, ocorre a formação de uma falha interna na peça, que é responsável pela expansão e perda de forma dos corpos de prova. Este resultado mostra que o processo gera uma peça com grande defeito interior, e não um material com porosidade distribuída ao longo de toda a peça.

Para uma análise mais aprofundada do que ocorreu internamente nos corpos de prova foi escolhida as amostras com 30% e 50% de resíduo, para ser analisados no microscópio eletrônico de varredura MEV (Figura 28).

Figura 28 - Micrografias dos corpos de prova 10 e 17a com aumento de 33x e 17b com aumento de 120x na temperatura de 1200°C.



Fonte: Autora

Na micrografia do corpo de prova 10 com 30% do pó de exaustão observa-se a presença de poucos poros isolados. Na micrografia 17a com 50% do teor de resíduo refere-se a parte externa da borda do corpo de provas, nota-se maior formação de poros arredondados e isolados, sendo evidente que o tamanho do poro aumenta com o aumento do teor de resíduo.

A micrografia 17b é da parte interna do corpo de prova, onde há presença do defeito de expansão, verificou-se maior porosidade nessa região com alguns poros arredondados, isolados e fechados, que impedem a penetração da água.

A existência deste tipo de defeito é decorrente da emissão de voláteis e formação de fase líquida. Estes dois efeitos são comuns em materiais cerâmicos com presença de elevado teor de matéria orgânica, onde a porosidade fechada impede a eliminação destes materiais resultando na formação de um defeito conhecido como “coração negro”. Entretanto, no caso da

incorporação do pó de exaustão o volume de poros gerados é muito maior do que o esperado em um defeito de coração negro.

No decorrer do processo produtivo cerâmico, em suas diversas etapas de fabricação (preparação de massa, prensagem, secagem e queima), as peças podem apresentar defeitos dos mais variados tipos e proporções. Entre estes defeitos estão as trincas e a falta de planeza, que poderão ser observados nos corpos de prova através de testes visuais. Os testes físicos e mecânicos, juntamente com os testes visuais avaliam a qualidade e classificam os produtos cerâmicos dentro das normas para cada uso específico (CAMPREGHER, 2005).

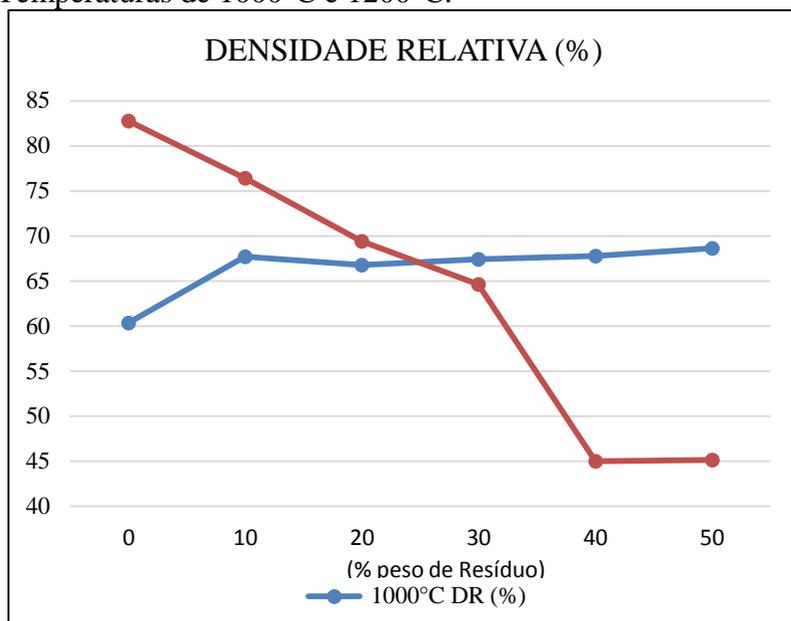
O efeito do teor de resíduo empregado, os resultados de variação da densidade aparente (DA) e densidade relativa (DR) são apresentados na Tabela 13. A densidade relativa (Figura 29) foi obtida pela relação entre a densidade aparente e a densidade picnométrica.

Tabela 13 - Efeito do teor de resíduo empregado sobre os valores de densidade para os materiais obtidos por sinterização a 1000°C e 1200°C.

Resíduo (% peso)	Carga (Mpa)	Dpic (g/cm ³)	1000°C		1200°C	
			DA (g/cm ³)	DR (%)	DA (g/cm ³)	DR (%)
0	80	2,681	1,618	60,35	2,219	82,77
10	80	2,632	1,781	67,67	2,011	76,41
20	80	2,584	1,725	66,76	1,793	69,39
30	80	2,535	1,709	67,42	1,638	64,62
40	80	2,487	1,686	67,79	1,119	44,99
50	80	2,438	1,673	68,62	1,101	45,16

Fonte: Autora

Figura 29 - Gráfico da Densidade Relativa para as Temperaturas de 1000°C e 1200°C.



Fonte: Autora.

A etapa de sinterização dos corpos de provas é o início da formação de fases vítreas, onde os novos materiais adquirem propriedades físicas e químicas superiores aos produtos de cerâmica vermelha, sendo o grande diferencial dos revestimentos cerâmicos (REBELO, 2010).

A variação tanto de densidade aparente como densidade relativa para os materiais sinterizados a 1000°C foi pequena, se comparado com a variação da densidade para os materiais sinterizados a 1200°C. Para os materiais sinterizados a 1200°C foi identificado a redução da densidade relativa com o aumento do teor de resíduo.

Em consequência pode-se inferir que a causa da menor densificação para maiores teores de resíduos em temperatura elevadas, tendem a um aumento de fase líquida por haver

transformação de fases amorfas em fases cristalinas, e proporciona a uma menor acessibilidade a água impactando significativamente na diminuição das propriedades de absorção de água e porosidade do material (MENEZES et al., 2003).

A Tabela 14 apresenta os resultados de densidade aparente e densidade relativa para os materiais sinterizados a 1200°C, preparados com diferentes pressões de compactação. A diminuição da densidade relativa com o aumento da pressão de compactação confirma a relação, que existe entre redução da densidade e a dificuldade de transporte de matéria do centro da peça para a superfície, tornando-a mais leve (Figura 30).

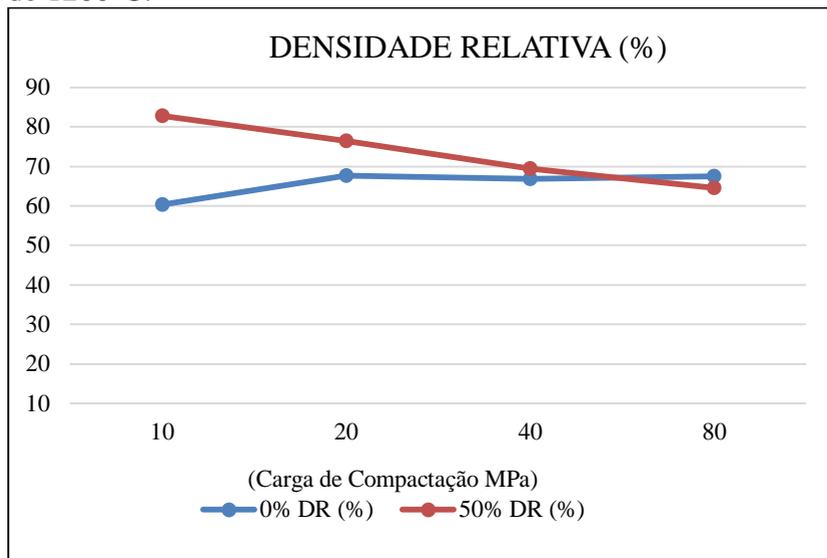
Para cargas de compactação maiores existe uma tendência à maior densificação a verde, o que resulta em maior dificuldade para eliminação de voláteis ou fluxo viscoso. Segundo Marino et al., (1998) isso acontece devido ao maior grau de empacotamento dos grãos de quartzo (que possuem elevada expansão térmica). Este também ocasiona a formação de microtrincas intergranulares, que ocorrem ao longo dos contornos dos grãos. De modo a diminuir o coeficiente de expansão durante a transformação de fases e causam perda de contato ao redor dos grãos de quartzo.

Tabela 14 - Efeito da pressão de compactação sobre os valores de densidade para os materiais obtidos por sinterização a 1200°C.

Carga (MPa)	% de resíduo em peso			
	0%		50%	
	DA (g/cm ³)	DR (%)	DA (g/cm ³)	DR (%)
10	2,233	60,35	1,740	82,77
20	2,204	67,67	1,638	76,41
40	2,213	66,76	1,112	69,39
80	2,219	67,42	1,101	64,62

Fonte: Autora

Figura 30 - Gráfico da Densidade Relativa para os materiais obtidos com variação na carga de compactação na temperatura de 1200°C.



Fonte: Autora

A Tabela 15 apresenta os valores obtidos pelos ensaios realizados conforme descrito no capítulo 3 deste trabalho, para obter os resultados das propriedades tecnológicas como %AA, %RL, DA (g/cm^3), %PA, nos corpos de prova cilíndricos. A Tabela 16 mostra os resultados destas mesmas propriedades para os corpos de prova com variação na carga de compactação.

Tabela 15 - Resultados das propriedades tecnológicas (PA), (AA), (DA) e (RL) dos corpos de prova das 6 formulações: F1, F2, F3, F4, F5 e F6 nas respectivas temperaturas de 1000°C e 1200°C.

Formulação (%) Resíduo	Carga (MPa)	% PA	% AA	(g/cm ³) DA	% RL
F1 0% - 1000°C	80	38,957 ± 0,402	24,085 ± 0,381	1,617 ± 0,009	2,454 ± 0,225
F2 10% - 1000°C	80	30,703 ± 1,381	17,241 ± 0,756	1,780 ± 0,007	2,051 ± 0,062
F3 20% - 1000°C	80	33,631 ± 0,875	19,494 ± 0,623	1,725 ± 0,011	2,990 ± 0,208
F4 30% - 1000°C	80	33,094 ± 0,351	19,369 ± 0,231	1,708 ± 0,005	3,829 ± 0,174
F5 40% - 1000°C	80	32,713 ± 1,332	19,416 ± 1,134	1,686 ± 0,031	4,331 ± 0,167
F6 50% - 1000°C	80	33,362 ± 0,928	19,954 ± 0,811	1,672 ± 0,021	4,797 ± 0,355
F1 0% - 1200°C	80	3,103 ± 0,703	1,401 ± 0,329	2,219 ± 0,034	11,412 ± 0,261
F2 10% - 1200°C	80	2,732 ± 0,438	1,359 ±0,224	2,011 ± 0,021	6,054 ± 0,140
F3 20% - 1200°C	80	5,141 ± 3,629	2,913 ± 2,095	1,793 ± 0,067	3,72 ± 0,793
F4 30% - 1200°C	80	5,396 ± 3,690	3,327 ± 2,343	1,637 ± 0,039	3,696 ±0,283
F5 40% - 1200°C	80	26,743 ± 0,906	23,928 ± 1,318	1,118 ± 0,027	6,125 ± 0,851
F6 50% - 1200°C	80	25,102 ± 1,661	22,826 ± 1,864	1,100 ± 0,023	6,007 ± 0,360

Fonte: Autora

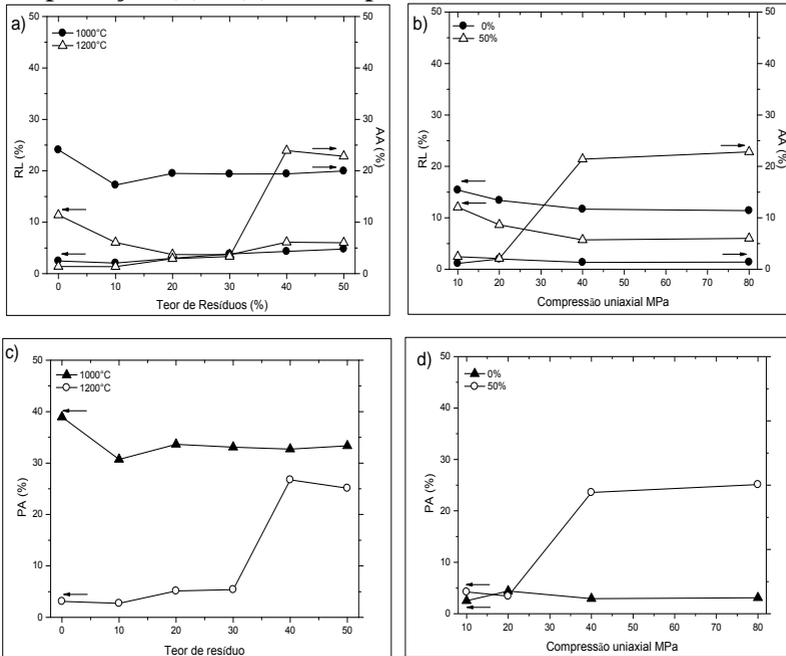
Tabela 16 - Resultados das propriedades tecnológicas (PA), (AA), (DA) e (RL) dos corpos de prova das formulações: F1 e F6 nas cargas de compactação 10MPa; 20MPa e 40MPa na temperatura de 1200°C

Formulação (%) Resíduo	Carga (MPa)	% PA	% AA	(g/cm ³) DA	% RL
F11200°C	10	2,533 ±	1,135 ±	2,232 ±	15,397 ±
		0,325	0,148	0,004	0,765
F11200°C	20	4,398 ±	2,008 ±	2,204 ±	13,385 ±
		2,305	1,093	0,052	0,186
F11200°C	40	2,921 ±	1,324 ±	2,212 ±	11,689 ±
		1,223	0,570	0,029	0,149
F61200°C	10	4,244 ±	2,439 ±	1,739 ±	12,069 ±
		0,287	0,172	0,004	0,371
F61200°C	20	3,424 ±	2,091 ±	1,637 ±	8,637 ±
		0,685	0,422	0,002	0,518
F61200°C	40	23,571 ±	21,411 ±	1,112 ±	5,704 ±
		7,043	7,558	0,064	0,869

Fonte: Autora

A Figura 31 apresenta os valores obtidos pelos ensaios referentes as propriedades tecnológicas. Assim, foram construídos gráficos para possibilitar a visualização do comportamento da adição de pó nas diferentes temperaturas.

Figura 31 - Propriedades tecnológicas dos materiais sinterizados em função do teor de resíduos (a) e (c) nas temperaturas de 1000°C e 1200°C, em função da Pressão de compactação (b) e (d) na temperatura de 1200°C.



Fonte: Autora.

Quando analisado o efeito do teor de resíduo sobre as propriedades tecnológicas podemos afirmar que, as variações maiores foram identificadas para o material sinterizado a 1200°C. Nesta temperatura percebe-se que teores de resíduo superior a 30% resultaram em aumento da AA (%). Esta grande variação na porosidade, e absorção de água não é refletida nos valores de retração linear, o que pode ser explicado pela perda de forma dos componentes. Para o material sinterizado a 1000°C pode ser destacado o efeito do uso do resíduo na redução da porosidade, o que está associada a princípio, pelo melhor efeito de compactação resultante da mudança na distribuição granulométrica das misturas, com a introdução do resíduo. Este

comportamento foi refletido também dos valores de retração linear que também diminuiu.

Quando analisado o efeito da pressão de compactação, para o material sinterizado a 1200°C pode-se afirmar que a incorporação do pó de exaustão favorece o efeito de expansão acentuado apenas para pressões de compactação de 40 e 80 MPa. Este efeito foi acompanhado de aumento da porosidade. Para pressão de compactação observa-se que quanto maior a pressão menor a retração linear, o que está associada à variação da densidade a verde dos componentes. Com base nos resultados deste estudo foi determinado os níveis de incorporação do resíduo de 0, 20 e 40%, os níveis para a temperatura de sinterização de 1000, 1100 e 1200°C e os níveis para a pressão de compactação de 10, 30 e 50 MPa para o modelamento experimental.

4.3 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS FATORIAL 3³

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos da parte experimental com relação as propriedades tecnológicas e mecânicas dos corpos de prova, tanto da matriz quanto da réplica respectivamente. Os dados obtidos experimentalmente estão apresentados em formas de tabelas no apêndice I e II, enquanto a análise de consistência dos modelos está apresentada no apêndice III.

Com o auxílio do programa Statistic 7.0 com base nos limites definidos, foram avaliados os efeitos das variáveis sobre as propriedades de Absorção de Água (%AA), Retração Linear (%RL), Porosidade Aberta (%PA), Densidade Aparente ($DA_{(g/cm^3)}$) e Resistência a Flexão (RF). As variáveis consideradas foram o percentual de resíduo, a temperatura e a carga de compactação. Os resultados foram determinados tendo como base a análise de variância (ANOVA). Os modelos de regressão foram utilizados para comparar os valores medidos e preditos para validação da técnica do planejamento fatorial 3³.

Cada resposta foi avaliada de forma individual com as interações pertencentes ao projeto experimental, juntamente com todos os dados dos corpos de provas da matriz e réplica com um total de 54 formulações com 5 corpos de prova para cada, contabilizando 135 corpos de prova circulares para matriz e mais 135 para réplica para ensaios tecnológicos, 135 corpos de prova retangulares para ensaio mecânico da matriz e mais 135 retangulares para réplica, totalizando 540 corpos de prova entre retangulares e circulares, a média destes valores será visto oportunamente.

4.3.1 Retração linear

O resultado da análise de variância (ANOVA) para a variável resposta Retração Linear (%RL) são apresentados na Tabela 17, com os efeitos significativos do melhor modelo escolhido.

Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) para %RL com efeitos significativos do modelo.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Fo	Valor p
(1) Temperatura °C L + Q	456,641	2	228,320	333,740	0,0000
(2) Pressão MPa L	87,517	1	87,517	127,926	0,0000
(3) % Resíduo L	3,623	1	3,622	5,295	0,0293
1 e 2	58,196	2	29,098	42,534	0,0000
1 e 3	340,719	4	85,179	14,509	0,0000
2 e 3	9,146	1	9,146	13,369	0,0010
Falta de Ajuste	10,742	15	0,716	1,047	0,4430
Erro	18,471	27	0,684		
Total	985,057	53			
R ²	0,97				

Fonte: Autora.

A análise do planejamento experimental é apresentada pelo modelo de regressão completo com interação e termos

quadráticos. Primeiramente, foram escolhidos os dados experimentais da resposta Retração Linear em função de X_1 (Temperatura), X_2 (Pressão) e X_3 (Teor de Resíduo) para ajuste do modelo.

Além disso, pode-se concluir que não há falta de ajuste para o modelo escolhido, pois o valor p (0,4430) é maior do que o α estipulado de (0,05) para essa análise. Entretanto, o valor do coeficiente de determinação múltipla (R^2), que representa o percentual de variabilidade na medida da resposta Retração Linear, explicado pelos fatores representados (Tabela 17), é razoavelmente elevado, com valor de 97%, indicando que as fontes de variação estão cobertas pela análise, pelo modelo de interação de 3 fatores. Este valor mostra este modelo como sendo mais adequado, pois com a interação obtém-se maior confiabilidade da análise dos resultados, ou seja, a chance de cometer um erro em rejeitar hipótese nula (H_0) de que eles afetem a o %RL, sendo a interação (2 e 3) e 3 linear, sendo marginalmente significativa uma vez que o valor p está entre 0,0293 e 0,0010.

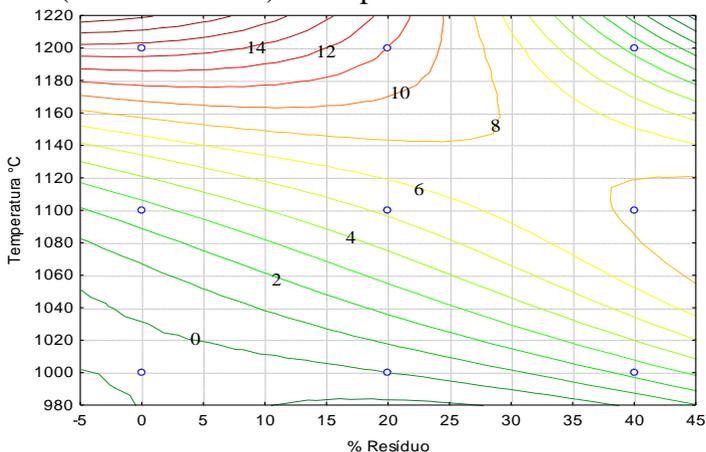
Por outro lado, as somas dos quadrados dos mesmos são pequenas, quando comparadas aos efeitos de maior significância. Contudo, por uma questão de descrição dos fatores e suas interações, os termos foram mantidos na equação final. Dessa forma, os termos (1) Temperatura linear e quadrático (X_1 e X_1^2), (2) Pressão linear e quadrático (X_2 e X_2^2), (3) % Resíduo Linear e quadrático (X_3 e X_3^2), as interações linear e quadrático (1 e 2), (1 e 3), (X_1 ; X_1^2 e X_3) e as interações (2 e 3) linear (X_2 e X_3), fazem parte dos termos da equação de regressão. (MONTGOMERY, 2013). Comprovando a eficiência da replicação da matriz do planejamento. Assim, a equação final ajustada para o modelo é apresentada pela Equação 6. Com base no modelo matemático foi realizada a validade do modelo estatístico adotado, sendo a validade do mesmo comprovado nos gráficos do Apêndice III (Figura 53, Figura 54 e Figura 55).

$$\begin{aligned}
 RL = & 408,58 - 8,167 \cdot 10^{-1} X_1 + 4,083 \cdot 10^{-4} X_1^2 - 3,28 X_2 + 21,76 X_3 + \\
 & + 6,68 \cdot 10^{-3} X_1 \cdot X_2 - 3,38 \cdot 10^{-6} X_1^2 X_2 + 3,98 \cdot 10^{-2} X_1 X_3 \\
 & + 3,55 \cdot 10^{-5} X_1 X_3^2 - 1,81 \cdot 10^{-5} X_1^2 X_3 - 3,28 \cdot 10^{-8} X_1^2 X_3^2 \\
 & - 1,54 \cdot 10^{-3} X_2 X_3
 \end{aligned}$$

(Equação 6)

Analizando os gráficos de contorno relacionados à variação da resposta retração linear podemos verificar alguns pontos importantes. Primeiramente, pode-se afirmar que para temperaturas de queima inferiores, a variação da retração linear em função da adição do resíduo é pequena (Figura 32). Para temperaturas maiores existe uma interferência direta do teor de resíduos sobre a retração linear. No entanto, há uma divergência na resposta retração linear para algumas composições estudadas, quando se compara a temperatura de 1100°C, na composição de 40% do pó de exaustão com a temperaturas maiores, pois nessas temperaturas a adição de maior percentual de resíduo resultou em queda da retração linear. Este caso justifica-se pela expansão no corpo de provas, proveniente da formação de fase líquida que ocorre com o aumento da temperatura de sinterização, por não apresentarem valores simétricos na medição.

Figura 32 - Gráfico de contorno da Temperatura °C x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta %RL.



Fonte: Autora

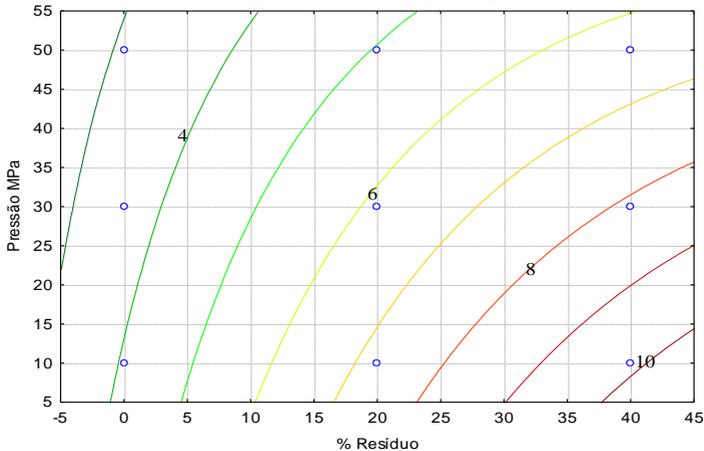
Quando avaliado o efeito de interação entre pressão de compactação e percentual de resíduo (Figura 33), afirma-se que o aumento da pressão de compactação interfere na variação dimensional do material e essa interferência é maior para teores de resíduos superiores, com aumento da retração linear. Este efeito permite comprovar que, o aumento do percentual de resíduo utilizado exige um controle maior da pressão de compactação. Por fim, o diagrama da Figura 34 permite assegurar que a combinação de baixas pressões de compactação e elevada temperatura de queima resultam em aumento acentuado da retração linear.

Segundo Marciano et al., (2012), maior é a variação dimensional, quanto maior a densidade aparente do material, quando se exige uma pressão de compactação maior. Os testes realizados mostraram dificuldade em produzir placas cerâmicas com baixa variação dimensional. Para os produtos como porcelanato, semi-grês e porcelanato técnico a média de 8,5% teve significativa variação dimensional. Uma forma de não desclassificar produtos por tamanho de calibre (variações

dimensionais dos lados), as cerâmicas assumem a retificação das placas cerâmicas após a queima.

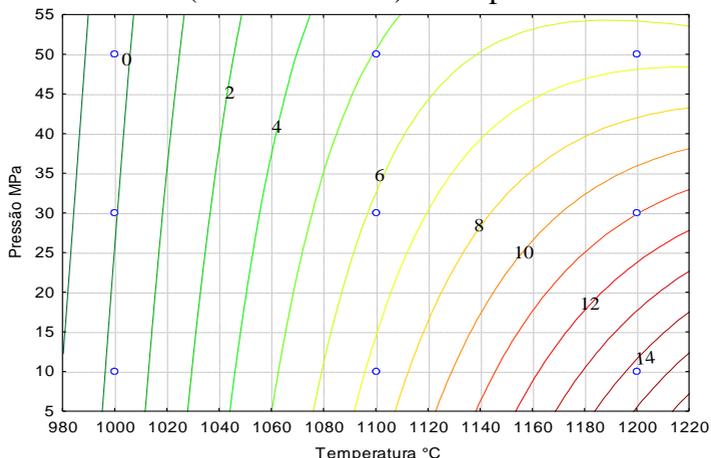
Considerando-se uma condição de assumir um limite máximo de retração linear de 8% como adequada para muitos processos, aceitando o uso de adições de resíduo inferior a 30% como adequado. Da mesma forma, deve ser evitado o uso de elevadas pressões de compactação.

Figura 33 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação MPa x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta %RL.



Fonte: Autora

Figura 34 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação MPa x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta %RL.



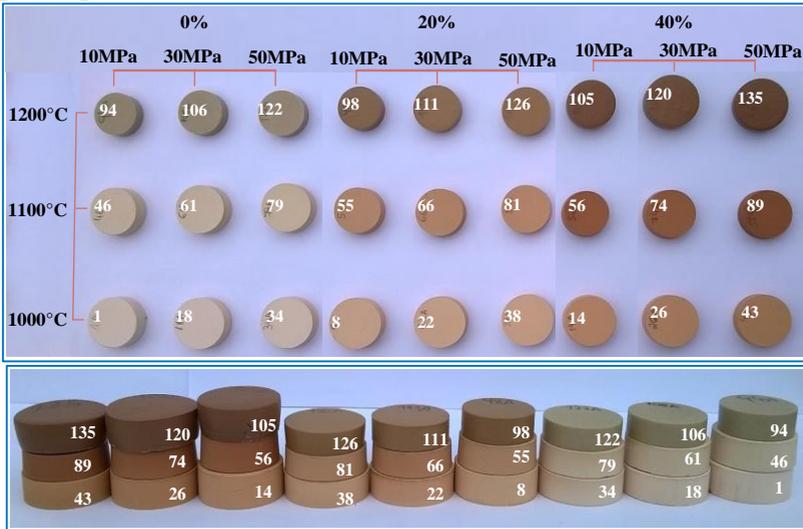
Fonte: Autora

Na Figura 35 é apresentada uma imagem dos materiais sinterizados, permitindo a análise visual do comportamento da retração linear nos corpos de provas. Tanto para a matriz como para a réplica, o comportamento foi o mesmo para ambos.

As imagens evidenciam o efeito de expansão ocorridos para temperaturas de queima e teor de resíduos maiores. Conforme Salvador (2009), isso ocorre devido à formação de um excesso de fase líquida durante a sinterização do material, sendo este um dos problemas chamado piroplasticidade, que afetam o porcelanato. Para Oliveira e Hortza (2011), valores de retração linear muito baixos inferiores a 1%, contemplam materiais mais porosos, principalmente para cargas de compactação diferenciadas depois da etapa de queima.

Após a queima é visível a diferença de coloração, nas três temperaturas de queima, sendo que para as formulações com 40% de resíduo a 1200°C independentemente da carga de compactação, tem-se um tom mais acentuado para marrom escuro de boa qualidade, sem a presença do coração negro para as três temperaturas de sinterização.

Figura 35 - Análise visual do comportamento dos corpos de prova para %RL.



Fonte: Autora

De acordo com Campregher (2005), a Retração Linear aumenta com o aumento da temperatura de queima, devido ao maior grau de formação de fase vítrea, que contribui para maior densificação dos corpos de prova, e assim resultando em maior RL. Sendo que para os corpos de provas 105, 120 e 135 representados acima é evidente o excesso dessa fase líquida.

4.3.2 Absorção de água

Para a construção deste modelo foi utilizado o mesmo grau de significância da propriedade anterior de 5%, sendo que os valores X_1 , X_2 e X_3 , correspondem aos termos lineares e X_1^2 , X_2^2 e X_3^2 aos termos quadráticos. De acordo com a Tabela 18 é visível a influência dos fatores na propriedade, devido à proximidade de valores da matriz e réplica. O modelo escolhido representa uma análise completa da interação dos dados apresentados no Apêndice I e II para a propriedade de %AA.

Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para %AA com efeitos significativos do modelo.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Fo	Valor p
(1) Temperatura °C L	6591,751	1	6591,751	1297,43	0,00000
Temperatura °C (Q)	128,021	1	128,021	251,92	0,00000
(2) Pressão MPa L	318,370	1	318,370	626,50	0,00000
Pressão MPa (Q)	29,152	1	29,152	57,37	0,00000
(3)% Resíduo (Q)	2,340	1	2,340	4,60	0,04104
1L e 2L	184,080	1	184,080	362,24	0,00000
1L e 2Q	21,764	1	21,764	42,83	0,00001
1Q e 2L	8,024	1	8,024	15,79	0,00047
1L e 3Q	4,635	1	4,635	9,12	0,00547
1Q e 3L	50,696	1	50,696	99,76	0,00000
2L e 3L	4,287	1	4,287	8,44	0,00725
2Q e 3L	3,860	1	3,860	7,60	0,01035
Falta de Ajuste	24,668	14	1,762	3,47	0,00272
Erro	13,721	27	0,508		
Total	7385,367	53			
R ²	0,99				

Fonte: Autora

Com o modelo escolhido podemos concluir que há falta de ajuste, pois o valor p (0,00272) menor do que o α estipulado para essa análise de (0,05). A possível causa desta falta de ajuste deve-se a proximidade dos valores, não havendo variação entre os mesmos, sendo comum acontecer nesta propriedade em materiais cerâmicos. Deve-se ressaltar que por melhor que seja a preparação das amostras, sempre há no processamento cerâmico fatores não controláveis, uma variação da distribuição do tamanho de partículas, a variabilidade na adequação da formulação em forma de pó ao molde para confecção dos corpos de provas, ou mesmo a umidificação das formulações. Porém, o valor do coeficiente de determinação múltipla (R^2), que

representa o percentual de variabilidade na medida da propriedade do %AA, explicado pela interação dos fatores é elevado, com valor de 99%, indicando que as fontes de variação estão cobertas pela análise, pelo modelo de interação dos 3 fatores (MONTGOMERY, 2013). A Equação 7 descreve este modelo para a propriedade de absorção de água, sendo este modelo representado em forma de gráficos no Apêndice III (Figura 56, Figura 57 e Figura 58)

$$AA = - 146,40 + 514,97 \cdot 10^{-3} X_1 - 3,25 \cdot 10^{-5} X_1^2 - 4,63 X_2 + 49,25 \cdot 10^{-3} X_2^2 + 3,85 \cdot 10^{-3} X_1 X_2 - 4,12 \cdot 10^{-7} X_1 X_2^2 + 9,4 \cdot 10^{-7} X_1 X_3^2 - 4 \cdot 10^{-8} X_1^2 X_3$$

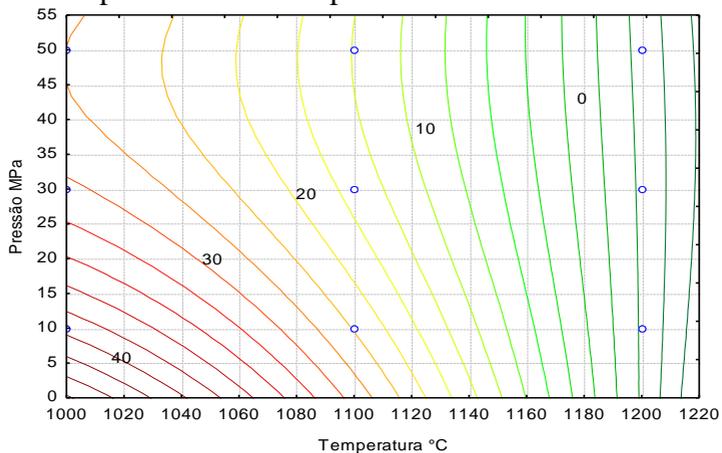
(Equação 7)

Analisando os gráficos de contorno referentes a variação da resposta absorção de água, podemos verificar que para temperaturas de queima maiores o efeito da pressão de compactação é pequeno, enquanto para temperaturas de queima menores a absorção de água é maior, e é significativamente influenciada pela pressão de compactação (Figura 36).

Quando avaliado o efeito de interação entre percentual de resíduo e temperatura de queima (Figura 37) pode-se afirmar que, independentemente da temperatura de queima o efeito do teor de resíduo não é significativo, permanecendo apenas a relação de que quanto maior a temperatura de queima menor a absorção de água.

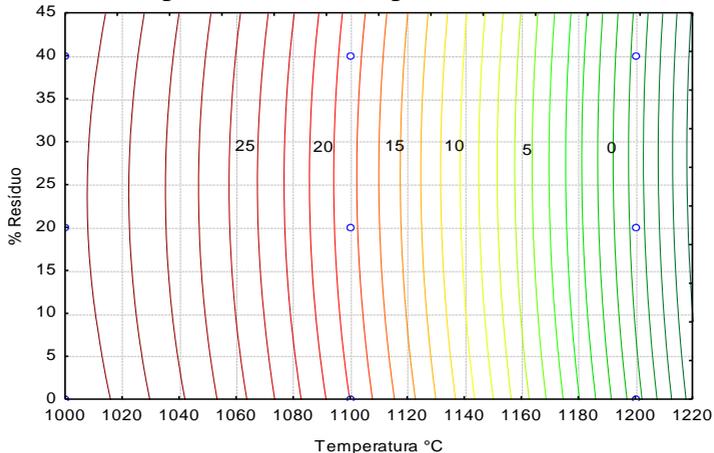
A interferência da pressão de compactação, combinada como teor de resíduo nos valores de absorção de água ficam evidentes quando analisada a Figura 38 sendo que maior teor de resíduo com carga de compactação menores, tem como consequência o aumento do valor de absorção de água %AA.

Figura 36 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação MPa x Temperatura °C na resposta %AA.



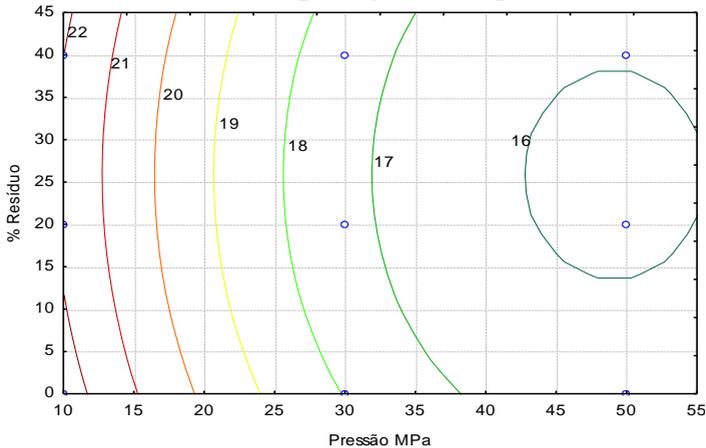
Fonte: Autora

Figura 37 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Temperatura °C na resposta %AA.



Fonte: Autora

Figura 38 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Pressão de compactação na resposta %AA.



Fonte: Autora

De acordo com a norma NBR 13817:1997 o valor de absorção de água varia dependendo do tipo de material utilizado, podendo atingir valores entre 0,5% a 10%. Então o aumento da temperatura de sinterização colabora para uma menor absorção de água, na faixa de 1140°C a 1200°C, com teores de pó de exaustão entre 20% e 40% nas pressões de compactação de 30MPa a 43MPa aproximadamente. Com base nos resultados admite-se que, os produtos obtidos considerando as variáveis nestes níveis estão de acordo com a NBR 13817:1997 para uso em paredes e pisos internos, pisos externos e fachadas.

O comportamento com diminuição de absorção de água com o aumento da temperatura de queima para os corpos de prova foi observado por (SILVA b, 2006), tanto para a formulação pura como para as incorporadas com pó de aciaria.

Ribeiro (2008) utilizou os subprodutos da indústria de fundição (escórias de fundição, areia verde e pó de exaustão), realizou experimentos semelhantes variando as concentrações e o tipo de resíduo, optando por três composições diferentes de resíduos. Concluiu que é possível a utilização destes na

fabricação de telhas, pisos, tijolos e azulejos, sendo a propriedade de absorção de água e retração linear com baixos valores percentuais, consistindo em alta resistência mecânica.

De acordo com Oliveira e Hotza, (2011) a pressão de compactação ideal para massas vermelhas e massas brancas é diferente, sendo da ordem de 25 a 30 MPa para massas brancas e de 20 MPa para massas vermelhas. Mostraram também que a absorção de água, para a massa atomizada “branca”, diminui com a temperatura de queima e a pressão de compactação crescentes, e que a temperatura de queima influencia na propriedade de absorção de água no sentido a reduzi-la, mais do que a carga de compactação dos corpos de prova.

Pode-se dizer que o efeito da temperatura, juntamente com carga de compactação na propriedade de absorção de água é importante na tecnologia de produção de novos materiais cerâmicos, com incorporação de resíduo do processo de moldagem e desmoldagem em areia a verde da indústria de fundição.

4.3.3 Porosidade aparente

A Tabela 19 expõe a interação de todos os fatores citados, indicando que tais fatores afetam a propriedade do %PA, este foi o modelo de regressão completo escolhido para ajustar os dados experimentais da propriedade de porosidade aparente. Os valores médios utilizados para esta análise estão no Apêndice I e II respectivamente.

Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para %PA com efeitos significativos do modelo.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Fo	Valor p
(1) Temperatura °C L	13848,46	1	13848,46	19568,37	0,00000
Temperatura °C (Q)	954,57	1	954,57	1348,83	0,00000
(2) Pressão MPa L	311,15	1	311,15	439,67	0,00000
Pressão MPa (Q)	24,87	1	24,87	34,15	0,00000
(3) % Resíduo L	41,80	1	41,80	59,06	0,00000
1L e 2L	131,64	1	131,64	186,01	0,00000
1L e 2Q	13,03	1	13,03	18,41	0,00020
1Q e 2L	38,09	1	38,09	53,82	0,00000
1L e 3Q	5,97	1	5,97	8,44	0,00725
1Q e 3L	62,38	1	62,38	88,14	0,00000
2L e 3L	4,42	1	4,42	6,24	0,01885
2Q e 3L	3,55	1	3,55	5,02	0,03343
Falta de Ajuste	27,84	14	1,99	2,81	0,01029
Erro	19,11	27	0,71		
Total	15486,88	53			
R2	0,99				

Fonte: Autora

Dessa forma, os termos (1) Temperatura linear e quadrático (X_1 e X_1^2), (2) Pressão MPa linear e quadrática (X_2 e X_2^2), %Resíduo Linear (X_3), as interações lineares e quadráticas constituem os termos da equação de regressão. (MONTGOMERY, 2013)

Além do mais, conclui-se que o modelo escolhido apresenta uma falta de ajuste com valor p (0,010) menor do que o α estipulado para essa análise de (0,05). Este resultado é similar ao que acontece com a propriedade de absorção de água, pois de alguma forma estão interligados, destacando os fatores não controláveis no processo de fabricação dos corpos de prova. Assim, por mais eficaz que tenha sido todo o processo, não

houve efetivo controle de pelo menos uma das variáveis, distribuição do tamanho de partículas, uniformidade de compactação do pó no molde e a umidificação do pó. Outra justificativa para a falta de ajuste é o baixo valor de absorção de água e pela pequena variação entre os resultados.

Em contrapartida o coeficiente de determinação múltipla (R^2), é de 99% um valor elevado que representa o percentual de variabilidade na medida do %PA, explicado pelos fatores (1) Temperatura, (2) Pressão e (3) % Resíduo lineares e quadráticos e suas interações.

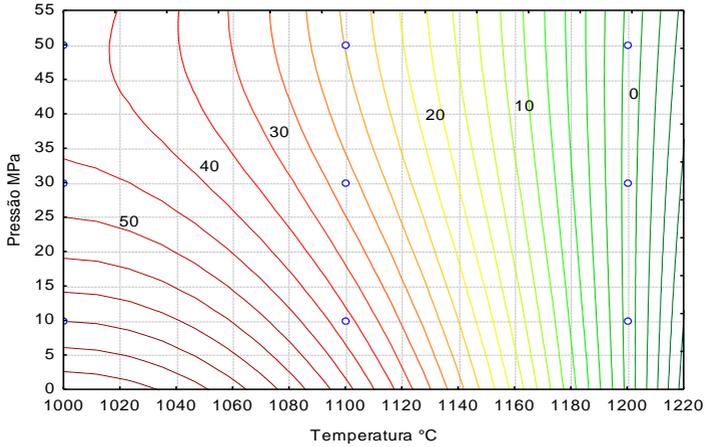
Entretanto, por uma questão de descrição dos fatores e suas interações, os termos foram mantidos na equação final. Assim, a equação final ajustada para o modelo é apresentada pela Equação 8, sendo este modelo representado em forma de gráficos no Apêndice III (Figura 59, Figura 60 e Figura 61).

$$\begin{aligned} PA = & -1158,74 + 2,43X_1 - 1,22 \cdot 10^{-3} X_1^2 + \\ & 9,49X_2 + 37,03 \cdot 10^{-3} X_2^2 + 41,25 \cdot 10^{-3} X_3 \\ & - 20,91 \cdot 10^{-3} X_1 X_2 - 3,19 \cdot 10^{-6} X_1 X_2^2 + 1,09 \cdot 10^{-5} X_1^2 X_2 + 1,6 \cdot 10^{-7} X_1 X_3^2 \\ & - 1,3 \cdot 10^{-8} X_1^2 X_3 - 6,07 \cdot 10^{-3} X_2 X_3 + 8,33 \cdot 10^{-8} X_2^2 X_3 \end{aligned}$$

(Equação 8)

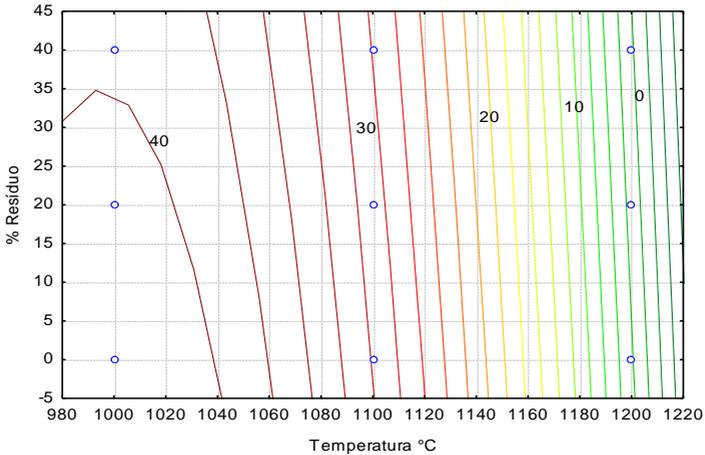
Para uma análise mais completa dos efeitos e dos fatores citados são apresentadas, as curvas de superfície de resposta na Figura 39, Figura 40 e Figura 41.

Figura 39 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta %PA.



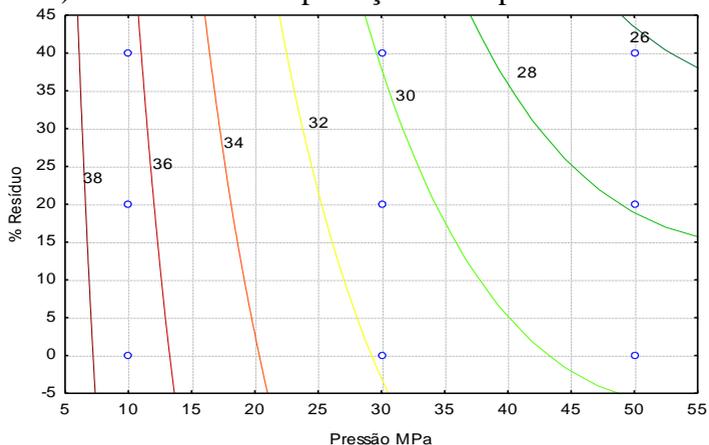
Fonte: Autora

Figura 40 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Temperatura °C na resposta %PA.



Fonte: Autora

Figura 41 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Pressão de compactação na resposta % PA.



Fonte: Autora

Analisando os gráficos expostos de maneira geral, percebe-se que quanto menor a temperatura de sinterização o % PA é maior, sendo influenciada pela pressão de compactação, de modo que em temperaturas de sinterização maiores o efeito da pressão de compactação é pequeno. Este caso acontece também na propriedade de AA, podendo-se dizer que PA e AA são diretamente relacionados. Permanecendo a relação de que quanto maior a temperatura de sinterização menor é a porosidade aparente. Aqui compreende-se de maneira análoga, que independente da temperatura de queima o efeito do teor de resíduo não é significativo.

Para a interação de % de resíduo com carga de compactação, nota-se que a pressão de compactação máxima, apresentou um percentual muito menor de PA, conforme aumenta a carga de compactação na temperatura máxima.

Para Oliveira e Hortza, (2011) as características físicas das matérias-primas argilosas na queima a 1100°C varia, sendo as argilas plásticas 8% de PA, as caulínicas 17% de PA e as gresificáveis em 4% de PA. Assim, os corpos de provas confeccionados para este estudo com carga de compactação

maiores, em temperaturas acima de 1100°C e teores maiores de resíduo se aplica as argilas gresificáveis com menor %PA.

Teixeira (2012), constatou através do estudo de análise do desempenho tecnológico e ambiental de produtos cerâmicos, contendo resíduo industrial como material agregado nas maiores temperaturas de queima, que (1050 e 1150°C) a porosidade tende a reduzir. Também enfatiza que isso deve-se a melhor distribuição granulométrica por adição de fração mais grossa de resíduo, sendo que as amostras com maiores teores de resíduo tende a diminuir a porosidade do material.

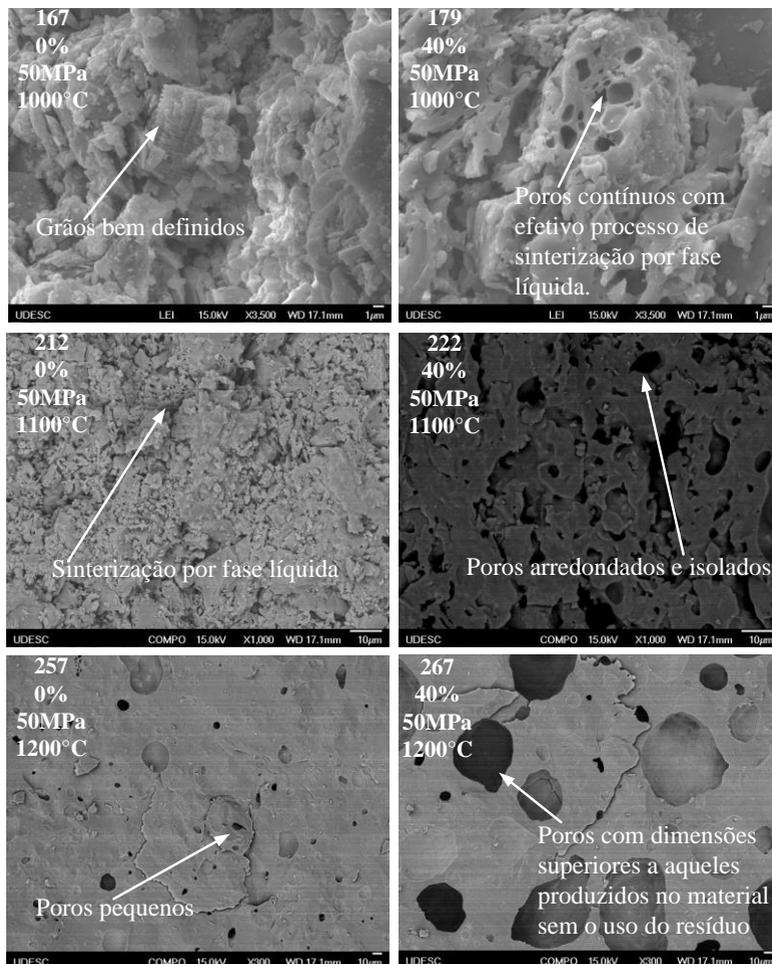
Na tecnologia das cerâmicas de revestimento, como o caso do porcelanato, um material nobre, a porosidade quando não controlada ou mantida por níveis baixos, afeta as propriedades mecânicas do material e o produto final, gerando assim fenômenos como manchas, que são causadas pela inserção de resíduos sólidos. Esse valor de porosidade aberta é em torno de 0,1%. (OLIVEIRA E HORTZA, 2011).

Imagens da microestrutura dos componentes obtidos com e sem o uso de resíduos, podem ser observadas na Figura 42. As imagens da microestrutura do material sinterizado a 1000°C sem o uso de resíduo, é típica de materiais sinterizados em baixa temperatura, com pequena redução de porosidade e presença de grãos bem definidos. Neste caso, quando a temperatura de sinterização aumenta é evidenciada a formação de uma microestrutura de material sinterizado com formação de fase líquida, que resulta na formação de poros arredondados e isolados.

As imagens da microestrutura do material sinterizado a 1000°C, com o uso de 40% em peso de resíduo, é possível notar a formação de poros contínuos com efetivo processo de sinterização por fase líquida. Neste caso, o aumento está na temperatura de sinterização que resultou na formação de uma microestrutura típica de sinterização por fase líquida com formação de poros arredondados e isolados. Em termos de dimensões, pode-se afirmar que na presença do resíduo formam-

se poros com dimensões muito superiores àqueles produzidos no material sem o uso do resíduo.

Figura 42 - Variação da porosidade aparente dos corpos de provas nas três temperaturas de sinterização de 1000°C, 1100°C e 1200°C.



Fonte: Autora

Conforme Cavalcante et al., (2004 apud Lengler, 2006) este tipo de morfologia com poros esféricos é típico do aprisionamento de gases no último estágio da sinterização para pisos. Essa porosidade é bem visível no corpo de prova submetido ao ensaio de resistência à flexão em 3 pontos (Figura 43).

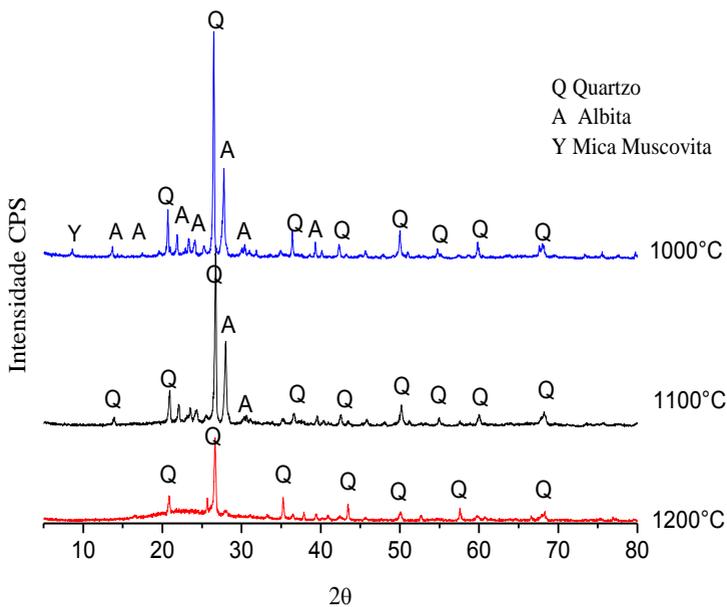
Figura 43 - Análise visual da porosidade aparente cerâmica 267 com 40% do teor de resíduo e carga de compactação de 50MPa.



Fonte: Autora

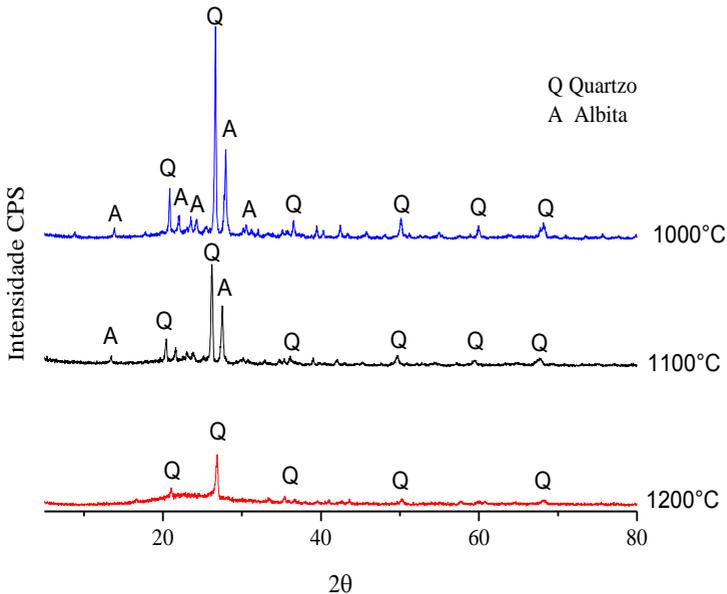
As fases cristalinas presentes nos materiais sinterizados foram determinadas por difratometria de raios X (Figura 44 e Figura 45).

Figura 44 - Difratoograma das Cerâmicas preparadas sem a adição do resíduo, sinterizadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Autora

Figura 45 Difratograma das Cerâmicas preparadas com adição de 40% de resíduo, sinterizadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Autora

Pode-se declarar através destas análises, que a incorporação do resíduo não resultou na formação de fases cristalinas diferenciadas e que a sinterização em temperaturas superiores efetivamente favorece a formação de fase líquida, independentemente do uso ou não do resíduo industrial.

4.3.4 Densidade aparente

Os resultados médios obtidos através das 54 formulações para a densidade aparente dos corpos de provas após a sinterização, estão no Apêndice I e Apêndice II.

Conforme a Tabela 20, o modelo mais significativo para a densidade aparente é o modelo completo com fatores linear e

quadrático, com um fator p correspondendo a 0,3789 (~ 38%) de confiabilidade maior do que o α estipulado para essa análise.

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para DA (g/cm^3) com efeitos significativos do modelo.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Fo	Valor p
(1) Temperatura °C L	1,419	1	1,419	585,719	0,00000
Temperatura °C (Q)	0,0201	1	0,0201	8,3025	0,00767
(2) Pressão MPa L	0,110	1	0,110	45,510	0,00000
Pressão MPa (Q)	0,010	1	0,010	4,212	0,04993
(3) % Resíduo L	0,994	1	0,994	410,250	0,00000
% Resíduo (Q)	0,053	1	0,053	21,872	0,00007
1L e 2L	0,143	1	0,143	59,207	0,00000
1Q e 2L	0,028	1	0,028	11,837	0,00190
1L e 3L	1,170	1	1,170	482,869	0,00000
1L e 3Q	0,024	1	0,024	10,093	0,00370
1Q e 3L	0,639	1	0,639	264,117	0,00000
1Q e 3Q	0,017	1	0,017	7,329	0,0116
Falta de Ajuste	0,0383	14	0,003	1,129	0,3789
Erro	0,065	27	0,002		
Total	4,739	53			
R ²	0,97				

Fonte: Autora

O valor do (R^2), que representa o percentual de variabilidade na medida da propriedade da DA(g/cm^3), é explicado pela interação dos fatores, sendo de 97%, indicando que as fontes de variação estão cobertas pela análise, pelo modelo de interação dos 3 fatores (MONTGOMERY, 2013). A Equação 9 descreve este modelo para a propriedade de densidade aparente. Os valores X_1 , X_2 e X_3 , correspondem aos termos lineares e X_1^2 , e X_3^2 aos termos quadráticos, para os fatores Temperatura, Pressão e % Resíduo. A Equação 9 descreve este modelo para a propriedade de densidade aparente, sendo este modelo

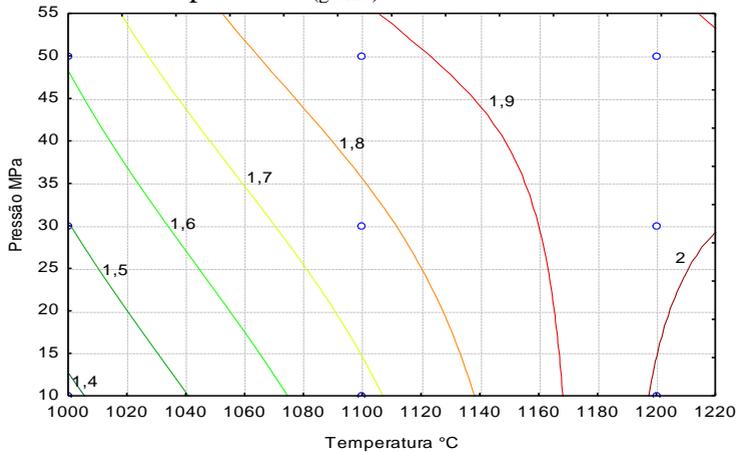
representado em forma de gráficos no Apêndice III (Figura 62, Figura 63 e Figura 64).

$$\begin{aligned}
 DA = & 32,67 - 61,82 \cdot 10^{-3} X_1 + 3,04 \cdot 10^{-5} X_1^2 - 310,58 \cdot 10^{-3} X_2 \\
 & - 7,29 \cdot 10^{-5} X_2^2 - 660,75 \cdot 10^{-3} X_3 - 23,19 \cdot 10^{-5} X_3^2 + 6,19 \cdot 10^{-4} X_1 X_2 \\
 & - 2,99 \cdot 10^{-7} X_1^2 X_2 + 1,26 \cdot 10^{-3} X_1 X_3 \\
 & + 4,35 \cdot 10^{-5} X_1 X_3^2 - 5,98 \cdot 10^{-7} X_1^2 X_3 - 2 \cdot 10^{-8} X_1^2 X_3^2
 \end{aligned}$$

(Equação 9)

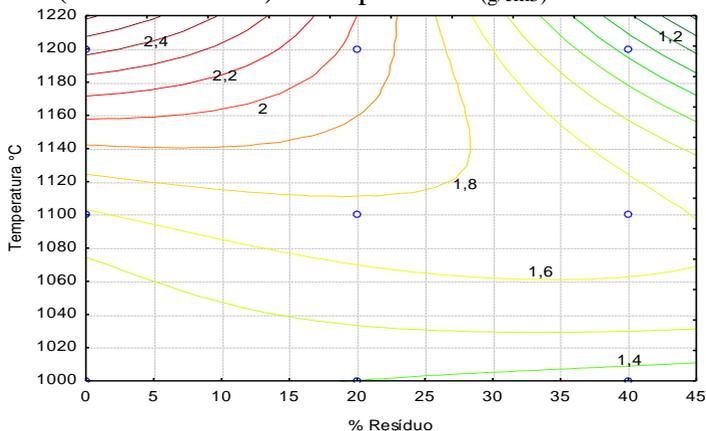
Na Figura 46, Figura 47 e Figura 48 estão apresentados os gráficos de contorno do efeito da Pressão de Compactação, Temperatura e % Resíduo na propriedade de DA.

Figura 46 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação x Temperatura °C na resposta $DA_{(g/cm^3)}$.



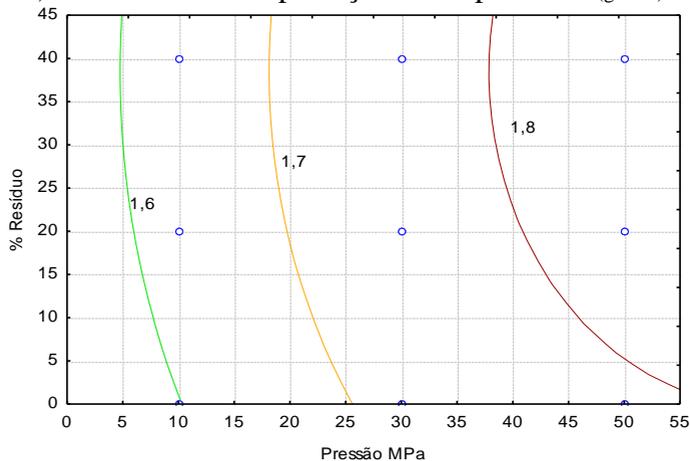
Fonte: Autora.

Figura 47 - Gráfico de contorno da Temperatura °C x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta $DA_{(g/cm^3)}$.



Fonte: Autora.

Figura 48 - Gráfico de contorno do % Resíduo (Pó de Exaustão) x Pressão de compactação na resposta $DA_{(g/cm^3)}$.



Fonte: Autora.

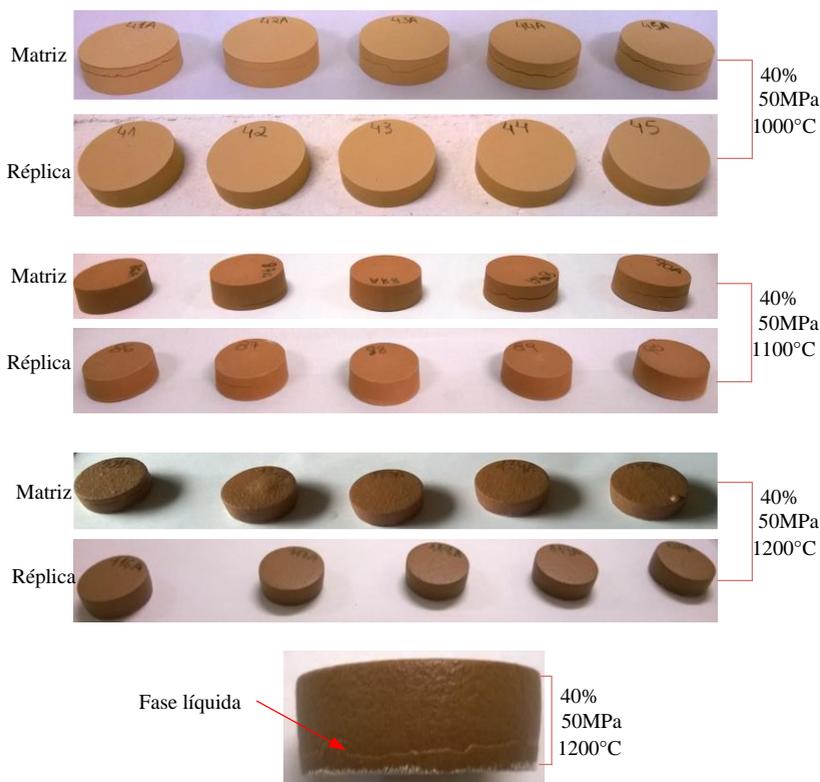
Os resultados mostram que a densidade aparente das peças com teores de resíduo de até 20%, aumentou conforme a temperatura de sinterização aumenta, de maneira mais significativa para os corpos de provas confeccionados nas cargas

de compactação maiores entre 30MPa e 50MPa. É possível observar que percentuais de resíduos de até 30% para as três temperaturas tende a diminuir a densidade dos corpos de prova.

De acordo com Pinheirinho e Holanda (2010) e Silva (2009) a temperatura é importante para a etapa de sinterização, onde há um aumento da densidade das amostras nas temperaturas acima de 1000°C, pois parte da massa se converteu em líquido, aumentando o tamanho do grão reduzindo a porosidade pelo rearranjo das partículas. O empacotamento das partículas menores tem muita importância para preencher os vazios entre as mais grossas. No entanto, quando está submetendo um corpo de prova a cargas de compactação maior na temperatura de 1000°C o tamanho da partícula influencia na densificação do material, devido a granulometria que quanto menor, maior é a área superficial, maior a probabilidade que ocorra reações entre o resíduo e a massa cerâmica. Aqui, deve-se considerar os fenômenos que independentes interferem no processo, podem ser o empacotamento das partículas durante a sinterização e ou durante a prensagem.

Maia (2012) ressalta que “algumas peças cerâmicas de tijolos e telhas apresentavam pequenas trincas ou rachuras quando coletadas no forno. Este fator está relacionado a etapa de conformação da massa e da etapa de queima”. Apresentando irregularidades (Figura 49). Verifica-se que há concorrência destes fatores para a densificação dos corpos de prova cerâmicos. Com o aumento da carga e com teor de 40% do resíduo as peças acabam apresentando pequenas fissuras nas temperaturas de 1000°C e 1100°C para algumas amostras. Já na temperatura máxima de 1200°C ocorre a sinterização por fase líquida, podendo assim justificar o comportamento de uma menor densidade nos corpos de prova. Conforme Oliveira e Hortza, (2011) para pressões de compactação de (~35 a 45MPa), permite-se a obtenção de valores de densidade a verde de 1,95 a 2,00 g/cm³.

Figura 49 - Corpos de prova sinterizados a 1000°C, 1100°C e 1200°C compactados à 50MPa com 40% de resíduo.



Fonte: Autora

A diminuição da densidade com aumento do teor de resíduo também foi obtida por Knop (2009), que no seu trabalho concluiu que as amostras contendo maior teor de subproduto adicionado a massa, menor a densidade aparente do material.

De acordo com Oliveira (2000), na fabricação de revestimentos cerâmicos os valores de densidade aparente superiores a 2,1 e 2,2g/cm³ podem impedir a evaporação dos gases durante a etapa de sinterização, causando defeitos como bolhas, já que os voláteis são expulsos tardiamente quando o esmalte já se encontra fundido. Afirma também, que pressões de

compactação diferentes exercidas nos pós geram gradientes de densidade aparente nos corpos de prova, e passam a formar porosidade e retração linear diferenciada do que quando estavam a verde. Desta forma, justifica-se o que acontece com relação a densidade aparente nos valores obtidos pelos corpos de prova que ficam próximos e 2 g/cm^3 na temperatura máxima de queima.

4.3.5 Resistência à Flexão

Os resultados dos corpos de provas submetidos ao ensaio mecânico de Resistência à Flexão em 3 pontos são apresentados no Apêndice I para matriz e Apêndice II para réplica. Do mesmo modo que foi feito anteriormente, após obtidos os valores de resposta para a variável Resistência à flexão (RF), são apresentados os resultados da análise de variância. Como pode ser observado na Tabela 21.

Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para RF com efeitos significativos do modelo.

Fatores	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Fo	Valor p
(1) Temperatura °C L	1551,099	1	1551,099	433,787	0,0000
(2) Pressão MPa L	31,682	1	31,682	8,860	0,0060
(3) % Resíduo Q	73,394	1	73,394	20,525	0,0001
1 e 2	39,455	1	39,455	11,0341	0,0025
1 e 3	501,037	3	167,012	46,7074	0,0000
Falta de Ajuste	56,634	19	2,981	0,8334	0,6546
Erro	96,544	27	3,576		
Total	2349,845	53			
R ²	0,93				

Fonte: Autora

Para este estudo, vários efeitos de fatores não são estatisticamente significantes para um $\alpha = 0,05$ ($p \leq \alpha$), a

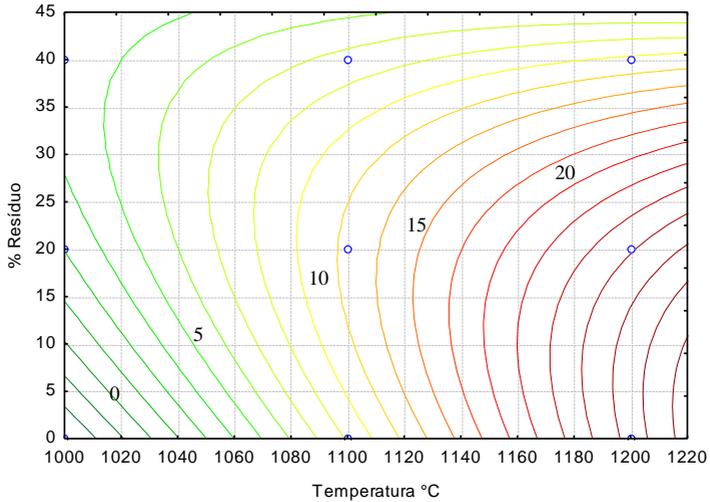
significância dos fatores foi testada a um nível de 95% de confiança. Não há falta de ajuste para o modelo escolhido, pois apresenta um valor p (0,6546) maior que o α estipulado para esta análise. Pode-se dizer que esse modelo explica 93% da variância, conforme valor do R^2 apresentados na tabela da (ANOVA) e dos efeitos é satisfatório, explicado pelos fatores Temperatura, Pressão e % Resíduo. Assim, alguns termos foram mantidos na equação final (1) Temperatura linear (X_1), (2) Pressão linear (X_2), (3) % Resíduo quadrático (X_3^2), as interações linear e quadrático (1 e 2) ($X_1;X_2$) e (1 e 3), ($X_1; X_3^2$), constituem e integram os termos da equação de regressão da matriz juntamente com a réplica do planejamento experimental. (MONTGOMERY, 2013). De tal modo, a equação final ajustada para o modelo é apresentada pela Equação 10. A variância pode ser considerada constante, uma vez que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente. Os gráficos que descrevem o modelo estão apresentados no Apêndice III (Figura 65, Figura 66 e Figura 67).

$$\begin{aligned} \text{RF} = & -125,53 + 122,04 \cdot 10^{-3} X_1 + 752,09 \cdot 10^{-3} X_2 + 9,30 \cdot 10^{-3} X_3 \\ & - 6,41 \cdot 10^{-4} X_1 \cdot X_2 + 1,81 \cdot 10^{-3} X_1 X_3 - 1,42 \cdot 10^{-5} X_1 X_3^2 - 1,5 \cdot 10^{-6} X_1^2 X_3 \end{aligned}$$

(Equação 10)

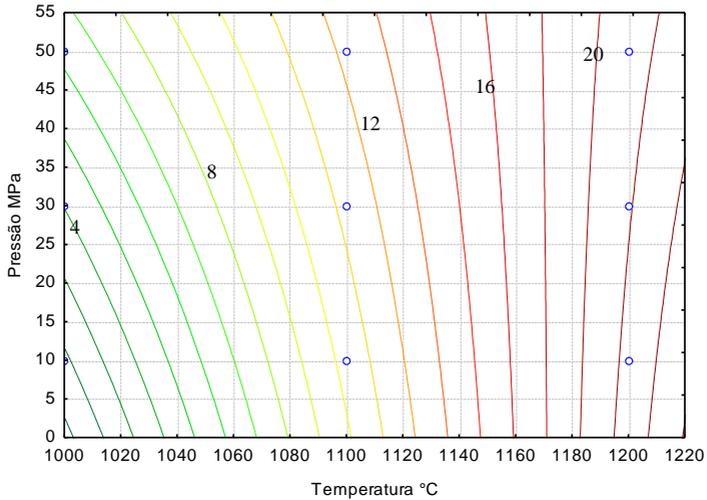
Na Figura 50 e na Figura 51 estão apresentados os gráficos de contorno para um melhor entendimento do efeito dos fatores no ensaio mecânico de Resistência à Flexão (RF).

Figura 50 - Gráfico de contorno da Temperatura °C x % Resíduo (Pó de Exaustão) na resposta RF.



Fonte: Autora

Figura 51 - Gráfico de contorno da Pressão de compactação MPa x Temperatura °C na resposta RF.



Fonte: Autora

Pode-se verificar nos gráficos de contorno que os valores de RF não são semelhantes, pois a resistência dos corpos de prova aumenta à medida que aumenta o teor de resíduo, a temperatura de queima e a pressão de compactação.

Observa-se que cargas de compactação menores na temperatura máxima, tendem a reduzir os valores de RF.

Para o teor de resíduo de 20% na temperatura de 1000°C, com a máxima carga aplicada de 50MPa tem-se um maior valor de tensão de ruptura, a partir daí até 1170°C aproximadamente, na pressão de 30MPa o valor de RF tende a aumentar perto de 16MPa, em temperaturas elevadas o melhor valor para esta resposta encontra-se na pressão de 10MPa. Para trabalhar com maior teor de resíduo de quase 30%, o melhor valor ficou com carga de compactação de 30MPa em torno da temperatura de 1180 a 1200°C. Para teores de resíduo elevados em temperaturas baixas como 1000°C e 1160° para obter valores altos de tensão de ruptura, a carga para obtenção da mesma é a máxima utilizada, de 50MPa. Assim a incorporação do resíduo influencia de maneira análoga em todas as temperaturas, a fim de aumentar o valor da RF, quando comparados a cargas de compactação maiores. O aumento da temperatura de sinterização acarreta no aumento da resistência mecânica dos corpos de prova.

De acordo com a norma NBR 13818:1997, as placas cerâmicas de revestimento pode atingir valor de 15MPa a 35 MPa ou superior, dependendo do tipo de material. Os valores dos corpos de prova ensaiados com teor de resíduo de 20% e carga de compactação de 30MPa e os corpos de prova de 40% do teor de resíduo compactados a carga de 50MPa, ficam dentro deste parâmetro descrito pela norma viabilizando o uso do pó de exaustão, quanto a sua tensão de ruptura a fratura.

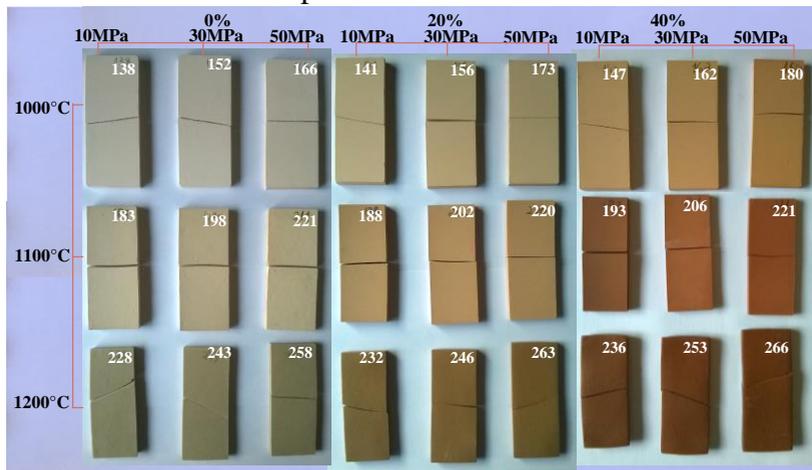
Conforme Toloken (2011), que utilizou em seu trabalho o resíduo lodo galvânico em cerâmica vermelha, o ensaio de resistência à flexão para corpos de provas como bloco cerâmico tem valor mínimo de 1 MPa, porém para telhas o valor varia de 6,8 a 12,7 MPa, dependendo do tipo da telha. Já Vieira (2000),

concluiu em seu trabalho sobre cerâmica vermelha, que a resistência mecânica de flexão em três pontos é de no mínimo 12MPa para obtenção de revestimentos cerâmicos de parede, e para pavimentos é de 18MPa.

Para Bruno (2015), que incorporou pó de exaustão de diferentes pontos de coleta na cerâmica vermelha, concluiu que é conveniente utilizar teor de resíduo de 20% em substituição a argila vermelha, pois a resistência à flexão é aumentada com maiores teores de resíduo principalmente na temperatura de 900°C, a fim de obter um material mais denso, menor porosidade e absorção de água, com uma única desvantagem o aumento da retração linear.

As propriedades tecnológicas de absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e resistência mecânica estão interligadas, existindo uma relação entre a porosidade dos corpos de provas cerâmicos e a sua resistência mecânica. A Figura 52 apresenta uma imagem de um corpo de prova de cada formulação, que foram submetidos ao ensaio de Resistência à Flexão em 3 pontos. Os corpos de prova retangular estão codificados, tanto para matriz como para a réplica, apresentaram comportamento semelhante no quesito resistência à tensão máxima suportada, observa-se também a coloração de maneira análoga aos corpos de prova circulares tem-se um tom acentuado para o marrom escuro, conforme o aumento do percentual de resíduo adicionado na massa cerâmica. A presença do coração negro não foi evidenciada, independente da carga de compactação para as três temperaturas de sinterização.

Figura 52 - Corpos de prova submetidos ao ensaio de Resistência à Flexão 3 pontos.



Fonte: Autora

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Em virtude das análises realizadas conclui-se que a combinação do pó de exaustão e a da massa atomizada podem ser considerados como alternativa para a formulação de massas cerâmicas, visto que, os dois materiais, apresentam semelhanças na composição química e mineralógica tanto para o material de origem como para o material calcinado. Ambos apresentaram perda ao fogo da ordem de 15,7% para o pó de exaustão e 17,01% para a massa atomizada. Sendo que para a massa atomizada, esta perda ao fogo está associada a perda de umidade e decomposição de argilo-minerais, enquanto para o pó de exaustão deve-se considerar a perda de matéria orgânica e decomposição de argilo-minerais.

Tanto um quanto outro apresentam-se como materiais particulados com partículas de dimensões próximas, apesar da diferença de morfologia e da formação de aglomerados na massa atomizada, e também da presença de maior teor de finos no pó de exaustão. A partir do estudo de caracterização ambiental do resíduo constatou-se que o pó de exaustão atende aos requisitos das normas e legislações ambientais, portanto não há restrição em sua utilização.

As variáveis consideradas no estudo preliminar com a inserção do pó de exaustão têm influência direta sobre os resultados tecnológicos avaliados para os materiais sintetizados, e podem ser consideradas variantes fundamentais para o desenvolvimento de um modelo estatístico. Foram consideradas diferentes cargas de compactação, diferentes teores de resíduos e diferentes temperaturas de queima. Em síntese, o aumento da temperatura de sinterização para 1200°C, com teores de pó de exaustão maiores de 30%, proporcionando um aumento nas propriedades de absorção de água e porosidade aparente. Por outro lado, o aumento da pressão de compactação causou uma

expansão acentuada das peças resultando em efetiva perda de forma. Quando considerada a temperatura de sinterização de 1000°C, com carga de compactação elevada foi verificada a diminuição da porosidade.

As implicações observadas no estudo prévio mostram claramente a efetiva interação dos efeitos das variáveis, mostrando a importância do uso de modelamentos estatísticos neste estudo. Com base nos resultados deste estudo foi determinado os níveis de incorporação do resíduo de 0, 20 e 40%, os níveis para a temperatura de sinterização de 1000, 1100 e 1200°C e os níveis para a pressão de compactação de 10, 30 e 50 MPa para o modelamento experimental.

A construção do planejamento de experimento fatorial 3³ com uma réplica, apresentou mais eficiência e eficácia com relação as propriedades tecnológicas, e nos resultados dos ensaios de resistência mecânica de flexão em 3 pontos nos níveis citados acima. O uso da ferramenta do software Statistic 7.0 permitiu verificar que:

- Todas as propriedades tecnológicas como, absorção de água, retração linear, porosidade aparente, densidade aparente e de resistência à flexão têm seus próprios modelos e os seus respectivos gráficos de resíduos com relação a normalidade e aleatoriedade. Os mesmos seguem uma distribuição normal, e estão próximos da reta significando que os dados estão distribuídos adequadamente.
- O aumento da carga de compactação interfere na variação dimensional do material e essa interferência é maior para teores de resíduos maiores, sinterizados a 1200°C, com aumento da retração linear, havendo a incidência de fase líquida e do efeito de expansão. Porém, assumindo que para determinados processos cerâmicos o limite máximo de RL de 8% é adequado para adições de resíduo inferiores a 30%.
- A absorção de água é menor para temperaturas de sinterização de 1100 a 1200°C com teores de resíduo entre 20 e 40%, compactados entre 30 a 43MPa, conforme gráfico de

contorno. Para estas condições o material apresentou absorção de água entre 0,5 e 10%, o que de acordo com a norma NBR 13817 permite o uso destes materiais em paredes, pisos internos, pisos externos e fachadas.

- A Densidade aparente sobe conforme aumenta a pressão de compactação, sendo que teores elevados de resíduo resultam em defeitos nas peças, mesmo quando sinterizadas nas temperaturas de 1000°C e 1100°C. Para temperaturas superiores a formação excessiva da fase líquida resulta em expansão na redução da densidade e perda de forma, sendo que a formação de fase líquida é influenciada pela presença do resíduo.

- O ensaio mecânico de resistência à flexão apresentou para o teor de resíduo de 20%, carga de compactação de 30MPa e os corpos de prova de 40% do teor de resíduo compactados a carga de 50MPa, adequado para as placas cerâmicas de revestimento, que conforme norma pode atingir valor de 15MPa a 35 MPa ou superior.

Com relação a morfologia e caracterização dos corpos de prova após avaliadas as propriedades, pode-se dizer que percentuais elevados de pó de exaustão incorporados na massa com o aumento da temperatura facilita a formação de fase líquida, e uma menor porosidade para temperaturas maiores em cargas de compactação elevadas.

Enfim, os resultados obtidos mostraram a viabilidade do uso de resíduo proveniente de exaustores localizados no setor de moldagem e desmoldagem de uma indústria de fundição para a obtenção de componentes cerâmicos, bem como respeitando teores de concentração, temperatura de sinterização e pressão de compactação. Deste modo, se dá um destino ao resíduo de uma maneira ecológica atendendo a Lei 12.305/2010 não agredindo o meio ambiente, sem contar que pode melhorar as propriedades dos materiais. Existindo assim, redução de custos tanto da empresa geradora do resíduo, quanto a que o utilizará pela substituição da matéria-prima original.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar as formulações estudadas em placas de revestimentos cerâmicos em ciclos de queima rápidos;
- Utilizar este material para agregados leves no desenvolvimento de novos materiais de baixa densidade, principalmente no teor de 40% do resíduo com carga de compactação de 50MPa em temperaturas elevadas;
- Avaliar a emissão de voláteis durante o processo de sinterização;
- Fazer a validação das equações para cada modelo estatístico de cada uma das propriedades apresentadas.

REFERÊNCIAS

ADEGAS, ROSEANE GONÇALVES. **Perfil ambiental dos processos de fundição ferrosa que utilizam areias no estado do Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2007.

ALMEIDA, GLADIS MARIA DE BARCELLOS. et al. **Glossário de Revestimento Cerâmico – Cadernos de Terminologia**, (UFSCAR) nº 04, 03-56p, 2011.

ALONSO-SANTURDE, R. et al. **Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks**. Journal of Environmental Management, v. 92, n.3, 994-1002p, 2011.

Associação Brasileira de Fundição. – ABIFA. **Índices Setoriais**. Disponível em:<<http://abifa.org.br/indices-setoriais/>>. Acessado em 8 de setembro de 2014.

Associação Brasileira de Fundição. – ABIFA. **Índices Setoriais**. Disponível em:<<http://abifa.org.br/indices-setoriais/>>. Acessado em 11 de maio de 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

_____.**NBR 10005: Lixiviação de Resíduos** – Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.

_____.**NBR 10006: Solubilização de Resíduos** – Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.

_____.**NBR 10007: amostragem de Resíduos** – Procedimento. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 13817: Placas cerâmicas para revestimento.** Classificação. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento. Especificação e Métodos de Ensaio.** Rio de Janeiro, 1997.

Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos – ANFACER – **Guia de Louças Sanitárias e Congêneres.** Disponível

em: <<http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=157&n=Hist%C3%B3ria-da-Cer%C3%A2mica>>. Acessado em: 23 de setembro de 2014.

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, UFRG-PPGEM, Porto Alegre, 2005.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Presidência da República Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm

BRUNO, M. B. A. **Efeito da adição de pó de exaustão do processo de moldagem a verde em blocos cerâmicos.** Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Joinville, 2015.

BRUNO, M. B. A., CARNIN, R.L.P; FOLGUERAS, M.V; CÚNICO, F. R. **Pó de Exaustão Oriundo do Processo de Moldagem a verde como Matéria-prima Alternativa para Indústria Cerâmica.** In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica

- CBC, Anais. Ref. 13-015, 2014, 1-12p, Bento Gonçalves – RS, 2014.

BUTTON, S. T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Apostila de Engenharia mecânica. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP – Campinas – SP, 2012.

CABRAL, MARCIS JR. et al. Panorama e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.15, n.3, 7-18p, 2010.

CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, DOUGLAS C. Planejamento de Experimentos usando Statistica. Rio de Janeiro. E-Papers Serviços editoriais, 260p, 2003.

CALLISTER, WILLIAN D.JR. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 817p, 2012.

CAMPOS, L.F.A., AMORIN, L.V., FERREIRA, H.C. Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Parte I: composições binárias. Cerâmica. Campina Grande. v.52, 69-75p, 2006.

CAMPREGHER, N. Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CANOTILHO, M.H.P.C. Processos de cozedura em cerâmica. Edição: Instituto Politécnico de Bragança, 2003.

CARNIN, R. L. P. **Reaproveitamento do Resíduo de Areia Verde de Fundição como Agregado em Misturas Asfálticas**. Tese Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2008.

CARNIN, R.L.P. *et al.* Estudo da viabilidade do uso de Resíduos (Lama de Hidrofiltro e Pó da Regeneração da Areia de Moldagem) para a Produção de Tijolos Queimados. In: 27º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL, Goiânia – GO, 2013. **Anais**. Ref. III-24, 2013.

CASAGRANDE, M. C. et al. **Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico**. Cerâmica industrial. v. 13, n. 1-2, 34-42p, 2008.

CASAGRANDE, M. N. **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CASOTTI, B. P. et al. **Indústria de fundição: situação atual e perspectivas BNDES Setorial 33**, 121-162p, 2011.

CASTRO, R. J. S., **Formulação e caracterização de matérias-primas para revestimento cerâmico semi-poroso com adição de chamo-te de telhas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

CEFETE-MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. **Tecnologia de Materiais Cerâmicos - Sinterização**, 2014.

CENTRO CERÂMICO DO BRASIL - CCB. **Manual de Assentamento de Revestimentos Cerâmicos**. Pisos Internos. 2014.

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia Coordenação de Processos Mineraiis – COPM. **Rochas e Mineraiis para Cerâmica de Revestimento. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Mineraiis Industriais: Usos e Especificações**. 559 - 581p. Rio de Janeiro, 2005

CHEGATTI, S. **Aplicação de resíduos de fundição em massa asfáltica, cerâmica vermelha e fritas cerâmicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC-SC, Florianópolis, 2004.

COMPARINI, A. et al. **Metodologia de superfície de resposta: Uma introdução nos softwares R e Estatística**. ICMC – USP, 1-14p, São Carlos, 2009.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CONSEMA. **Estabelece as diretrizes sobre a utilização das Areias Descartadas de Fundição – ADF e adota outras providências**. RESOLUÇÃO CONSEMA Nº. 26, de 06 de setembro de 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Gestão de resíduos e produtos perigosos – Tratamento**. RESOLUÇÃO CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002 Publicada no DOU nº 226, 85-91p, Seção 1, de 22 de novembro de 2002.

CONSTANTINO, A. O. et al. **Panorama do Setor de Revestimentos Cerâmicos. Setembro de 2006**. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bnd>

es_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rs_rev_cerâmicos.pdf>. Acesso em 16 de setembro de 2014.

CORONADO, M., SEGADÃES, A.M., ANDRÉS, A., **Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products**. Applied Clay Science.v.101, 390-400p, 2014.

CORRÊA, K. C. **Propriedades mecânicas e microestruturais de porcelanatos submetidos a diferentes tempos de sinterização**. Dissertação (Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Ponta Grossa, 2007.

CÚNICO, F. R et al. **Uso de pó de exaustão gerado na indústria de fundição como matéria-prima para a indústria de revestimento cerâmico**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. - CBECIMAT, Anais. Ref. 116-015, 2014, 1-8p, Cuiabá – MT, 2014.

D’ELBOUX, F. A. **Minimização de descarte de areias de fundição**. Dissertação (Mestrado em engenharia de produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da UNIMEP-Universidade Metodista de Piracicaba, São Paulo, 2000.

DAL BÓ, MARCELO et al. **Substituição Do Mercúrio Por Água Na Determinação Da Densidade Aparente Do Suporte Cerâmico Cru**. Cerâmica Industrial, v.7, n.2, 42-46p, 2002.

DAL BÓ. M., MELCHIADES. F., BOSHCI, A. O., **Utilização do Método de Aditividade para Formulações Cerâmicas: Aplicações e Restrições**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.16, n.2, 24-28p, 2011.

FERREIRA FILHO, P. Introdução ao planejamento e análise estatística de experimentos: Capítulo 1. Universidade Federal de São Carlos Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, 2009.

FOLMANN, R. Estudo de aplicação de areia descartada de fundição em tijolo solo cimento. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas – CCT. Joinville, 2012.

GOMES, C. M. Avaliação do Comportamento Reológico de Suspensões. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2004.

GOSSEN, M. A. Programa de Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais: Proposta de um Procedimento e Aplicação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - PPGEA do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Regional de Blumenau, Blumenau – SC, 2005.

GRUN, E. Caracterização de Argilas Provenientes de Canelinha/SC e Estudo de Formulações de Massas Cerâmicas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina - Centro de Ciências Tecnológicas – CCT. Joinville, 2007.

JUNG, M. et al. Comparativo Entre Diferentes Métodos de Determinação da Retração Linear de Placas Cerâmicas. 1º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense – SICT-Sul. Rev. Técnico Científica (IFSC), v. 3, n. 1, 242 - 251p, 2012.

KNOP, W. R. Estudo da Viabilização da Incorporação do Pó de Exaustão em Massa Cerâmica. Dissertação (Mestrado em

Ciência e Engenharia de Materiais) -. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville, 2009.

LENGLER, H. C. M. Controle da Porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, metalúrgica e de Materiais) - Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

LOPES, P. A. P. Efeito da adição de resíduo particulado de tijolos em propriedades de argamassas para construção. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Joinville, 2013.

MAIA, F. S. Avaliação de Massas Cerâmicas, Processamento e Propriedades dos Produtos de Cerâmica Vermelha do Polo Cerâmico de Campos dos Goytacazes. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes – RJ, 2012.

MARCIANO, S.F et al. Relação entre densidade aparente e controle dimensional de placas cerâmicas. Trabalho de Conclusão Estágio - Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, 2012.

MARINO, L. F. B., BOSCHI, A. O., A expansão térmica de materiais Cerâmicos Parte II: Efeito das condições de fabricação. Cerâmica Industrial, v. 3, n. 3, 23-33p, 1998.

MATTOS, VIVIANE LEITE DIAS DE. Identificação de efeitos de dispersão em experimentos com poucas replicações. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) -

Programa De Pós-Graduação em Engenharia De Produção Da Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MELCHIADES, F. G. et al. **Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões.** Cerâmica Industrial, v. 6, n. 5, 27-33p, 2001.

MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C., **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB, 303-313p, 2002.

MENEZES, R. R., SEGADÃES, A. M., FERREIRA, H. S., FERREIRA, H. C., **Análise da expansão por umidade e absorção de água de pisos cerâmicos comerciais em relação à composição química e à quantidade estimada de fase vítrea.** Cerâmica, Campina Grande, PB, v. 49, 72-81p, 2003.

MODESTO, C. et al. **Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos industriais.** Cerâmica Industrial, v. 8, n. 4, 14-18p, Cocal do Sul-SC, 2003.

MODESTO, C. O. **Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos das estações de tratamento de efluentes e de argila das empresas Eliane revestimentos cerâmicos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2005.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** 8ª. ed. Arizona: John Wiley & Sons, Inc., 757p, 2013.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros.** Rio de Janeiro: LTC, 2003.

MORAES, M. L. V. N. DE. **Aproveitamento de Resíduo de Beneficiamento do Caulim na Produção de Porcelanato Cerâmico**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) -. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Rio Grande do Norte, Natal- RN, 2007.

NOCITI, DENYSE MEIRELLES. **Aproveitamento de rejeitos oriundos da extração de minério de ferro na fabricação de cerâmicas vermelhas**. 110f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica na área de Materiais) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

OKIDA, JOSÉ ROBERTO. **Estudo para minimização e reaproveitamento de resíduos sólidos de fundição**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2006.

OLIVEIRA, ANTÔNIO PEDRO NOVAES DE; DACHAMIR HOTZA. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. Ed. da UFSC, 120p, Florianópolis – SC, 2011.

OLIVEIRA, ANTÔNIO PEDRO NOVAES DE. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Cerâmica Industrial, v. 5, n. 6, 37-47p., Criciúma – SC, 2000.

OLIVEIRA, JÚLIO CÉSAR DAINÉZI DE. **Estudo experimental da regeneração térmica de areia de macharia em leito fluidizado**. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

Organização Internacional para Padronização – ISO. **ISO 13006:2012 - Definições, classificação, características e marcação.** Disponível em: <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:13006:ed-2:v1:en>> acessado em 30 de setembro de 2014.

PEDROTTI, L. G. **Desenvolvimento de massa cerâmica com o uso de resíduo de granito para obtenção de blocos cerâmicos prensados de encaixe de matriz argilosa.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos dos Goytacazes - RJ, 2011.

PEIXOTO, F. **Regeneração térmica de areia ligada quimicamente.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Processos avançados, Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville, 2003.

PEREIRA, RAQUEL LUÍSA. **Resíduos sólidos industriais: Uma fonte alternativa na elaboração de materiais cerâmicos de baixa densidade.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Joinville, 2002.

PIMENTA, C. D.; SILVA, M. B.; RIBEIRO, R. B.; CLARO, F. A. E. **Planejamento de experimentos em blocos aplicado às propriedades mecânicas de arames de aço para molas.** Production, v. 24, n. 1, 71-83p, Guaratinguetá, SP, 2014.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA J. N. F. **Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha,** Cerâmica, v. 56 339, 237-243p, 2010.

PINTO, M.F.; SOUSA S. J. G; HOLANDA, J. N. F. **Efeito do ciclo de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma massa cerâmica vermelha para revestimento poroso.** Cerâmica, v. 51, 225-229p, 2005.

PUREZA, J. C.; VICENZI, C. J.; BERGMANN, C. P. **Utilização de Resíduos de Baixa Granulometria como Matéria-prima na Produção de Cerâmica Vermelha: Considerações quanto aos Mecanismos de Sinterização.** Cerâmica Industrial, v.12, n.3, 27-32p, 2007.

PUREZA, JULIO CÉSAR CESTARI. **Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: Aspectos tecnológicos e ambientais.** Dissertação: (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Porto Alegre, 2004.

REBELO, Carlos da Rocha. **Projeto e execução de revestimento cerâmico** – interno. Monografia: (Curso de Especialização em Construção Civil de Engenharia) - Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2010.

RG – Rochas Grês: **Revestimentos Cerâmicos - Manual Técnico de 2014** – São Paulo. Disponível em: <<http://www.rochagres.com.br/manual-tecnico>> acessado em 27 de novembro de 2014.

RIBEIRO, R. A. C. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal – mecânicos.** Dissertação: (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, F. A. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Casa do pão Editora, São Paulo, 2005.

SALVADOR, LUCIANA ZANIVAM FONTANA. **Estudo da piroplasticidade em porcelanato**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Cerâmica) - Curso de Tecnologia em Cerâmica - Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, 2009.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. et al. **Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento**. Cerâmica, v. 58, n. 308, 217-222p, 2002.

SANTOS, CARINE. **Análise do uso do pó de exaustão proveniente do sistema de regeneração de areia de macharia em concreto convencional**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Joinville, 2011.

SHARMA, GAYATRI et al. **Possible use of fly ash in ceramic industries: an innovative method to reduce environmental pollution**. International Journal of Modern Physics: Conference Series, v. 22, 99-102p, 2013.

SHREVE, RANDOLPH NORRIS; JR BRINK, JOSEPH A. **Indústrias de Processos Químicos**. Tradução: HORACIO, Macedo. 4ª ed. 1885-1975, 16.Reimpr. – Rio de Janeiro: LTC, 2014.

SIDDIQUE, R. et al. **Strength, durability, and micro-structural properties of concrete made with used-foundry sand (UFS)**. Construction and Building Materials, v. 25, n. 4, 1916-1925p, 2011.

SILVA a, ALESSANDRO LEONARDO DA. **Reciclagem de escória cristalizada para a produção de argamassas.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

SILVA b, MÍRIAM COOPER DA. **Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos: controle das emissões atmosféricas de Zinco.** Tese (Doutorado em Engenharia) Programada de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM e Escola Politécnica da USP. Porto Alegre, 2006.

SILVA, A.P.; SEGADÃES, A.M.; DEVEZAS, T.C. **Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina,** Cerâmica Industrial v. 50, 345 – 354p, 2004.

SILVA, ANDRÉ LUIZ DA. **Estudo das variáveis do pó atomizado na fluidez e características finais dos revestimentos cerâmicos.** Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Cerâmica) - Curso de Tecnologia em Cerâmica - Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, Criciúma, 2009.

SILVA, JUDSON RICARDO RIBEIRO. **Caracterização físico-química de Massas Cerâmicas e suas Influências nas Propriedades Finais dos Revestimentos Cerâmicos.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SOUZA, ADILSON RAIMUNDO DE. **Gerenciamento dos Resíduos no Processo de Fundição: Uma análise crítica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

- Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

STATSOFT, Inc. (2004). **STATISTICA** (data analysis software system), version 7. 2004.

TEIXEIRA, D. B. **Análise do desempenho tecnológico e ambiental de produtos cerâmicos contendo resíduo industrial como material agregado**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul. - Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu. Santa Cruz do Sul, 2012.

TELOEKEN, A. C. **Utilização de lodo galvânico como matéria-prima em cerâmica vermelha: obtenção, caracterização de propriedades tecnológicas e aspectos ambientais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Escola de engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2011.

TUPY S.A. **Processo de Fundição: Processo de fabricação de peças em ferro fundido**. Disponível em: <<http://tupy.firbweb.com.br/a-empresa/o-setor-de-fundicao>>. Acessado em 8 de setembro de 2014.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Tradução: Cid.Silveira e Shiroyuki Oniki. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

VIANA, C. E. et al. **Influência da incorporação de resíduo de escória de fluxo de soldagem nas propriedades tecnológicas de argamassa de múltiplo uso e cerâmica vermelha para construção civil**. Cerâmica, n.56, 83-90p, 2010

VIEIRA, C. M. F. et al. **Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP)**. Cerâmica Industrial, v. 6, n. 6, 43-49p, Rio de Janeiro – RJ, 2001.

VIEIRA, C.M.F. et al. **Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes - RJ**. Cerâmica Industrial, v. 46, n. 2976. São Paulo, 2000.

ZAUBERAS, R. T.; BOSCHIB, A. O. **Avaliação de uma Metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos – Parte II**. Cerâmica Industrial, v. 10, n.1, 15-22p, São Carlos – SP, 2005.

ZHANG, Lianyang. **Production of bricks from waste materials – A review**. Construction and Building Materials, v.47, 643-655p, 2013.

APÊNDICE

APÊNDICE I - Propriedades de AA, RL, RF, DA e PA, Matriz

Tabela 22 - Resultados da Matriz obtidos através do modelo fatorial 33 das propriedades de AA, RL, RF, DA e PA.

Formulações	Temperatura (°C)	Carga (MPa)	Resíduo (%)	%PA		%AA		DA (g/cm ³)		%RL		Ensaio de Flexão Matriz (Mpa)	
				Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz
1			0	47,202 ± 0,28	33,575 ± 0,366	1,406 ± 0,007	0,693 ± 0,106	0,526 ± 0,089					
2		10	20	47,247 ± 0,805	34,101 ± 0,997	1,386 ± 0,020	1,542 ± 0,188	2,164 ± 0,572					
3			40	49,329 ± 0,626	38,226 ± 0,916	1,29 ± 0,014	3,596 ± 0,415	2,357 ± 0,696					
4			0	41,807 ± 0,55	27,112 ± 0,393	1,542 ± 0,004	0,580 ± 0,144	1,152 ± 0,420					
5	1000	30	20	40,182 ± 0,761	25,649 ± 0,819	1,567 ± 0,021	1,417 ± 0,146	4,969 ± 0,524					
6			40	40,41 ± 0,442	27,157 ± 0,534	1,488 ± 0,014	3,013 ± 0,341	5,349 ± 0,774					
7			0	41,06 ± 0,469	26,104 ± 0,557	1,573 ± 0,016	0,732 ± 0,136	2,178 ± 0,377					
8		50	20	37,999 ± 0,628	22,912 ± 0,565	1,632 ± 0,013	0,916 ± 0,116	6,187 ± 0,949					
9			40	39,391 ± 0,409	25,74 ± 0,398	1,530 ± 0,010	2,528 ± 0,237	6,939 ± 1,022					
10			0	38,145 ± 1,088	23,752 ± 1,074	1,606 ± 0,027	5,163 ± 0,802	4,953 ± 0,703					
11		10	20	36,281 ± 3,035	22,196 ± 2,757	1,641 ± 0,069	7,213 ± 1,196	9,876 ± 2,206					
12			40	34,515 ± 3,15	21,254 ± 2,833	1,631 ± 0,072	10,003 ± 1,565	9,205 ± 0,402					
13			0	35,651 ± 1,666	21,223 ± 1,477	1,682 ± 0,041	3,242 ± 0,695	5,218 ± 1,027					
14	1100	30	20	28,284 ± 2,507	15,562 ± 1,781	1,821 ± 0,046	6,548 ± 1,127	15,278 ± 1,405					
15			40	27,122 ± 2,037	15,223 ± 1,429	1,784 ± 0,035	8,366 ± 0,789	13,966 ± 1,687					
16			0	31,058 ± 1,58	17,339 ± 1,291	1,793 ± 0,041	3,914 ± 0,619	7,644 ± 2,308					
17		50	20	27,091 ± 1,374	14,608 ± 0,966	1,856 ± 0,029	4,690 ± 0,502	14,607 ± 1,231					
18			40	25,829 ± 1,616	14,262 ± 1,124	1,812 ± 0,03	6,828 ± 0,514	13,804 ± 0,857					
19			0	4,109 ± 0,533	1,787 ± 0,245	2,301 ± 0,017	13,880 ± 5,443	19,129 ± 1,633					
20		10	20	4,105 ± 0,453	1,935 ± 0,2373	2,124 ± 0,041	15,895 ± 0,437	21,012 ± 2,076					
21			40	2,366 ± 0,871	1,714 ± 0,721	1,403 ± 0,071	8,065 ± 0,815	8,684 ± 1,362					
22			0	2,456 ± 1,052	1,046 ± 0,46	2,359 ± 0,031	12,982 ± 0,294	17,294 ± 1,856					
23	1200	30	20	3,584 ± 0,44	1,766 ± 0,223	2,03 ± 0,047	10,378 ± 0,709	19,429 ± 2,131					
24			40	3,314 ± 0,486	2,549 ± 0,435	1,306 ± 0,064	1,856 ± 1,161	8,987 ± 1,077					
25			0	3,048 ± 0,644	1,309 ± 0,2834	2,329 ± 0,012	11,112 ± 0,169	18,583 ± 2,436					
26		50	20	4,386 ± 1,395	2,151 ± 0,727	2,054 ± 0,072	8,242 ± 0,541	20,249 ± 0,463					
27			40	2,492 ± 0,522	2,022 ± 0,412	1,232 ± 0,036	(-1,299) ± 0,972	9,364 ± 1,342					

Fonte: Autora

APÊNDICE II - Propriedades de AA, RL, RF, DA e PA, Réplica

Tabela 23 - Resultados da Réplica obtidos através do modelo fatorial 3³ das propriedades de AA, RL, RF, DA e PA.

Formulações	Temperatura (°C)	Carga (MPa)	Resíduo (%)	%PA		%AA		DA (g/cm ³)		%RL		Ensaio de Flexão Réplica	
				Réplica	Réplica	Réplica	Réplica	Réplica	Réplica	Réplica	Réplica	Réplica	Réplica
28			0	46,552 ± 0,223	32,829 ± 0,276	1,418 ± 0,007	0,463 ± 0,140	0,744 ± 0,146					
29		10	20	47,978 ± 0,615	35,375 ± 0,839	1,356 ± 0,014	1,643 ± 0,216	1,858 ± 0,406					
30			40	49,037 ± 0,239	37,858 ± 0,367	1,295 ± 0,007	3,783 ± 0,194	1,310 ± 0,824					
31			0	42,021 ± 0,717	27,219 ± 0,844	1,544 ± 0,023	0,414 ± 0,107	1,601 ± 0,423					
32	1000	30	20	40,178 ± 0,641	26,022 ± 0,647	1,545 ± 0,016	1,394 ± 0,122	4,000 ± 1,025					
33			40	40,708 ± 0,649	27,579 ± 1,001	1,476 ± 0,033	2,993 ± 0,293	5,661 ± 0,500					
34			0	38,984 ± 1,058	24,111 ± 1,062	1,617 ± 0,027	0,621 ± 0,092	2,407 ± 0,378					
35		50	20	37,809 ± 1,176	23,538 ± 1,107	1,607 ± 0,026	0,965 ± 0,192	5,771 ± 0,801					
36			40	38,049 ± 0,380	24,646 ± 0,338	1,544 ± 0,008	2,631 ± 0,245	7,993 ± 0,263					
37			0	37,936 ± 0,911	23,403 ± 0,894	1,622 ± 0,022	4,405 ± 0,341	8,572 ± 1,259					
38		10	20	39,637 ± 3,918	25,181 ± 3,149	1,578 ± 0,042	6,121 ± 0,839	11,136 ± 0,874					
39			40	34,736 ± 1,299	21,156 ± 1,157	1,643 ± 0,029	10,086 ± 0,565	10,196 ± 0,826					
40			0	34,912 ± 1,264	20,455 ± 1,069	1,707 ± 0,030	3,261 ± 0,569	10,801 ± 1,880					
41	1100	30	20	30,933 ± 1,353	17,697 ± 1,053	1,749 ± 0,027	4,745 ± 0,487	13,061 ± 0,767					
42			40	26,178 ± 2,966	14,628 ± 2,219	1,797 ± 0,065	8,572 ± 1,030	13,123 ± 1,478					
43			0	30,729 ± 1,911	17,042 ± 1,489	1,806 ± 0,045	3,521 ± 0,437	10,534 ± 1,107					
44		50	20	29,028 ± 1,443	16,33 ± 1,084	1,779 ± 0,030	3,821 ± 0,328	12,360 ± 1,572					
45			40	24,782 ± 2,474	13,663 ± 1,678	1,817 ± 0,043	6,918 ± 0,816	14,501 ± 1,098					
46			0	3,634 ± 1,115	1,582 ± 0,504	2,302 ± 0,027	15,165 ± 0,223	24,930 ± 4,906					
47		10	20	2,085 ± 1,030	1,053 ± 0,524	1,982 ± 0,024	12,595 ± 0,732	19,501 ± 0,970					
48			40	2,48 ± 0,382	1,683 ± 0,312	1,480 ± 0,052	8,211 ± 0,659	10,914 ± 1,280					
49			0	2,821 ± 0,779	1,210 ± 0,340	2,335 ± 0,020	12,152 ± 0,075	24,608 ± 3,132					
50	1200	30	20	4,309 ± 1,051	2,301 ± 0,585	1,877 ± 0,0413	8,368 ± 0,401	17,664 ± 0,587					
51			40	3,673 ± 1,452	2,681 ± 1,091	1,375 ± 0,052	3,275 ± 0,745	11,404 ± 3,443					
52			0	3,803 ± 0,672	1,666 ± 0,305	2,284 ± 0,020	9,28 ± 1,649	21,959 ± 3,413					
53		50	20	3,876 ± 1,03	2,102 ± 0,590	1,850 ± 0,043	6,239 ± 0,366	17,712 ± 1,796					
54			40	2,726 ± 0,845	2,056 ± 0,730	1,339 ± 0,059	0,733 ± 1,166	8,047 ± 1,037					

Fonte: Autora

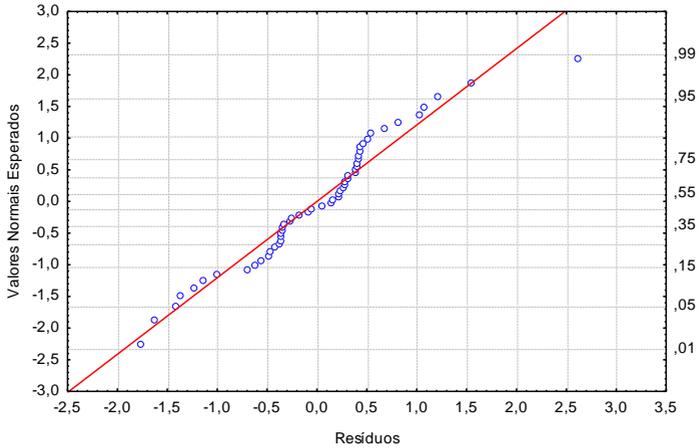
APÊNDICE III Análise de consistência dos modelos para as propriedades %RL, %AA, %PA, DA(g/cm³) e RF.

Para melhor avaliar o modelo proposto pelas equações de cada propriedade é necessário analisar os gráficos de resíduos com relação a normalidade, aleatoriedade, seguindo uma distribuição normal em torno de uma média zero. Apresentando os gráficos assim, as considerações fundamentais para a análise de variância não são violadas (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Pode-se concluir que para a resposta Retração Linear nos corpos de prova da matriz e para os replicados na Figura 53 da análise de resíduos x valor esperado para o %RL, gerada através do software é um gráfico da probabilidade normal dos resíduos, isso significa que quanto mais próximos os pontos experimentais estiverem da linha contínua, mais será válida a suposição de normalidade dos resíduos. Pode-se dizer que os resíduos seguem uma distribuição normal. Os pontos não são muito diferentes dos demais dados experimentais.

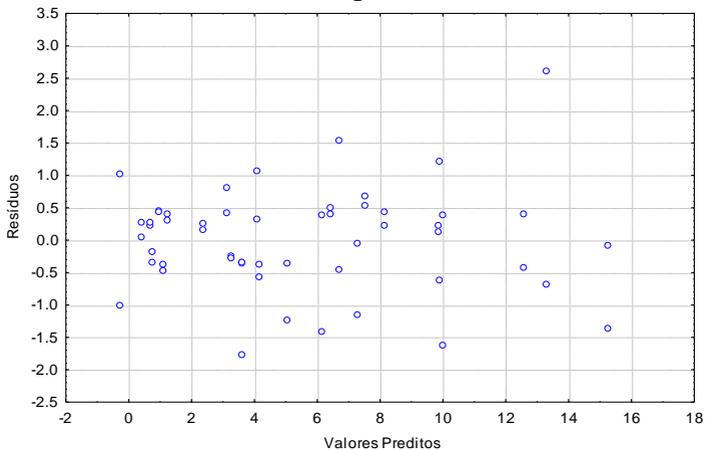
Figura 54 apresenta os resíduos como função dos valores previstos. Os dados são aleatórios sem algum tipo de afunilamento, mostrando que os resíduos não possuem tendência a afunilar, e na Figura 55 estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero.

Figura 53 - Análise dos resíduos x valor normal esperado do %RL.



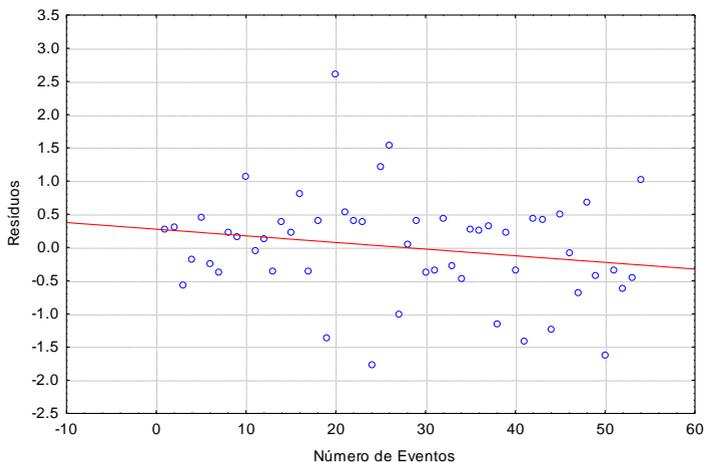
Fonte: Autora

Figura 54 - Análise dos valores preditos x resíduos do %RL.



Fonte: Autora

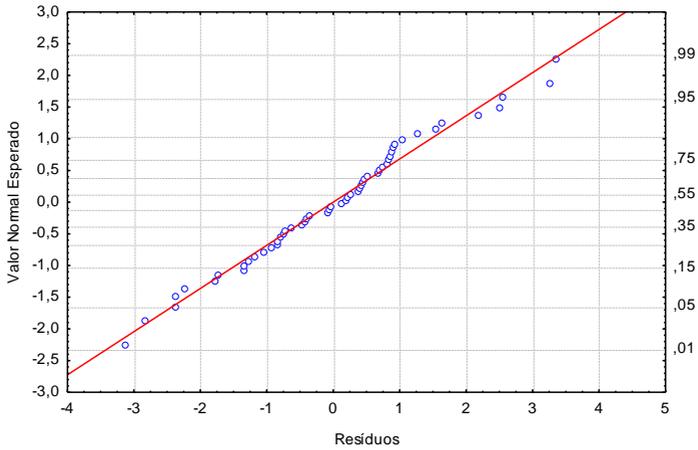
Figura 55 - Análise dos resíduos x número de eventos do %RL.



Fonte: Autora

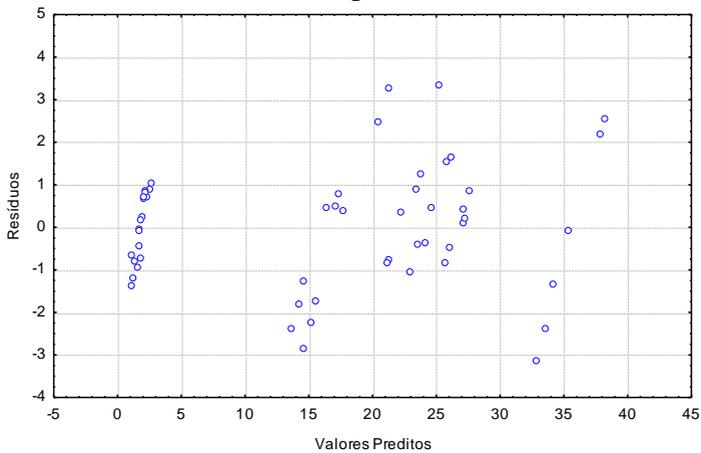
Para a resposta da propriedade do %AA, exibida pelos gráficos (Figura 56, Figura 57 e Figura 58) da probabilidade normal dos resíduos, com valores bem próximos a reta que comprovam a validade do experimento, da análise dos valores preditos não há afunilamento, obtendo uma aleatoriedade na análise dos resíduos, com relação aos pontos de modo a caracterizar uma variância constante dos erros (CALADO E MONTGOMERY 2003). Assim podemos afirmar, que o modelo descrito pela Equação 7 é adequado para descrever o comportamento do percentual de absorção de água em função dos fatores, Temperatura, % Resíduo e Carga de compactação.

Figura 56 - Análise dos resíduos x valor normal esperado do %AA.



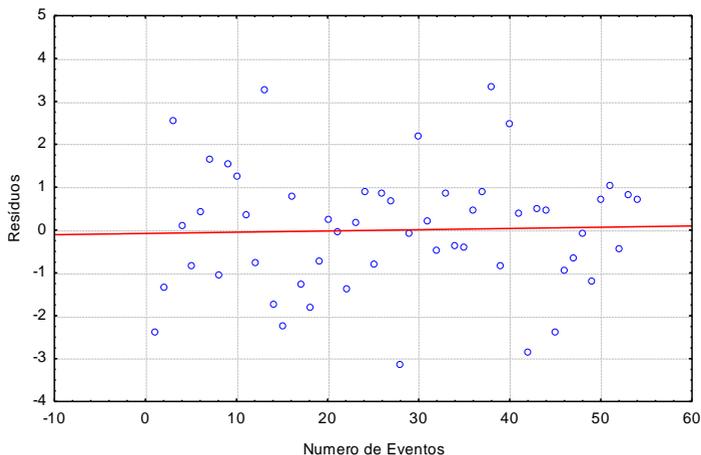
Fonte: Autora

Figura 57 - Análise dos valores preditos x resíduos do %AA.



Fonte: Autora

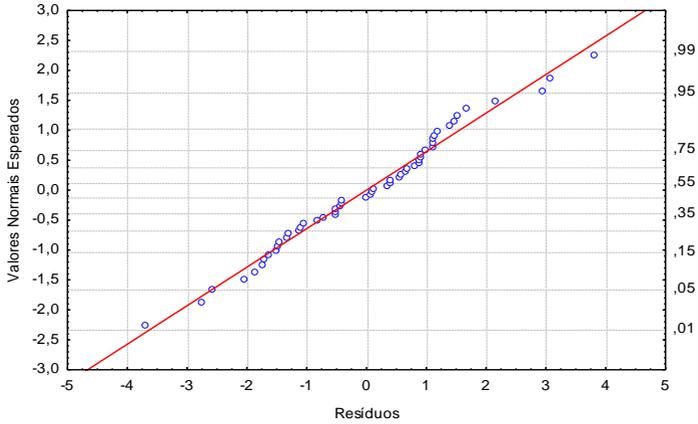
Figura 58 - Análise dos resíduos x número de eventos do %AA.



Fonte: Autora

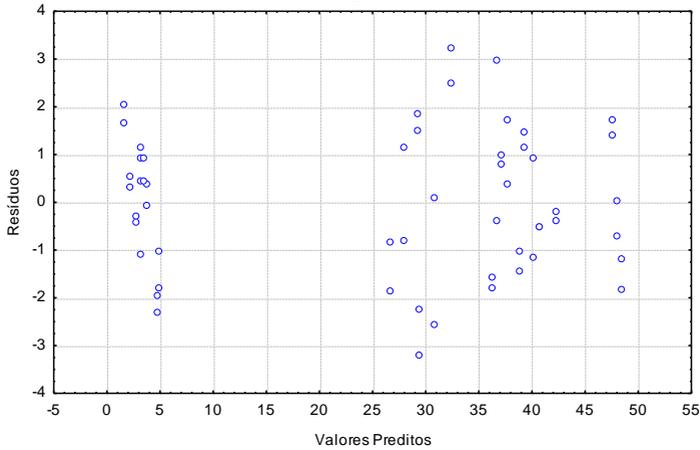
De acordo com Comparini et al, (2009) observa-se que não há padrões aparentemente detectáveis em ambos os gráficos construídos na (Figura 59, Figura 60 e Figura 61). Com isso, para a propriedade de %PA a suposição de variância constante dos resíduos é válida para o modelo ajustado. Os gráficos preditos x resíduos e dos resíduos x número de eventos possuem variância constante, sendo estes adequados para o modelo.

Figura 59 - Análise dos resíduos x valor normal esperado do %PA.



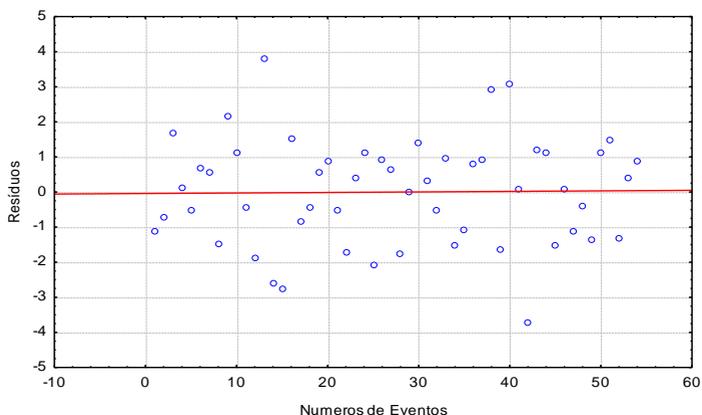
Fonte: Autora

Figura 60 - Análise dos valores preditos x resíduos do %PA.



Fonte: Autora

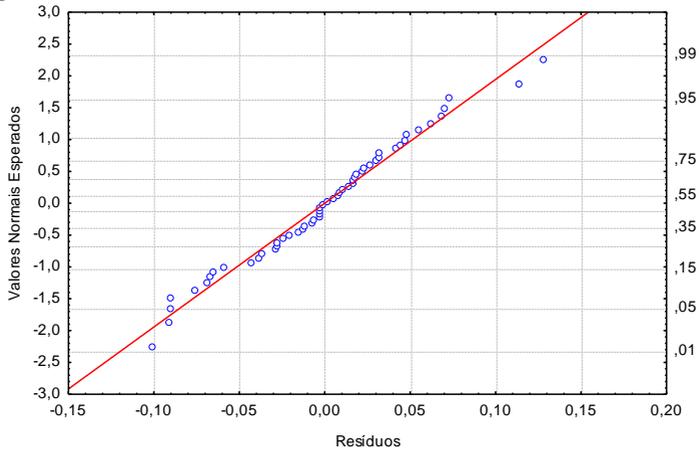
Figura 61 - Análise dos resíduos x número de eventos do %PA.



Fonte: Autora

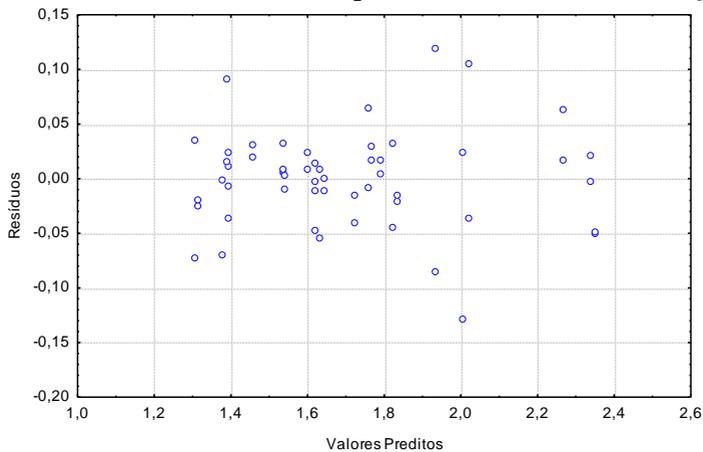
Conclui-se que para a propriedade de $DA_{(g/cm^3)}$, expostos na (Figura 62, Figura 63 e Figura 64) e $RF_{(MPa)}$ na (Figura 65, Figura 66 e Figura 67) tem seus respectivos modelos de acordo com comportamento dos resíduos, com relação a normalidade e aleatoriedade, seguem uma distribuição normal e estão próximos da reta significando que os dados estão distribuídos adequadamente. (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Figura 62 - Análise dos resíduos x valor normal esperado da $DA_{(g/cm^3)}$.



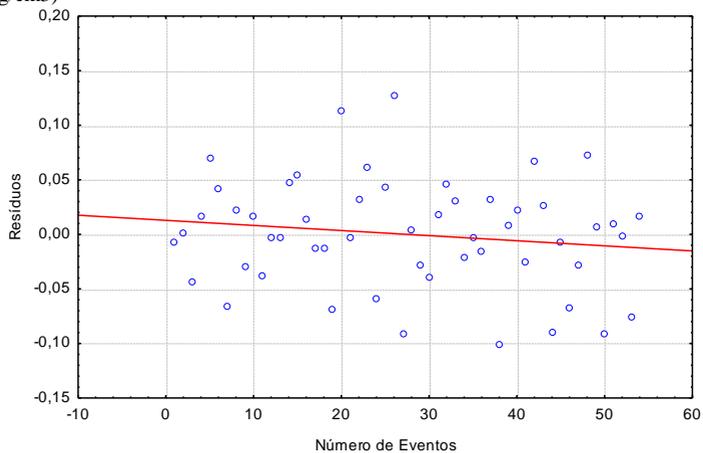
Fonte: Autora.

Figura 63 - Análise dos valores preditos x resíduos da $DA_{(g/cm^3)}$.



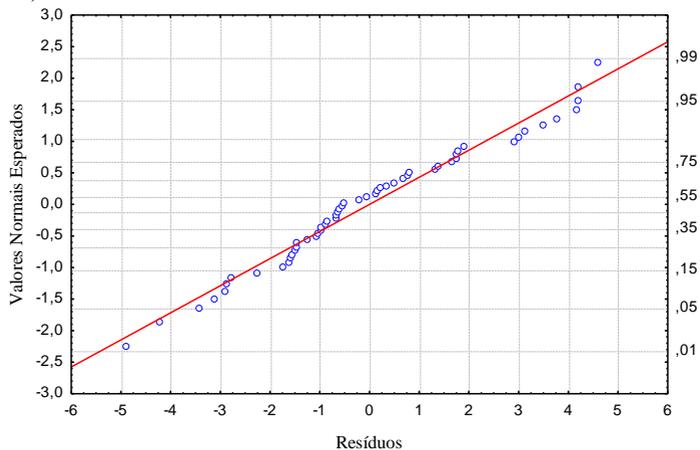
Fonte: Autora.

Figura 64 - Análise dos resíduos x número de eventos da $DA_{(g/cm^3)}$.

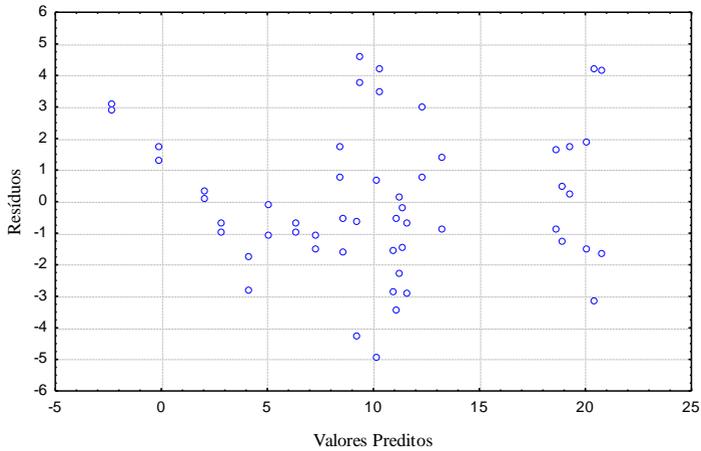


Fonte: Autora

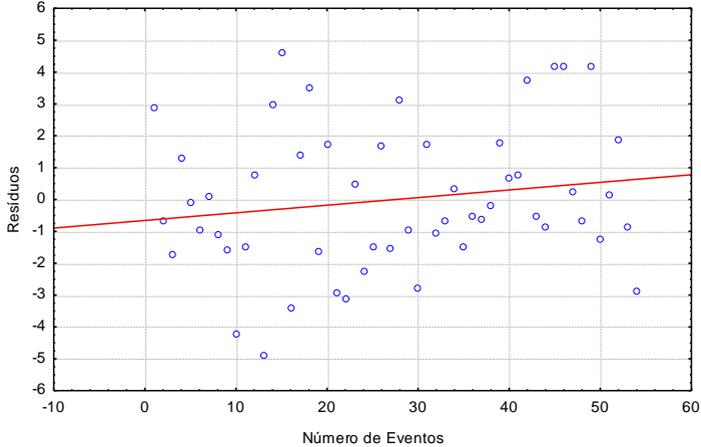
Figura 65 - Análise dos resíduos x valor normal esperado da $RF_{(MPa)}$.



Fonte: Autora

Figura 66 - Análise dos valores preditos x resíduos da RF_(MPa).

Fonte: Autora

Figura 67 - Análise dos resíduos x número de eventos da RF_(MPa).

Fonte: Autora