



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TIAGO ZANATTA

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DOS SUBPRODUTOS DA FABRICAÇÃO DE
PORCELANATO VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE PRODUTO CERÂMICO
ECOLÓGICO

FLORIANÓPOLIS
2019

Tiago Zanatta

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DOS SUBPRODUTOS DA FABRICAÇÃO DE
PORCELANATO VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE PRODUTO CERÂMICO
ECOLÓGICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rozineide A. Antunes Boca Santa

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Zanatta, Tiago

Estudo das características dos subprodutos da fabricação de porcelanato visando o desenvolvimento de produto cerâmico ecológico / Tiago Zanatta ; orientador, Humberto Gracher Riella, coorientador, Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa, 2019.

163 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Revestimentos cerâmicos. 3. Subprodutos. 4. Desenvolvimento de produto. 5. Sustentabilidade. I. Riella, Humberto Gracher. II. Boca Santa, Rozineide Aparecida Antunes. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Tiago Zanatta

Estudo das características dos subprodutos da fabricação de porcelanato visando o desenvolvimento de produto cerâmico ecológico

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. José Miguel Müller, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Luciana Maccarini Schabbach, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Profa. Dra. Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Florianópolis, 26 de agosto de 2019.

Dedico este trabalho aos meus queridos avôs, verdadeiros modelos de sabedoria, fé e retitude.

AGRADECIMENTOS

Agradeço àqueles que tornaram possível a realização deste trabalho e, em especial, deixo meu profundo sentimento de gratidão:

A Deus, verdadeira luz para meu caminho;

Aos meus pais e meus avôs, os quais foram fontes inesgotáveis de motivação;

À minha irmã, por me auxiliar nos momentos mais complicados;

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial à coordenação, funcionários e professores do programa de pós-graduação em Engenharia de Química, pela oportunidade e paciência;

Aos meus orientadores, Dr. Humberto Gracher Riella e Dra. Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa, pelo apoio, presteza e aprendizado proporcionado;

Aos colaboradores da Universidade do Extremo Sul Catarinense, em especial ao Dr. Adriano Michael Bernardin e à Dra. Leidy Johana Jaramillo Nieves, pelo auxílio material e intelectual;

Ao amigo Rafael Madeira, pelo apoio e cooperação;

Aos professores, amigos e colegas do Laboratório de Materiais e Computação Científica (LABMAC) da UFSC, sem os quais não teria sido possível atender aos prazos estipulados para a conclusão desta pesquisa;

Aos profissionais do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC-LAB) do curso de Engenharia Civil da UFSC, pela disponibilidade e cooperação;

E às inúmeras pessoas que, embora não mencionadas nesta seção, contribuíram de alguma forma com a materialização desta pesquisa.

Jesus lhes disse: “Nunca lestes nas Escrituras: ‘A pedra que os construtores rejeitaram tornou-se a pedra angular; isso vem do Senhor, e é maravilhoso para nós?’”

Mateus, 21, 42

RESUMO

Além de poluir o meio ambiente, a deposição final de rejeitos da atividade humana na natureza é condenável do ponto de vista social e financeiro. A reutilização de resíduos é uma boa maneira de solucionar todos estes problemas, especialmente no âmbito industrial. Na indústria de revestimentos cerâmicos, o reuso de resíduos pelo próprio processo produtivo reduz custos e gera ganhos ambientais. Entretanto, alguns processos de fabricação têm dificuldades para reaproveitar seus subprodutos, como, por exemplo, a indústria dos porcelanatos, onde a prática encontra resistência devido ao alto valor agregado do produto. Encontrar formas de reaproveitar os rejeitos da fabricação de porcelanato é fundamental. Neste sentido, este trabalho visou desenvolver um produto cerâmico ecológico utilizando somente subprodutos da produção de porcelanato. Foram estudadas as características das lamas do tratamento de efluentes, das quebras cruas e das quebras queimadas em diferentes condições de compactação e queima, por meio do planejamento para mistura ternárias do tipo *simplex-centroide*. A caracterização mostrou que havia possibilidade de se desenvolver qualquer tipologia de revestimento cerâmico em termos de absorção de água, conforme preconiza a norma ISO 13.006:2018. Três tipologias foram então escolhidas e reproduzidas em laboratório: um produto para parede, um produto para chão e um porcelanato. Todos os produtos desenvolvidos atenderam os requisitos normativos de absorção de água e de módulo de resistência à flexão. Os modelos matemáticos obtidos da aplicação do planejamento *simplex-centroide* mostraram-se significativos para a maioria dos parâmetros avaliados. Concluiu-se que é possível produzir revestimentos cerâmicos empregando apenas seus subprodutos de porcelanato como matéria-prima. A prática inertiza poluentes, reduz custos, minimiza os volumes a serem depositados em aterro, gera valor a materiais que seriam descartados e dispensa o emprego de insumos virgens.

Palavras-chave: Revestimentos cerâmicos. Subprodutos. Desenvolvimento de produto. Sustentabilidade.

ABSTRACT

Besides polluting the environment, the final dumping of human activity in nature is socially and financially reprehensible. Waste reuse is a good way to solve all these problems, especially in the industrial field. In the ceramic tile industry, the reuse of waste by own production process reduces costs and generates environmental gains. However, some manufacturing processes show difficulty in reusing their by-products, such as the porcelain stoneware tile industry, where the practice finds resistance due to the high added value of the product. Finding ways to reuse the waste from porcelain stoneware tile manufacturing is critical. In this sense, this work aimed to develop an ecological ceramic product using only by-products of porcelain stoneware tile production. The characteristics of the effluent treatment sludge, the raw wastes and the fired wastes under different compaction and firing conditions were studied by simplex-centroid design. The characterization showed that it was possible to develop any type of ceramic tile in terms of water absorption, as recommended by ISO 13.006: 2018. Thus, three typologies were chosen and reproduced in the laboratory: a wall product, a floor product and a porcelain stoneware tile. All developed products met the water absorption and modulus of breaking strength regulatory requirements. The mathematical models obtained from the application of simplex-centroid design proved to be significant for most of the evaluated parameters. It was concluded that it is possible to produce ceramic products using only porcelain stoneware tiles by-products as raw material. The practice inertizes pollutants, reduces costs, minimizes the volumes to be landfilled, generates value for materials that would be discarded and eliminates the use of virgin raw materials.

Keywords: Ceramic tiles. By-products. Product development. Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma genérico do processo de fabricação de placas cerâmicas	27
Figura 2 – Resíduos gerados e sua composição em peso durante a produção de placas cerâmicas	31
Figura 3 – Localização dos pontos experimentais no gráfico de misturas ternárias: simplex-lattice para modelo (a) linear e (b) quadrático; e (c) simplex-centróide para modelo cúbico..	42
Figura 4 – Metodologia de pesquisa empregada no desenvolvimento de produto cerâmico ecológico.....	44
Figura 5 – Fases da etapa de caracterização	45
Figura 6 – Localização dos pontos experimentais no gráfico de misturas ternárias simplex-centróide	47
Figura 7 – Fases da etapa de desenvolvimento dos novos produtos	50
Figura 8 – Fases da etapa de validação	51
Figura 9 – Aspecto visual do chamote, das lamas e dos resíduos crus, respectivamente.....	56
Figura 10 – Predição da umidade (%) <i>in natura</i> dos subprodutos no momento da coleta.....	57
Figura 11 – Predição do resíduo bruto (%) dos subprodutos em malha de abertura 45 µm.....	58
Figura 12 – Análise termogravimétrica e térmica diferencial para o chamote.....	60
Figura 13 – Análise termogravimétrica e térmica diferencial para as lamas.....	60
Figura 14 – Análise termogravimétrica e térmica diferencial para os resíduos crus.....	60
Figura 15 – Primeira derivada da análise termogravimétrica e térmica diferencial para o chamote.....	61
Figura 16 – Primeira derivada da análise termogravimétrica e térmica diferencial para as lamas.....	61
Figura 17 – Primeira derivada da análise termogravimétrica e térmica diferencial para os resíduos crus	61
Figura 18 – Micrografias do chamote	69
Figura 19 – Micrografias das lamas	69
Figura 20 – Micrografias dos resíduos crus	70
Figura 21 – Tempo de moagem (min.) das composições cerâmicas	71
Figura 22 – Densidade aparente a seco (g/cm ³) das formulações-teste.....	72
Figura 23 – Densidade aparente pós-queima (g/cm ³) das formulações-teste	74
Figura 24 – Perda ao fogo (%) das formulações-teste.....	76
Figura 25 – Contração linear (%) das formulações-teste	78

Figura 26 – Absorção de água (%) das formulações-teste	80
Figura 27 – Custos de produção em laboratório (R\$/kg) das formulações-teste.....	83
Figura 28 – Sobreposição dos dados de absorção de água e custo das formulações-teste	88
Figura 29 – Localização da formulação de revestimento de parede no diagrama das condições 3A	91
Figura 30 – Localização da formulação de revestimento de chão no diagrama das condições 3B	94
Figura 31 – Localização da formulação de porcelanato no diagrama das condições 2C	97
Figura 32 – Comparação visual: produto ecológico de parede (esquerda) e produto convencional (direita).....	98
Figura 33 – Distribuição granulométrica do produto ecológico de parede	99
Figura 34 – Difração de raios X do produto ecológico de parede.....	102
Figura 35 – Micrografias a seco do produto ecológico de parede.....	104
Figura 36 – Micrografias pós-queima do produto ecológico de parede.....	104
Figura 37 – Comparação: produto ecológico de parede(e) x produto obtido na literatura(d)	105
Figura 38 – Comparação visual: produto ecológico de chão (esquerda) e produto convencional (direita)	106
Figura 39 – Distribuição granulométrica do produto ecológico de chão	107
Figura 40 – Difração de raios X do produto ecológico de chão	110
Figura 41 – Micrografias a seco do produto ecológico de chão	111
Figura 42 – Micrografias pós-queima do produto ecológico de chão	111
Figura 43 – Comparação visual: porcelanato ecológico (esquerda) e produto convencional (direita)	112
Figura 44 – Distribuição granulométrica do porcelanato ecológico.....	113
Figura 45 – Difração de raios X do porcelanato ecológico	116
Figura 46 – Micrografias a seco do porcelanato ecológico	118
Figura 47 – Micrografias pós-queima do porcelanato ecológico	118
Figura 48 – Montagem do equipamento para realização do ensaio de densidade aparente ...	146
Figura 49 – Posicionamento dos corpos de prova no crômetro.....	148

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Transformações térmicas nos materiais cerâmicos	163
--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação cerâmica em função da absorção de água e do tipo de conformação	24
Tabela 2 – Classificação e uso recomendado dos revestimentos cerâmicos	25
Tabela 3 – Formulações de massa empregadas no desenvolvimento de produto cerâmico ecológico.....	47
Tabela 4 – Distribuição de elementos moedores nos moinhos de laboratório	48
Tabela 5 – Notação simplificada das condições operacionais.....	54
Tabela 6 – Resultado da fluorescência de raios X nos subprodutos.....	66
Tabela 7 – Limites de aceitação da absorção de água estabelecidos em norma – placas prensadas	87
Tabela 8 – Pontos de máxima da absorção de água nas condições operacionais estudadas	90
Tabela 9 – Custo de produção e tempo de moagem das potenciais formulações de revestimento de parede	91
Tabela 10 – Pontos que atendem o quesito de absorção de água nas condições operacionais estudadas.....	92
Tabela 11 – Custo de produção e tempo de moagem das potenciais formulações de revestimento de chão	93
Tabela 12 – Pontos que atendem o quesito de absorção de água nas condições operacionais estudadas.....	95
Tabela 13 – Custo de produção e tempo de moagem das potenciais formulações de porcelanato.....	96
Tabela 14 – Resultados da validação do revestimento ecológico de parede: ensaios físicos...	99
Tabela 15 – Resultados da validação do revestimento ecológico de chão: ensaios físicos....	107
Tabela 16 – Resultados da validação do porcelanato ecológico: ensaios físicos	112
Tabela 17 – Avaliação estatística dos resultados: revestimento ecológico de parede.....	119
Tabela 18 – Avaliação do ajuste dos modelos aos pontos experimentais: revestimento ecológico de parede	120
Tabela 19 – Avaliação estatística dos resultados: revestimento ecológico de chão	122
Tabela 20 – Avaliação do ajuste dos modelos aos pontos experimentais: revestimento ecológico de chão	123
Tabela 21 – Avaliação estatística dos resultados: porcelanato ecológico	124
Tabela 22 – Avaliação do ajuste dos modelos aos pontos experimentais: porcelanato ecológico.....	125

Tabela 23 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FC.....	153
Tabela 24 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FL.....	154
Tabela 25 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FR.....	154
Tabela 26 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FCL.....	155
Tabela 27 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FCR.....	155
Tabela 28 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FLR.....	156
Tabela 29 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FCLR.....	156
Tabela 30 – Resultados médios dos subprodutos.....	157
Tabela 31 – Resultados médios: tempo de moagem e custos de produção por formulação ..	157
Tabela 32 – Coeficientes do modelo matemático: densidade aparente a seco (g/cm^3).....	159
Tabela 33 – Coeficientes do modelo matemático: densidade aparente pós-queima (g/cm^3) .	160
Tabela 34 – Coeficientes do modelo matemático: perda ao fogo (%).....	160
Tabela 35 – Coeficientes do modelo matemático: contração linear (%).....	161
Tabela 36 – Coeficientes do modelo matemático: absorção de água (%).....	161
Tabela 37 – Coeficientes do modelo matemático: tempo de moagem (min).....	161
Tabela 38 – Coeficientes do modelo matemático: custo de produção (R\$/kg).....	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2A	Amostra conformada a 250kgf/cm ² e queimada a 1120°C
2B	Amostra conformada a 250kgf/cm ² e queimada a 1160°C
2C	Amostra conformada a 250kgf/cm ² e queimada a 1200°C
3A	Amostra conformada a 325kgf/cm ² e queimada a 1120°C
3B	Amostra conformada a 325kgf/cm ² e queimada a 1160°C
3C	Amostra conformada a 325kgf/cm ² e queimada a 1200°C
4A	Amostra conformada a 400kgf/cm ² e queimada a 1120°C
4B	Amostra conformada a 400kgf/cm ² e queimada a 1160°C
4C	Amostra conformada a 400kgf/cm ² e queimada a 1200°C
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
DRX	Análise de difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
FC	Formulação de componente puro – chamote
FCL	Formulação de mistura binária – chamote e lamas
FCLR	Formulação de mistura ternária – chamote, lamas e resíduos crus
FCR	Formulação de mistura binária – chamote e resíduos crus
FL	Formulação de componente puro – lamas
FLR	Formulação de mistura binária – lamas e resíduos crus
FR	Formulação de componente puro – resíduos crus
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios X
ISO	International Organization For Standardization
MEV	Microscopia de varredura eletrônica
ONU	Organização das Nações Unidas
TG	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 FUNDAMENTAÇÃO.....	19
1.2 OBJETIVOS.....	20
1.2.1 Objetivo geral.....	20
1.2.1 Objetivos específicos.....	20
2 REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1 ESTADO DA ARTE NA PRODUÇÃO DE PORCELANATO.....	22
2.1.1 Cerâmica: definição, origem e classificação.....	22
2.1.2 Revestimentos cerâmicos: conceito e tipologias.....	23
2.1.3 Aspectos tecnológicos	26
2.1.4 Meio ambiente e os revestimentos cerâmicos.....	30
2.1.4.1 Geração de subprodutos	30
2.1.4.2 Soluções existentes para a geração de subprodutos.....	32
2.1.4.3 Reciclagem aplicada a revestimentos cerâmicos.....	33
2.2 DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS CERÂMICOS.....	34
2.2.1 Matérias-primas	35
2.2.1.1 Materiais plásticos	35
2.2.1.2 Materiais fundentes.....	36
2.2.1.3 Materiais refratários.....	37
2.2.2 Subprodutos	38
2.2.2.1 Resíduos crus.....	38
2.2.2.2 Resíduos queimados (chamote).....	38
2.2.2.3 Lamas do tratamento de águas.....	39
2.2.3 Metodologias de desenvolvimento de produtos	40
2.2.3.1 Planejamento de misturas	41
2.2.3.2 Tentativa e erro.....	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS.....	44
3.2 DESENVOLVIMENTO DOS NOVOS PRODUTOS.....	50
3.3 VALIDAÇÃO	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 NOTAÇÃO UTILIZADA PARA OS RESULTADOS	54

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS.....	54
4.2.1 Aspecto visual dos subprodutos	55
4.2.2 Umidade <i>in natura</i> dos subprodutos	56
4.2.3 Resíduo bruto dos subprodutos.....	58
4.2.4 Análise termogravimétrica e térmica diferencial	59
4.2.5 Fluorescência de raios X	65
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	68
4.2.7 Tempo de moagem.....	71
4.2.8 Densidade aparente a seco	72
4.2.9 Densidade aparente pós-queima	73
4.2.10 Perda ao fogo.....	75
4.2.11 Contração linear	77
4.2.12 Absorção de água.....	80
4.2.13 Custo de produção	82
4.3 DESENVOLVIMENTO DOS NOVOS PRODUTOS.....	84
4.3.1 Seleção dos parâmetros de interesse	84
4.3.2 Modelagem matemáticas dos novos produtos.....	86
4.3.3 Obtenção das formulações e condições ótimas.....	88
4.3.3.1 Revestimento de parede.....	89
4.3.3.2 Revestimento de chão	91
4.3.3.3 Porcelanato	94
4.4 VALIDAÇÃO	97
4.4.1 Reprodução laboratorial das formulações-ótimas	97
4.4.1.1 Revestimento de parede.....	98
4.4.1.2 Revestimento de chão	106
4.4.1.3 Porcelanato	111
4.4.2 Avaliação estatística dos resultados	119
4.4.2.1 Revestimento de parede.....	119
4.4.2.2 Revestimento de chão	122
4.4.2.3 Porcelanato	124
5 CONCLUSÃO.....	127
6. SUGESTÕES	130
REFERÊNCIAS	132
APÊNDICE A – MÉTODOS DE ENSAIO	142

APÊNDICE B – RESULTADOS	153
APÊNDICE C – COEFICIENTES DOS MODELOS MATEMÁTICOS	158
APÊNDICE D – FENÔMENOS TÉRMICOS DA CERÂMICA.....	163

1 INTRODUÇÃO

1.1 FUNDAMENTAÇÃO

Desde a Revolução Industrial, a humanidade tem avançado muito em diversos campos de conhecimento. Paralelamente ao desenvolvimento industrial, a degradação do meio natural também tem avançado em ritmo alarmante. Correia *et al.* (2009) afirmam que a crescente industrialização atual está colocando uma enorme pressão sobre o meio ambiente, seja pelo volume de materiais naturais consumidos, pela quantidade de resíduos produzidos ou pela quantidade de energia usada. O Relatório Bruntland, divulgado pela Organização das Nações Unidas (ONU) no final da década de 1980, já alertava que indústria e meio ambiente seguiam em sentidos opostos, e que era preciso quebrar este círculo vicioso – nascia, então, o conceito de desenvolvimento sustentável, ou seja, atender as necessidades atuais da humanidade, sem comprometer as necessidades das gerações futuras. Este documento é um marco entre a era do consumo irrestrito e a era do consumo racional dos recursos naturais, mudando, ainda que de forma lenta e gradual, o pensamento acerca de governança, desenvolvimento e meio ambiente (SNEDDON; HOWARTH; NORGAARD, 2006).

Para se adequar ao novo cenário mundial, a indústria cerâmica também vem se aprimorando. Embora os subprodutos ainda sejam gerados, sua quantidade diminuiu e sua disposição final tornou-se mais responsável. Neste contexto, uma prática vem ganhando força: a retroalimentação dos subprodutos no início do processo de fabricação. Bastante comum na maior parte das tipologias de revestimentos cerâmicos, a retroalimentação, porém, não é bem vista pelos fabricantes de porcelanato devido ao risco de contaminação envolvido e à dificuldade de se atingir as propriedades finais ótimas inerentes a esta gama de produto. Assim, o destino final dos subprodutos do porcelanato geralmente acaba sendo o aterro industrial.

Neste sentido, a presente tese foi elaborada visando encontrar uma alternativa aos subprodutos do porcelanato. Conforme elucidam Oliveira e Hotza (2015), as matérias-primas cerâmicas podem ser subdivididas em três classes: plásticas, fundentes e refratárias. Do mesmo modo, o processo de fabricação de porcelanato gera três subprodutos passíveis de serem retroalimentados: as lamas do tratamento de efluente, oriundas da sedimentação dos efluentes industriais; os resíduos crus, compostos por todos os materiais sólidos descartados antes da etapa de queima; e o chamote, que abrange todos os materiais sólidos rejeitados após a etapa de queima. Em consulta às bases literárias, evidenciou-se que tais subprodutos

apresentam semelhanças com algumas matérias-primas virgens: (a) as lamelas mostram alta fundência, tais quais os materiais fundentes; (b) os resíduos crus apresentam bons índices de plasticidade, que tendem a ser semelhantes aos da composição cerâmica que o gerou e que os habilitam como substituintes das matérias-primas plásticas; e (c) o chamote é rotineiramente empregado como elemento fornecedor de estrutura ao corpo cerâmico, função exercida pelos materiais refratários nos produtos convencionais. Desta forma, percebe-se potencial para se substituir totalmente as matérias-primas convencionais pelos subprodutos da fabricação do porcelanato. Este foi, portanto, o objetivo primordial desta pesquisa: produzir no mínimo um revestimento cerâmico ecológico, fabricado unicamente com resíduos de porcelanato. A ausência de prática semelhante na literatura faz deste objetivo um verdadeiro desafio.

Para conduzir os trabalhos, valeu-se do planejamento experimental do tipo *simplex-centroide* para misturas ternárias, pelo qual os três subprodutos citados, bem como suas misturas, foram estudados. As características obtidas pela aplicação da referida metodologia foram avaliadas e as condições operacionais que mais favoreceram o desenvolvimento do produto cerâmico ecológico foram selecionadas e validadas. Com base nestas, formulações de massa foram desenvolvidas e testadas em laboratório, nas condições-ótimas de processamento. Os novos produtos obtidos foram, então, comparados com as exigências previstas em normas técnicas do setor – o que permitiu avaliar seu potencial de emprego como revestimento cerâmico. Espera-se, desta maneira, contribuir com o desenvolvimento sustentável da atividade cerâmica, agregando valor a itens que normalmente são relegados pela indústria.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver um produto cerâmico fabricado unicamente com subprodutos do processo de fabricação de porcelanato.

1.2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a aplicabilidade e a previsibilidade do planejamento experimental do tipo *simplex-centroide* para misturas ternárias como ferramenta para o desenvolvimento de produtos cerâmicos à base de subprodutos;

- avaliar as características e a viabilidade técnico-financeira de se utilizar subprodutos oriundos do processo de produção de porcelanato como matérias-primas para a fabricação de um novo revestimento cerâmico;
- estudar os efeitos da variação de pressão de compactação e de temperatura de sinterização nas propriedades finais dos produtos ecológicos produzidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ESTADO DA ARTE NA PRODUÇÃO DE PORCELANATO

2.1.1 Cerâmica: definição, origem e classificação

A palavra “cerâmica” é bastante antiga. Provém do grego “kéramos”, uma derivação de um termo da língua sânscrita que significa “queimar” (CARTER; NORTON, 2007). Embora esta seja uma definição bastante simples, a cerâmica é muito mais complexa do que sugere a etimologia. Tal complexidade pode ser verificada sob diversos aspectos, como na multiplicidade de conceitos que lhe cabem, na sua rica história e na infindável gama de produtos que a constituem.

Em se tratando de definição, a cerâmica pode ser conceituada de acordo com os mais variados critérios. Sob a ótica da ciência dos materiais, “cerâmicos são materiais inorgânicos que possuem ligações iônicas e/ou covalentes, como óxidos, silicatos” (RIELLA, 2010, p.63). Segundo Nastro *et al.* (2006), materiais cerâmicos são aqueles formados por matérias-primas inorgânicas e não metálicas em forma de pó, que se transformam em um material sólido de estrutura parcialmente cristalina e vítrea mediante ao contato com o fogo. Já Barsoum (2003) atribui “cerâmica” aos compostos obtidos por meio da aplicação de calor (e em alguns casos também de pressão) que apresentem em sua composição ao menos dois elementos, sendo um deles um não metal (ou um sólido elementar não metálico) e outro que pode ser um metal ou outro sólido elementar não metálico.

Proporcional à abundância de conceitos atribuídos à cerâmica é a sua história. Nastro *et al.* (2006) relatam que a atividade humana sempre esteve diretamente ligada aos materiais cerâmicos. Acredita-se que as primeiras cerâmicas foram concebidas pelos homens da antiguidade para armazenamento e transporte de alimentos, impulsionados pelo desenvolvimento da agricultura e do manejo do solo (NAVARRO, 2006). A intimidade entre os produtos cerâmicos e a humanidade é tal que não é possível responsabilizar um único povo pelo seu desenvolvimento, tamanha a difusão da mesma entre as civilizações antigas (RIELLA, 2010). Desde seu surgimento até a Revolução Industrial, a produção de materiais cerâmicos foi sendo aprimorada paulatinamente. Entre estes eventos, houve avanços importantes que permitiram o surgimento de novos produtos, como a louça, a faiança, a terracota, os produtos greisificados, a porcelana, entre outros (CARTER; NORTON, 2007). Ainda que as técnicas de fabricação tenham sido aperfeiçoadas ao longo da História, até a

chegada da Revolução Industrial, os avanços ocorriam quase exclusivamente em virtude de acidentes de queima, de experiências malsucedidas e de erros de mistura (RIELLA, 2010). Somente com o avanço do conhecimento científico, a partir dos séculos XVIII e XIX, é que houve verdadeiramente uma evolução no setor de materiais (NAVARRO, 2006). A partir de então, a cerâmica não parou mais de se transformar.

Os avanços realizados ao longo da história geram uma incontável variedade de produtos, técnicas e processos, que tornaram o setor cerâmico enorme. Seu tamanho é tal que se faz necessário subdividi-lo em segmentos para melhor estudá-lo. Embora não haja consonância acerca de critérios de classificação, um dos sistemas mais usuais de categorização da cerâmica é sugerido por Barsoum (2003), que separa a cerâmica em dois grupos: (a) tradicional; e (b) tecnológica ou moderna. A primeira categoria contempla os produtos obtidos a partir de óxidos naturais, como os materiais de revestimento, louças, tijolos e alguns tipos de refratários (NASTRO *et al.*, 2006). Já na segunda categoria, conforme explicam Oliveira e Hotza (2015), estão compreendidos os materiais que apresentam funções ou propriedades específicas – elétricas, magnéticas, nucleares, ópticas, mecânicas, térmicas, químicas ou biológicas.

2.1.2 Revestimentos cerâmicos: conceito e tipologias

Os pavimentos e revestimentos cerâmicos são materiais compostos basicamente por uma mistura de argila, feldspato, caulim e quartzo, que são granulados e prensados, de modo a gerar uma placa, a qual posteriormente recebe uma cobertura de um vidrado (mistura entre um vidro moído e pigmentos) (RIELLA, 2010). Podem ser utilizadas tanto em áreas internas quanto externas, de pequeno ou de grande fluxo, para o recobrimento de pisos ou de paredes (SILVA *et al.*, 2015). Englobam vários tipos de produtos, como revestimentos para piso, parede e fachadas, bem como faixas decorativas, porcelanatos e pastilhas (NOGUEIRA; ALVES FILHO, TORKOMIAN, 2001). São amplamente empregados na construção civil, pois proporcionam funções técnicas e estéticas ao imóvel, como alta durabilidade química, proteção antimanchas, facilidade de limpeza, acabamento ao ambiente, isolamento termoacústico e resistência mecânica (EFFTING *et al.*, 2010; SEABRA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015).

Segundo Oliveira e Hotza (2015), os produtos deste segmento da cerâmica podem ser classificados de vários modos e segundo várias normas. Dentre os critérios comumente empregados, Motta, Zanardo e Cabral Jr. (2001) comentam que as placas cerâmicas podem

ser classificadas com base no emprego dos seus produtos, na natureza de seus constituintes, nas características texturais do biscoito (massa base) ou ainda segundo suas propriedades técnico-econômicas. Apesar da grande gama de possibilidades de classificação, um dos modos de categorização mais bem aceito mundialmente é proposto pela norma internacional ISO 13.006:2018, onde a classificação dos produtos é realizada conforme dois parâmetros: o tipo de conformação da peça; e a capacidade de absorção de água das mesmas. A Tabela 1 resume este modelo de classificação.

Tabela 1 – Classificação cerâmica em função da absorção de água e do tipo de conformação

Faixa de absorção de água	Tipo de conformação	
	Extrusão	Prensagem
de 0 a 0,5%	AIa	BIa
de 0,5% a 3%	AIb	BIb
de 3% a 6%	AIIa	BIIa
de 6% a 10%	AIIb	BIIb
Maior que 10%	AIII	BIII

Fonte: Adaptado de ISO 13.006:2018 (2018).

Outra forma de classificar as placas cerâmicas consiste em categorizá-las, de acordo com o seu uso, em azulejos e em pisos ou pavimentos. Desta forma, denominam-se “azulejos” as placas utilizadas para revestir paredes, enquanto são nomeados como “pisos ou pavimentos” os materiais destinados ao revestimento de chão (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Segundo Oliveira (2000), normalmente as placas cerâmicas se enquadram na categoria B da classificação proposta pela ISO 13.006:2018, uma vez que a maioria das placas cerâmicas é obtida por prensagem. Com base nesta afirmação, pode-se correlacionar os grupos estipulados pela referida norma internacional para a categoria B à classificação segundo o uso, de modo a se obter as diferentes tipologias de placas cerâmicas comumente empregadas pelo mercado. Neste sentido, a Tabela 2 apresenta as principais tipologias de pavimentos e revestimentos cerâmicos, comparando-as frente à classificação dada pela norma ISO 13006:2018 (RIELLA, 2010; ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMÍREZ, 2005).

Tabela 2 – Classificação e uso recomendado dos revestimentos cerâmicos

Tipologia	Absorção de água (%)	Grupo de absorção	Uso recomendado
Porcelanato	Até 0,5	BIa	piso e parede
Grés	0,5 a 3,0	BIb	piso e parede
Semi-grés	3,0 a 6,0	BIIa	piso e parede
Semi-porosa	de 6,0 a 10,0	BIIf	parede
Poroso	Acima de 10	BIII	parede

Fonte: Adaptado de Riella (2010); Rosso, Cunha e Rojas-Ramírez (2005).

Percebe-se, com base na tabela anterior, que as principais tipologias existentes de placas cerâmicas são definidas com base principalmente na absorção de água e no uso recomendado. Cada uma destas tipologias, bem como suas peculiaridades, é apresentada na sequência.

Tecnicamente, o porcelanato é uma placa cerâmica altamente densa, em que os cristais de quartzo e de mulita são incorporados em uma grande quantidade de matriz vítrea (RAMBALDI *et al.*, 2017). Apresenta características específicas, como baixa porosidade, baixa absorção de água, boa resistência mecânica, excelente resistência química e alta dureza da superfície (DAL BÓ *et al.*, 2016; LUZ; RIBEIRO, 2007). O porcelanato também mostra propriedades antimanchas, resistência à abrasão profunda e resistência ao choque térmico e ao gelo (SEABRA *et al.*, 2014). Por isso, Rambaldi *et al.* (2017) afirmam que, do ponto de vista da qualidade, o porcelanato pode ser considerado como o melhor produto dentre as placas cerâmicas. Suas boas características fazem com que o referido produto seja extensivamente usado em várias aplicações, como hospitais, edifícios comerciais, jardins de infância, escolas, casas particulares, etc. (SEABRA *et al.*, 2014). Do ponto de vista produtivo, o porcelanato – que pode ser esmaltado ou não – emprega matérias-primas de alta qualidade em sua composição, as quais são manipuladas em um processo de fabricação altamente tecnológico. (RIELLA, 2010; SÁNCHEZ, 2003).

O grés, por sua vez, consiste em um corpo cerâmico compacto, resistente, com baixa porosidade, fabricado com matérias-primas menos puras do que o porcelanato (RIELLA, 2010). A principal diferença entre o “porcelanato” e o “grés” está na absorção de água de ambos. Riella (2010) explica que “grés” é um produto cerâmico que possui uma porosidade aberta tal que lhe confere absorção de água inferior a 3%. Já o “porcelanato”, explicam Rosso, Cunha e Rojas-Ramírez (2005), é todo pavimento cerâmico conformado por prensagem que apresente absorção de água menor ou igual a 0,5%.

Os produtos do tipo semi-grés compreendem as placas cerâmicas com absorção de água entre 3 e 6%, os quais são recomendados para o revestimento de paredes e de chão. Já os semi-porosos agregam os produtos com absorção de água entre 6 e 10%, sendo indicados principalmente ao recobrimento de paredes (GODINHO; HOLANDA; SILVA, 2005; RIELLA, 2010; TEIXEIRA; MONTEIRO; VIEIRA, 2011).

Compõem o grupo BIII os revestimentos cerâmicos não vitrificados altamente porosos, os quais são capazes de absorver mais de 10% do seu peso em água (OLIVEIRA, 2000; TARHAN, TARHAN; AYDIN, 2016). Estes produtos são comumente denominados “azulejos” e se destinam ao revestimento de interiores. Mostram alta estabilidade dimensional durante a queima e altos índices de porosidade aberta, que se traduzem em altas absorções de água (OLIVEIRA, 2000; SOUSA; HOLANDA, 2005).

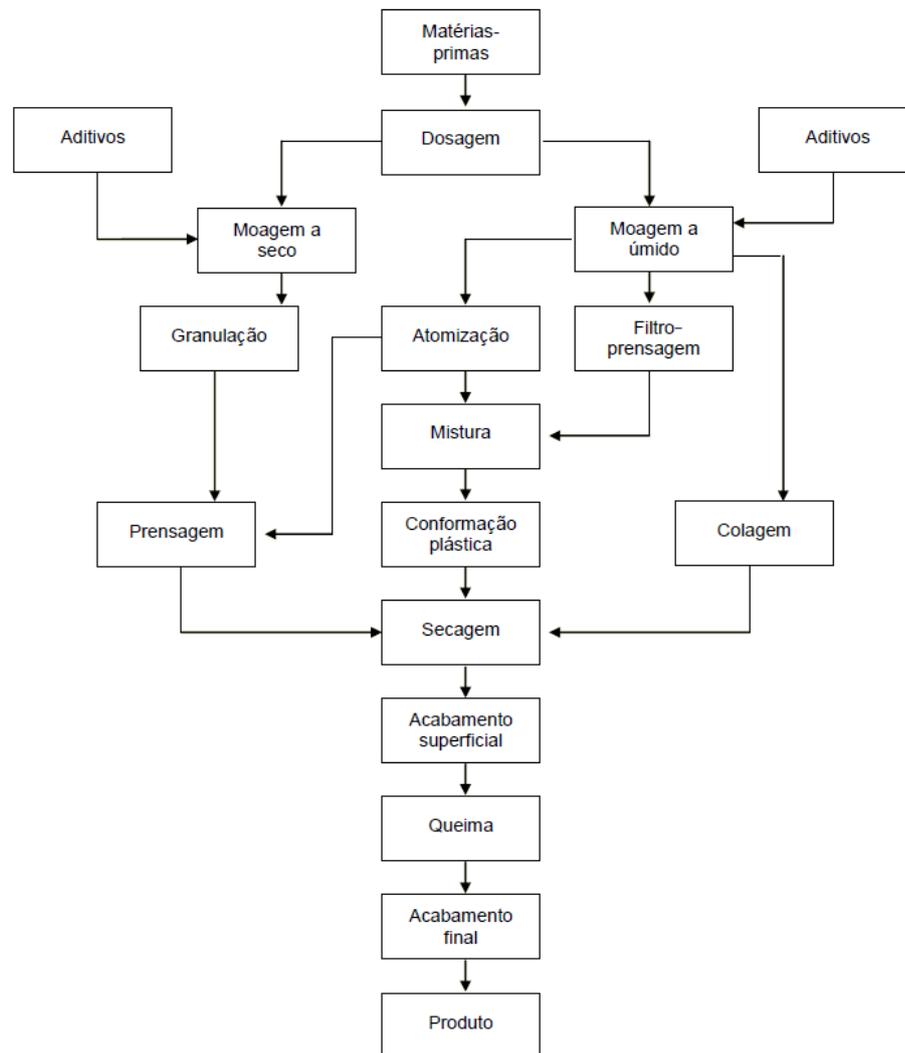
Traçando um comparativo entre todas as tipologias até então expostas, percebe-se que a presença de poros no produto é uma característica predominante para avaliá-lo. Neste sentido, pode-se ter ideia da porosidade existente através da absorção de água e da tensão de ruptura à flexão. Conforme expõe Teixeira, Monteiro e Vieira (2011), à medida que a absorção de água aumenta, da classe BIa para BIII, a tensão de ruptura diminuiu.

2.1.3 Aspectos tecnológicos

As características finais de um produto cerâmico dependem fortemente dos parâmetros tecnológicos adotados ao longo do processo de fabricação, bem como da natureza química e mineralógica das matérias-primas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). “Dependendo do tipo das matérias-primas utilizadas e da tecnologia de produção, há diversos tipos de materiais cerâmicos com características distintas” (RIELLA, 2010, p. 63). Portanto, as características de cada tipologia dependem essencialmente das características das matérias-primas e das condições de processamento.

Em termos de processo, Oliveira e Hotza (2015) elucidam que várias são as rotas possíveis para a fabricação de placas cerâmicas, cada qual com vantagens e desvantagens. O fluxograma apresentado na Figura 1 ilustra tais alternativas.

Figura 1 – Fluxograma genérico do processo de fabricação de placas cerâmicas



Fonte: Oliveira e Hotza (2015).

A primeira etapa da manufatura é a preparação de massa (SAMPAIO; PINHEIRO; HOLANDA, 2007). Tem por finalidade diminuir o tamanho das partículas das matérias-primas, misturar de modo uniforme os vários materiais que compõem a massa e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (RIBEIRO; ABRANTES, 2001). Segundo Riella (2010), este processo pode ser realizado a seco ou a úmido. Quando o processo é realizado a seco, explicam Kayaci *et al.* (2017), a moagem ocorre sem a presença de água em moinho de bolas a seco, moinho de rolos vertical ou moinho pendular. Uma vez granuladas, as matérias-primas são dosadas e misturadas umas às outras de acordo com uma dada proporção, umidificadas e, posteriormente, armazenadas em silos (BRISTOT, 1996). Já no processo a úmido, a mistura de matérias-primas “é moída e homogeneizada em moinhos de bolas, em meio aquoso” (CAVALCANTE; FERREIRA; YADAVA, 2008, p.30). A mistura

entre água e matérias-primas gera uma suspensão que é seca e granulada em um “spray-dryer” (FOUST *et al.*, 1982). O material granulado é recolhido na saída do “spray-dryer” (ou atomizador, como é comumente conhecido) e encaminhado por meio de esteiras a silos de estocagem (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Durgut *et al.* (2015) citam ainda que há o moderno método semiúmido de moagem. Nele, o material é moído separadamente no sistema de moagem a seco e adicionado a uma suspensão cerâmica (pasta), de modo a aumentar a densidade da composição. A suspensão cerâmica preparada no método semiúmido tem menor teor de água do que aquela obtida a úmido, o que proporciona menor consumo de energia para a sua desidratação.

O granulado obtido durante a preparação de massa é então conformado, onde a peça cerâmica ganhará sua forma. Oliveira e Hotza (2015) mostram que a conformação pode se dar de diversos modos, como conformação plástica, prensagem ou colagem. Já Oliveira (2000) comenta que a prensagem a seco é a mais usual dentre as tecnologias de conformação. Uma vez conformada a peça cerâmica, o próximo passo consiste em secá-la, de modo eliminar a umidade residual dos produtos provenientes da etapa de prensagem via evaporação superficial (SIQUEIRA; HOLANDA, 2018).

Conforme expõe Oliveira e Hotza (2015), nos produtos esmaltados é realizada a aplicação do esmalte por meio de técnicas a seco (granilhas e aglomerados) ou a úmido (esmaltes). Se for necessário decorar a peça com desenhos mais elaborados e precisos, então se recorre à serigrafia (BRISTOT, 1996). A serigrafia pode ser realizada de modo convencional ou a jato de tinta. Na convencional, a impressão se dá pela aplicação de pressão em uma tela com tinta diretamente sobre a placa cerâmica. Pode ser realizada em serigráficas planas ou rotativas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). A impressão a jato de tinta consiste na aplicação direta da tinta sobre a placa, a qual é controlada por computador. Permite a impressão de ponta a ponta com alta definição, é bastante flexível para a impressão de imagens, além de apresentar maior velocidade e escala de impressão (PAN, *et al.* 2015). Uma vez decorada, a peça é encaminhada a fornos para ser queimada.

A queima consiste em um tratamento térmico que objetiva a densificar e aumentar a resistência do produto final (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Durante a queima, os principais componentes do corpo cerâmico reagem para formar fases cristalinas, as quais são de suma importância para as propriedades técnicas e para o desempenho do produto (SIQUEIRA; HOLANDA, 2018). Além da queima pelo processo convencional, empregando combustíveis fósseis, Rey-García *et al.* (2018) mostram que é possível realizar a sinterização de placas

cerâmicas à laser, em fornos específicos para este fim. Ao final da queima, as peças são inspecionadas, separadas por classes e embaladas para a venda (BRISTOT, 1996).

Embora a maioria das tipologias seja produzida desta forma, há algumas peculiaridades que ocorrem na fabricação de certos produtos, em especial no caso dos porcelanatos. Segundo Dal Bó *et al.* (2016), os porcelanatos podem ser esmaltados ou não; os primeiros recebem um revestimento vítreo em sua superfície, enquanto os últimos são compostos apenas pela camada de suporte. Neste contexto, os porcelanatos não-esmaltados apresentam algumas particularidades:

- a) a preparação de massa é realizada por via úmida (HECK, 1996);
- b) como esta gama de produto não apresenta recobrimento vítreo, o desenvolvimento de cor deve ser realizado no próprio corpo cerâmico. A coloração do corpo pode ocorrer por via úmida, misturando-se o pigmento à suspensão cerâmica em moinhos ou em tanques, ou por via seca, adicionando-se o pigmento diretamente ao pó atomizado em um misturador, de modo a recobrir os aglomerados. (GARCÍA-SAINZ *et al.*, 2008; SÁNCHEZ *et al.*, 2010);
- c) se o produto não for monocolor, é necessário dosar e misturar vários pós coloridos antes de se realizar a conformação (ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMÍREZ, 2005);
- d) após a queima, há duas possibilidades mais comuns de acabamento do porcelanato: poli-lo ou não. O não polido recebe o nome de “natural” e não sofre nenhum tratamento após a queima; já o “polido” é obtido lustrando-se sua superfície, a fim de fornecer um acabamento de alto brilho ao produto (SÁNCHEZ *et al.*, 2010). O único inconveniente do polimento, segundo Rosso, Cunha e Rojas-Ramírez (2005), é que a operação abre alguns poros na superfície da peça;
- e) é usual retificar, esquadrear e/ou chanfrar o porcelanato antes de embalá-lo, o que permite sua instalação com uma junta mínima de argamassa. Tal prática gera um acabamento altamente estético (SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

Além dessas particularidades, percebe-se que houve um grande avanço tecnológico na área de produção de placas cerâmicas nos últimos anos. Dentre muitas, destacam-se duas: a fabricação de produtos laminados; e a produção de vitrocerâmicos. Quanto ao primeiro, há uma tendência de se substituir a conformação convencional por laminação, gerando produtos de grande dimensão e pequena espessura. (SÁNCHEZ *et al.*, 2010). Já no que tange ao segundo, Oliveira e Hotza (2015) citam que os vitrocerâmicos são obtidos através da

cristalização controlada de vidros, constituindo uma tipologia promissora em aplicações como revestimento.

2.1.4 Meio ambiente e os revestimentos cerâmicos

O uso de recursos naturais, assim como a geração de resíduos, é inerente à atividade humana (CASAGRANDE *et al.*, 2008). Embora ambas as atividades tenham ocorrido ao longo de toda a história da humanidade, Modesto *et al.* (2003) explicam que houve uma intensificação das mesmas após o século XVIII, fruto da “onda industrial” – modelo que gerou dividendos, mas também problemas sociais e ambientais.

A obtenção de matéria-prima – e a conseqüente geração de resíduos – são, de fato, os maiores problemas da indústria cerâmica (TARHAN; TARHAN; AYDIN, 2016). Conforme explicam Andreola *et al.* (2016), o sistema argila-sílica-feldspato empregado atualmente na cerâmica tradicional requer enorme quantidade de matérias-primas extraídas da natureza. Segundo Correia *et al.* (2009), isto é reflexo dos altos volumes de materiais processados pelas indústrias cerâmicas, o que faz deste segmento um dos maiores consumidores mundiais de matérias-primas naturais. Todavia, se há mais produção, há mais consumo de matérias-primas e, por conseguinte, maior geração de resíduo. É por isso que, segundo Modesto *et al.* (2003), as indústrias de placas cerâmicas geram resíduos em quantidades não desprezíveis – informação que é corroborada por Medri e Landi (2014). Desta forma, o consumo de matérias-primas e a geração de resíduos consistem de dois problemas interligados. A chave para minimização dos impactos ambientais está na geração de resíduos: atacando-a, atingi-se o consumo de matérias-primas por extensão.

2.1.4.1 Geração de subprodutos

Como toda indústria de transformação, as plantas fabris de cerâmica para revestimento também geram subprodutos. Conhecer as características e mapear os pontos de geração destes resíduos é o primeiro passo para gerenciá-los de maneira correta. Neste sentido, Monfort e Enrique (1996) classificaram os resíduos cerâmicos em quatro grupos, de acordo com suas características. São eles:

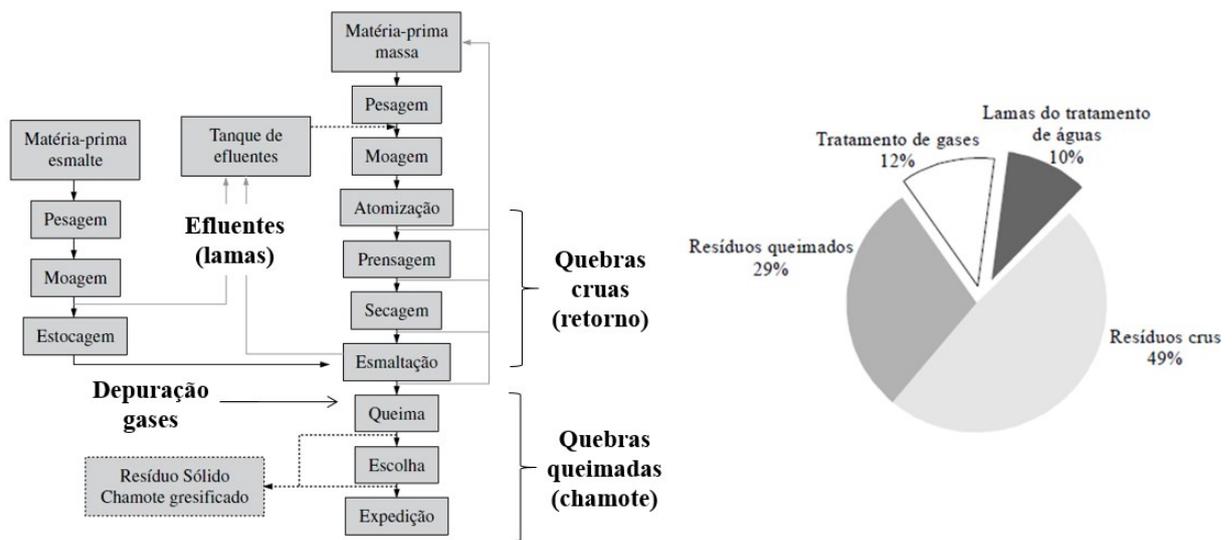
- a) resíduos crus: restos de matérias-primas, aditivos e peças cruas;
- b) resíduos da depuração de gases;

c) resíduos queimados (chamote): produtos acabados fora de especificação ou normas; e

d) lamas provenientes do tratamento de águas das operações de limpeza (efluentes).

O fluxograma da Figura 2, proposto por Casagrande *et al.* (2008), mostra os principais pontos de geração de resíduos da indústria de placas cerâmicas tradicionais. Ao lado dele, encontra-se a quantificação de cada tipo de resíduo gerado, a qual foi realizada por Monfort e Enrique (1996):

Figura 2 – Resíduos gerados e sua composição em peso durante a produção de placas cerâmicas



Fonte: Adaptado Casagrande *et al.* (2008); Monfort e Enrique (1996).

É interessante ressaltar que os porcelanatos não-esmaltados, por não serem produzidos pelo processo tradicional, apresentam algumas peculiaridades quanto à geração de subprodutos. Conforme exposto por Rosso, Cunha e Rojas-Ramírez (2005), o polimento é realizado por materiais abrasivos na presença de água – processo que gera um efluente, o qual é enquadrado como “lamas do tratamento de água”. Heck (1996) mostra que os porcelanatos naturais (não-esmaltados e não-polidos), embora não produzam efluentes de esmaltação ou de polimento, também geram efluentes na forma de lamas durante a execução da etapa de retificação.

Um alento quanto aos referidos resíduos vem da sua toxicidade. Embora sejam gerados em grandes quantidades, os resíduos de construção, como as cerâmicas, em geral não representam um risco potencial para o meio ambiente e para a saúde humana (JELIC *et al.*, 2017). Isto, porém, não torna menos urgente a busca por soluções para a grave problemática existente.

2.1.4.2 Soluções existentes para a geração de subprodutos

Inseridas em um mundo globalizado, onde a busca pelo desenvolvimento sustentável tem sido uma constante, as fabricantes de placas cerâmicas têm investido em soluções para minimizar seu impacto ambiental. Neste sentido, três alternativas têm se destacado: a disposição em aterros; a redução na geração dos resíduos; e a reciclagem.

A disposição em aterro é a solução mais simples, apesar de acarretar altos custos de transporte e descarte (MEDRI; LANDI, 2014). Ademais, Bernardin *et al.* (2006) alertam que aterros podem trazer problemas ambientais se não forem administrados de maneira adequada.

Em contraponto aos aterros, Cavalcante, Ferreira e Yadava (2008) ressaltam que a indústria cerâmica tem realizado um grande esforço para aperfeiçoar seus processos de fabricação e ampliar a qualidade de seus produtos para minimizar a geração dos resíduos. Em consonância, Correia *et al.* (2009) mostram que a otimização dos processos de fabricação vem contribuindo para uma redução significativa da quantidade de resíduos gerados.

Já Andreola *et al.* (2016) são mais enfáticos. Os autores defendem que o contínuo aumento da quantidade de resíduos requer não apenas medidas que reduzam sua geração, mas que foquem também na reciclagem. De fato, tal prática vem ganhando bastante força, a ponto de Coronado, Segadães e Andrés (2015) exprimirem que um dos principais tópicos de pesquisa nas últimas décadas tem sido o uso de resíduos não valiosos como se fossem novos insumos, visando fechar o ciclo industrial.

Bastante antiga, a reciclagem foi estabelecida com a Revolução Industrial com o intuito de reaproveitar metais. Hoje em dia, consiste em uma indústria internacional, onde todo o tipo de material é coletado, separado, processado e comercializados de acordo com especificações rígidas (BERNARDIN; SILVA; RIELLA, 2006). Os benefícios da prática são incontestáveis: “redução do volume de extração de matérias-primas, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população” (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002, p.303). Atualmente, os processos de reciclagem têm se tornado cada vez mais importantes principalmente devido ao aumento impressionante na produção de resíduos e à crescente busca pela salvaguarda ambiental. (RAIMONDO *et al.*, 2007).

Na cerâmica, a reciclagem encontrou um vasto campo de aplicação, não só para reaproveitamento dos seus próprios subprodutos, mas também para a inertização de rejeitos de outros ramos de atividade. As matérias-primas naturais usadas na fabricação de produtos

cerâmicos à base de argila mostram uma ampla gama de variações de composição e, por isso, são muito heterogêneos. Estes produtos podem tolerar flutuações de composição e de mudanças de matérias-primas, permitindo que diferentes tipos de resíduos sejam incorporados em sua estrutura interna como parte de sua própria matriz. (ANDREOLA *et al.*, 2016). Por esse motivo, Correia *et al.* (2009) comentam que a cerâmica tem capacidade e potencial para fazer contribuições significativas para resolver problemas ambientais associados a rejeitos de outras indústrias. As principais vantagens da incorporação de resíduos de outros ramos da indústria na cerâmica tradicional incluem a imobilização de metais e a redução nos custos das matérias-primas (MONTERO *et al.*, 2009). Desta forma, a reciclagem de resíduos na fabricação de cerâmica é teoricamente benéfica, sendo possível absorver grandes quantidades de resíduos – inclusive perigosos – que de outra forma seriam eliminados em aterro. (ANDREOLA *et al.*, 2016). Os exemplos de reutilização de resíduos de outras atividades são vastos na literatura. Para citar alguns, listam-se: o emprego de resíduo de vidro oriundo de tubos catódicos de televisores e computadores em porcelanato (RAIMONDO *et al.*, 2007); a substituição da areia de quartzo por rejeitos da indústria de pedras naturais em formulações triaxiais de porcelana (CORREIA *et al.*, 2009); o reuso do lodo do tratamento de esgotos e do resíduos de mármore na obtenção de tijolos e telhas (MONTERO *et al.*, 2009); a utilização do lodo do tratamento de esgotos na obtenção de revestimentos (AMIN *et al.*, 2018); a reutilização de resíduos de louças sanitárias na produção de revestimentos (TARHAN; TARHAN; AYDIN, 2016; TARHAN; TARHAN; AYDIN, 2017); e a substituição dos carbonatos por resíduos da indústria de celulose na fabricação de azulejos (SIQUEIRA; HOLANDA, 2018).

O grande problema do emprego em maior escala da reciclagem está justamente em um dos seus pontos fortes: o custo. Daigo *et al.* (2018) elucidam que muitos dos recursos naturais empregados para a fabricação de materiais cerâmicos e de vidros não são caros. Desta forma, para que o emprego de um resíduo seja viável, o custo de sua utilização não deve exceder o custo das matérias-primas naturais (DAIGO *et al.*, 2018). Ademais, o uso de resíduos industriais como alternativa a matérias-primas só pode ser considerado viável se o processo industrial cerâmico permanecer essencialmente inalterado e a qualidade e as características do produto final não forem indevidamente afetadas (CORREIA *et al.*, 2009).

2.1.4.3 Reciclagem aplicada a revestimentos cerâmicos

Andreola *et al.* (2016) exprimem que os revestimentos cerâmicos podem ser fabricados atualmente com emissões zero, permitindo a reciclagem de todos os subprodutos e de parte dos resíduos derivados dos tratamentos de depuração (cal exausta, lodo envidraçado e lodo de polimento). Modesto *et al.* (2003) complementam esta afirmação, explicando que as cinzas geradas da queima do carvão mineral nos geradores de calor podem ser empregadas pela indústria cimenteira, enquanto as quebras não queimadas oriundas das etapas de conformação, secagem e esmaltação podem ser retroalimentadas na própria etapa de moagem do revestimento cerâmico. As quebras queimadas (também conhecidas como chamote ou quebras de escolha) apresentam maior dificuldade de reciclagem, o que leva Casagrande *et al.* (2008) a afirmar que elas quase sempre são descartadas. Mesmo com restrições causadas pela sua dificuldade de fragmentação, Oliveira e Hotza (2015) salientam que o chamote pode ser empregado nos revestimentos porosos para equilibrar a ação fundente e a retração de queima da composição.

No que tange aos porcelanatos, nota-se que a reciclagem de resíduos ainda é rara. A adoção de retroalimentação de resíduos, prática mais comum de reciclagem na indústria cerâmica, recebe especial rejeição dos fabricantes, principalmente de porcelanato não esmaltado. Este fato é explicado por Rodriguez *et al.* (2004): as matérias-primas para fabricação de porcelanato devem proporcionar excelentes características técnicas ao produto final e, por isso, devem apresentar alta qualidade. Heck (1996) explica que elas devem ser rigorosamente selecionadas e controladas para evitar falhas de fabricação. Além de haver a possibilidade de aparecimento de defeitos, a retroalimentação de alguns subprodutos, como as quebras queimadas, por exemplo, podem alterar as características técnicas do porcelanato. Em estudo alternativo em cerâmica vermelha, Campelo *et al.* (2006) perceberam que a retroalimentação de chamote amplia a absorção de água – característica fundamental aos porcelanatos e que deve estar abaixo de 0,5%. Temendo efeito semelhante em seus produtos, os fabricantes de porcelanato evitam a adoção de tal prática. Outro problema observado quanto ao reaproveitamento de chamote diz respeito ao seu volume. Segundo Medri e Landi (2014), a quantidade de chamote absorvida pelos processos industriais é bem inferior à quantidade total produzida deste subproduto. Por isso, é comum que boa parte das quebras queimadas acabe em aterros.

2.2 DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS CERÂMICOS

2.2.1 Matérias-primas

Consideram-se como matérias-primas da indústria cerâmica tradicional, os minerais e rochas passíveis de serem incorporados à peça cerâmica (MOTTA *et al.*, 2002). Rodriguez *et al.* (2004) classificam estes materiais em plásticos e não plásticos. Já Oliveira e Hotza (2015) propõem uma categorização das matérias-primas cerâmicas em três classes, a saber: plásticas, fundentes e refratárias. “Essa divisão nem sempre é óbvia e eventualmente uma mesma matéria-prima pode assumir uma ou outra função, dependendo de combinações com outros componentes ou mesmo em função da temperatura de tratamento térmico” (OLIVEIRA; HOTZA, 2015, p. 30). Esta visão é corroborada por Medri e Landi (2014), que afirmam que a mistura cerâmica tradicional deve incluir três tipos de materiais, independentemente do tipo de produto a ser fabricado: um material plástico (argila), um agente de fluxo para facilitar a fusão (como feldspatos, nefelina, etc.) e um material não plástico para fornecer resistência estrutural (como areia e o chamote).

2.2.1.1 Materiais plásticos

As matérias-primas plásticas caracterizam-se pela presença da plasticidade (capacidade que um material tem de se deformar sem se romper quando submetido a uma força) (RIELLA, 2010). Mineralogicamente, estas características cabem aos argilominerais, um conjunto de materiais com tamanho de grão inferior a $2\mu\text{m}$, compostos por silicatos de alumínio hidratados dispostos em camadas entre as quais podem ocorrer a presença de alguns cátions (KLEIN; DUTROW, 2012).

Conforme exprimem Oliveira e Hotza (2015), a classe das matérias-primas plásticas é basicamente constituída por argilas. Riella (2010) comenta que as argilas plásticas são compostas de caulinita e de outros minerais subordinados (ilita e esmectita), apresentando percentuais variáveis de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Dentre os materiais plásticos, Oliveira e Hotza (2015), destacam as argilas pertencentes aos grupos das caulinitas, montmorilonitas e ilitas. Na cerâmica, as argilas são empregadas com a função de dar plasticidade à composição, dotando capacidade de conformação às peças, de modo a garantir melhores propriedades durante a compactação e resistência mecânica após secagem (RODRIGUEZ *et al.*, 2004; ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMIREZ, 2005).

A seleção das argilas para a produção de porcelanato segue os mesmos critérios: plasticidade, refratariedade e cor de queima clara. A plasticidade, de acordo com Oliveira e

Hotza (2015), é fator fundamental à conformação desta gama de cerâmica e está relacionada diretamente à presença de materiais plásticos e ao teor de umidade. A refratariedade é uma característica adequada à fabricação dos porcelanatos, uma vez que, de acordo com Heck (1996), a sinterização desta tipologia de produto ocorre em temperaturas entre 1.200 e 1.250°C. Para atingir a este requisito, é recomendável recorrer ao emprego de argilas caulínicas (MODESTO; MENEGALLI, 2003; SANCHÉZ, 2003). Essa gama de argila, segundo Riella (2010), é bastante refratária e pode ser plástica ou não, onde a plasticidade, explica Oliveira (2000), depende basicamente da distribuição de tamanho de suas partículas. Por fim, Sánchez (2003) recomenda que os materiais empregados na fabricação de porcelanatos, especialmente os não-esmaltados, devem apresentar cor pós-queima branca; por isso, tais materiais devem conter baixos teores de Fe_2O_3 .

2.2.1.2 Materiais fundentes

Os fundentes têm a função de diminuir a temperatura de queima da cerâmica por meio da formação de fase vítrea viscosa de baixa temperatura, assim influenciando a densidade, a porosidade e a estabilidade dimensional das placas cerâmicas. Englobam principalmente os feldspatos e os feldspatoides sódicos ou potássicos, mas também alguns subprodutos de mineração (como as nefelinas) e algumas argilas, como as argilas ilíticas e/ou carbonáceas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Adicionalmente, Riella (2010) também inclui neste grupo as argilas silicosas, ferruginosas e calcárias.

De acordo com Oliveira e Hotza (2015), os feldspatos são os mais importantes fundentes. “O feldspato é um nome genérico que designa um grupo de minerais semelhantes, compostos de silicatos de alumínio combinados com sódio, potássio ou cálcio e mais raramente bário” (CAVALCANTE; FERREIRA; YADAVA, 2008, p. 29). “Os feldspatos, com estrutura cristalina tridimensional em armação, são classificados segundo o sistema em que cristalizam. Resultam da substituição parcial do Si pelo Al, resultando em três grupos principais: os feldspatos potássicos, os feldspatos sódico-cálcicos e os feldspatos de bário” (RIELLA, 2010, p. 88). São empregados na cerâmica, pois favorecem a formação de fase líquida, contribuem para diminuir a porosidade do produto final e reduzem o coeficiente de expansão térmica global da massa. (CAVALCANTE; FERREIRA; YADAVA, 2008; NAGA *et al.* 2012). Na massa crua, Motta *et al.* (2002) comentam que o mesmo age como desplastificante. O feldspato se comporta como um material refratário em baixas temperaturas; porém este caráter se altera em temperaturas próximas a 1.200°C, quando passa

a atuar como fundente, proporcionando a formação de fase líquida; esta fase líquida contorna as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial (CAVALCANTE; FERREIRA; YADAVA, 2008; ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMIREZ, 2005). Durante este fenômeno, as partículas de feldspato se aglutinam pelo efeito do aquecimento, formando um amálgama que promoverá a diminuição da porosidade e o aumento da resistência da peça (CAVALCANTE; FERREIRA; YADAVA, 2008). Lázaro *et al.* (2012) informam que os feldspatos são amplamente empregados na fabricação de porcelanato, constituindo-se um dos principais componentes da massa. Kummer *et al.* (2007) mostram que o alto refino técnico dos porcelanatos (baixa porosidade, alta resistência e baixa absorção de água) está diretamente ligado à utilização desta gama de matéria-prima.

Os feldspatóides, também inseridos neste grupo, apresentam composição química semelhante à dos feldspatos, mas com um menor teor de sílica. Formam-se quando o magma em consolidação é muito pobre em SiO₂. Este grupo compreende a leucita, a sodalita, a nefelina, a nosana e a hauyana (RIELLA, 2010).

2.2.1.3 Materiais refratários

A refratariedade, segundo Barsoum (2003), é a capacidade que a cerâmica apresenta de suportar temperaturas elevadas. De acordo Oliveira e Hotza (2015), os principais materiais refratários são o quartzo e o quartzito, ambos com elevado teor de sílica em sua composição. Cavalcante, Ferreira e Yadava (2008) comentam que o quartzo é a principal fonte de introdução de sílica na massa. Já o quartzito, de acordo com Klein e Dutrow (2012), é uma rocha compacta formada por grãos de quartzo comprimidos.

Na indústria de revestimentos, os materiais refratários dão uma série de propriedades ao produto. Na conformação da peça, o quartzo “atua diminuindo a plasticidade da massa em virtude das partículas de sílica (SiO₂)” (CAVALCANTE; FERREIRA; YADAVA, 2008, p. 30). Todavia, Oliveira e Hotza (2015) expõem que estes materiais aumentam a permeabilidade do corpo cerâmico e reduzem a retração e o tempo de secagem. O aumento da permeabilidade do suporte cerâmico facilita evaporação da água durante a secagem das peças e as desgaseificações na etapa inicial da queima (MODESTO; BARBOSA JR, 2001). Segundo Cavalcante, Ferreira e Yadava (2008), a estrutura cristalina do quartzo proporciona estabilidade à massa durante as etapas de secagem e queima. No que tange aos porcelanatos não-esmaltados, Sánchez (2003) defende que, quando há poucas impurezas em sua composição, o quartzo (tal qual o feldspato) proporciona maior grau de brancura, bom

desenvolvimento da cor e porosidade mínima ao produto final. Ademais, Oliveira (2000) ressalta que a fundamental função do quartzo é ajustar o coeficiente de expansão térmica.

Apesar de proporcionar algumas vantagens, o emprego do quartzo deve ser moderado. Seu excesso, segundo Martín (2004), pode provocar defeitos dimensionais e estruturais no produto final. Oliveira e Hotza (2015) lembram ainda que o emprego de materiais refratários reduz a resistência mecânica das placas cerâmicas a verde e a queimado. Por fim, Riella (2010) ressalta ainda que o quartzo sofre uma transformação polimórfica à temperatura de 573°C. Embora não acarrete conseqüências graves, é aconselhável que a passagem por esta temperatura seja lenta, especialmente no resfriamento do produto, para não provocar trincas no suporte (RIELLA, 2010).

2.2.2 Subprodutos

2.2.2.1 Resíduos crus

Os resíduos crus abrangem “restos de matérias-primas, aditivos e peças cruas” (MONFORT; ENRIQUE, 1996, p.16). Em outras palavras, enquadram-se como resíduos crus todos os materiais que ainda não passaram por transformações na etapa de queima. Por apresentarem a mesma composição da massa cerâmica, Modesto *et al.* (2003) explicam que é comum retroalimentá-los ao processo de fabricação como se fossem uma matéria-prima, sem que tal prática cause maiores problemas.

2.2.2.2 Resíduos queimados (chamote)

Vieira, Souza e Monteiro (2004) atribuem o termo “chamote” ao produto cerâmico descartado pós-queima. Converte-se em chamote, na visão de Modesto *et al.* (2003), todo o produto acabado que é descartado por apresentar falhas. Felipe-Sesé, Eliche-Quesada e Corpas-Iglesias (2011) comentam que o chamote é uma potencial fonte de óxidos, em especial, de sílica. A grande relevância da sílica para a cerâmica abre uma importante possibilidade de reciclagem deste subproduto.

Dadas estas características, o chamote pode ser triturado e utilizado na etapa de preparação de massa como se fosse uma matéria-prima (CAVALCANTE; FERREIRA; YADAVA, 2008; MEDRI, LANDI, 2014). No corpo cerâmico, apresenta a capacidade de aumentar a permeabilidade do suporte e facilitar a eliminação dos gases produzidos no

interior da peça durante a etapa de queima (MODESTO; BARBOSA JR, 2001). Seu emprego auxilia no fornecimento de resistência estrutural ao corpo cerâmico (MEDRI, LANDI, 2014). Como já passou por processo de sinterização, o chamote pode ser empregado como uma fonte de material inerte. Neste sentido, Felipe-Sesé, Eliche-Quesada e Corpas-Iglesias (2011) mostram que o chamote perde pouca massa quando aquecido e mantém um comportamento térmico com poucas oscilações. Conforme expõem Andreola *et al.* (2016), o chamote também atua na redução de plasticidade e ajuda a controlar o encolhimento durante a secagem.

Entretanto, a retroalimentação de quebras queimadas deve ser ministrada com cautela. De acordo com Modesto *et al.* (2003), por ser muito duro, o chamote tende a dificultar a operação de moagem. Além disso, Campelo *et al.* (2006) mostram que a adição de chamote à massa tende a aumentar a absorção de água e diminuir o percentual de retração que a peça cerâmica sofre após a queima. A presença de quebras queimadas na constituição da massa cerâmica tende ainda a diminuir a densidade aparente das peças, aumentar a porosidade e diminuir a resistência mecânica das mesmas após a queima (CASAGRANDE *et al.*, 2008). Casagrande *et al.* (2008) explicam que estes efeitos podem ser contornados através do aumento de pressão de compactação, durante a etapa de conformação, ou com o aumento da temperatura de queima, mas em ambos os casos, acarretar-se-á maior desgaste nos equipamentos e aumento nos custos de produção. Por fim, a adição de chamote também diminui a compressibilidade da massa na conformação, o que pode ocasionar o surgimento de defeitos no produto final (SANCHÉZ, 2003).

2.2.2.3 Lamas do tratamento de águas

De acordo com Monfort e Enrique (1996), as “lamas” compreendem todos os subprodutos sólidos oriundos do tratamento de limpeza de águas residuárias. Dinçer e Kargi (2000) explanam que os efluentes cerâmicos consistem de uma grande quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos em água. Normalmente, estes efluentes são drenados ao longo da linha de produção (AL HOSENY *et al.*, 2018). Ao chegar à estação de tratamento de efluentes, as partículas suspensas são separadas da água por precipitação, gerando água clarificada e um resíduo sólido: a lama (DINÇER; KARGI, 2000; MODESTO *et al.*, 2003). Por isso, Al Hoseny *et al.* (2018) definem as lamas como sendo o sedimento procedente da decantação de partículas suspensas nas águas do processo de fabricação cerâmica.

As lamas são compostas de uma mistura de resíduos oriundos da preparação do suporte cerâmico e do setor de decoração (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002). Contêm

tanto partículas grossas (feldspato, quartzo e produtos defeituosos moídos) quanto partículas finas (minerais de argila, como caulinita e mica) (AL HOSENY *et al.*, 2018). Adicionalmente, as lamas também podem conter elementos perigosos, como cádmio, chumbo, cromo, fluoretos e sulfatos – o que as classificam como sendo um resíduo sólido não inerte (classe II da norma ISO 10.0004:1997). Dada a periculosidade destes compostos, o destino mais comum dos resíduos lamacentos é o descarte em aterros sanitários (FERNANDES; OLIVEIRA; HOTZA, 2003). Seu descarte, entretanto, constitui um problema sério devido a sua grande quantidade produzida a cada ano e ao crescente custo de disposição final, além de representar um risco ao meio ambiente (AL HOSENY *et al.*, 2018).

No que tange a sua reciclagem, Monfort e Enrique (1996) sugerem que as lamas podem ser reaproveitadas no próprio processo cerâmico de dois modos: retroalimentando-as na preparação de massa; ou utilizando-as como matéria-prima na fabricação de fritas e esmaltes. De acordo com Costa, Ribeiro e Labrincha (2002), a composição química das lamas é semelhante à mistura de matérias-primas que as originaram e, por isso, a sua retroalimentação no processo é facilitada. Quando reciclada na própria massa, as lamas lhe dotam fundência, fruto da presença de metais em partículas de tamanho diminuto (COSTA; RIBEIRO; LABRINCHA, 2002). O aumento da fusibilidade é interessante, pois, segundo Riella, Franjndlich e Durazzo (2002), os materiais fundentes na massa cerâmica ajudam a diminuir a porosidade da peça empregando-se temperaturas menores de queima. Contudo, Melchiades *et al.* (2001) mostram que os fundentes estão relacionados a deformações dimensionais, especialmente nos produtos greisificados e, portanto, devem ser utilizados com parcimônia. Quando o processo produtivo é dotado de duas estações de tratamento, sendo uma destinada ao efluente de fabricação de suporte e outra ao efluente de esmaltação, as lamas da segunda estação podem ser aproveitadas na fabricação de novos esmaltes ou de fritas (FERNANDES; OLIVEIRA; HOTZA, 2003; MONFORT; ENRIQUE, 1996). Entretanto, Casagrande *et al.* (2008) recomendam este tipo de reutilização para a produção de esmaltes de tons escuros, uma vez que, de acordo com Monfort e Enrique (1996), há grande heterogeneidade de componentes nas lamas. As lamas de esmalte também podem ser empregadas para substituir os feldspatos nas massas cerâmicas. Wannagon, Sornlar e Choeycharoen (2012) mostram que é possível substituir até 100% do feldspato na formulação de massa de um revestimento greisificado por lodo de esmalte cerâmico.

2.2.3 Metodologias de desenvolvimento de produtos

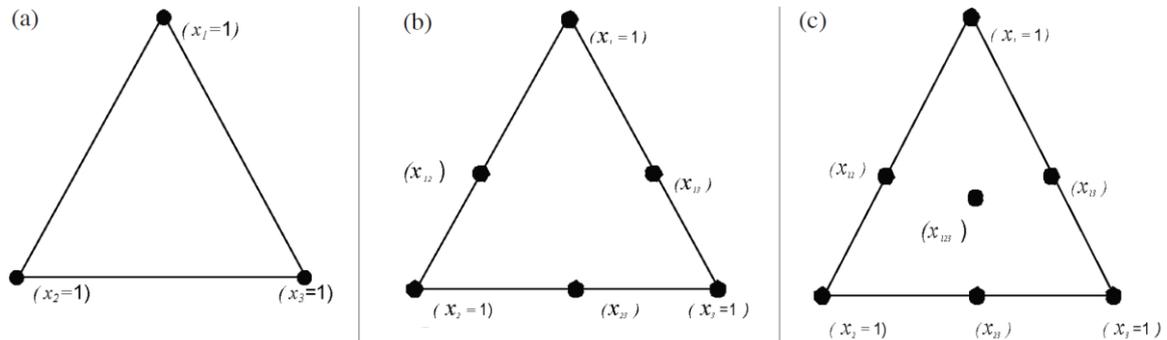
2.2.3.1 Planejamento de misturas

O propósito de um planejamento de experimentos é obter modelos para correlacionar as variáveis de resposta com as variáveis de entrada (CORONADO; SEGADÃES; ANDRÉS, 2014). Quando tais planejamentos são aplicados a misturas de componentes, percebe-se uma importante particularidade: as propriedades da mistura não são definidas pelas quantidades totais de seus componentes, mas sim pelas proporções destes (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Por esse motivo, Bahiense *et al.* (2008) informam que nas misturas, os componentes variam em termos percentuais, mas a soma total destes sempre será 100%. Assim, quando as condições do processo são mantidas constantes, as propriedades dos produtos (variáveis de resposta) são determinadas pela proporção dos componentes na mistura (variáveis de entrada) (CORONADO; SEGADÃES; ANDRÉS, 2014).

Embora se possam estudar misturas com dois, com três ou com mais de três componentes, este último é uma extensão do penúltimo, que por sua vez é análogo ao primeiro (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). No estudo da cerâmica, é comum empregar-se misturas triaxiais, uma vez que as matérias-primas habitualmente podem ser divididas em três grupos, de acordo com o diferente papel que exercem durante o processamento: plástico (argilas), fundente (feldspato) e enchimento (quartzo) (CORONADO; SEGADÃES; ANDRÉS, 2014). Dada a importância das composições triaxiais para a cerâmica, abordar-se-á, nesta seção, apenas a metodologia para misturas ternárias.

Neste contexto, o primeiro passo para implementação da metodologia, de acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), consiste em descrever o modelo. Para Calado e Montgomery (2003), os modelos mais utilizados para misturas são: linear, quadrático, cúbico completo e cúbico especial. Depois, faz-se “um planejamento experimental, especificando as composições das misturas a serem estudadas. Esse planejamento tem como objetivo testar os parâmetros do modelo testado com o mínimo de erro” (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007, p. 189). A escolha dos pontos experimentais pode ser feita de dois modos, segundo Calado e Montgomery (2003): (a) *simplex-lattice*, ou (b) *simplex-centróide*. O primeiro, mostram Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), considera seis pontos experimentais (um em cada componente puro e um para cada mistura binária); já o segundo é usado principalmente para modelos cúbicos e considera sete pontos experimentais, sendo os seis pontos do primeiro e mais um ponto central. A Figura 3 ilustra as diferenças entre *simplex-lattice*, ou (b) *simplex-centróide*.

Figura 3 – Localização dos pontos experimentais no gráfico de misturas ternárias: *simplex-lattice* para modelo (a) linear e (b) quadrático; e (c) *simplex-centróide* para modelo cúbico



Fonte: Adaptado de Bahiense *et al.* (2008).

Realizados os ensaios, expõem Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), avalia-se o ajuste dos modelos frente aos resultados experimentais e plotam-se os modelos em gráficos ternários, onde cada vértice representa um componente puro e cada aresta representa a mistura binária entre dois componentes. Dentre todos, será escolhido para representar o sistema aquele modelo que estatisticamente melhor descrever a realidade.

De modo geral, o planejamento de misturas é bastante empregado no desenvolvimento de produtos cerâmicos. Menezes *et al.* (2008) exprimem que tal metodologia é uma ferramenta poderosa para o planejamento e análise de experimentos, permitindo avaliar a influência dos componentes da mistura sobre as propriedades tecnológicas. Correia, Hotza e Sedalhães (2004), por sua vez, mostram que o planejamento de misturas ternárias permite o cálculo de modelos de regressão relacionando a composição do corpo cerâmico com parâmetros de controle – como a retração linear e a absorção de água. Desta forma, a metodologia pode ser utilizada para selecionar a melhor combinação de três matérias-primas capaz de produzir, sob condições constantes de processamento, um corpo cerâmico com propriedades especificadas. Correia *et al.* (2009) ainda acrescentam que o emprego desta metodologia na fabricação de cerâmicas possibilita a previsão dos efeitos causados por uma mudança nas matérias-primas, ou em suas proporções, nas várias etapas de processamento produtivo.

2.2.3.2 Tentativa e erro

Trabalhos como os de Modesto *et al.* (2003), Vieira, Souza e Monteiro (2004), Godinho, Holanda e Silva (2005) e Casagrande *et al.* (2008) valem-se deste método. Nele, os

percentuais dos componentes da massa são variados aleatoriamente. A cada mudança na composição, parâmetros de interesse são avaliados. Ao final do trabalho, elege-se a composição que apresentou os melhores resultados. Embora bastante simples, o método tentativa e erro não indica necessariamente o ponto ótimo do sistema – neste caso, o ponto ótimo pode ser entendido como sendo a composição de cada componente que propiciará as melhores respostas dos parâmetros de interesse. Ele apenas aponta qual das composições testadas apresentou os melhores resultados. Por isso, é interessante refinar os resultados obtidos. Neste sentido, Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007) aconselham utilizar modelos de otimização como a metodologia de superfícies de resposta ou o método simplex sequencial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi planejada para ser realizada em três etapas, conforme o diagrama apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Metodologia de pesquisa empregada no desenvolvimento de produto cerâmico ecológico



Fonte: O autor (2019).

A primeira das etapas consistiu em caracterizar os subprodutos a serem utilizados – chamote, lamas do tratamento de águas residuárias e resíduos crus – bem como suas misturas. A segunda etapa refere-se ao desenvolvimento dos novos produtos, onde se valeu da modelagem matemática dos dados angariados durante a etapa de caracterização para se obter formulações de massa de produtos ecológicos. Por fim, a validação buscou reproduzir em laboratório os produtos ecológicos obtidos na segunda etapa.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS

Sendo a maior etapa desta pesquisa, a caracterização consistiu na determinação de uma série de parâmetros experimentais necessários para se identificar as propriedades dos subprodutos e de suas misturas, de modo a gerar subsídios que permitissem o desenvolvimento dos novos produtos na etapa posterior. Dado sua complexidade, esta etapa foi subdividida em oito fases. A Figura 5 ilustra as subdivisões desta etapa, bem como as condições operacionais e ensaios laboratoriais relacionados a cada uma destas:

Figura 5 – Fases da etapa de caracterização

FASES DA CARACTERIZAÇÃO	CONDIÇÕES OPERACIONAIS	ENSAIOS / CONTROLES
Coleta e secagem dos subprodutos	- Secagem à 110°C, por 24h	- Umidade (%) - Resíduo bruto #45 µm (%)
Caracterização térmica, química e estrutural	-	- Análise térmica: TG, DTA - Análise química: FRX - Análise estrutural: MEV
Preparação das formulações-teste	- 1.000 g/formulação	-
Moagem a úmido das formulações	- Moinho gira-jarro de 3L - 35% de sólidos na barbotina	- Resíduo de moagem #45 µm (%): 2,0-3,0 - Tempo de moagem (min)
Secagem, destorroamento e umidificação	- Secagem à 110°C, por 24h - Destorroamento #850 µm - Retirada de grumos #2380 µm	- Umidade (%): 6,0-7,0
Conformação	- Desaeração: 50 kgf/cm ² - Pressão variável: 250, 325, 400 kgf/cm ²	-
Secagem	- Secagem à 110°C, por 24h	- Densidade aparente (g/cm ³)
Queima	- Taxa aquecimento: 10°C/min - Permanência: 4 min - Temperatura variável: 1120, 1160, 1200°C - Exigências normativas	- Perda ao fogo (%) - Contração linear (%) - Absorção de água (%) - Densidade aparente (g/cm ³)

Fonte: O autor (2019).

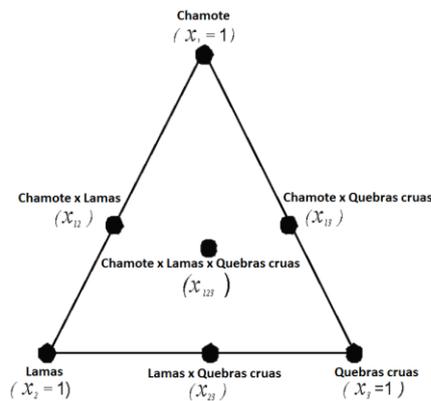
A primeira das fases visava coletar e realizar a secagem dos subprodutos. Nela, os três subprodutos foram coletados em uma grande fabricante de revestimentos cerâmicos do sul do Estado de Santa Catarina, que gentilmente os cedeu para desenvolvimento deste trabalho. Após a coleta, os subprodutos foram secos à 110°C em estufa laboratorial por, no mínimo, 24 horas. Ao final desta fase, mensurou-se a umidade *in natura* e o resíduo bruto em malha com abertura de 45µm de cada um dos materiais, conforme metodologia disposta no Apêndice A deste trabalho. Ressalta-se que a umidade *in natura* é importante para determinar a facilidade de manuseio do subproduto dentro do ambiente fabril. Já o resíduo bruto é um importante indicador do gasto energético que será demandado durante a operação de moagem dos subprodutos.

A fase de caracterização tinha por objetivo mapear as propriedades dos subprodutos coletados, visando-se planejar as próximas fases da pesquisa. Para facilitar a abordagem, as análises de caracterização foram reunidas em três grupos: (a) análise térmica; (b) análise química; e (c) análise estrutural. A análise térmica envolveu os ensaios de análise termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA), os quais foram realizados empregando-se um analisador térmico da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter. As análises foram realizadas em amostras secas *in natura*, na forma de pó, empregando-se taxa

de aquecimento de 10°C/min e temperatura máxima de 1.200°C em atmosfera ambiente. Já a análise química abarcou a determinação da composição química, em termos de óxidos, por meio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A análise foi executada em equipamento da marca PANalytical, modelo Epsilon3, empregando pastilhas prensadas a seco das amostras *in natura* dos três subprodutos estudados. Por fim, realizou-se a análise estrutural nos subprodutos, a qual contemplava a realização de ensaios de microscopia de varredura eletrônica (MEV). O ensaio foi realizado em pequenos pedaços secos (fragmentos) retirados aleatoriamente dos subprodutos *in natura*. No caso das lamas, que não apresenta fragmentos em sua composição, foi necessário formar uma pastilha por prensagem a seco para que as mesmas pudessem ser analisadas no microscópio. Para todos os subprodutos analisados, empregou-se um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6390LV, à 15kV, onde as amostras foram ampliadas 500, 1.500 e 5.000 vezes.

A fase de preparação das formulações-teste marca o início da caracterização física dos subprodutos e de suas misturas. O primeiro passo desta fase consistiu em definir uma metodologia para tal. Objetivava-se, com isto, estabelecer critérios para caracterizar os subprodutos em laboratório, de modo que os resultados obtidos ao final de todas as fases da etapa de caracterização servissem de subsídio para o desenvolvimento dos novos produtos. Desta forma, optou por empregar o planejamento experimental do tipo *simplex-centróide* para misturas ternárias. Embora tal metodologia seja cega quanto à ciência cerâmica e ao equilíbrio de fases, sua capacidade de discernir efeitos sinérgicos e antagônicos de variáveis pode ser muito útil quando se trata de explorar alternativas para reutilização de subprodutos (CORONADO, SEGADÃES E ANDRÉS, 2014). Assim sendo, por meio desta metodologia foram estudadas as características físico-químicas dos três subprodutos da fabricação de porcelanato em questão, bem como de suas misturas (doravante denominadas como formulações-teste ou formulações de massa), totalizando sete composições, a saber: (a) uma formulação para cada componente puro; (b) três formulações para misturas binárias de igual proporção entre os componentes; e (c) uma composição ternária em iguais proporções de componentes. Este procedimento permitiu caracterizar os subprodutos de modo amplo, apurando tanto suas propriedades individuais, como também os efeitos sinérgicos e antagônicos de suas misturas. A imagem apresentada na Figura 6 ilustra as formulações desenvolvidas em um gráfico ternário característico dos planejamentos do tipo *simplex-centroide*.

Figura 6 – Localização dos pontos experimentais no gráfico de misturas ternárias *simplex-centróide*



Fonte: Adaptado de Bahiense *et al.* (2008).

Em termos percentuais, as sete formulações teriam a composição exposta na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulações de massa empregadas no desenvolvimento de produto cerâmico ecológico

Formulação	Tipo de Mistura	Subprodutos de porcelanato utilizados (%)		
		Chamote	Lamas	Quebras cruas
FC	Pura	100,0	-	-
FL	Pura	-	100,0	-
FR	Pura	-	-	100,0
FCL	Binária	50,0	50,0	-
FCR	Binária	50,0	-	50,0
FLR	Binária	-	50,0	50,0
FCLR	Ternária	33,3	33,3	33,3

Fonte: O autor (2019).

Conforme se pode observar na Tabela 3, adotou-se uma notação para simplificar a nomenclatura das formulações de massa desenvolvidas. Neste sentido, atribuiu-se “C” às formulações que empregam chamote, “L” àquelas que empregam lamas, e “R” às fórmulas que empregam resíduos crus. A combinação de letras em pares ou em trio denota que a formulação em questão consiste em uma mistura binária ou ternária, respectivamente.

Definidas as composições, ainda na fase de preparação das formulações-teste, os subprodutos secos foram destorroados e pesados segundo a proporção estabelecida no planejamento *simplex-centroide* (Tabela 3), de modo a constituir as sete formulações de massa anteriormente citadas, cada qual com 1.000g.

A moagem de cada uma das formulações de massa se realizou a úmido, em moinho gira-jarro de porcelana da marca Servitech com volume de 3L e rotação de 64rpm. Todas as moagens foram realizadas na proporção de 65% de água para 35% de sólidos (em massa), visando-se dispensar o uso de defloculantes. Como elemento moedor, empregou-se uma carga calibrada de bolas de alumina de alta densidade, nas quantidades e proporções indicadas na Tabela 4. A operação foi conduzida até que a fração não moída (resíduo de moagem) estivesse compreendida entre 2,0 e 3,0% em malha de abertura 45 μ m. A metodologia empregada na execução do ensaio de resíduo de moagem encontra-se no Apêndice A deste trabalho.

Tabela 4 – Distribuição de elementos moedores nos moinhos de laboratório

Tamanho	Diâmetro (mm)	Quantidade	
		Em peso (g)	Em percentual (%)
Pequeno	14	1.380	60,0
Médio	20	690	30,0
Grande	30	230	10,0
Total	-	2.300	100,0

Fonte: O autor (2019).

Terminadas as moagens, as barbotinas obtidas pela mistura de água e subprodutos foram secas em estufa à 110°C até peso constante. Uma vez secos, os materiais moídos foram destorroados e peneirados em tamiz de abertura 850 μ m, a fim de retirar grumos passíveis de prejudicarem as operações posteriores. Com auxílio de uma pipeta, adicionou-se 7% de água (em base úmida) aos materiais moídos para que, no momento da conformação, estes apresentassem umidade entre 6 e 7%. Após esta operação, as formulações foram granuladas em malha de abertura 2.380 μ m, sendo posteriormente acondicionadas em recipientes fechados para homogeneização da umidade por, no mínimo, 48 horas.

Finda esta fase, as formulações foram conformadas em prensa hidráulica, de modo a se obter um conjunto de corpos de prova cilíndricos de, aproximadamente, 10g de massa e 40mm de diâmetro, para a realização dos ensaios físicos (relação de peso por área igual a 0,8 g/cm²). A operação de conformação se deu em duas fases. A primeira, denominada desaeração, consistiu em submeter os pós à pressão específica de 50 kgf/cm² com o intuito de diminuir significativamente a quantidade de ar que ficaria oclusa no interior do corpo de prova por ocasião da conformação e, assim, diminuir a incidência de alguns defeitos.

Imediatamente após a desaeração, realizou-se a compactação propriamente dita, onde foi aplicada a pressão de conformação. Com o intuito de se confeccionar diagramas para melhor estudar esta operação, definiu-se que a conformação se daria em três pressões específicas distintas: 250, 325 e 400 kgf/cm².

Na sétima fase da etapa de caracterização, os corpos de prova foram secos em estufa à 110°C por 24 horas ou até peso constante e, posteriormente, submetidos ao ensaio de densidade aparente por empuxo de mercúrio, conforme preconizado no trabalho de Dal Bó, Neves e Amaral (2002). Este é um dos ensaios mais importantes da indústria de placas cerâmicas, haja vista que a densidade aparente influi de maneira decisiva na contração linear, na absorção de água, na deformação piropelástica e na resistência mecânica da peça prensada. Desta forma, por meio da execução do referido ensaio, pode-se prever o comportamento das peças prensadas em diferentes etapas do processo de manufatura (DAL BÓ; NEVES; AMARAL, 2002). O método de ensaio utilizado se encontra no Apêndice A deste trabalho.

Posteriormente, os corpos de prova foram queimados em forno laboratorial em distintas temperaturas máximas, a saber: 1.120, 1.160 e 1.200°C. Tal qual observado na etapa de conformação, esta medida permite a confecção de diagramas de queima que proporcionam uma melhor compreensão da referida operação. Independentemente da temperatura máxima empregada, todas as queimas foram realizadas com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de permanência na temperatura máxima de 4 minutos. Ao seu final, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de: perda ao fogo, contração linear, absorção de água, resistência à flexão e densidade aparente por empuxo de mercúrio. Com exceção deste último, que se valeu da metodologia apresentada no trabalho de Dal Bó, Neves e Amaral (2002), a execução dos demais os ensaios valeram-se das diretrizes da norma NBR 13.818:1997 (ABNT, 1997) ou da metodologia de análise empregada por Livramento *et al.* (2017), conforme se pode evidenciar no Apêndice A deste trabalho.

Finalizadas todas as fases da etapa de caracterização, os resultados coletados foram tratados estatisticamente e plotados em gráficos ternários com auxílio do programa computacional StatSoft Statistica 7. O mesmo software foi utilizado para gerar modelos matemáticos capazes de descreverem o comportamento dos parâmetros analisados com significância estatística de 95%. Com o comportamento devidamente mapeado de todos os parâmetros estudados, para todas as formulações-teste e condições operacionais, reuniram-se subsídios suficientes para se passar à etapa de desenvolvimento dos novos produtos.

3.2 DESENVOLVIMENTO DOS NOVOS PRODUTOS

Etapa mais importante da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos almejava empregar os resultados reunidos durante a caracterização dos subprodutos para projetar no mínimo um revestimento cerâmico ecológico que atendessem às diretrizes das normas ISO 13.006:2018 e NBR 13.818:1997. Tal projeto consistiu na definição de formulações de massa, bem como na escolha das condições operacionais ótimas em termos de pressão de conformação e temperatura de queima, mediante análise dos modelos matemáticos de caracterização dos subprodutos e suas misturas. Haja vista a complexidade envolvida, a etapa foi subdividida em três fases, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 – Fases da etapa de desenvolvimento dos novos produtos

FASES DO DESENVOLVIMENTO	CONDIÇÕES OPERACIONAIS	ENSAIOS / CONTROLES
Seleção dos parâmetros de interesse	Subsídios de seleção: - técnico: normas; - financeiro: custos; - produtivo: DFM	-
Modelagem matemática dos novos produtos	- Emprego do software StatSoft Statistica	-
Obtenção das formulações e condições ótimas	- Novos produtos devem atender às normas; - Definição de pressão e temperatura ótimas	-

Fonte: O autor (2019).

Como a quantidade de parâmetros avaliados durante a etapa de caracterização era muito vasta, a primeira fase desta etapa consistiu em selecionar os parâmetros de interesse dentre todos os arrolados. A escolha dos parâmetros levou em consideração critérios técnicos, financeiros e produtivos, os quais empregaram como subsídios, respectivamente: as normas ISO 13.006:2018 e NBR 13.818:1997; os custos de produção; e a metodologia *Design for Manufacture* (ou simplesmente DFM).

Na fase seguinte, os modelos matemáticos obtidos ao final da etapa de caracterização para os parâmetros de interesse foram cruzados com auxílio do programa computacional StatSoft Statistica 7. Deste cruzamento, obtiveram-se gráficos ternários sobrepostos, os quais revelaram uma ou mais formulações passíveis de serem desenvolvidas em laboratório. Da análise de tais gráficos, determinou-se: (a) a classe de produto cerâmico (BIa, BIb, BIIa, BIIb ou BIII) mais propícia a ser obtida empregando-se os subprodutos estudados; (b) as condições

operacionais ótimas para cada formulação potencial; (c) os custos relacionados à fabricação; (d) estimativas do tempo de moagem das formulações potenciais; e (e) os limites de aceitação estatístico dos parâmetros de interesse em cada formulação potencial no nível de significância de 95%.

Na fase de obtenção das formulações e condições ótimas, empregaram-se os subsídios levantados na fase de modelagem matemática para se determinar formulações de massa ecológicas com potencial para constituir um novo produto, bem como as condições de operação ótimas que as favorecem, em termos de pressão de prensagem e de temperatura de queima. Uma vez identificadas, estas formulações foram reproduzidas na etapa de validação.

3.3 VALIDAÇÃO

Na última etapa da pesquisa, denominada como validação, as composições obtidas na etapa de desenvolvimento dos novos produtos foram reproduzidas em laboratório sob suas condições ótimas de trabalho. Tinha por objetivo avaliar a robustez do planejamento experimental do tipo *simplex-centroide* para o desenvolvimento de produtos e validar os resultados obtidos pelos modelos matemáticos. Assim como realizado com as demais etapas desta pesquisa, a validação também foi subdividida em fases, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 8.

Figura 8 – Fases da etapa de validação

FASES DA VALIDAÇÃO	CONDIÇÕES OPERACIONAIS	ENSAIOS / CONTROLES
Reprodução laboratorial das formulações-ótimas	- Procedimento empregado na etapa de caracterização, sob as condições-ótimas de trabalho	- Ensaios físicos previstos na etapa de caracterização; - Ensaios adicionais: granulometria, absorção de água (ASTM), resistência à flexão; - Análise estrutural: MEV, DRX.
Avaliação estatística dos resultados	- Emprego do software StatSoft Statistica	-
Conclusões	- À luz dos modelos matemáticos e das exigências normativas	-

Fonte: O autor (2019).

Na primeira delas, as formulações eleitas ao final da etapa de desenvolvimento dos novos produtos foram submetidas às mesmas fases e ensaios previstos na etapa de

caracterização dos subprodutos, empregando-se as condições-ótimas de pressão de compactação e de temperatura de queima.

Adicionalmente, realizaram-se nesta fase os ensaios de: distribuição granulométrica; determinação do módulo de resistência à flexão, conforme preconiza a norma NBR 13.818:1997; e absorção de água, segundo a norma americana ASTM C373-88. No caso do ensaio de distribuição granulométrica, as amostras das formulações eleitas – após serem moídas, secas e granuladas – foram diluídas em água, de modo a formar uma suspensão passível de ser analisada em um equipamento a laser da marca Cilas, modelo 1064. O equipamento operou com laser de comprimento de onda de 820nm, determinando a distribuição de tamanhos pelo método Mie. A determinação do módulo de resistência à flexão empregou corpos de prova retangulares de 30mm X 60mm, confeccionados especialmente para este fim e sob as mesmas condições de processamento daqueles utilizados para a caracterização física. O ensaio foi realizado empregando-se um crômetro da marca Gabrielli, modelo CRAB 424, segundo a metodologia definida na norma NBR 13.818:1997. Já a absorção de água segundo a normativa americana valeu-se das mesmas amostras empregadas nos demais ensaios de validação. A metodologia utilizada tanto na determinação do módulo de resistência à flexão quanto da absorção de água segundo a norma ASTM C373-88 estão descritas em detalhes no apêndice A deste trabalho.

Ao final da fase de reprodução laboratorial das formulações-ótimas, os corpos de prova das composições desenvolvidas foram submetidos a análises estruturais, com o objetivo de se avaliar a estrutura físico-química dos novos produtos. Neste contexto, duas foram as análises realizadas: a difração de raios X (DRX) e a microscopia de varredura eletrônica (MEV). O ensaio de difração de raios X foi realizado nas amostras sinterizadas (pós-queima), em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, 30kV e 15mA. As amostras foram analisadas valendo-se da faixa de varredura angular (2θ) variando de 3 a 90°, com incremento angular de 0,02° e velocidade angular de 1°/min. A microscopia de varredura eletrônica foi realizada à 15kV em um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6390LV, onde os corpos de prova a seco e pós-queima foram ampliados 500, 1.500 e 5.000 vezes.

Na fase de avaliação estatística, os dados coletados na fase anterior foram validados estatisticamente com auxílio do programa computacional StatSoft Statistica 7, de modo a ratificar a significância dos resultados no nível de 95% de confiança. Caso os resultados se apresentassem dentro da faixa de significância estatística, o modelo seria validado; do contrário, seria rejeitado.

Por fim, todos os resultados levantados ao longo da corrente etapa foram analisados, onde se pôde concluir acerca da viabilidade de se empregar subprodutos da fabricação de porcelanato para o desenvolvimento de um ou mais produtos ecológicos. Esta apreciação levou em conta as previsões realizadas pelos modelos matemáticos obtidos na etapa de caracterização, bem como o atendimento aos requisitos técnicos definidos nas normas ISO 13.006:2018 e NBR 13.818:1997.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 NOTAÇÃO UTILIZADA PARA OS RESULTADOS

Durante a pesquisa, uma grande quantidade de dados foi coletada. Em cada coleta, variou-se a composição da formulação de massa, a pressão empregada na compactação dos corpos de prova e a temperatura de queima. A variação de tantos elementos gerou um universo de dados que demandaram a adoção de uma notação para melhor identificá-los quando da sua apresentação dos gráficos ternários. Assim, visando-se simplificar a exposição dos resultados e facilitar sua abordagem, foram desenvolvidas notações para as formulações-teste e para as condições operacionais empregadas (pressão de prensagem e temperatura de queima). A Tabela 3, disposta no capítulo 3 deste trabalho, dispõe sobre a notação empregada para a nomenclatura das formulações-teste. Já a Tabela 5 dispõe sobre a notação utilizada para as condições operacionais.

Tabela 5 – Notação simplificada das condições operacionais

Temperatura de queima (°C)	Pressão de compactação (kgf/cm ²)		
	250	325	400
1.120	2A	3A	4A
1.160	2B	3B	4B
1.200	2C	3C	4C

Fonte: O autor (2019).

A combinação entre as notações das Tabelas 3 e 5 simplifica grandemente o referenciamento dos resultados. Desta maneira, por exemplo, FCL 3B refere-se à formulação-teste obtida pela mistura binária entre chamote e lamas, a qual foi compactada a 325kgf/cm² e queimada a 1.160°C. Feito este adendo, apresentam-se a seguir os resultados coletados ao longo da pesquisa, os quais foram agrupados segundo a etapa em que foram gerados.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS

A etapa de caracterização promoveu a coleta dos dados mais essenciais da pesquisa, os quais subsidiaram as etapas posteriores. Dentre estes, listam-se: umidade *in natura* dos subprodutos, resíduo bruto dos subprodutos em malha de 45µm de abertura, análise térmica,

análise química, análise estrutural, tempo de moagem, densidade aparente a seco e pós-queima, perda ao fogo, contração linear, absorção de água e custos de produção. A determinação dos parâmetros umidade *in natura*, resíduo bruto, análise térmica, análise química, análise estrutural, tempo de moagem e custo de produção foram realizados com uma única amostra e, portanto, não foi possível realizar uma análise estatística mais apurada em seus resultados. Dentre estes, foi possível obter modelos matemáticos capazes de descrever o comportamento dos parâmetros umidade *in natura*, resíduo bruto, tempo de moagem e custo de produção. A qualidade destes modelos, porém, não pode ser testada devido à falta de graus de liberdade para tal. Já a determinação dos parâmetros absorção de água, densidade aparente a seco e pós-queima, perda ao fogo e contração linear se valeram de cinco réplicas – ou seja, cada ensaio contou com cinco corpos de prova, permitindo-se uma melhor apuração estatística destes. Todos foram submetidos à modelagem matemática, bem como a avaliação estatística acerca da qualidade dos modelos gerados.

Nos parâmetros que contaram com quintuplicata, a qualidade dos modelos matemáticos gerados foi testada computacionalmente por meio do emprego de análise de variância (ANOVA). Para cada um dos parâmetros analisados, em cada uma das formulações-teste e em cada uma das condições operacionais, obtiveram-se três modelos matemáticos: um linear, um quadrático e um cúbico especial. Após serem analisados por meio da ANOVA, foi selecionado o modelo que apresentasse maior significância estatística ao nível de confiança de 95%, o qual passaria a representar o comportamento daquele parâmetro nas etapas seguintes da pesquisa. Embora todas as análises de variância tenham sido realizadas, a apresentação dos seus resultados foi suprimida, haja vista que o grande número de dados praticamente inviabiliza sua exibição. Por isso, ao longo deste capítulo, apresentam-se apenas os gráficos dos modelos matemáticos que foram selecionados pela ANOVA para cada formulação-teste, em cada uma das condições operacionais estudadas. Os resultados utilizados para a confecção dos modelos matemáticos, contudo, estão listados juntamente de seus desvios padrões no Apêndice B deste trabalho. Já os coeficientes dos melhores modelos de cada um dos parâmetros estudados podem ser encontrados no Apêndice C.

4.2.1 Aspecto visual dos subprodutos

Embora não se trate de um resultado propriamente dito, o aspecto visual dos subprodutos *in natura* é bastante importante. Por meio deste, é possível se ter ideia de propriedades importantes dos subprodutos, como sua granulometria, sua umidade e sua

estrutura física. Desta forma, a Figura 9 apresenta o aspecto visual dos subprodutos estudados nesta pesquisa no momento em que os mesmos foram coletados no ambiente industrial.

Figura 9 – Aspecto visual do chamote, das lamas e dos resíduos crus, respectivamente



Fonte: O autor (2019).

Conforme se pode observar, o chamote se apresenta como um material granuloso, seco e bastante resistente. Tal aspecto é fruto do processo de britagem, que é realizado a fim de diminuir os riscos de acidente durante a manipulação do chamote e facilitar sua disposição como material de aterro. Observa-se ainda que os fragmentos de chamote apresentam heterogeneidade de coloração e que, em alguns casos, o fragmento apresenta-se recoberto por uma camada de esmalte cerâmico. Isto denota que a unidade fabril que gerou o chamote produz tanto porcelanatos naturais quanto esmaltados.

Já as lamas mostram-se muito úmidas, aglomerando-se com facilidade. Embora alguns aglomerados sejam sensivelmente grandes, estes se desfazem com pouco esforço. A aglomeração das partículas é resultado da filtroprensagem, operação realizada ao final do tratamento de efluente para reduzir a quantidade de água nas lamas.

Os resíduos crus, por sua vez, são compostos basicamente por pó atomizado, fragmentos de peças cerâmicas que não conseguiram resistir aos esforços do processo de fabricação e, em menor grau, restos de matéria-prima. Todos os componentes apresentam-se bastante secos. Os fragmentos de peças, embora não tenham passado por sinterização, são bastante resistentes aos esforços. Entretanto, desfazem-se com facilidade quando adicionados à água.

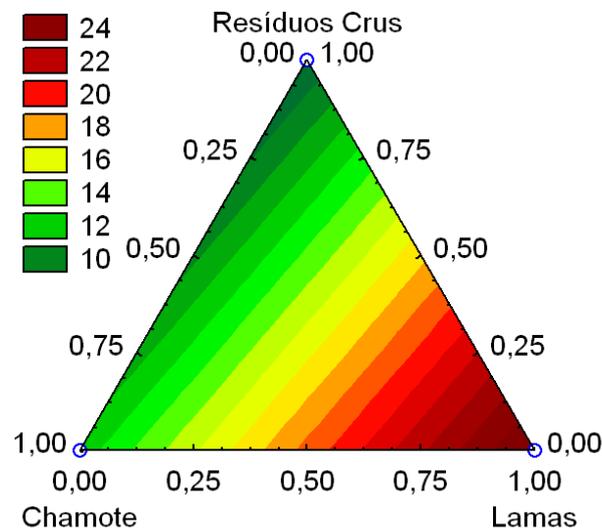
4.2.2 Umidade *in natura* dos subprodutos

Mensurado na etapa de coleta dos subprodutos, logo após a retirada dos rejeitos do ambiente industrial, o índice de umidade *in natura* mostra quanta água adsorvida, em base úmida, os materiais apresentam. Embora tenha pouca importância para o desenvolvimento de

produtos em laboratório, este índice é indicador importante para a indústria, sendo utilizado tanto como indicador de controle de processo quanto como fator de dimensionamento dos equipamentos no setor de preparação de massa (moagem).

Assim sendo, o gráfico ternário a seguir, obtido para o modelo linear, mostra o comportamento da umidade *in natura* no momento da coleta dos subprodutos. Ressalta-se que o modelo linear foi empregado porque não há graus de liberdade suficientes para se estimar os demais coeficientes do modelo. Por este mesmo motivo, a Figura 10 refere-se a uma predição do comportamento da umidade *in natura*, haja vista que não foi possível avaliar a aderência do modelo aos pontos experimentais.

Figura 10 – Predição da umidade (%) *in natura* dos subprodutos no momento da coleta



Fonte: O autor (2019).

Ao se analisar o gráfico, percebe-se que o maior valor de umidade foi registrado pelas lamas de tratamento de efluentes, enquanto o menor valor refere-se aos resíduos crus. Este comportamento era esperado, já que as lamas são obtidas pela floculação dos sólidos suspensos no efluente fabril, ao passo que os resíduos crus são compostos por uma grande quantidade de pós e materiais secos.

É interessante ressaltar que, de acordo com os princípios do DFM defendidos por Boothroyd, Dewhurst e Knight (2011), faz-se necessário priorizar as condições operacionais que facilitem a manufatura. Neste sentido, se a planta industrial responsável por produzir os produtos empregasse a moagem por via seca, seria interessante definir uma condicionante para que o processo de desenvolvimento priorizasse materiais mais secos. Caso esta empregasse a via úmida como tecnologia de moagem, os produtos mais úmidos apresentar-se-

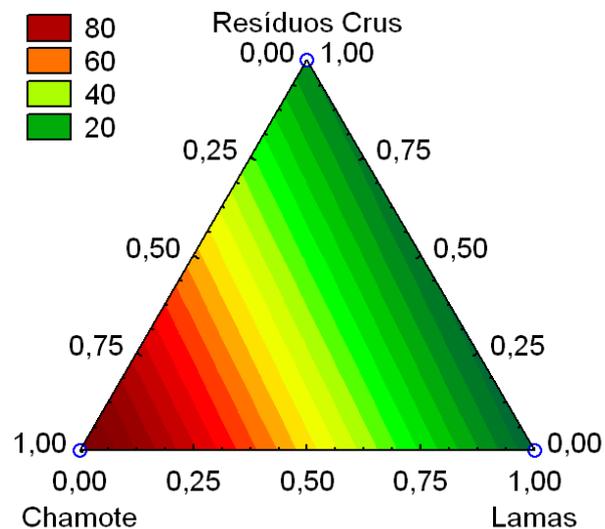
iam mais viáveis pela economia com adição de água. Como esta pesquisa foi realizada em laboratório com o intuito de apurar a viabilidade de produção de placas cerâmicas confeccionadas com subprodutos, sem que exista um processo produtivo para balizar o projeto de produto, a condicionante relacionada à umidade *in natura* não foi considerada como relevante.

4.2.3 Resíduo bruto dos subprodutos

O resíduo bruto consiste na quantidade percentual de material *in natura* que fica retido em malha de abertura 45µm. Trata-se de importante indicador da demanda de esforços a serem exigidos da operação de moagem.

Pelos mesmos motivos que foram verificados na apuração da umidade *in natura*, o modelo linear foi escolhido para expressar o comportamento do resíduo bruto. Desta forma, obteve-se o gráfico disposto na Figura 11, o qual apresenta uma predição do comportamento do resíduo bruto dos subprodutos.

Figura 11 – Predição do resíduo bruto (%) dos subprodutos em malha de abertura 45 µm



Fonte: O autor (2019).

Neste gráfico, verifica-se que o maior percentual retido foi apresentado pelo chamote, onde 95,20% do material ensaiado não foram capazes de passar pela tamiz. De fato, conforme fora comprovado posteriormente durante a etapa de moagem, o chamote se mostrou bastante grosseiro e resistente a choques e impactos, exigindo muita energia para ser fragmentado. Este comportamento era esperado, já que o porcelanato (tipologia que gerou o

chamote) é reconhecido pela sua alta qualidade técnica e estética – inclusive em termos de resistência mecânica.

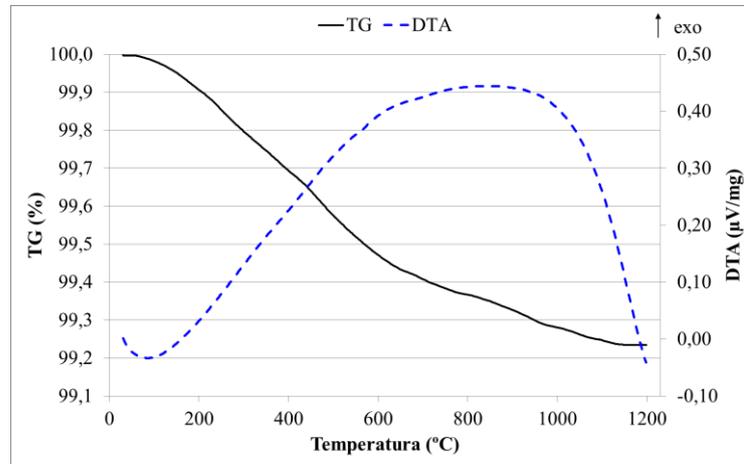
O menor percentual foi apresentado pelas lamas, que passam quase em sua totalidade pela malha – restaram sobre a peneira apenas 4,84%. Dois são os principais motivos para tal comportamento. O primeiro relaciona-se ao ponto da geração dos efluentes. Ao se avaliar ao processo de produção, verifica-se que a grande maioria dos efluentes é gerada após a operação de moagem, quando a suspensão cerâmica já está finamente moída. Portanto, é razoável inferir que os sólidos carregados pelos efluentes apresentam tamanhos de grão diminutos. Já o segundo motivo para o pequeno valor de resíduo bruto das lamas está relacionado ao modo como os efluentes são conduzidos à planta de tratamento. Por usar muita água em seu processo produtivo, as indústrias cerâmicas de revestimentos comumente coletam seus efluentes em canaletas inseridas no piso da unidade fabril. Estes canais, longos e relativamente profundos, conduzem os efluentes aos sistemas de tratamento. Haja vista as grandes distâncias a serem percorridas pelos efluentes nas canaletas, quase sempre em regime de escoamento laminar, há tempo e área suficientes para que os sólidos suspensos mais grosseiros sedimentem antes de chegar à estação de tratamento. Desta forma, tendem a chegar à planta de floculação apenas os sólidos mais finos.

4.2.4 Análise termogravimétrica e térmica diferencial

A importância das análises térmicas para a fabricação de cerâmicas é inegável. Afinal, a temperatura provoca uma série de transformações nos argilominerais durante a queima (RIELLA, 2010). Conhecer o ponto e a magnitude em que estes fenômenos ocorrem é a função das análises térmicas. Porém, a identificação dos fenômenos térmicos apenas será eficazmente realizada se tais transformações forem conhecidas. Com este intuito, resumiram-se no Apêndice D deste trabalho os resultados de pesquisa bibliográfica acerca das principais transformações ocorridas nos corpos cerâmicos mediante ao aumento de temperatura. Tal pesquisa subsidiou a interpretação dos resultados das análises térmicas realizadas nos subprodutos estudados.

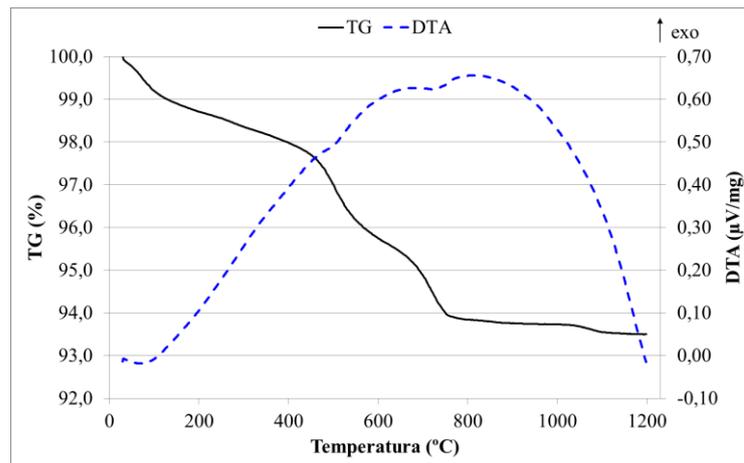
Dado este contexto, as Figuras 12, 13 e 14 mostram o comportamento observado durante a realização dos ensaios de TG e DTA para o chamote, para as lamas e para os resíduos crus, respectivamente. Já os gráficos das Figuras 15, 16 e 17 trazem a primeira derivada dos ensaios de TG e DTA, com o objetivo de auxiliar na determinação exata dos fenômenos ocorridos (CHVATAL, 2007).

Figura 12 – Análise termogravimétrica e térmica diferencial para o chamote



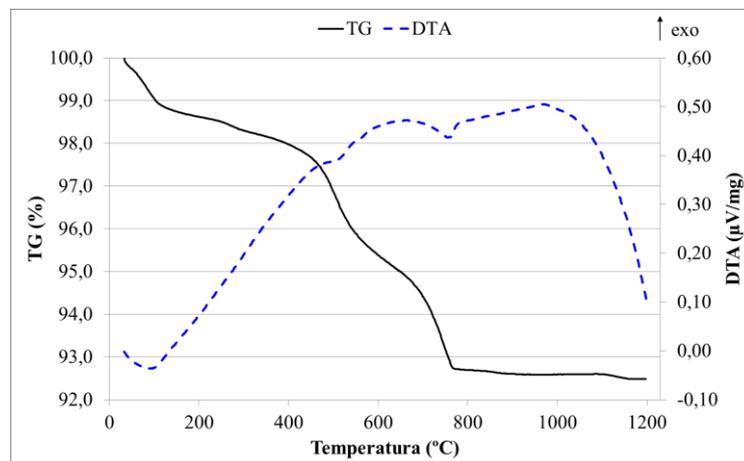
Fonte: O autor (2019).

Figura 13 – Análise termogravimétrica e térmica diferencial para as lammas



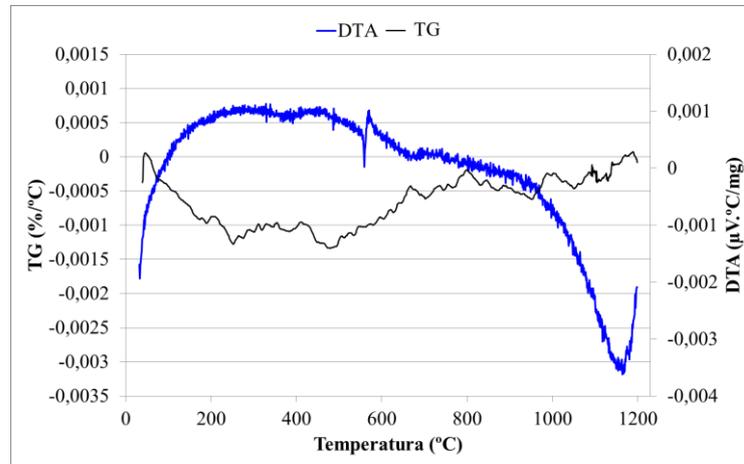
Fonte: O autor (2019).

Figura 14 – Análise termogravimétrica e térmica diferencial para os resíduos crus



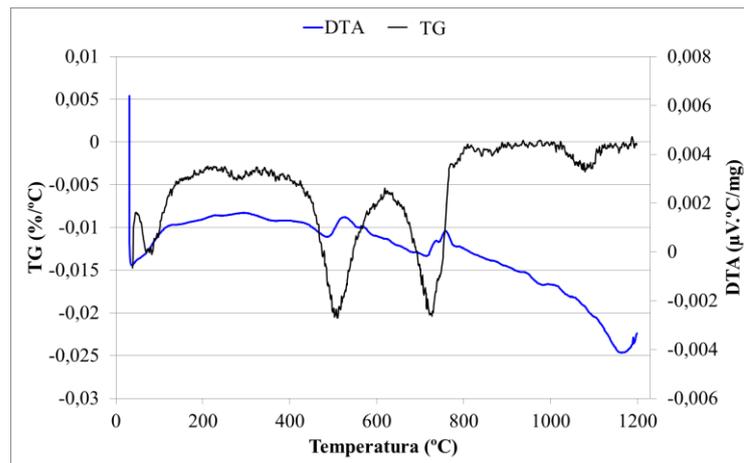
Fonte: O autor (2019).

Figura 15 – Primeira derivada da análise termogravimétrica e térmica diferencial para o chamote



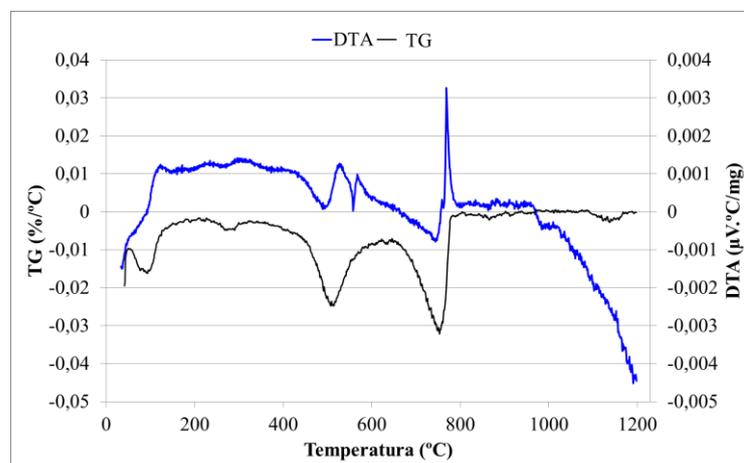
Fonte: O autor (2019).

Figura 16 – Primeira derivada da análise termogravimétrica e térmica diferencial para as lamas



Fonte: O autor (2019).

Figura 17 – Primeira derivada da análise termogravimétrica e térmica diferencial para os resíduos crus



Fonte: O autor (2019).

A primeira constatação a se fazer a partir dos resultados das análises térmicas refere-se à perda de massa observada. O chamote perdeu pouco mais de 0,75% em peso; as lamas, pouco mais de 6,00%; e os resíduos crus, quase 8,00%. Lamas e resíduos crus apresentaram as perdas maiores, porque as composições químicas destes subprodutos contêm substâncias que são eliminadas com a presença da temperatura durante a queima, como água de constituição, carbonatos e matéria orgânica. Já o pequeno valor observado para o chamote se deve ao fato de este já ter passado por um processo de queima em temperatura suficiente para eliminar eventuais materiais voláteis. A perda de massa observada nesta gama de subproduto é fruto de reações que não foram finalizadas durante a queima do produto que o gerou e de eventuais contaminações oriundas da sua manipulação (coleta, transporte, britagem, etc.).

Avaliando os resultados de forma conjunta, verificou-se que lamas e resíduos crus apresentam comportamentos semelhantes frente ao aumento de temperatura, embora a magnitude dos fenômenos seja diferente para cada subproduto. Tanto nas lamas, quanto nos resíduos crus, nota-se um pequeno decréscimo de massa a menos de 100°C, de caráter endotérmico, o qual está ligado à eliminação da água livre presente entre as partículas dos subprodutos. A partir deste ponto, inicia-se um tênue e exotérmico processo de perda de massa, que segue de modo praticamente estável até próximo de 500°C. A única oscilação relevante observada nesta região de aquecimento é revelada apenas pelas derivadas das curvas de TG e DTA: um pequeno pico de perda de massa, de caráter endotérmico, próximo a 280°C, possivelmente associado à decomposição de hidróxidos de ferro. Próximo a 500°C, há a ocorrência de um grande pico endotérmico em ambos os subprodutos, o qual pode ser observado tanto na curva da primeira derivada da TG quanto na curva da primeira derivada da DTA. Este pico relaciona-se à decomposição de matéria orgânica e, principalmente, à eliminação de água de constituição. A 560°C é possível perceber uma pequena oscilação endotérmica na curva da primeira derivada da DTA relacionada com a transformação alotrópica do quartzo, que passa de alfa para beta. Tal oscilação é mais evidente para os resíduos crus do que para as lamas. Por volta de 720°C para as lamas e 750°C para os resíduos crus, ocorre mais uma grande perda de massa em ambos os subprodutos, a qual é seguida por um pequeno pico na curva da derivada primeira da DTA. Este pico, de caráter endotérmico, é o fenômeno mais significativo de perda de massa tanto para as lamas, quanto para os resíduos crus, relacionando-se principalmente à decomposição de carbonatos. Quase que paralelamente a este fenômeno, em temperatura próxima de 760°C para as lamas e de 770°C para os resíduos crus, verifica-se um grande pico na curva da derivada primeira da DTA, sem ter correlação na

curva da derivada primeira da TG. Este fenômeno refere-se ao início da fusão dos álcalis e dos óxidos de ferro, bem como ao início da formação de fase vítrea. A contar de aproximadamente 810°C, para as lamas, e 960°C, para os resíduos crus, percebe-se uma importante mudança de comportamento na curva da DTA, sem haja alterações significativas quanto à perda de massa. Até então, predominava uma tendência exotérmica na curva, embora esta apresentasse picos endotérmicos durante a ocorrência das transformações mais relevantes. A partir das referidas temperaturas, as curvas começam a descender, denotando um comportamento endotérmico das amostras. Tal comportamento refere-se à intensificação da formação de fase vítrea, bem como ao início do desenvolvimento das reações de CaO e MgO. Simultaneamente a este fenômeno, a perda de massa se mantém praticamente estável até o final do ensaio, a 1.200°C. Tal condição é perturbada apenas pela incidência de um pequeno pico de perda de massa, cuja ocorrência se dá a 1.080°C, para as lamas, e a 1.140°C, para os resíduos crus, os quais podem ser observados na curva da derivada primeira de TG. Tal fenômeno está diretamente ligado a decomposição dos sulfatos. Além do pico de perda de massa, também é possível notar um pequeno pico em 1.165°C para as lamas e em 1.190°C para os resíduos crus na curva da derivada primeira da DTA. Este pico, mais visível nas lamas do que nos resíduos crus, não apresenta correlação com perda de massa e está relacionado ao início da fusão dos feldspatos, bem como à formação de silicatos e aluminosilicatos.

Passando ao ensaio realizado com o chamote, percebe-se que o seu comportamento térmico se diferencia dos demais. Suas curvas praticamente não oscilaram, apresentando comportamentos constantes e contínuos: a TG de modo descendente, a DTA de maneira parabólica, e as derivadas primeiras de ambas de forma relativamente horizontal e estável. Apesar disso, podem-se identificar alguns fenômenos reveladores nas mesmas. Na curva da DTA, é possível observar um pico endotérmico próximo a 85°C, que também refletiu em uma pequena perda de massa na curva da TG, denotando a liberação de água adsorvida. Após este ponto, a curva da derivada primeira da TG decresce gradativamente, ao passo que a curva da derivada primeira da DTA cresce gradualmente. Isto segue até por volta de 200°C, onde ambas cessam suas oscilações. A partir deste ponto, a curva da derivada primeira da TG passa a apresentar um comportamento estável, o qual segue até próximo de 660°C; já a curva da derivada primeira da DTA inverte seu comportamento, iniciando um longo e suave descenso que segue até 945°C, quando a queda na curva se intensifica. A perda de massa observada entre 200 e 660°C na curva da TG refere-se principalmente à decomposição da matéria orgânica oriunda de contaminações inerentes ao processo de coleta, transporte e britagem do chamote. É importante ressaltar que em todo este intervalo de temperatura, a curva da

derivada primeira da DTA manteve seu descenso de caráter exotérmico praticamente constante, apresentando pequena oscilação apenas em 565°C devido à transformação alotrópica do quartzo. Após 660°C, a curva da derivada primeira da TG segue um comportamento ascendente que se mantém praticamente estável até o final do ensaio, em 1.200°C. Ao longo deste comportamento, porém, pode-se observar a existência de algumas oscilações, as quais se referem à continuidade de reações que ficaram inacabadas quando da queima do produto que gerou o chamote, conforme sugerem Romero e Pérez (2015). A mais evidente dentre tais oscilações encontra-se em 945°C e coincide com a inversão da curva da DTA (e com a queda mais acentuada da curva da derivada primeira da DTA), que a partir deste ponto passa a apresentar um comportamento endotérmico devido ao início da formação de fase líquida no chamote. Por fim, verifica-se um grande pico na derivada primeira da DTA em 1.170°C, relacionado ao reinício da fusão dos feldspatos que não foram inertizados durante a queima do produto que gerou o chamote e à retomada na formação de silicatos e aluminosilicatos.

Avaliando o desempenho geral dos subprodutos ao longo das análises térmicas realizadas, podem-se tirar conclusões importantes. Percebe-se que os fenômenos detectados nas lamas são os mesmos identificados nos resíduos crus, porém, sua ocorrência se dá um pouco mais cedo naquela do que neste devido aos menores tamanhos de partícula. De fato, é notório que partículas menores tendam a ser mais reativas sob a ação do calor que as partículas de maior tamanho. A maior concentração de partículas diminutas nas lamas se deve ao contínuo processo de sedimentação que ocorre nas canaletas de recolhimento de efluentes industriais. As partículas maiores suspensas nos efluentes vão decantando ao longo da canaleta, de modo que chegam à planta de tratamento apenas os grãos menores – e estas partículas gerarão as lamas após o processo de clarificação do efluente. Embora o resíduo de moagem em laboratório seja igual para ambos os subprodutos, é altamente provável que a concentração de partículas menores seja muito maior nas lamas que nos resíduos crus. Neste contexto, verifica-se que o chamote apresenta um comportamento quase que inerte ao longo de todo o ensaio, reproduzindo o comportamento preconizado na literatura.

A análise térmica também evidenciou a reatividade de cada subproduto ensaiado. As lamas apresentaram a maior fundência, iniciando a formação de fase líquida em temperatura menor que os demais. Ao contrário do que se esperava, temperatura de intensificação da formação de fase líquida no chamote foi inferior à observada nos resíduos crus.

Outro fato importante a ser verificado diz respeito ao planejamento experimental desta pesquisa, que estabeleceu 1.120°C e 1.200°C como as temperaturas mínima e máxima

de queima, respectivamente. Tal escolha foi realizada tendo por base o trabalho de Zanelli *et al.* (2004), os quais defendem que a sinterização nos porcelanatos ocorre principalmente entre 1.100 e 1.200°C. Avaliando-se as transformações ocorridas até 1.120°C, percebe-se que a fusão dos feldspatos se iniciou um pouco antes desta temperatura, para as lamelas, e um pouco depois, para os resíduos crus. Isto abre a possibilidade de se fabricar revestimentos porosos com os subprodutos testados, haja vista que a 1.120°C a fusão dos feldspatos ainda não ocorre com vigor, o que preserva a porosidade do corpo de prova e provê um mínimo aceitável de resistência mecânica. No que tange à temperatura máxima dos ensaios, verifica-se que esta possibilitou uma intensificação da formação de fase líquida nas amostras de todos os subprodutos testados sem fundi-los. Portanto, a temperatura máxima de queima definida no planejamento experimental desta pesquisa é factível de ser aplicada na prática sem causar deformações pirolásticas.

4.2.5 Fluorescência de raios X

“Cerâmicos são materiais inorgânicos que possuem ligações iônicas e/ou covalentes, como óxidos, silicatos, carbetos e nitretos” (RIELLA, 2010, p. 63). Conforme se percebe nesta definição, os óxidos são um importante constituinte dos materiais cerâmicos, podendo ser mensurados, em termos percentuais, por meio da espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Dado que cada óxido apresenta propriedades próprias que influem diferentemente no comportamento do corpo cerâmico, em especial durante a sinterização, conhecê-los e quantificá-los nos subprodutos é fundamental para o processo de desenvolvimento dos revestimentos ecológicos. Desta forma, a Tabela 6 mostra o resultado desta análise para os três subprodutos estudados.

Tabela 6 – Resultado da fluorescência de raios X nos subprodutos

Óxidos (%)	Chamote	Lamas	Resíduo Cru
SiO ₂	70,19	58,29	63,41
Al ₂ O ₃	18,16	19,36	17,93
Fe ₂ O ₃	2,32	2,47	2,93
CaO	2,33	4,91	3,84
Na ₂ O	1,39	0,45	0,74
K ₂ O	2,70	2,46	2,90
TiO ₂	0,50	0,73	0,53
MgO	1,01	1,19	1,29
SO ₃	0,05	0,54	0,15
ZnO	0,13	1,52	0,11
ZrO ₂	0,39	2,32	0,22
Perda ao Fogo	0,57	5,54	5,78

Fonte: O autor (2019).

Conforme se pode verificar, as composições químicas dos subprodutos são semelhantes, com tênues variações nos teores de óxidos – algo bastante razoável, haja vista que a tipologia de produto cerâmico que os gerou é a mesma. Dentre as sutis diferenças evidenciadas pela análise, destacam-se as variações percebidas no chamote, para SiO₂, e nas lamas, para SO₃, ZnO e ZrO₂.

O maior teor de SiO₂ no chamote se deve ao fato do subproduto já ter sido exposto à alta temperatura. Durante a sinterização, é comum a liberação de compostos mais voláteis, como carbonatos. A eliminação destes compostos diminui a massa do corpo cerâmico, de modo a ampliar proporcionalmente a quantidade dos óxidos restantes. O SiO₂ é o mais numeroso dentre os constituintes químicos do porcelanato e, portanto, é o constituinte que sofre proporcionalmente os aumentos percentuais mais significativos.

A maior quantidade de SO₃ nas lamas é resquício do tratamento dado às águas residuárias. Todo o efluente industrial é coletado e encaminhado para uma planta de tratamento, onde ocorre a adição de sulfato de alumínio. Este aditivo químico (coagulante) altera as cargas elétricas das partículas suspensas nos efluentes, possibilitando sua aglutinação entre micelas. Quando em baixa velocidade de escoamento, estas micelas crescem até que sua força peso seja maior do que a força da gravidade – fenômeno que promove a sua decantação, de modo a clarificar a água (DI BERNARDO; DI BERNARDO; CENTURIONE FILHO,

2002). Estes aglomerados, ao decantarem, carregam consigo o íon SO_3 , principal agente aglutinador das micelas. Desta forma, a presença de SO_3 nas lamelas denota que a planta operacional que as geraram é do tipo físico-químico, empregando sulfato de alumínio como provável agente coagulante.

Já a presença de ZrO_2 e ZnO são bons indicativos de que há restos de vidro (esmaltes) dentre os componentes deste subproduto. Segundo Oliveira e Hotza (2015), silicato de zircônio e óxido de zinco são utilizados nos porcelanatos para incrementar o índice de alvura da massa base ou de esmaltes. Bruzzi *et al.* (2000) também afirmam que compostos de zircônio, como o zircão, são amplamente usados como opacificante na indústria de cerâmica. Seu emprego também pode se dar na massa de porcelanatos brancos, haja vista o efeito branqueador do zircão. Dado que não há registros destes nos demais subprodutos, conclui-se que os mesmos são oriundos da preparação e aplicação de esmaltes. Desta forma, percebe-se que a empresa que cedeu os resíduos para esta pesquisa dedica-se também à produção de porcelanatos esmaltados. Além disso, percebe-se que o tratamento dos efluentes de todas as áreas da planta de produção da referida empresa se dá em uma única instalação.

Em termos de composição química, Coronado, Segadães e Andrés (2014), elucidam que a grande maioria das matérias-primas naturais para a indústria cerâmica contém, como componentes principais, sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) e, em quantidades menores, Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO e MgO . Dentre os óxidos presentes em menor quantidade, os mesmos autores afirmam que Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 e Cr_2O_3 promovem como efeito principal no corpo cerâmico o desenvolvimento de cor no produto queimado. Já os demais componentes menores (K_2O , Na_2O , CaO e MgO) agem como fluxantes e, dependendo da temperatura e do tempo de queima, têm um efeito forte durante a sinterização (CORONADO; SEGADÃES; ANDRÉS, 2014).

Comparando o preconizado por Coronado, Segadães e Andrés (2014) ao resultado da fluorescência de raios X para os subprodutos estudados, podem-se tirar conclusões importantes. Analisando os subprodutos em particular, percebe-se que o chamote tende a apresentar um comportamento semelhante ao das matérias-primas de enchimento, dado seu alto teor de SiO_2 e Al_2O_3 . Apesar disso, as quebras queimadas também apresentam valores razoáveis de K_2O e Na_2O , óxidos comuns à composição química dos porcelanatos que normalmente são oriundos de feldspatos. Sua presença na constituição do chamote não pode ser negligenciada, haja vista seu poder fundente. Conforme explicam Romero e Pérez (2015), o ciclo rápido de queima dos porcelanatos em ambiente industrial não permite finalizar todas as reações transcorridas durante a queima, de forma que se torna natural encontrar resquícios

de cristais de quartzo e feldspato que não foram completamente sinterizados no chamote. Tais reações inacabadas podem ser reativadas com a presença do calor – fato que demanda atenção no manuseio da quebra queimada. A análise química das lamas indica que esta deve ser a mais fundente dos subprodutos testados, devendo atuar como fluxante nas formulações ecológicas. Isto é corroborado pelo seu maior percentual de óxidos indicadores de fundência, como CaO. Os resíduos crus mostram-se como intermediários entre os demais subprodutos. Além disso, tendem a ser o subproduto mais próximo da composição química da massa de porcelanato. Este não sofreu nenhuma intervenção abrupta, ao contrário do chamote que foi exposto à temperatura e das lamas que passaram por um processo de floculação química.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

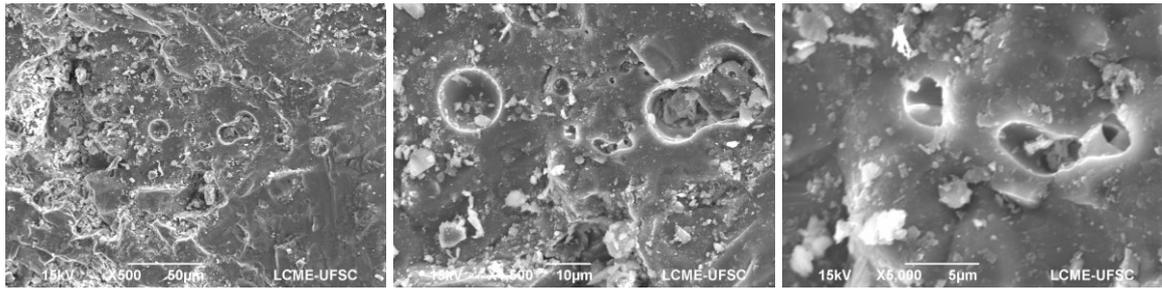
“A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal” (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007, p.9). Na cerâmica, seu emprego é bastante variado, incluindo a mensuração de tamanho e dimensões de partícula, avaliação de microestrutura e de morfologia, identificação de fases, avaliação de efeitos causados por estresse no material, indicação de composição química das amostras, identificação do tipo de cristal e análise de defeitos na estrutura cristalina (KING, 2002).

Vários são os tipos de microscópio. King (2002) os categoriza segundo o princípio de funcionamento em óticos e eletrônicos. Dedavid, Gomes e Machado (2007) comentam que os microscópios óticos apresentam aumento máximo de 2.000 vezes – magnitude insuficiente para os propósitos deste trabalho. Por isso, esta pesquisa valeu-se do emprego da microscopia eletrônica de varredura, que proporciona graus maiores de ampliação, para avaliar as propriedades visuais das amostras estudadas.

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com os subprodutos *in natura*, ampliando-os 500, 1.500 e 5.000 vezes. O chamote e os resíduos crus, que apresentavam granulometria mais grosseira, não demandaram nenhum preparo adicional – desta forma, suas micrografias exibem a microestrutura de um fragmento destes. As lamas, que se apresentavam bastante úmidas e pastosas, precisaram ser secas e compactadas à 250kgf/cm² para formar uma pastilha passível de ser submetida ao ensaio.

Assim sendo, exibem-se na Figura 18 as micrografias obtidas para um fragmento do chamote.

Figura 18 – Micrografias do chamote

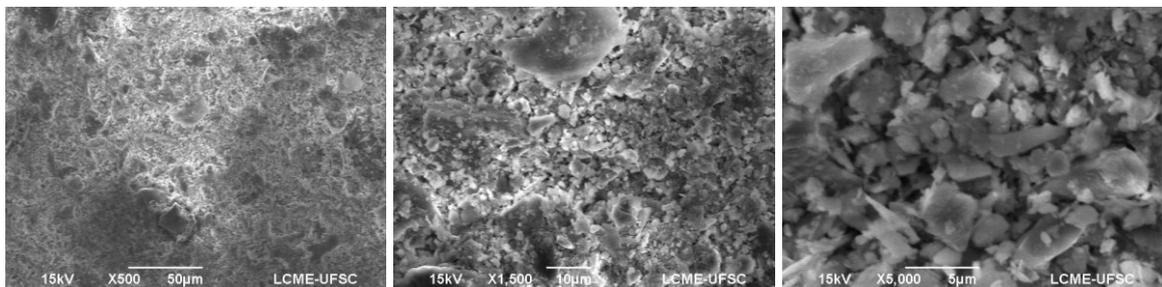


Fonte: O autor (2019).

As micrografias mostram que o chamote apresenta vitrificação bastante avançada em sua microestrutura. Apenas alguns poucos poros, oriundos de gaseificações originadas durante a queima, são visíveis. Estes indícios evidenciam que o produto gerador do chamote era, de fato, um porcelanato altamente denso e vitrificado. O grande número de partículas de pequeno tamanho apresentadas nas imagens sugere a existência de pequenos contaminantes, haja vista que tais materiais dificilmente manter-se-iam inertes à alta temperatura empregada na sinterização do produto que gerou o chamote.

Quanto às lamas, as micrografias expressas na Figura 19 revelam sua estrutura física.

Figura 19 – Micrografias das lamas



Fonte: O autor (2019).

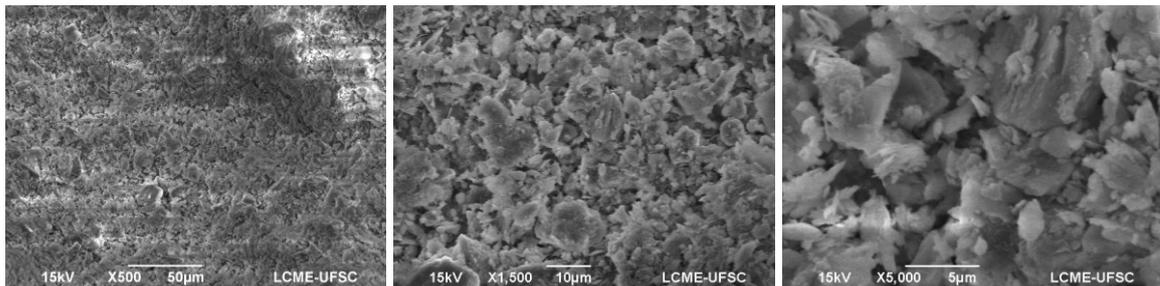
De modo geral, verifica-se que a grande maioria das partículas que compõem as lamas é bastante diminuta, sendo inferior a 5µm, conforme evidencia a micrografia referente ao aumento de 5.000 vezes. Isto corrobora o resultado do ensaio de resíduo bruto das lamas, onde quase todo o material amostrado passou pela peneira de abertura 45µm sem ser submetido a qualquer tipo de fragmentação. Embora haja algumas partículas de maior tamanho em relação ao todo amostral, estas são, em sua maioria, inferiores a 45µm, como se pode observar na micrografia inerente a 500 vezes de ampliação. Portanto, ainda que haja

partículas que pareçam maiores, todo o conjunto amostral apresenta componentes de pequena dimensão.

A presença de partículas diminutas é bastante interessante sob a ótica de desenvolvimento de produtos – em especial, de porcelanatos. Segundo Oliveira e Hotza (2015), a fabricação de porcelanatos emprega baixos valores de resíduos de moagem – entre 0,5 e 1% em malha 230 mesh, que correspondem normalmente diâmetros médios de partículas entre 15 e 20 μm . “Esse nível de granulometria contribui para aumentar a superfície específica das partículas que compõem a massa cerâmica e, portanto, a reatividade durante a queima” (OLIVEIRA; HOTZA, 2015, p. 110). Dado que, qualitativamente, a maioria das partículas das lamas está próxima à faixa de diâmetro médio elencada pelos referidos autores, há um grande potencial de emprego das lamas como fundentes no desenvolvimento de novos porcelanatos.

No caso dos resíduos crus, as micrografias da Figura 20 mostram sua estrutura física.

Figura 20 – Micrografias dos resíduos crus



Fonte: O autor (2019).

As micrografias dos resíduos crus se assemelham àquelas das lamas, já que nenhum destes passou por sinterização. A maior diferença entre ambos está na distribuição visual de tamanhos das partículas, uma vez que os resíduos crus apresentam distribuição mais rica em tamanhos maiores. Embora a maior parte de suas partículas esteja abaixo dos 50 μm , conforme expõe a ampliação de 500 vezes, a avaliação da micrografia de 1.500 vezes dos resíduos crus mostra uma quantidade considerável de fragmentos com tamanho superior a 10 μm .

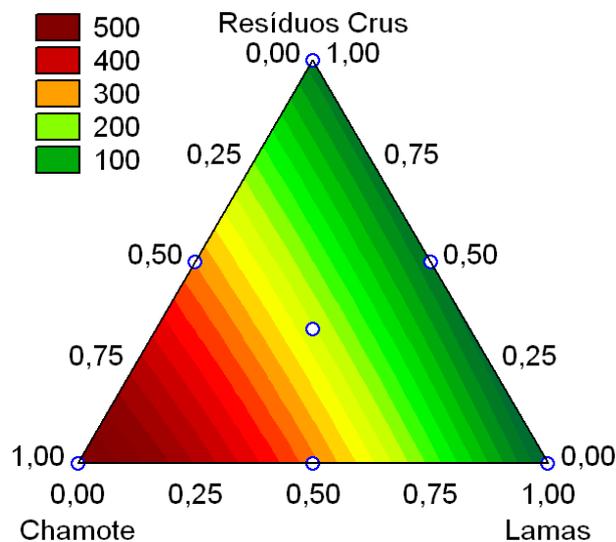
Partículas com tamanhos maiores tendem a diminuir a reatividade de uma composição cerâmica, uma vez que o calor encontra maior resistência para penetrá-las e impulsionar a sinterização. De fato, a análise térmica – expressa na seção 4.2.4 deste trabalho – evidenciou a menor reatividade dos resíduos crus, haja vista que este foi o subproduto que mais resistiu à ação do calor para iniciar a formação de fase líquida.

4.2.7 Tempo de moagem

Importante indicador da eficiência da operação de moagem, o tempo de moagem apresenta papel fundamental no desenvolvimento do novo produto. Consiste no tempo que o moinho demanda para atingir o padrão do resíduo de moagem (2,0 a 3,0% em malha 45 μ m).

O maior número de graus de liberdade permitiu avaliar computacionalmente a qualidade dos modelos linear e quadrático, possibilitando a escolha do melhor dentre estes. O modelo cúbico especial, embora obtido, não pode ser testado por falta de graus de liberdade, haja vista que foi realizada apenas uma moagem para cada formulação-teste. Por este motivo, tal modelo foi descartado. Entre os demais, percebe-se um bom ajuste de ambos os modelos, com valores de p inferiores ao estipulado (0,05). A opção pelo modelo quadrático se deveu ao seu valor de R² ajustado, superior ao mesmo índice do modelo linear. O gráfico disposto na Figura 21 mostra o comportamento do tempo de moagem segundo o modelo escolhido.

Figura 21 – Tempo de moagem (min.) das composições cerâmicas



Fonte: O autor (2019).

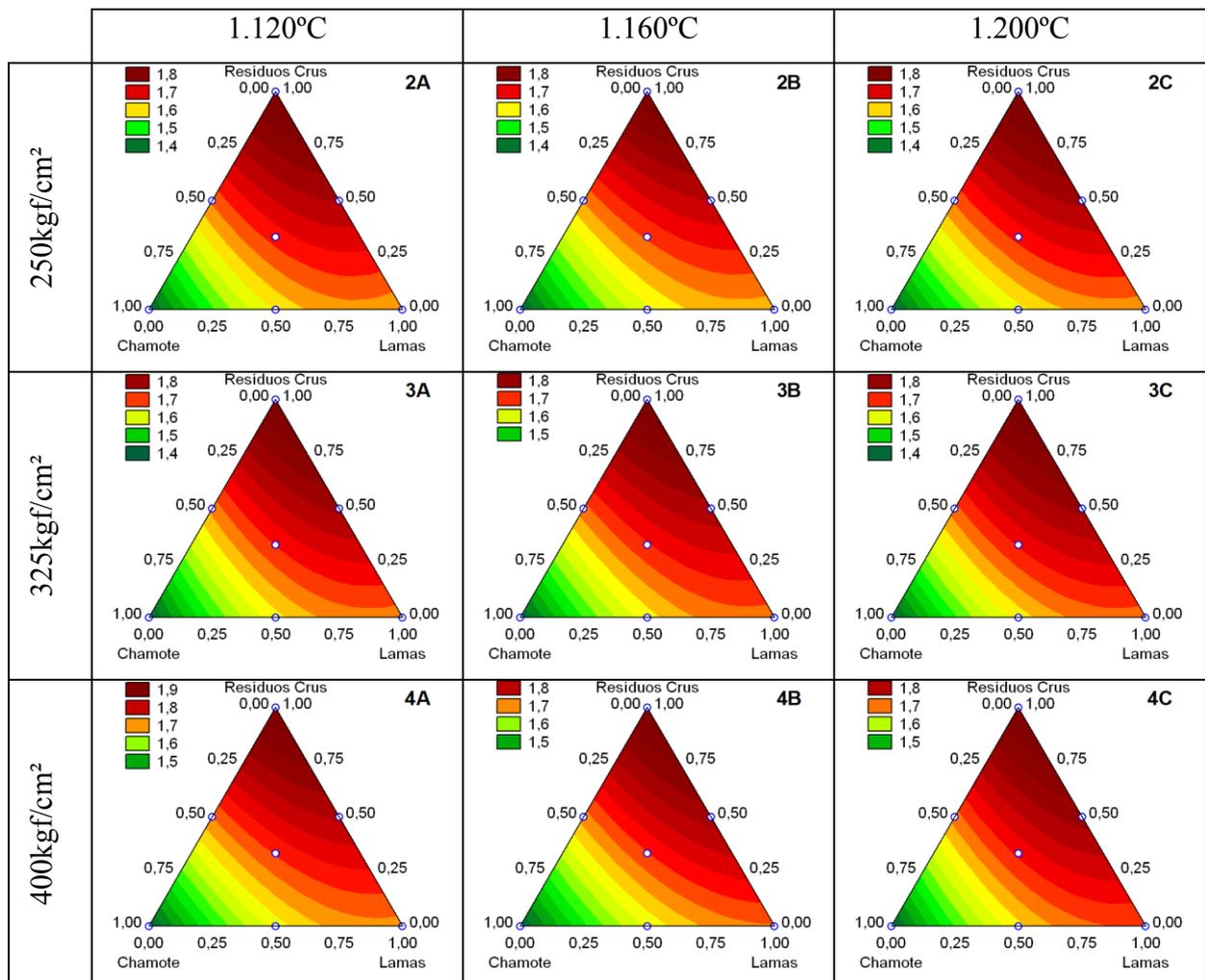
As curvas indicam que a dificuldade de moagem tende a aumentar com a majoração do percentual de chamote na formulação, ao passo que o inverso ocorre quando há a ampliação do teor de lamas na composição. Este comportamento fora previsto no ensaio de resíduo bruto, o qual apresentou maior quantidade de elementos passantes para as lamas e menor para o chamote. No caso da composição empregando apenas as quebras queimadas, chegou-se à casa de oito horas e meia de moagem. Em contrapartida, as lamas pouco ultrapassam um quarto de hora para atingir o padrão de resíduo de moagem.

4.2.8 Densidade aparente a seco

A densidade aparente a seco mensura a quantidade de massa existente por unidade de volume na peça cerâmica seca. Afeta diretamente a contração linear, a absorção de água, a velocidade de secagem e a velocidade de oxidação da peça durante a queima. Ademais, variações de densidade aparente podem conduzir a contrações diferenciadas que se traduzem em defeitos dimensionais (DAL BÓ; NEVES; AMARAL, 2002). Trata-se, portanto, de um instrumento fundamental para a prevenção à ocorrência de falhas.

Dado este contexto, apresenta-se na Figura 22 os resultados para o dito parâmetro.

Figura 22 – Densidade aparente a seco (g/cm^3) das formulações-teste



Fonte: O autor (2019).

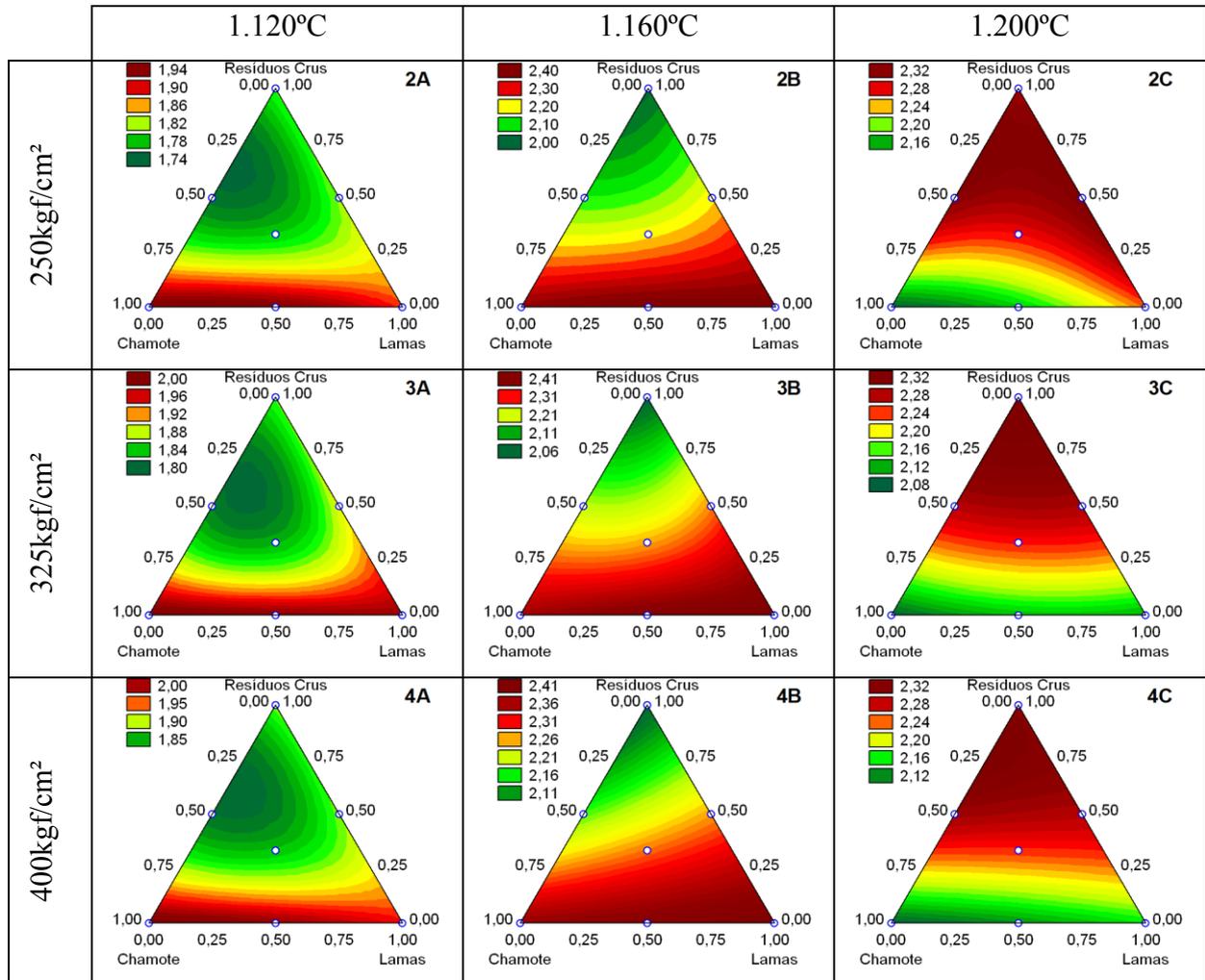
Em todas as formulações-teste, o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais foi o modelo quadrático. O valor de R^2 ajustado variou entre 0,96 e 0,98, sendo que o menor valor deste índice foi 0,9603 para a condição 4C, e o maior foi de 0,9743 identificado em 2A. Assim como observado nas interações ternárias, todos os modelos mostraram falta de significância estatística para a interação binária entre lamas e resíduos crus.

Quanto ao comportamento dos gráficos, há uma tendência de aglomeração dos resultados mais altos (acima de $1,80\text{g/cm}^3$) próximo ao vértice dos resíduos crus, ao passo que os valores menores (abaixo de $1,40\text{g/cm}^3$) encontram-se nas cercanias do vértice do chamote. O aumento da pressão de compactação promoveu um crescimento da densidade aparente a seco em todas as formulações-teste. Ademais, percebe-se grande semelhança no comportamento das amostras compactadas em uma mesma faixa de pressão. Isto denota uniformidade de prensagem, garantindo que todas as amostras, ao entrarem no forno, apresentam densidade aparente a seco similar.

4.2.9 Densidade aparente pós-queima

Realizada de modo idêntico à densidade aparente a seco, a densidade aparente pós-queima avalia a quantidade de massa existente por unidade de volume na peça cerâmica após a operação de sinterização, sendo igualmente empregada na investigação de defeitos dimensionais.

Neste sentido, a imagem expressa na Figura 23 condensa os resultados coletados para o referido parâmetro.

Figura 23 – Densidade aparente pós-queima (g/cm^3) das formulações-teste

Fonte: O autor (2019).

A análise de variância (ANOVA) mostrou que o modelo cúbico especial melhor se adequou para todas as condições operacionais, exceto para 3C, 4B e 4C, onde o modelo quadrático mostrou melhores resultados. Dentre os modelos cúbicos especiais, R^2 ajustado variou entre 0,8973, para 4B, e 0,9892, para 2B. Já nos modelos quadráticos, R^2 ajustado foi mais uniforme, variando de 0,9750, em 3C, a 0,9862, em 4C. Nos modelos cúbicos especiais, as condições 2A e 2C apresentam significância para todos os coeficientes de seus modelos (tanto fatores, quanto suas interações); as interações binárias entre chamote e lamas não foram significativas para 3A e 4A; as interações entre lamas e resíduos crus não foram significativas apenas para a condição 2B; e, no caso da condição 3B, todas as interações binárias envolvendo o chamote não foram significativas. No caso dos modelos quadráticos, as interações entre chamote e lamas não foram significativas para 4B e 4C; para 3C, todas as interações entre fatores foram significativas.

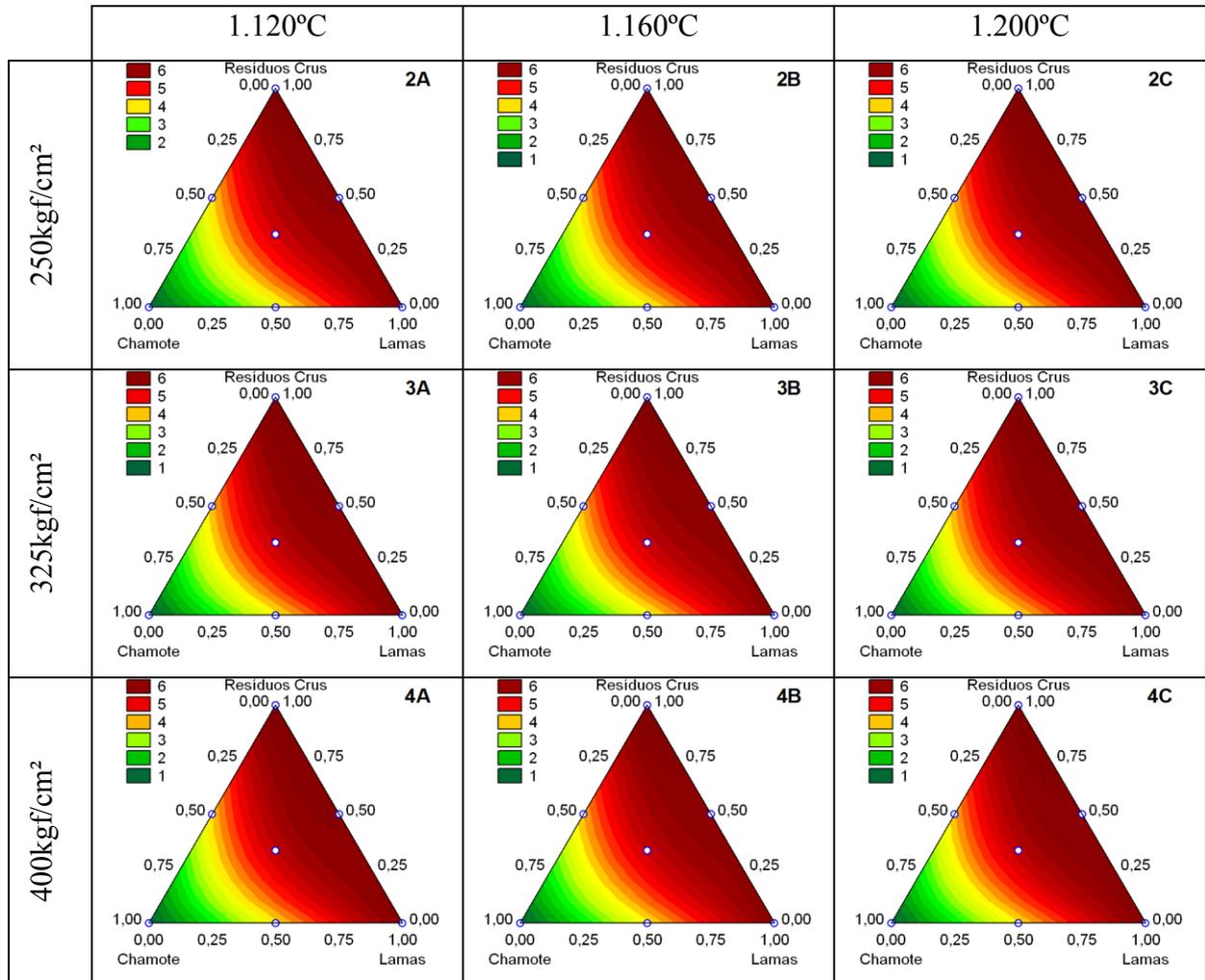
Os gráficos de densidade aparente pós-queima mostram-se muito similares para uma mesma condição de temperatura, independentemente da pressão de conformação aplicada sobre os corpos de prova. Conclui-se, com isto, que o maior responsável pela densificação dos corpos de prova é a variação da temperatura, já que a variação de pressão de conformação pouco afetou o comportamento dos resultados. Além disso, observa-se que os maiores resultados obtidos para a menor temperatura de queima ficam concentrados na base dos gráficos, próximos do chamote. A 1.160°C, o mesmo comportamento da densidade aparente é verificado, porém, com um deslocamento do ponto de maior valor do vértice do chamote para o vértice das lamelas. Quando submetidos à maior temperatura, há uma grande inversão: o ponto de maior densidade desloca-se para próximo do vértice dos resíduos crus. Isto evidencia que o início da formação de fase líquida é mais tardia nos resíduos crus, mas promove uma maior densificação. Como os corpos de prova a seco do referido subproduto têm menor quantidade de espaços vazios em sua microestrutura, o calor apresenta maior resistência para chegar ao interior das peças – por isso, a sinterização ocorreu mais intensamente apenas na maior temperatura de queima.

4.2.10 Perda ao fogo

Medir a perda de massa, em termos percentuais, após a operação de queima é o propósito do ensaio de perda ao fogo. Por meio dela, é possível se estimar a quantidade de materiais que volatilizaram sob ação do calor, como água de constituição, materiais orgânicos e carbonatos.

Assim sendo, a Figura 24 expõe o comportamento do parâmetro em questão frente às variações das condições operacionais promovidas.

Figura 24 – Perda ao fogo (%) das formulações-teste



Fonte: O autor (2019).

Estatisticamente, os resultados mostram um comportamento bastante estável da perda ao fogo. Todas as condições operacionais testadas tiveram sua melhor adequação aos pontos experimentais empregando o modelo cúbico especial, com valores de R^2 ajustado bastante altos. Neste sentido, o menor valor do referido indicador estatístico foi 0,9902 em 2A, ao passo que o maior valor foi de 0,9987 em 4A, evidenciando que os modelos selecionados se ajustaram muito bem aos valores obtidos em laboratório. Quanto aos coeficientes que compõem os modelos, as condições 3C, 4B e 4C apresentaram todos os coeficientes como significativos; para 4A, apenas a interação binária entre chamote e resíduos crus não foi significativa; já a interação entre chamote e lamas não foi significativa para 2C, 3A e 3B; por fim, 2A e 2B não apresentaram efeito sinérgico ou antagônico significativo para ambas as interações binárias envolvendo o chamote.

A verificação dos gráficos denota que a perda ao fogo consiste de um parâmetro muito estável frente às variações de pressão de conformação e temperatura de queima. Em todas as situações, percebe-se que os seus maiores valores ficam próximos do eixo entre lamas e resíduos crus, com leve acentuação para este último. Os menores valores ficam próximos do chamote, que já passou por uma operação de queima em nível industrial.

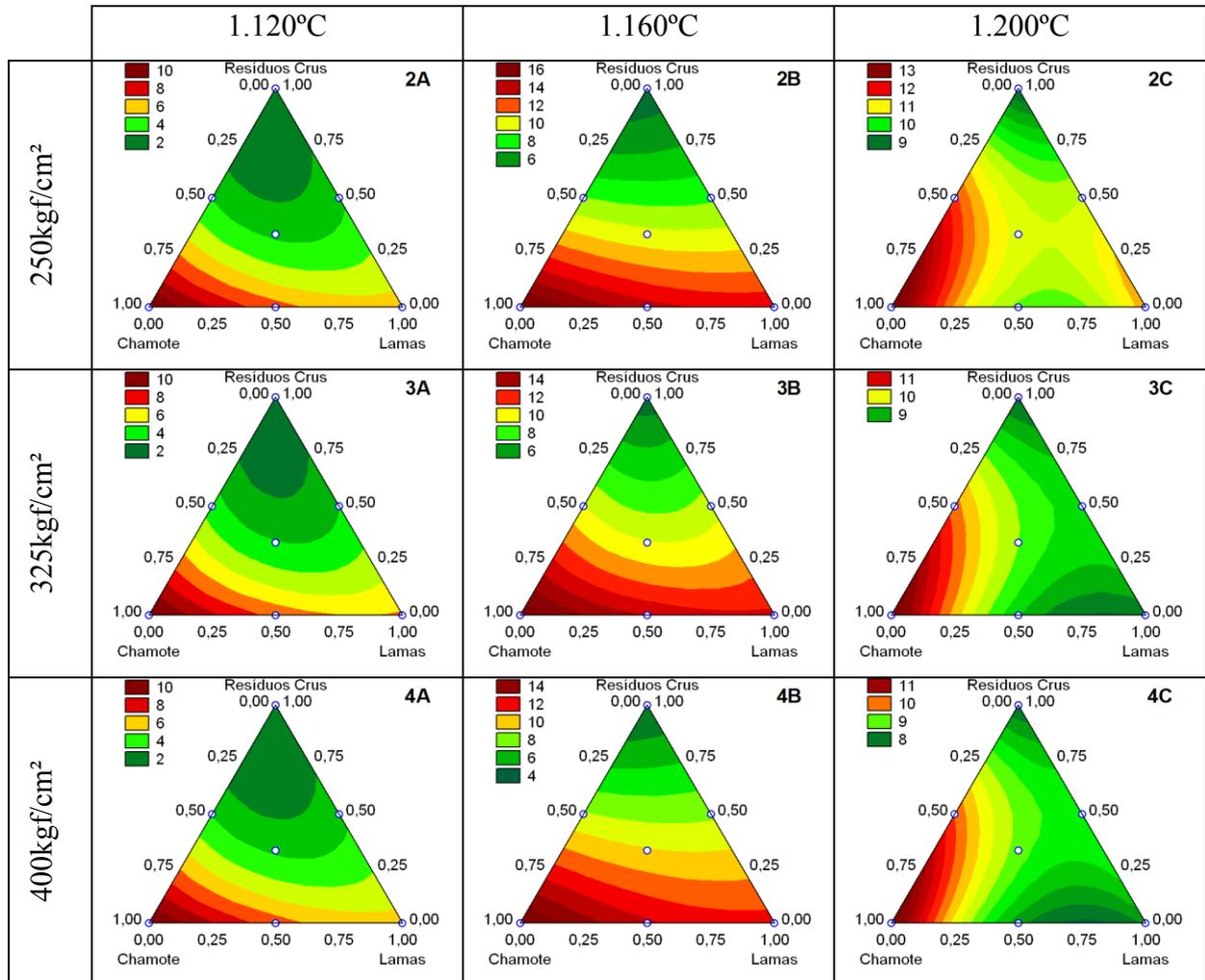
Ainda assim, percebe-se uma perda ao fogo do chamote em torno de 1%. Romero e Perez (2015) explicam que devido ao ciclo rápido de queima empregado pelos processos industriais, é comum ao chamote apresentar resquícios de materiais que não foram completamente sinterizados durante a queima do produto que o gerou. A continuidade das reações que ficaram inacabadas quando da queima do produto que gerou o chamote, bem como a presença de eventuais contaminantes agregados ao referido subproduto durante seu manuseio – nas operações de transporte, britagem e estocagem, por exemplo – podem explicar a perda ao fogo próximo de 1% que foi encontrada.

4.2.11 Contração linear

Também conhecida como retração linear ou retração de queima, este parâmetro mensura, em percentual, a diminuição de tamanho dos corpos de prova ocasionada pela exposição à alta temperatura. Juntamente com a absorção de água, a contração linear é frequentemente utilizada como parâmetro de controle de qualidade nas fases de desenvolvimento e de fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos (CORREIA, HOTZA; SEGADÃES, 2004). Sua importância como parâmetro de controle se deve à relação existente entre redução de tamanho ocasionada durante a queima e a ocorrência de defeitos dimensionais no produto final. Conforme explicam Melchiades *et al.* (2001), os produtos de maior contração linear, como os porcelanatos, são os mais propensos à ocorrência de defeitos dimensionais.

Dada sua importância, a ilustração apresentada na Figura 25 resume os resultados obtidos em laboratório para o parâmetro em questão.

Figura 25 – Contração linear (%) das formulações-teste



Fonte: O autor (2019).

Ao se verificar os resultados, percebe-se que a contração linear é muito instável, alterando-se consideravelmente com as variações de temperatura de queima e, em menor grau, de pressão de conformação. Esta informação foi corroborada durante a obtenção dos modelos experimentais: os pontos experimentais de quatro condições de trabalho – 2A, 3A, 3B e 4A – adequaram-se melhor ao modelo cúbico especial; para as outras cinco condições de trabalho – 2B, 2C, 3C, 4B e 4C – o modelo quadrático mostrou-se mais adequado. Os modelos cúbicos especiais apresentaram um ótimo ajuste aos resultados de laboratório. R^2 ajustado variou entre 0,9858, resultado para 3B, e 0,9966, índice obtido para 4A. Já os modelos quadráticos apresentaram aderência aos dados laboratoriais inferior àquelas observadas nos modelos cúbicos especiais. Nestes modelos, R^2 ajustado atingiu seu valor máximo nas condições 2B, com valor de 0,9794, e valor mínimo em 3C, com índice 0,8034. Todas as interações entre fatores foram significativas nos modelos cúbicos especiais, com

exceção da condição 3B, onde a interação entre lamas e resíduos crus não seguiu esta premissa. Já entre os modelos quadráticos, 2B e 2C apresentaram significância para todos os efeitos; 3C e 4C não obtiveram significância para a interação entre chamote e resíduos crus; e em 4B a interação entre lamas e resíduos crus não se mostrou significativa.

Quanto aos resultados, percebe-se um padrão de comportamento idêntico entre os dados apurados para a temperatura de 1.120°C. As maiores retrações concentraram-se no vértice do chamote, enquanto os menores valores foram obtidos próximos do vértice dos resíduos crus. Comportamento semelhante foi observado para as amostras queimadas a 1.160°C, porém, com uma redução mais acentuada na área de menor retração do gráfico e uma ampliação dos valores de contração linear no sentido das lamas. Em ambas as temperaturas mencionadas, é notório que a influência da pressão de compactação nos resultados apurados foi bastante diminuta. Apresentando a menor densidade aparente a seco dentre todas as formulações avaliadas durante a etapa de caracterização, os corpos de prova de chamote tinham muito espaço vazio entre as suas partículas. Este maior espaço vazio entre as partículas permite a passagem da energia térmica com mais facilidade, de modo a facilitar a formação de fase líquida durante a queima. Com isto, naturalmente ocorre uma reorganização na estrutura dos corpos de prova, de forma a ocasionar retrações de queima mais robustas. Já as lamas receberam calor suficiente para formar fase líquida com mais vigor sob 1.160°C. Ainda que tenha sido significativa, sua retração ficou aquém da contração do chamote. Neste contexto, os resíduos crus mantiveram-se com contração bastante diminuta nestes patamares de temperatura, uma vez que não houve fornecimento de calor suficiente para promover a formação de fase líquida em suas partículas de modo mais substancial.

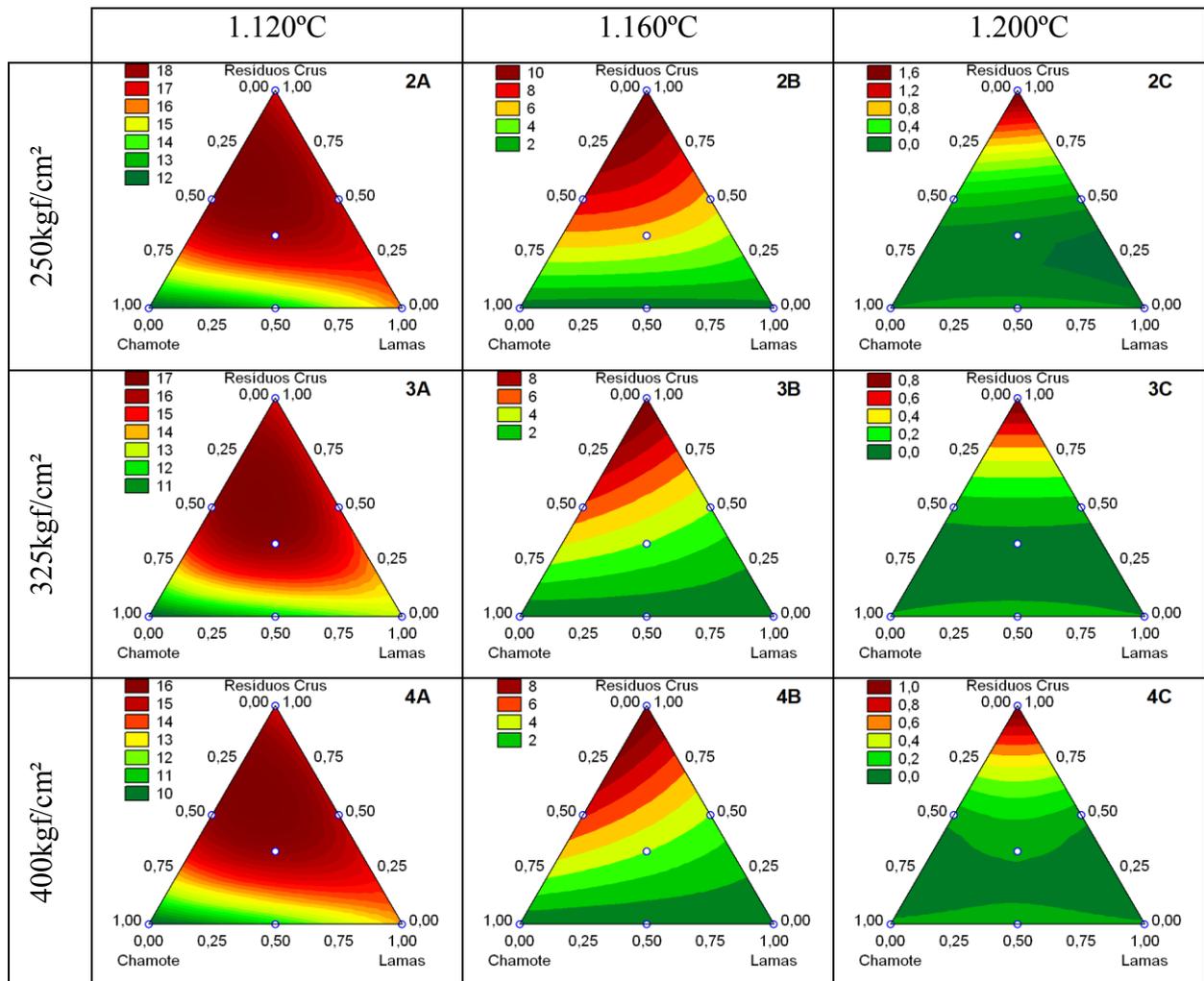
A mesma análise, todavia, não pode ser replicada aos diagramas de 1.200°C. Nestes casos, a área de maior contração migrou da base do gráfico para a lateral, no sentido da mistura binária entre chamote e resíduos crus. Os menores valores dos parâmetros se concentraram em uma única área para 2C (próxima aos resíduos crus) e em duas regiões para 3C e 4C (uma próxima dos resíduos crus e outra próxima das lamas). Avaliando os diagramas de 1.200°C, percebe-se que a majoração da pressão de compactação promove uma diminuição dos maiores valores de contração linear. De fato, espera-se que maiores pressões de compactação aproximem mais as partículas componentes dos corpos de prova – o que diminui a quantidade de espaços vazios para serem ocupados quando do início da formação de fase líquida, resultando em menores retrações.

4.2.12 Absorção de água

A absorção de água é o mais importante indicador dentre os ensaios físicos para a cerâmica, permitindo estimar a porosidade aberta existente no material. Expressa, em percentual mássico, quanto de água o corpo cerâmico pode absorver após um determinado período de fervura. Desta maneira, espera-se que quanto maior for a absorção de água, maior seja a porosidade aberta existente na peça cerâmica. Ainda que existam diversos métodos de ensaios para determiná-la, adotou-se o preconizado na norma NBR 13.818:1997.

Assim sendo, os gráficos condensados na Figura 26 ilustram o comportamento da absorção de água dos corpos de prova estudados frente às variações de pressão de conformação e temperatura de queima.

Figura 26 – Absorção de água (%) das formulações-teste



Fonte: O autor (2019).

A obtenção dos modelos matemáticos que descrevem o comportamento da absorção de água foi bastante heterogênea. Apresentaram maior significância estatística com o modelo cúbico especial as condições operacionais 2A, 2B, 3A, 4A e 4C. Já 2C, 3B, 3C e 4B mostraram melhores resultados empregando o modelo quadrático. Os modelos cúbicos especiais exibiram ajustes variando entre 0,9001, em 4A, e 0,9878, em 4C, para R^2 ajustado. Dentre os modelos quadráticos, 0,9558 foi o menor e 0,9858 foi maior valor de R^2 ajustado, respectivamente, para 3C e 4B. No que tange aos coeficientes que compõem o modelo cúbico especial, 2A apresentou significância estatística para todos os termos do modelo; para 3A e 4A, apenas a interação entre chamote e lamas não apresentaram significância; para 2B, as interações entre chamote e lamas, bem como entre lamas e resíduos crus, além do fator chamote não se mostraram significativos; por fim, para 4C, os fatores chamote e lamas, assim como a interação binária entre estes não se mostraram significantes. Já entre os modelos quadráticos, todas as condições operacionais mostraram o mesmo comportamento: os fatores chamote e lamas, assim como a interação binária entre estes, não se mostraram significativos em nenhum dos modelos. Em todos os modelos testados, independente de ser quadrático ou cúbico especial, o coeficiente dos resíduos crus sempre apresentou o maior valor dentre os três fatores estudados. Isso denota que dentre os subprodutos, os resíduos crus desempenham o papel mais importante na absorção de água. Assim, se a absorção assume altos valores, como observados nos gráficos de menor temperatura, o motivo é a tímida formação de fase líquida pelos resíduos crus. Do mesmo modo, os menores índices do referido parâmetro nas temperaturas mais elevadas mostram que os resíduos intensificaram a formação de fase líquida, de sorte a preencher os poros do corpo cerâmico e reduzir sua absorção de água.

Tecnicamente, os dados coletados mostram que a região de menor absorção de água em todos os gráficos referente à queima a 1.120°C se localizou próxima do chamote. Já o ponto de máxima em todos estes gráficos localiza-se em regiões próximas ao vértice dos resíduos crus. É importante ressaltar o papel da pressão de compactação nos gráficos inerentes às queimas a 1.120°C: à medida que esta se eleva, há uma redução tanto nos valores de máxima quanto nos valores de mínima de absorção de água. No caso dos gráficos de 1.160°C, os pontos de máxima restringem-se a regiões mais próximas dos resíduos crus. Também se percebe uma redução nos valores globais de absorção de água, se comparado aos diagramas de 1.120°C. Os pontos de mínima, antes mais restritos ao vértice do chamote, agora se ampliaram ao longo de todo o eixo da mistura binária entre chamote e lamas. A pressão de compactação novamente mostra influência sobre os resultados: ao ampliá-la, a área de menor valor do gráfico se amplia gradativamente. Por fim, os dados inerentes a 1.200°C revelam que

em quase toda a área, de todos os gráficos ternários, predominam valores de absorção de água muito baixos (inferiores a 0,5%). Apenas o vértice dos resíduos crus reserva valores maiores – próximos a 1%. Assim como nos casos anteriores, a pressão de compactação também ajudou as amostras queimadas a 1.200°C a reduzir sua absorção de água, porém de modo mais comedido se comparado às amostras queimadas em outras temperaturas.

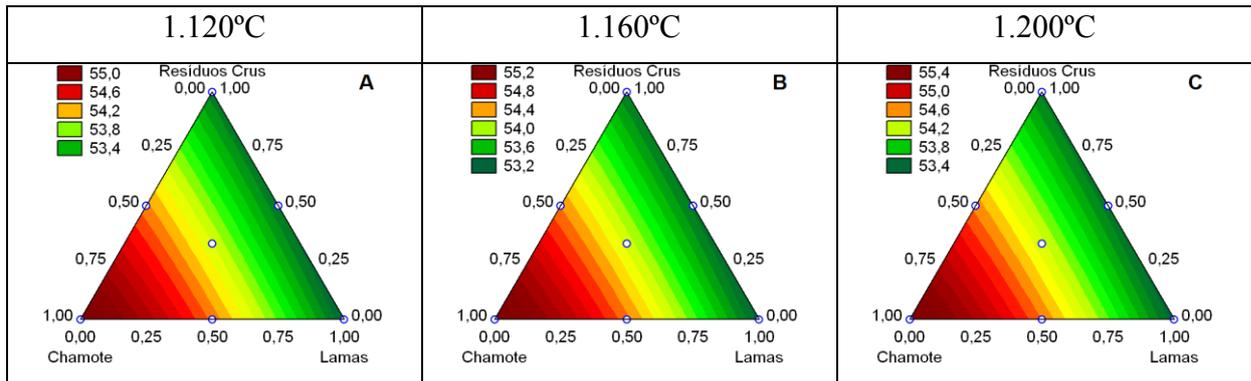
De modo geral, percebe-se que o elemento central quanto à absorção de água são os resíduos crus. Com bons índices de compactação, tal subproduto preservou as características do porcelanato que o gerou, intensificando sua formação de fase líquida apenas nos ranges mais altos de temperatura. Quando sob energia térmica suficiente, ajudou a reduzir o índice de absorção de água para valores próximos aos estipulados em norma para um porcelanato; quando exposto a pouco calor, manteve-se refratário, preservando os poros abertos dos corpos de prova e atingindo índices de absorção de água de legítimos revestimentos porosos de parede. Esta característica abre um leque muito grande de opções para o desenvolvimento de novos produtos, já que o range de absorção de água entre a menor e a maior temperatura de queima para este subproduto permite cogitar a fabricação de revestimentos cerâmicos de classificações normativas diversas apenas alterando-se as condições de trabalho.

4.2.13 Custo de produção

O custo é a medida universal para se quantificar a viabilidade de qualquer projeto. Contudo, esta pesquisa se realiza apenas em âmbito de laboratório, sem haver dados industriais para pautar a estimativa de custos em chão de fábrica. Para não deixar de considerar um fator tão importante, levou-se em conta as despesas de desenvolvimento dos novos produtos em laboratório em termos de matérias-primas e energia. Os custos dos subprodutos foram informados pela empresa que os forneceu, a qual estimou: 35,00R\$/t para o chamote; 5,00R\$/t para as lamas; e 6,40R\$/t para os resíduos crus. Já os custos com energia elétrica levaram em conta o valor de 0,469 R\$/kWh, tendo como referência os dados informados pela Companhia Centrais Elétricas de Santa Catarina – CELESC, no mês de janeiro/2019, para o setor industrial fora do horário de ponta.

Nestes termos, puderam-se obter os gráficos ternários de custo, conforme mostra a Figura 27.

Figura 27 – Custos de produção em laboratório (R\$/kg) das formulações-teste



Fonte: O autor (2019).

Como se pode notar, exibem-se apenas três gráficos para custo, todos referentes à temperatura de queima. Considerou-se não haver variações significativas de produtividade e consumo energético devido à variação da pressão de compactação, fato que culminou na simplificação da análise do parâmetro em questão.

Assim como foi observado com o tempo de moagem, todas as condições operacionais analisadas em termos de custo adequaram-se melhor ao modelo quadrático, haja vista a inexistência de graus de liberdade suficientes para se testar a aderência dos pontos experimentais ao modelo cúbico especial. Ainda assim, o modelo quadrático adequou-se muito bem aos resultados práticos, com valor de R^2 ajustado de 0,9982 para todas as condições operacionais. Embora os modelos apresentem coeficientes distintos, todas as interações entre fatores foram consideradas como sendo significativas para todas as temperaturas de queima analisadas.

Em termos de resultados, percebe-se que o comportamento dos gráficos é bastante semelhante: o custo tende a aumentar com o emprego do chamote nas formulações, já que este subproduto, por ser muito resistente, demora muito mais tempo para atingir o padrão estipulado de resíduo de moagem. Além disso, seu custo *in natura* é sete vezes maior se comparado ao item mais barato empregado nesta pesquisa. Isto se deve à necessidade de se britar o chamote, a fim de permitir seu reuso no processo de produção – operação que acaba onerando seus valores. Juntos, os maiores tempo de moagem e custo de matéria-prima fazem do chamote o elemento mais caro dentre os estudados.

Outro fator interessante refere-se ao comportamento dos gráficos ternários. Estes são muito semelhantes entre si, com uma pequena elevação no custo máximo observado à medida que se aumenta a temperatura. Além da moagem, as operações que empregam energia térmica são as grandes responsáveis pelo aumento das despesas. Neste contexto, o forno apresenta um

papel importante. Ainda que seja usado por aproximadamente duas horas por queima, o equipamento consome muita energia. Independentemente da formulação que se queime, há uma diferença de 0,164R\$/kg entre um patamar de temperatura e outro. Ou seja, queimar amostras a 1.200°C é 0,164R\$/kg mais caro se comparado à mesma atividade se realizada a 1.160°C e 0,328R\$/kg mais caro frente à queima a 1.120°C. Esta diferença de valores entre os diversos patamares de queima estudados fornece a variação de custos observada nos gráficos ternários.

4.3 DESENVOLVIMENTO DOS NOVOS PRODUTOS

A etapa de desenvolvimento dos novos produtos teve por objetivo selecionar alguns dentre os parâmetros estudados na etapa de caracterização que apresentassem maior interesse, sobrepor seus modelos matemáticos computacionalmente e determinar potenciais formulações de massa e condições operacionais ótimas para a fabricação de produtos ecológicos. Trata-se, portanto, da etapa mais importante da pesquisa.

4.3.1 Seleção dos parâmetros de interesse

Ao longo da etapa de caracterização, examinou-se um grande número de parâmetros e condições operacionais. No total, doze parâmetros foram estudados, sendo que destes, dez passaram por algum tipo de modelagem matemática. Um número tão alto de modelos matemáticos praticamente inviabiliza o cruzamento de todas as informações geradas, ainda que sejam empregadas ferramentas computacionais para tal. Selecionar os parâmetros essenciais para o bom desenvolvimento dos novos produtos dentre o universo formado por todos os modelos obtidos durante a etapa de caracterização era o desafio desta fase. Visava-se, com isto, eliminar parâmetros não essenciais para permitir o cruzamento computacional dos dados, de sorte a agilizar o processo de desenvolvimento sem comprometer a qualidade dos novos produtos a serem obtidos.

O primeiro passo consistiu em eleger critérios para balizar a escolha dos parâmetros de interesse. Nesta conjuntura, decidiu-se empregar critérios técnicos, financeiros e produtivos para a seleção dos parâmetros essenciais. Primava-se, com estes critérios, por se desenvolver produtos economicamente rentáveis, que atendessem às normas técnicas e que fossem fáceis de manufaturar. Cada critério empregaria um elemento balizador, o qual seria responsável por determinar a escolha de um parâmetro de interesse para representá-lo durante

o desenvolvimento dos novos produtos. Desta forma, o número de parâmetros a serem considerados passaria dos dez inicialmente estudados para apenas três: um de viés técnico; um de natureza financeira; e um relacionado à manufaturabilidade.

À luz dos critérios técnicos, empregaram-se as normas ISO 13.006:2018 e NBR 13.818:1997 como elementos norteadores, haja vista que estas se tratam de dois dos principais entes normativos – a primeira, do mundo; e a segunda, do Brasil. Embora bastante abrangentes, a aplicabilidade das referidas normas ao desenvolvimento de massas cerâmicas restringe-se a dois parâmetros: absorção de água e resistência à flexão. Dentre estes, a absorção de água apresenta uma importância maior, uma vez que este índice, em conjunto com a técnica de conformação, compõe o critério de classificação dos produtos cerâmicos. Logo, optou-se por selecionar o índice de absorção de água como critério técnico para o desenvolvimento dos produtos.

No que tange à esfera financeira, o elemento balizador foi o próprio parâmetro de interesse: o custo de produção. De fato, a utilização dos custos envolvidos é critério universal para qualquer gama de projeto – inclusive para o desenvolvimento de novos produtos.

Por fim, a seleção de parâmetros no âmbito operacional foi realizada com o auxílio do *design for manufacture* (DFM), uma filosofia de projeto que visa levar em consideração as limitações da planta de manufatura no desenvolvimento de produtos. Boothroyd, Dewhurst e Knight (2011) explicam que a utilização do DFM é comum em atividades que empreguem linha de montagem – como automóveis e eletrodomésticos, por exemplo. A metodologia é aplicada para identificar e contornar problemas ainda na fase de projeto do produto, de modo que o novo produto seja concebido com vistas a facilitar sua montagem. Desta forma, realizou-se um mapeamento do processo de produção dos corpos de prova em laboratório, tendo como base os tempos de processamento para cada uma das operações realizadas durante a etapa de caracterização dos subprodutos. Nesta análise, identificou-se a existência de um gargalo na moagem dos subprodutos, onde se percebeu que o tempo de moagem tende a aumentar consideravelmente quando há chamote entre os materiais a serem processados. De acordo com os princípios do DFM, os gargalos de produção devem ser levados em conta durante a fase de desenvolvimento, de modo a impedir que a produção fabril do novo produto seja inviabilizada por dificuldades de adequação entre a manufatura e o bem a ser manufaturado. Sabendo que o gargalo da produção em laboratório foi identificado como sendo a operação de moagem, e tendo-se em vista que o tempo de moagem é o parâmetro que melhor mensura a eficiência da referida operação, selecionou-se este para compor o rol dos parâmetros de interesse.

Portanto, o desenvolvimento de produto foi realizado empregando-se a absorção de água como critério técnico, o custo de produção como critério financeiro, e o tempo de moagem como critério operacional. Os demais parâmetros, que não foram selecionados nesta fase da pesquisa, foram empregados durante a etapa de validação para auxiliar na análise dos resultados.

4.3.2 Modelagem matemáticas dos novos produtos

O processo de desenvolvimento de produto deve ser realizado de modo criterioso, avaliando-se os parâmetros de interesse e ordenando-os segundo a sua importância. A adoção desta prática evita o desenvolvimento de novos produtos que sejam inviáveis de serem produzidos. Exemplo da não adoção deste procedimento é a obtenção de um produto com custo competitivo, mas que não atinge a qualidade técnica exigida por norma – e que por isso, jamais poderá ser comercializado.

Neste intuito, inicialmente procedeu-se à ordenação dos parâmetros de interesse selecionados na fase anterior da pesquisa segundo a sua importância para o novo produto, a qual resultou na seguinte categorização: absorção de água, seguida pelo custo de produção e, finalmente, o tempo de moagem. Sem dúvidas, a absorção de água é o mais importante parâmetro, haja vista seu papel na classificação dos produtos cerâmicos. Na prática, o seu valor orienta o direcionamento mercadológico do produto. Conforme sugerem Oliveira e Hotza (2015), placas cerâmicas com absorção de água entre 10 e 20% são recomendadas ao revestimento de paredes, enquanto àquelas com o referido índice entre 0 e 10% se prestam ao recobrimento de chão, rampas e escadas. Entre os demais, julgou-se o custo de produção mais importante que o tempo de moagem, uma vez que o primeiro contempla em seu escopo o segundo (se o tempo de moagem aumentar, o custo também aumenta). Da ordenação dos parâmetros de interesse, concebeu-se o objetivo primordial do desenvolvimento do novo produto: atingir a classificação normativa do produto, com baixo custo de produção e baixo tempo de moagem.

O próximo passo versava em definir limites de aceitação aos parâmetros de interesse. Neste contexto, o produto seria considerado viável segundo o critério abordado se pudesse ser enquadrado dentro dos limites de aceitação. No caso da absorção de água, tais limites são critérios de norma. Riella (2010) mostra que, segundo a ISO 10545 e NBR 13817, os limites da absorção de água variam de acordo com a classe de produto, conforme ilustra a Tabela 7.

Tabela 7 – Limites de aceitação da absorção de água estabelecidos em norma – placas prensadas

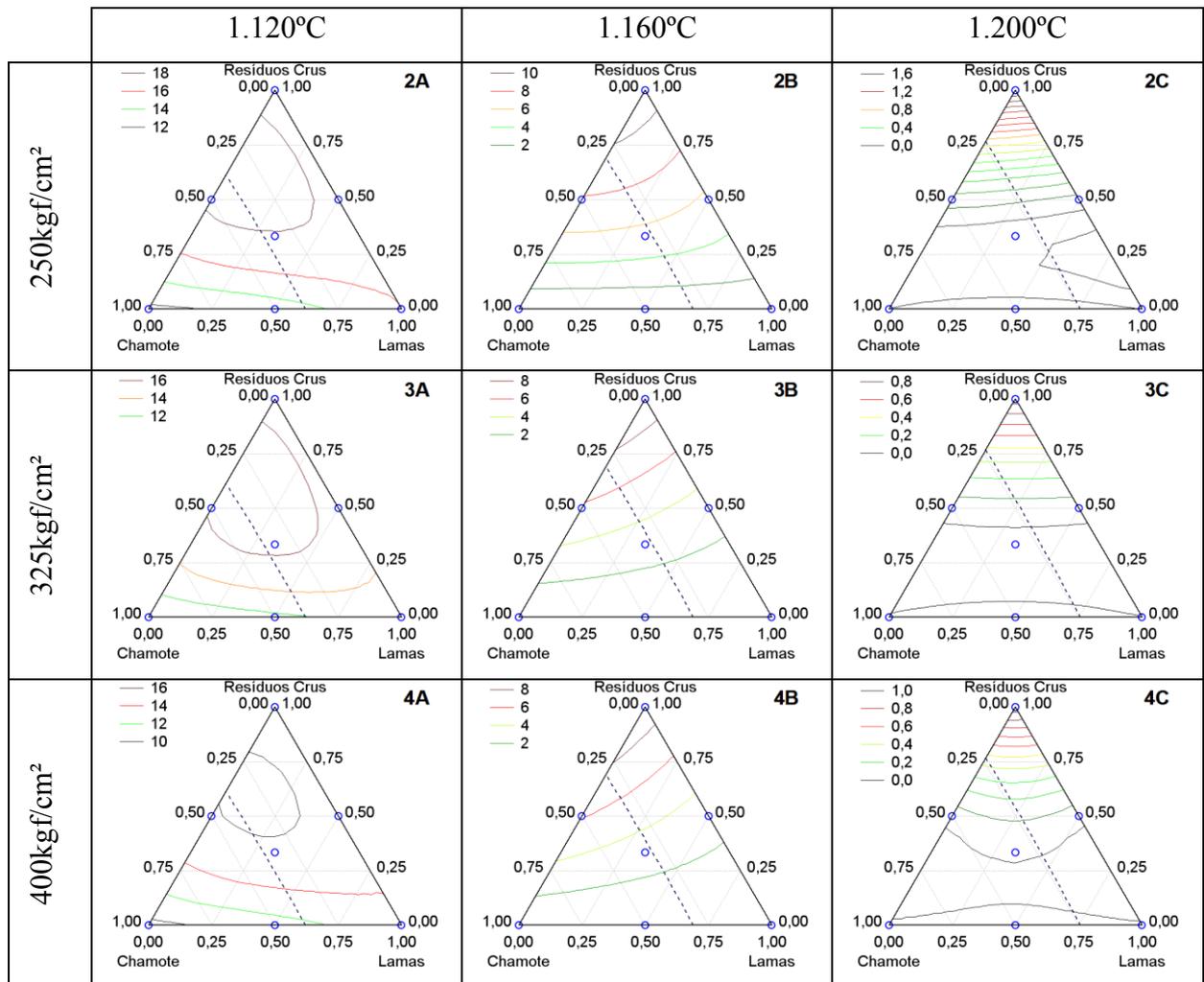
Grupos de absorção	Absorção de água (%)	Tipologia
Grupo Ia	<0,5	Porcelanato
Grupo Ib	0,5-3,0	Grés
Grupo IIa	3,0-6,0	Semigrés
Grupo IIb	6,0-10,0	Semiporoso
Grupo III	>10	Poroso

Fonte: Riella (2010).

Quanto aos demais parâmetros, não há referências para colimar seus limites de aceitação. A realização desta pesquisa fora do âmbito industrial impede que informações importantes inerentes ao andamento do processo – entre as quais se elencam os limites aceitáveis de custo de produção e de tempo de moagem – sejam levadas em conta. Por isso, para ambos os parâmetros de interesse empregaram-se valores hipotéticos de limites de aceitação, que fazem sentido apenas em âmbito laboratorial. Neste contexto, considerou-se aceitável o desenvolvimento de produtos com custo de, no máximo, 54,00R\$/kg, resultado que corresponde a, aproximadamente, 40% da diferença entre os custos das formulações-teste mais barata (FL, queimada a 1.120°C) e mais cara (FC, queimada a 1.200°C). Já para o tempo de moagem, não se elegeu um limite numérico, mas um critério de aceitação: dentre os produtos potenciais identificados do cruzamento de dados de absorção de água e custo de produção, seriam eleitos aqueles que apresentassem o menor valor de tempo de moagem.

Uma vez definidos a ordenação e os limites dos parâmetros de interesse, os gráficos ternários de absorção de água e de custo das formulações-testes foram sobrepostos com o auxílio do software StatSoft Statistica 7. A fim de facilitar a visualização, apenas a linha do limite dos custos foi apresentada (linha azul tracejada), sendo que, para todos os casos, à direita se situam os valores inferiores, enquanto à esquerda estão os valores superiores ao referido limite, conforme se observa na Figura 28.

Figura 28 – Sobreposição dos dados de absorção de água e custo de produção das formulações-teste



Fonte: O autor (2019).

Ao se avaliar os gráficos, percebe-se que mesmo dentro da área em que os custos são inferiores ao limite estipulado é possível confeccionar-se qualquer classe de revestimento cerâmico, desde um porcelanato até um revestimento poroso. Para tal, basta alterar a composição dos subprodutos, bem como as condições operacionais. Escolher aquelas mais interessantes para compor novos produtos é o objetivo da próxima fase desta pesquisa.

4.3.3 Obtenção das formulações e condições ótimas

Ao sobrepor os modelos matemáticos dos parâmetros de interesse, surgiram incontáveis grupos de composições e de condições operacionais potencialmente passíveis de atenderem aos requisitos e limites estabelecidos para o desenvolvimento dos novos produtos. Os índices de absorção de água dentro do limite de custo de 54,00R\$/kg variaram de

virtualmente zero, nos modelos das condições 3C e 4C, até 18,84%, no modelo das condições 2A. Devido a este grande leque de possibilidades, decidiu-se realizar a validação da metodologia com três tipos diferentes de produtos: um revestimento de parede; um revestimento para chão; e um porcelanato. À luz da norma ISO 13.006:2018, considerou-se como: (a) revestimento de parede os produtos da tipologia “poroso”, os quais são enquadrados no grupo BIII da referida norma; (b) revestimento de chão os produtos enquadrados no grupo BII da supracitada norma, podendo estes serem da tipologia “semigrés” (subgrupo BIIa) ou “semiporoso” (subgrupo BIIb); e (c) porcelanato os revestimentos do grupo BIa da mencionada norma.

Em todos os casos, a seleção das formulações e condições ótimas se daria de acordo com a ordenação dada aos parâmetros de interesse, ou seja: primeiramente pela absorção de água, seguida pelo custo e finalmente pelo tempo de moagem. Antevendo que o chamote é o subproduto mais caro e com maior dificuldade tanto de fragmentação quanto de reutilização no próprio processo cerâmico, foi necessário acrescentar um critério referente à sua utilização na formulação. Assim, dentre todas as formulações que atendessem aos critérios previamente estabelecidos, seria priorizada aquela que empregasse o maior percentual de chamote.

4.3.3.1 Revestimento de parede

Normativamente, revestimentos porosos precisam ter mais de 10% de absorção de água. Siqueira e Holanda (2018) comentam que, nos produtos de parede de alta qualidade, o valor do referido parâmetro situa-se em torno de 13 a 18%. Ainda que os resultados coletados nesta pesquisa permitam atingir qualquer um destes valores de absorção de água, nota-se que todas as condições operacionais que favorecem a faixa comercialmente mais aceita do parâmetro se encontram próximas dos pontos de máxima dos gráficos.

Assim, com o auxílio computacional do programa StatSoft Statística 7, investigaram-se os pontos de máxima de todos os gráficos, obtendo-se a composição de massa que possibilitou a maior absorção de água em cada uma das condições operacionais estudadas. A Tabela 8 mostra estes resultados.

Tabela 8 – Pontos de máxima da absorção de água nas condições operacionais estudadas

Condição operacional	Absorção de água (%)	Composição (%)		
		Chamote	Lamas	Resíduos crus
2A	18,84	25,0	15,0	60,0
3A	16,99	23,1	25,0	51,9
4A	16,40	25,0	15,0	60,0
2B	11,05	0,0	0,0	100,0
3B	9,48	0,0	0,0	100,0
4B	9,21	0,0	0,0	100,0
2C	1,61	0,0	0,0	100,0
3C	0,86	0,0	0,0	100,0
4C	1,07	0,0	0,0	100,0

Fonte: O autor (2019).

Avaliando-se os pontos de máxima, percebe-se que apenas três condições operacionais atingiram o range entre 13 e 18%: 2A, 3A e 4A – todas sinterizadas a 1.120°C. Segundo Zanelli *et al.* (2004), a intensificação da formação de fase líquida nos porcelanatos – tipologia que gerou os subprodutos empregados nesta pesquisa – ocorre principalmente entre 1.100 e 1.200°C. Portanto, para se preservar a porosidade característica de revestimentos de parede, o produto ecológico de parede obtido com subprodutos de porcelanato não deve ser submetido a uma temperatura de queima alta demais (a ponto de intensificar a formação de fase líquida), nem baixa demais (de forma a não proporcionar o mínimo de resistência mecânica às peças). Neste contexto, a opção pela temperatura de queima de 1.120°C parece ser a mais acertada. Além atingir o requisito normativo de absorção de água (conforme já evidenciado durante a etapa de caracterização dos subprodutos), há bons indícios de que a referida temperatura de queima irá formar um mínimo de fase líquida capaz de proporcionar resistência mecânica aceitável ao produto ecológico de parede – já que esta se encontra levemente acima da faixa de formação de fase líquida preconizada por Zanelli *et al.* (2004).

Seguindo-se a lógica de desenvolvimento, avaliaram-se, por meio de simulação computacional, a resposta dos modelos de custo de produção e de tempo de moagem na composição exata das três melhores formulações de massa. Os resultados se encontram na Tabela 9.

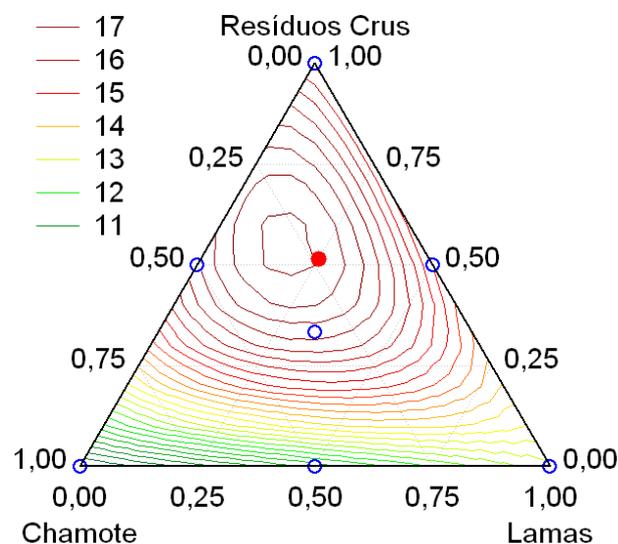
Tabela 9 – Custo de produção e tempo de moagem das potenciais formulações de revestimento de parede

Condição operacional	Composição (%)			Custo (R\$/kg)	Tempo de moagem (min)
	Chamote	Lamas	Resíduos crus		
2A	25,0	15,0	60,0	53,71	180,03
3A	23,1	25,0	51,9	53,67	170,55
4A	25,0	15,0	60,0	53,71	180,03

Fonte: O autor (2019).

Com base nos resultados das simulações computacionais, nota-se que a formulação das condições operacionais 3A apresenta o menor custo e o menor tempo de moagem entre as três formulações. Além disso, atende ao requisito de absorção de água e emprega uma parcela considerável de chamote em sua composição. Por estes motivos, esta foi eleita como a formulação ótima, a ser submetida à validação na próxima etapa deste estudo. O ponto em vermelho da Figura 29 localiza a formulação selecionada no gráfico ternário do modelo 3A.

Figura 29 – Localização da formulação de revestimento de parede no diagrama das condições 3A



Fonte: O autor (2019).

4.3.3.2 Revestimento de chão

Para efeito desta pesquisa, consideraram-se como “revestimento para chão” as placas cerâmicas do grupo II, que engloba os produtos do tipo semigrés (absorção de água entre 3,0 a 6,0%) e semiporoso (absorção de água entre 6,0 a 10,0%). Somadas as duas tipologias que o compõe, o grupo II apresenta um range total de absorção de água que varia entre 3,0 e 10,0%.

Dado esta grande faixa de valores, definiu-se que o produto a ser projetado deveria se situar entre um semigrés e um semiporoso – por isso, o alvo do desenvolvimento, neste caso, foi conceber uma placa cerâmica com valor do referido parâmetro próximo de 6,0%. Desta forma, por meio do programa computacional StatSoft Statistica 7, buscou-se identificar em cada uma das condições operacionais estudadas as composições de massa que mais se aproximassem do citado valor de absorção de água. A Tabela 10 expõe estes dados.

Tabela 10 – Pontos que atendem o quesito de absorção de água nas condições operacionais estudadas

Condição operacional	Absorção de água (%)	Composição (%)		
		Chamote	Lamas	Resíduos crus
2A	11,61	100,0	0,0	0,0
3A	10,15	100,0	0,0	0,0
4A	9,50	100,0	0,0	0,0
2B	5,98	33,0	29,0	38,0
2B	6,03	0,0	46,0	54,0
3B	5,95	33,0	9,0	58,0
3B	6,00	0,0	24,0	76,0
4B	6,01	33,0	10,0	57,0
4B	6,03	0,0	22,0	78,0
2C	1,61	0,0	0,0	100,0
3C	0,86	0,0	0,0	100,0
4C	1,07	0,0	0,0	100,0

Fonte: O autor (2019).

Conforme mostra a tabela, as condições operacionais referentes às queimas realizadas a 1.120 e a 1.200°C não atingiram o valor requerido de absorção de água. As condições 2A, 3A e 4A apresentaram pontos de mínima muito além do ideal; já 2C, 3C e 4C mostraram pontos de máxima muito aquém do requisitado. Conclui-se, portanto, que à luz do comportamento técnico observado, o desenvolvimento de um produto com 6,0% de absorção de água apenas poderá ser realizado empregando-se a temperatura de queima de 1.160°C. De fato, esta temperatura possibilita a formação de fase líquida com maior vigor, sem reduzir drasticamente a porosidade do corpo cerâmico, sendo ideal para o projeto do produto almejado.

Ao se avaliar os gráficos de 2B, 3B e 4B, verifica-se que há dois pontos-ótimos para cada um deles: um com 0,0% e outro com 33,0% de chamote na composição, independentemente das condições operacionais avaliadas. Os pontos formados pela mistura binária entre lamas e resíduos crus é o ponto de menor custo e menor tempo de moagem; já os pontos com 33,0% de chamote referem-se ao máximo aproveitamento possível do subproduto em questão, sem extrapolar o limite estabelecido para os custos (54,00R\$/kg). Embora as primeiras sejam operacional e economicamente mais interessantes, elas não empregam o chamote em sua composição e, portanto, foram descartadas por descumprir o requisito de utilizar as quebras queimadas como matéria-prima obrigatória. Por isso, a Tabela 11 mostra o resultado da simulação computacional para os parâmetros custo de produção e tempo de moagem apenas para as formulações que empregaram o máximo possível de chamote.

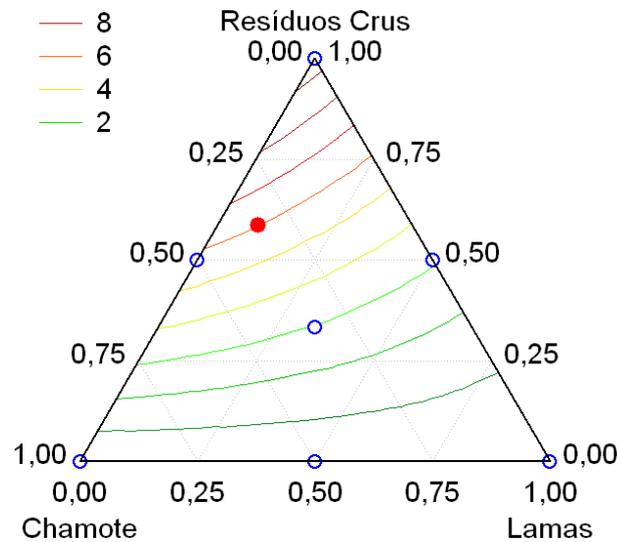
Tabela 11 – Custo de produção e tempo de moagem das potenciais formulações de revestimento de chão

Condição operacional	Composição (%)			Custo (R\$/kg)	Tempo de moagem (min)
	Chamote	Lamas	Resíduos crus		
2B	33,0	29,0	38,0	54,06	221,47
3B	33,0	9,0	58,0	54,05	219,36
4B	33,0	10,0	57,0	54,05	219,53

Fonte: O autor (2019).

Conforme se pode observar, a formulação que emprega as condições operacionais 3B apresentou os menores custo e tempo de moagem. Aliás, a composição de 3B é muito semelhante à de 4B, sugerindo que, neste caso, a pressão de conformação pouco interfere nos resultados. Também é possível perceber que, em todas as formulações testadas, o valor do custo ficou levemente superior ao limite de 54,00R\$/kg. Isto acontece devido ao arredondamento dos percentuais de subprodutos que compõe cada uma das formulações, os quais foram realizados para agilizar as simulações e facilitar a dosagem dos mesmos em laboratório quando da etapa de validação. De modo qualitativo, considerou-se que o acréscimo nos valores – em torno de 5 centavos por quilo – não era significativo o bastante para justificar mais rodadas de simulação computacional. Eleita a formulação, o ponto vermelho da Figura 30 evidencia a localização da formulação selecionada no diagrama das condições operacionais 3B.

Figura 30 – Localização da formulação de revestimento de chão no diagrama das condições 3B



Fonte: O autor (2019).

4.3.3.3 Porcelanato

Para ser considerado “porcelanato”, segundo a ISO 13.006:2018, o revestimento cerâmico deve apresentar absorção de água igual ou inferior a 0,5%. De modo inverso ao ocorrido durante a obtenção das formulações ótimas dos revestimentos de parede, onde se investigaram os pontos de máxima dos gráficos ternários de absorção de água, no desenvolvimento do porcelanato foram investigados os pontos de mínima dos citados diagramas.

Todavia, o porcelanato apresenta um desafio a mais: quanto mais próximo do ponto de mínima, maior tende a ser o gasto com energia térmica. Por isso, houve uma maior flexibilidade na definição das composições-ótimas. Assim, as formulações seriam consideradas válidas desde que respeitados o limite de 0,5% de absorção de água, bem como as condicionantes de custo, tempo de moagem e emprego de chamote. Desta forma, a Tabela 12 exhibe os dados obtidos das simulações computacionais realizadas para a referida tipologia de produto.

Tabela 12 – Pontos que atendem o quesito de absorção de água nas condições operacionais estudadas

Condição operacional	Absorção de água (%)	Composição (%)		
		Chamote	Lamas	Resíduos crus
2A	11,61	100,0	0,0	0,0
3A	10,15	100,0	0,0	0,0
4A	9,50	100,0	0,0	0,0
2B	0,30	33,0	67,0	0,0
3B	0,27	33,0	65,0	2,0
4B	0,29	33,0	64,0	3,0
2C	0,00	24,0	73,0	3,0
2C	0,00	24,0	34,0	42,0
3C	0,02	24,0	34,0	42,0
3C	0,01	24,0	72,0	4,0
4C	0,00	24,0	71,0	5,0
4C	0,00	24,0	43,0	33,0

Fonte: O autor (2019).

Durante a execução das simulações, observou-se um incontável número de combinações capazes de atender aos requisitos de projeto. Com exceção das amostras queimadas a 1.120°C, que não apresentam nenhum ponto próximo do valor de absorção de água desejado, todas as demais condições operacionais testadas apresentaram condições mínimas de produzir ao menos um porcelanato com os resíduos. Pode-se perceber o protagonismo assumido pelas lamas, cuja maior fundência facilita a formação de fase líquida e contribui para a diminuição da porosidade aberta.

Com tantas formulações passíveis de atender aos requisitos propostos, cada qual com suas especificidades, não foi possível realizar uma triagem mais aprofundada entre estas. Por isso, todas as formulações obtidas – excetuando-se aquelas queimadas a 1.120°C – foram submetidas à análise financeira e de tempo de moagem. A Tabela 13 resume os resultados angariados.

Tabela 13 – Custo de produção e tempo de moagem das potenciais formulações de porcelanato

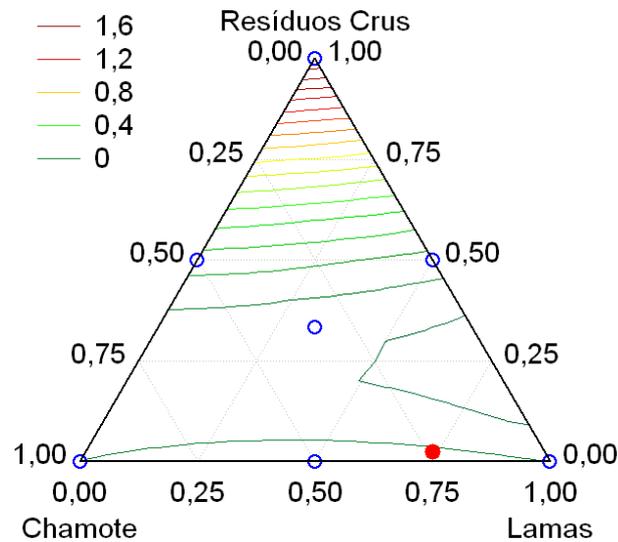
Condição operacional	Composição (%)			Custo (R\$/kg)	Tempo de moagem (min)
	Chamote	Lamas	Resíduos crus		
2B	33,0	67,0	0,0	54,05	218,75
3B	33,0	65,0	2,0	54,05	219,11
4B	33,0	64,0	3,0	54,05	219,28
2C	24,0	73,0	3,0	53,99	168,77
2C	24,0	34,0	42,0	54,02	175,17
3C	24,0	34,0	42,0	54,02	175,17
3C	24,0	72,0	4,0	53,99	169,05
4C	24,0	71,0	5,0	53,99	169,33
4C	24,0	43,0	33,0	54,02	174,52

Fonte: O autor (2019).

Tal qual ocorrido no desenvolvimento do revestimento de chão, a obtenção da formulação de porcelanato também apresentou algumas composições com o valor de custo levemente superior ao limite de 54,00R\$/kg devido ao arredondamento nos percentuais de subprodutos que compõem cada uma das formulações. Também é interessante notar que os resultados sugerem que a pressão de prensagem pouco influenciou na definição das composições. Isto explica porque as formulações geradas entre as diferentes condições de conformação são quase idênticas entre si.

Neste contexto, a formulação 24,0 / 73,0 / 3,0 das condições operacionais 2C mostrou os menores valores de custo e de tempo de moagem dentre todas as composições avaliadas – ainda que seus resultados sejam próximos dos simulados para outras formulações de massa. Além disso, a referida formulação também atende ao requisito de empregar o máximo de chamote possível em sua composição. Portanto, elegeu-a como a formulação de porcelanato a ser validada na próxima etapa da pesquisa. O ponto em vermelho na Figura 31 ilustra a localização da composição selecionada no gráfico das condições 2C.

Figura 31 – Localização da formulação de porcelanato no diagrama das condições 2C



Fonte: O autor (2019).

4.4 VALIDAÇÃO

A etapa de validação aspirava verificar a precisão dos modelos matemáticos empregados, ratificar a metodologia de desenvolvimento de produtos e comparar os resultados obtidos das formulações-ótimas frente aos requisitos normativos inerentes à fabricação de revestimentos cerâmicos. Foi composta de duas fases, as quais guiaram às conclusões da pesquisa.

4.4.1 Reprodução laboratorial das formulações-ótimas

As formulações de revestimento ecológico de parede, chão e porcelanato, determinadas anteriormente, foram testadas nesta fase da pesquisa sob suas condições de trabalho ótimas. Para tal, empregaram-se as mesmas fases, ensaios e controles que foram utilizados durante a etapa de caracterização, além de uma análise estrutural dos novos produtos e de alguns ensaios adicionais. Explicitamente, as fases são: preparação das formulações-ótimas; moagem a úmido; secagem, destorroamento e umidificação; conformação; secagem; e queima. Quanto aos ensaios, realizou-se: tempo de moagem; densidade aparente a seco e pós-queima; perda ao fogo; contração linear e absorção de água. Os controles contemplam: resíduo de moagem (2,0 a 3,0% em malha 45 μ m); e umidade de conformação (6,0 a 7,0%). A análise estrutural agrega a realização de microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios X. Por fim, os ensaios adicionais relacionam a determinação

da distribuição granulométrica, absorção de água segundo a norma ASTM C373-88 e determinação do módulo de resistência à flexão pós-queima. Todos os resultados angariados foram agrupados por tipologia de produto (parede, chão e porcelanato), os quais são apresentados a seguir.

4.4.1.1 Revestimento de parede

O desenvolvimento do revestimento ecológico para recobrimento de paredes resultou em uma formulação de massa composta por 23,1% de chamote, 25,0% de lamas e 51,9% de resíduos crus. Ademais, empregou pressão de compactação de 325kgf/cm² e temperatura de queima de 1.120°C como condições de trabalho ótimas. A massa cerâmica formada nestas condições mostrou boa maneabilidade, trabalhando bem em todas as operações realizadas durante a etapa de validação.

a) Caracterização física

A Figura 32 apresenta o aspecto visual do produto desenvolvido (peça redonda), o qual é comparado a um produto convencional gentilmente cedido por uma grande fabricante de revestimentos cerâmicos do sul de Santa Catarina (peça retangular). Sob o aspecto visual, verifica-se que ambos apresentam aparência bastante semelhante.

Figura 32 – Comparação visual: produto ecológico de parede (esquerda) e produto convencional (direita)



Fonte: O autor (2019).

Da execução dos ensaios físicos, durante a validação em laboratório do produto ecológico de parede, obtiveram-se os dados dispostos na Tabela 14. Nela se listam os valores médios de cada parâmetro e seu desvio-padrão, os quais podem ser comparados frente a alguns valores encontrados na literatura e aos padrões normativos.

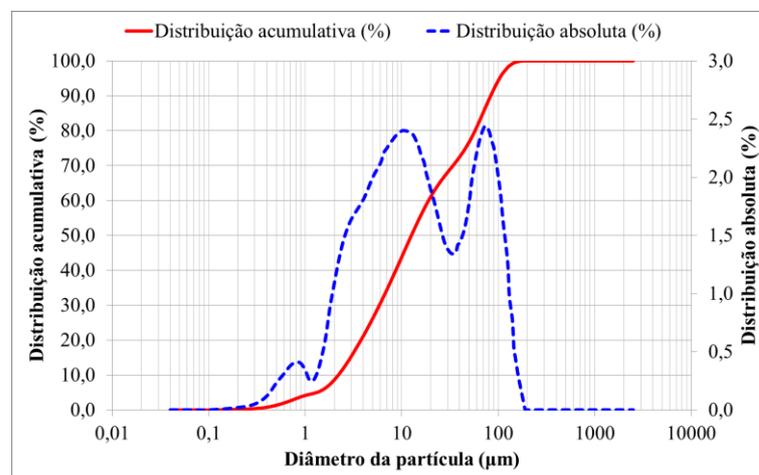
Tabela 14 – Resultados da validação do revestimento ecológico de parede: ensaios físicos

Parâmetro	Exigência norma	Produto desenvolvido	Literatura	Fonte
Tempo de moagem (min.)	-	180,00	-	-
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	-	1,739 ± 0,012	<2,10	Oliveira; Hotza, 2015
Densidade aparente pós-queima (g/cm ³)	-	1,808 ± 0,016	1,75-1,99	El Nouhy, 2013
Perda ao fogo (%)	-	5,11 ± 0,03	10,4-12,8	Oliveira; Hotza, 2015
Contração linear (%)	-	2,14 ± 0,12	<1,0	Oliveira; Hotza, 2015
Resistência à flexão (MPa)	≥15	26,51 ± 1,27	>20,0	Oliveira; Hotza, 2015
Absorção de água (%)	>10	16,61 ± 0,51	13,0-18,0	Siqueira; Holanda, 2018

Fonte: O autor (2019).

Adicionalmente aos ensaios físicos, também se procedeu à realização de análise granulométrica, conforme disposto na Figura 33.

Figura 33 – Distribuição granulométrica do produto ecológico de parede



Fonte: O autor (2019).

Avaliando-se os resultados angariados, percebe-se que produto desenvolvido atingiu com êxito aos critérios normativos, em termos de absorção de água e de módulo de resistência à flexão. Quando comparados a valores obtidos na literatura, os resultados do produto poroso ecológico mostram-se próximos do praticado por outras pesquisas para a maioria dos parâmetros, com exceção à perda ao fogo e à contração linear.

Oliveira e Hotza (2015) explicam que é comum aos revestimentos porosos empregar minerais carbonáticos (calcitas e/ou dolomitas) como portadores de óxidos de cálcio e magnésio. Entre 750 e 950°C, prosseguem os autores, estes materiais decompõem-se, emitindo gases que proporcionam a alta porosidade desta gama de produto. A pequena perda ao fogo observada para o produto ecológico se deve à provável não utilização (ou utilização bastante restrita) de minerais carbonáticos na formulação de porcelanato que gerou os subprodutos empregados nesta pesquisa. Tal conclusão se embasa na composição química dos subprodutos, conforme exposto no item 4.2.5 deste trabalho, onde se verifica que os rejeitos empregados tinham de 2,33 a 4,91% de CaO e de 1,01 a 1,29% de MgO – pouco, se comparados às massas típicas de revestimento poroso, as quais, segundo Oliveira e Hotza (2015), têm de 5,8 a 9,4% de CaO e entre 0,31 e 3,10% de MgO. O baixo teor destes, porém, pode comprometer o tamanho e qualidade dos poros abertos do produto ecológico.

No que tange à contração linear, sua ocorrência está diretamente ligada à formação de fase líquida durante a queima. Conforme explica Barsoum (2003), nas sinterizações com formação de fase líquida – caso das cerâmicas tradicionais de revestimento – a temperatura promove a liquefação de alguns componentes mais fundentes. Tais componentes passam a dividir o mesmo espaço com partículas mais refratárias, as quais se mantêm sólidas. O contato entre sólido e líquido desenvolve forças capilares, resultantes da tensão superficial, que promovem uma forte força de atração entre as partículas vizinhas. A ação dessa força, combinada com o potencial lubrificante inerente ao líquido, promove um rápido e significativo rearranjo das partículas, resultando na diminuição de tamanho (retração) e na densificação do corpo cerâmico (BARSOU, 2003). No caso das formulações convencionais de revestimento de parede, são introduzidos materiais não plásticos na composição, como materiais inertes ou refratários, a fim de facilitar a eliminação de compostos voláteis durante a queima. Isto proporciona máxima estabilidade dimensional durante a sinterização, com valores de retração praticamente nulos (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). No que tange ao produto ecológico desenvolvido por esta pesquisa, este papel coube principalmente ao chamote e aos resíduos crus. O desempenho destes, porém, ficou aquém do esperado, haja vista que tais materiais não foram suficientes para manter a contração nos patamares informados em literatura. Conclui-se, portanto, que houve a formação de fase líquida em maior magnitude do que normalmente ocorre durante a queima de um produto poroso tradicional, o que se traduziu em maior retração de tamanho.

De fato, a análise granulométrica corrobora o grande índice de contração linear observado. Ao se avaliar a Figura 33, percebe-se que aproximadamente 75% (em volume) de

todas as partículas do produto ecológico de parede apresentam tamanho igual ou inferior a $45\mu\text{m}$ – valor da abertura da peneira utilizada para controle da moagem. Neste contexto, Oliveira e Hotza (2015) recomendam que as massas de revestimentos porosos convencionais apresentem resíduo de moagem entre 4,0 e 6,0% em malha com abertura de $63\mu\text{m}$. Entretanto, a moagem do produto ecológico valeu-se de um padrão menor do que o recomendado pelos referidos autores: entre 2,0 e 3,0% em malha com abertura de $45\mu\text{m}$. Tudo isto remete à conclusão de que o produto ecológico de parede está muito mais fragmentado do que os produtos convencionais do mesmo nicho – o que explica a sua maior reatividade, sua maior contração linear e sua maior suscetibilidade à ocorrência de defeitos dimensionais.

Se por um lado a alta contração do produto ecológico de parede proporciona um risco maior de ocorrência de defeitos, por outro, abre-se a possibilidade de se otimizar o processo de fabricação. No intuito de aproximar o valor da contração linear do produto ecológico de parede daquela praticada pelos produtos convencionais, pode-se: (a) diminuir o tempo de moagem, reduzindo a reatividade da composição; ou (b) diminuir a temperatura de queima, algo factível e até desejado do ponto de vista econômico. Ambas as medidas devem ser estudadas com cuidado, uma vez que estas podem comprometer o valor do módulo de resistência à flexão do produto ecológico. Caso tais medidas mostrem-se inviáveis, pode-se proceder a produção do produto ecológico de parede segundo as condições operacionais avaliadas nesta pesquisa, já que a contração linear não é um indicador definido em norma. Entretanto, se esta for a opção mais adequada, é preciso tomar alguns cuidados adicionais, como: (a) apurar o controle de processo quando da sua produção industrial, a fim de evitar índices desiguais de retração nas dimensões da peças que venham a acarretar defeitos dimensionais; (b) destinar o produto ecológico de parede para a fabricação de revestimentos com decoração pouco complexa, evitando-se que a retração excessiva venha a influir significativamente no aspecto estético da peça; e (c) dar preferência à fabricação de produtos retificados/esquadrejados, os quais são menos sensíveis a variações na contração linear.

Tendo em vista que todos os requisitos normativos foram atendidos e que há, de fato, condições mínimas do revestimento ecológico de parede ser comercializado, realizou-se, adicionalmente, o ensaio de absorção de água conforme preconizado pela norma ASTM C373-88, uma das principais normas norte-americanas relacionadas a produtos cerâmicos, a qual é bastante aceita e reconhecida pelo mercado mundial. Dado este contexto, obteve-se $16,58 \pm 0,55\%$ de absorção de água – 0,03% abaixo do alcançado no método de ensaio proposto pela NBR 13.818:1997. O valor praticamente estável entre ambas as metodologias mostra que as condições mais restritivas de ensaio da norma americana pouco interferiram no

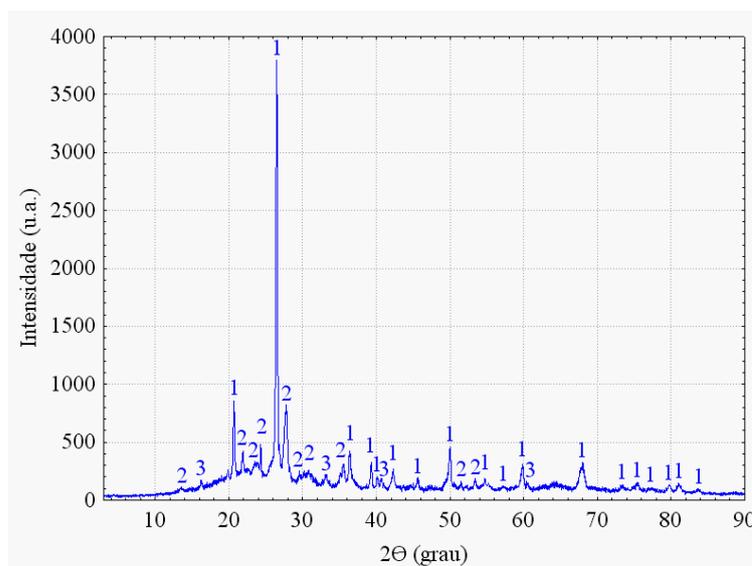
valor da absorção de água. Se os resultados de ambas as metodologias de ensaios forem comparados ao disposto na norma americana ANSI A 137-1 – conforme expõem Oliveira e Hotza (2015) – verifica-se que tanto o valor de uma, quanto de outra se encontra dentro da faixa dos revestimentos não vitrificados, cuja absorção de água está compreendida entre 7,0 e 18,0%.

b) Análise estrutural

Uma vez finalizada a análise técnica do produto ecológico de parede, procedeu-se a realização dos ensaios estruturais, os quais contemplam a difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O primeiro foi realizado com o produto sinterizado. Já o segundo foi realizado em fragmentos de corpo de prova do produto ecológico, tanto a seco e quanto pós-queima.

O gráfico apresentado na Figura 34 mostra o resultado alcançado para a difração de raios X do revestimento de parede. Nele, é possível observar as principais fases detectadas, as quais foram identificadas com a seguinte notação: 1 – quartzo (SiO_2 , JCPDS 46-1045); 2 – anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, JCPDS 41-1486); 3 – mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, JCPDS 15-0776).

Figura 34 – Difração de raios X do produto ecológico de parede



Fonte: O autor (2019).

As fases identificadas nos difratogramas do produto ecológico de parede vão ao encontro do preconizado por Riella (2010), o qual afirma que as fases cristalinas comumente

encontradas em produtos queimados são o quartzo, a mulita, a anortita, a diopsita, a clinoenstatita e a guelenita, bem como traços de feldspatos sódico e potássico. Dentre estas fases, destacaram-se no produto ecológico de parede o quartzo e a mulita. A identificação destas fases corrobora a visão de Rambaldi *et al.* (2017), os quais afirmam que o porcelanato – tipologia que originou os subprodutos empregados na fabricação do produto ecológico de parede – é constituído por cristais de quartzo e de mulita que são incorporados em uma grande quantidade de matriz vítrea.

Os picos mais intensos observados na análise referem-se ao quartzo. Haja vista que as análises de fluorescência de raios X revelaram alto teor de silício em todos os subprodutos, é razoável que o quartzo seja detectado com alguma facilidade nos difratogramas. A presença do quartzo se dá na forma de quartzo alfa, sua forma mais estável à temperatura ambiente de acordo com Deer, Howie e Zussman (2010).

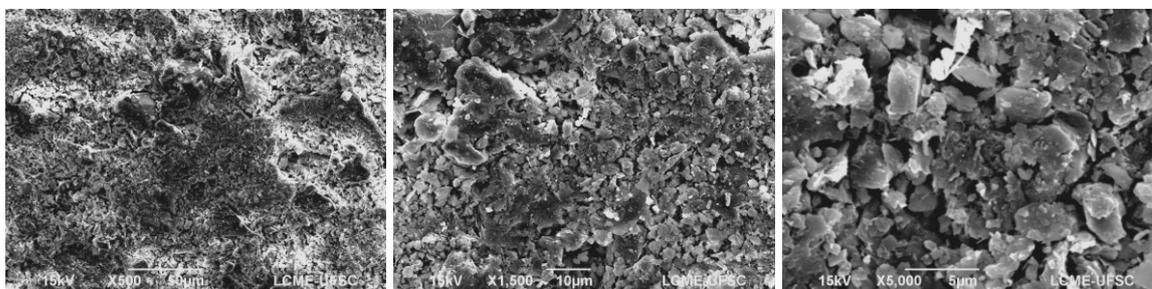
A presença de mulita, embora com picos bem mais discretos do que o quartzo, também era esperada. Sadik, El Amrani e Albizane (2014) comentam que matérias-primas aluminossilicadas – como argila, andaluzita e areia de sílica – conduzem à formação de mulita. As argilas caulínicas e os caulins (conhecidos como “argila da china”) são amplamente empregados na fabricação de porcelanato, sendo que a caulinita é o seu componente primário (KLEIN; DUTROW, 2012; OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Quando aquecida, a caulinita sofre desidroxilação entre 575 e 700°C, transformando-se em metacaulinita, a qual, por sua vez, converte-se em mulita em temperaturas próximas a 1.000°C (RIELLA, 2010; SIQUEIRA; HOLANDA, 2018). Além das reações da caulinita, Riella (2010) explica que materiais micáceos, como a illita, fundem-se próximo a 1.050°C, vindo a reagir com a sílica para também formar mulita.

Além das fases já relatadas, percebe-se também a formação de anortita, mineral pertencente à série dos plagioclásios – uma das séries minerais que compõem o grupo dos feldspatos (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2010). Klein e Dutrow (2012) explicam que o grupo dos feldspatos é dividido em séries: a série dos feldspatos alcalinos; e a série dos plagioclásios. Riella (2010) elenca como componentes da primeira o ortoclásio, a andalúzia, a sanidina e o microclínio; já na segunda, estão enquadradas a albita, oligoclásio, andesina, labradorita, bytownita e anortita. Deer, Howie e Zussman (2010) comentam que a série dos feldspatos alcalinos apresenta composição variável de potássio (ortoclásio, $KAlSi_3O_8$) e sódio (albita, $NaAlSi_3O_8$). Já Riella (2010) explica que a série plagioclásio é definida pela quantidade variável de cálcio e de sódio em sua composição, onde os extremos definem a albita ($NaAlSi_3O_8$) e a anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). A presença de anortita nos difratogramas

corroborar Selli (2015), o qual comenta que a quantidade de anortita nas composições aumenta com a adição de CaO e de compostos de Al_2O_3 . De fato, há teores expressivos de CaO e de Al_2O_3 nas análises de fluorescência de raios X dos subprodutos. O teor de CaO, em especial, denota o emprego de plagioclásios ricos em cálcio. O valor do referido óxido está muitas vezes superior ao preconizado por Oliveira e Hotza (2015) para as massas típicas de porcelanato.

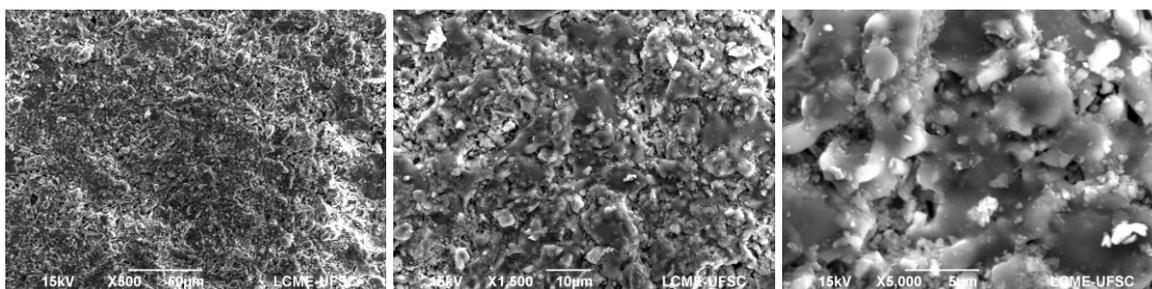
Já as micrografias expressas nas Figuras 35 e 36 mostram as partículas do produto ecológico sob uma ampliação de 500, 1.500 e 5.000 mil vezes. Por meio delas, é possível se avaliar, de modo qualitativo, os poros do corpo cerâmico e a eficiência da sinterização.

Figura 35 – Micrografias a seco do produto ecológico de parede



Fonte: O autor (2019).

Figura 36 – Micrografias pós-queima do produto ecológico de parede

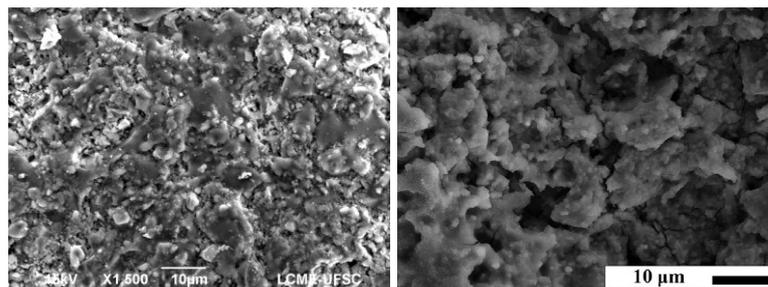


Fonte: O autor (2019).

Comparando as micrografias a seco (Figura 35) e pós-queima (Figura 36), é possível visualizar as transformações estruturais realizadas pela ação da temperatura durante a sinterização do produto. Nas imagens referentes ao produto sinterizado, em especial aquela referente 5.000 vezes de ampliação, verifica-se claramente a formação de fase líquida em meio às partículas mais refratárias à temperatura. A ocorrência deste fenômeno garantiu a manutenção da porosidade aberta necessária para se atingir ao requisito normativo de absorção de água, ao passo que proporcionou alguma resistência à flexão ao produto.

Apesar da absorção de água se enquadrar nos limites normativos, as micrografias revelaram que o tamanho de poros abertos do revestimento ecológico de parede é bem inferior aos encontrados na literatura – como aqueles evidenciados no trabalho de Ozturk e Gultekin (2015). Para melhor exemplificar, a Figura 37 compara as micrografias pós-queima do produto ecológico frente àquelas obtidas na referida literatura.

Figura 37 – Comparação: produto ecológico de parede (e) x produto obtido na literatura (d)



Fonte: O autor (2019); Ozturk e Gultekin (2015).

Da avaliação das imagens, verifica-se que a formação de fase líquida foi muito mais intensa no produto ecológico de parede, ocasionando redução no diâmetro dos poros abertos. Neste sentido, é visualmente perceptível que o produto obtido na bibliografia apresenta poros abertos de maior tamanho quando comparado ao produto ecológico de parede. O tamanho dos poros abertos é uma característica fundamental para produtos de classe BIII, uma vez que permitem com maior facilidade a penetração da argamassa e, conseqüentemente, o assentamento do produto. Ademais, as partículas do revestimento ecológico são visualmente menores do que àquelas observadas na micrografia da literatura. Na prática, os menores tamanhos de partícula favoreceram a maior formação de fase líquida, que, por sua vez, contribuiu para aumentar a densificação e a resistência mecânica do produto ecológico de parede, sem comprometer o índice normativo de absorção de água.

Dado que os resultados de absorção de água e de resistência à flexão apresentam alguma folga frente aos requisitos de norma e aos resultados obtidos para estes na literatura (Tabela 14 deste trabalho), há possibilidade de se otimizar a manufatura dos produtos ecológicos de parede obtidos nesta pesquisa. Bons exemplos de otimização referem-se à diminuição dos tempos de moagem, a adoção de moagem fracionada e a redução no ciclo e na temperatura de queima dos produtos, as quais podem ser conduzidas pelo emprego do planejamento experimental do tipo fatorial, conforme preconizado por Calado e Montgomery (2003). Estas ações visam reduzir a capacidade de formação de fase líquida durante a sinterização e, por conseguinte, preservar a porosidade aberta pós-queima, a qual é tão

necessária a produtos de parede. Se bem conduzida, a adição de tais medidas pode gerar redução de custos e facilidade de manufatura, sem que haja danos consideráveis em termos de qualidade ao produto final.

4.4.1.2 Revestimento de chão

A formulação do revestimento cerâmico ecológico para chão era composta por 33,0% de chamote, 9,0% de lamas e 58,0% de resíduos crus. A melhor condição de trabalho, obtida por modelagem matemática, para esta formulação congregava conformação a 325kgf/cm² e queima a 1.160°C. Em laboratório, mostrou boa capacidade de trabalho, não apresentando dificuldades de conformação ou queima. Além disso, mostrou boa resistência a verde e a seco, gerando corpos de prova com facilidade de manuseio.

a) Caracterização física

A Figura 38 compara a aparência visual do produto ecológico de chão (peça redonda) frente a um produto convencional gentilmente cedido por uma grande fabricante de revestimentos cerâmicos do sul de Santa Catarina (peça retangular). Nota-se que visualmente ambos os produtos mostram-se semelhantes.

Figura 38 – Comparação visual: produto ecológico de chão (esquerda) e produto convencional (direita)



Fonte: O autor (2019).

No âmbito técnico, a formulação ecológica de revestimento de chão também gerou resultados interessantes do ponto de vista dos ensaios físicos. Estes dados estão dispostos na Tabela 15, os quais são comparados com dados de produtos angariados na literatura e com os padrões estabelecidos pela norma ISO 13.006:2018.

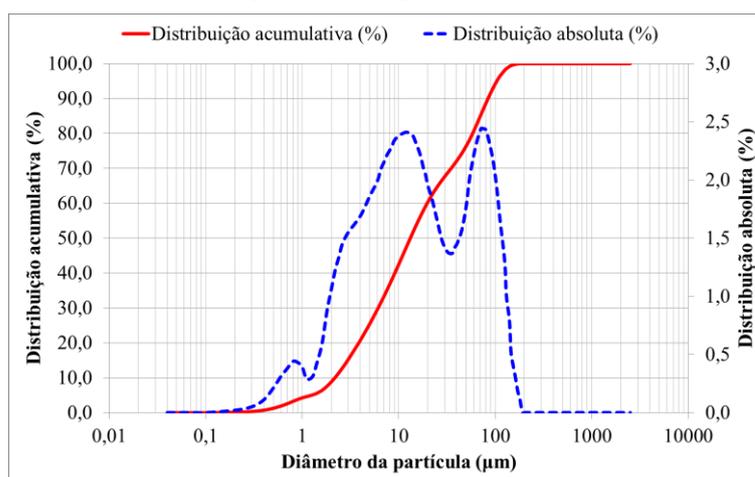
Tabela 15 – Resultados da validação do revestimento ecológico de chão: ensaios físicos

Parâmetro	Exigência norma	Produto desenvolvido	Literatura	Fonte
Tempo de moagem (min.)	-	220,00	-	-
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	-	1,720 ± 0,018	1,85-1,95	Livramento <i>et al.</i> , 2017
Densidade aparente pós queima (g/cm ³)	-	2,169 ± 0,011	1,98-2,22	Livramento <i>et al.</i> , 2017
Perda ao fogo (%)	-	4,92 ± 0,04	4,10-6,10	Livramento <i>et al.</i> , 2017
Contração linear (%)	-	7,63 ± 0,32	3,2-6,5	Livramento <i>et al.</i> , 2017
Resistência à flexão (MPa)	BIIa: >22 BIIb: ≥18	49,96 ± 4,83	24,0-45,0	Livramento <i>et al.</i> , 2017
Absorção de água (%)	BIIa: 3-6 BIIb: 6-10	6,11 ± 0,33	4,2-9,6	Livramento <i>et al.</i> , 2017

Fonte: O autor (2019).

Já a Figura 39 exibe o resultado obtido pela análise granulométrica do produto ecológico de chão.

Figura 39 – Distribuição granulométrica do produto ecológico de chão



Fonte: O autor (2019).

Um adendo importante a ser realizado antes de se iniciar a análise dos resultados refere-se à escolha das referências bibliográficas utilizadas a título de comparação na Tabela 15. O fato de se vislumbrar a obtenção de um produto que se situasse entre dois subgrupos de

absorção de água (BIIa e BIIb) gerou dúvidas no que tange à escolha dos dados de literatura para se proceder à comparação com os dados obtidos nesta pesquisa. Ao selecionar os trabalhos na literatura, deu-se preferência às referências bibliográficas que tivessem como base produtos do grupo de absorção de água BIIa, que é tecnicamente mais restritiva – fato que justifica a opção pelo trabalho de Livramento *et al.* (2017). Além disso, é importante frisar que a título de comparação, manteve-se o padrão normativo dos dois subgrupos na Tabela 15.

Avaliando os resultados quanto aos aspectos normativos, verifica-se que o revestimento ecológico de chão atingiu plenamente o requisito de absorção de água para o subgrupo BIIb, ficando apenas 0,11% acima do estipulado para o subgrupo BIIa. Dado que o desenvolvimento do produto de chão objetivava atingir 6,0% para o referido parâmetro – faixa que está na transição do subgrupo BIIa para BIIb – pode-se considerar este resultado muito satisfatório. Já no que tange ao módulo de resistência à flexão, verifica-se que o resultado alcançado pelo produto ecológico de chão não só é muito superior ao mínimo estipulado para os subgrupos BIIa e BIIb, como também está acima dos valores obtidos por Livramento *et al.* (2017) para este parâmetro. O resultado, portanto, pode ser considerado como excelente.

No que tange à comparação entre os resultados obtidos pelo produto ecológico de chão e um produto convencional obtido na literatura, verificou-se que o produto ecológico desenvolvido mostrou comportamento próximo do apresentado no trabalho de Livramento *et al.* (2017). As exceções foram os ensaios de contração linear e de densidade aparente a seco, onde o primeiro apresentou-se acima e o segundo mostrou-se abaixo do disposto na bibliografia.

Contração linear acima do valor percebido na literatura é recorrente neste trabalho, tendo já sido retratado no produto ecológico de parede. Por conseguinte, o motivo para sua ocorrência, no caso do produto ecológico de chão, é o mesmo do que foi apresentado durante a análise dos resultados do produto ecológico de parede (item 4.4.1.1 deste trabalho). O maior valor de contração linear, entretanto, sugere que o produto ecológico de chão foi capaz de formar mais fase líquida se comparado tanto ao produto ecológico de parede quanto ao produto de chão convencional pesquisado por Livramento *et al.* (2017).

Neste sentido, o ensaio de distribuição granulométrica mostra que o produto ecológico de chão foi excessivamente moído. Ao se avaliar a Figura 39, verifica-se que quase 75% (em volume) das partículas apresentam tamanho igual ou inferior à abertura da malha utilizada para controle do resíduo de moagem, ou seja, 45 μ m. De fato, as composições

cerâmicas tendem a aumentar sua reatividade à medida que se aumenta o grau de moagem de suas partículas. Ademais, Oliveira e Hotza (2015) expõem que produtos greisificados moídos por via úmida geralmente apresentam resíduo de moagem variando entre 7,0 a 10,0% em malha de abertura 63 μ m. Comparando a recomendação dos referidos autores com o praticado nesta pesquisa (onde o resíduo de moagem variou de 2,0 a 3,0% em malha de abertura 45 μ m), percebe-se que o produto ecológico foi muito mais fragmentado do que normalmente é praticado para produtos convencionais do mesmo segmento. Esta informação reforça o resultado obtido no ensaio de distribuição granulométrica: o produto ecológico está mais finamente moído e, por isso, tende a apresentar maior reatividade e contração linear.

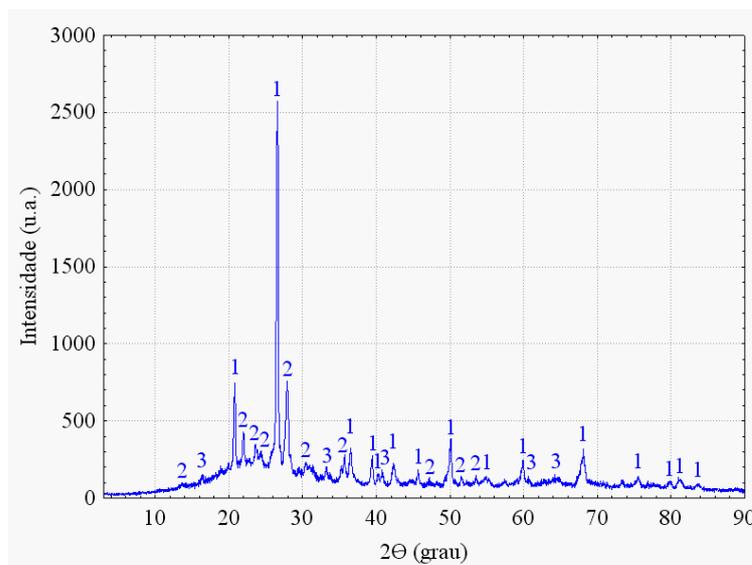
Por apresentar contração linear em valores maiores do que o convencionalmente praticado, abre-se a possibilidade de otimização da produção do revestimento ecológico de chão. Assim como fora proposto para o produto de parede, a obtenção do produto de chão pode ser otimizada reduzindo-se seu tempo de moagem ou diminuindo-se sua temperatura de queima. Tais otimizações, todavia, devem ser conduzidas com parcimônia para se evitar que a alteração das condições operacionais venha a influir negativamente nos resultados do módulo de resistência à flexão. Caso as medidas propostas se mostrem inviáveis na prática, pode-se trabalhar industrialmente com o produto ecológico de chão nas condições estudadas nesta pesquisa. Embora não haja problemas em se trabalhar com retrações maiores em âmbito industrial, faz-se necessário alertar que o alto valor do referido parâmetro demanda um pouco mais de cuidado na execução da operação de queima, uma vez que grandes contrações lineares podem favorecer o aparecimento de defeitos dimensionais. Desde que o controle do processo seja realizado de modo adequado, não há impedimento para a produção em larga escala do produto ecológico sob as condições operacionais propostas nesta pesquisa.

Assim como realizado no produto ecológico de parede, o produto ecológico de chão também foi submetido à absorção de água segundo a norma americana ASTM C373-88, atingindo o resultado de $6,32 \pm 0,27\%$. Comparando o valor aqui obtido com aquele referente à norma NBR 13.818:1997, verifica-se que a absorção de água segundo a norma americana foi, em média, 0,21% maior – valor bastante razoável, haja vista a maior severidade desta norma em relação àquela. Os valores obtidos em ambas as metodologias de ensaio, segundo Oliveira e Hotza (2015), enquadram o referido produto ecológico na classe dos pavimentos semivitrificados da norma ASTM A137-1, que apresentam absorção de água entre 3,0 e 7,0%.

b) Análise estrutural

Não se detectando maiores problemas quanto aos ensaios físicos, procedeu-se à realização dos ensaios estruturais. Neste contexto, os resultados obtidos nos ensaios de difração de raios X, realizada com o produto sinterizado, identificaram as seguintes fases: 1 – quartzo (SiO_2 , JCPDS 46-1045); 2 – anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, JCPDS 41-1486); 3 – mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, JCPDS 15-0776). O difratograma da Figura 40 expõe os resultados obtidos.

Figura 40 – Difração de raios X do produto ecológico de chão

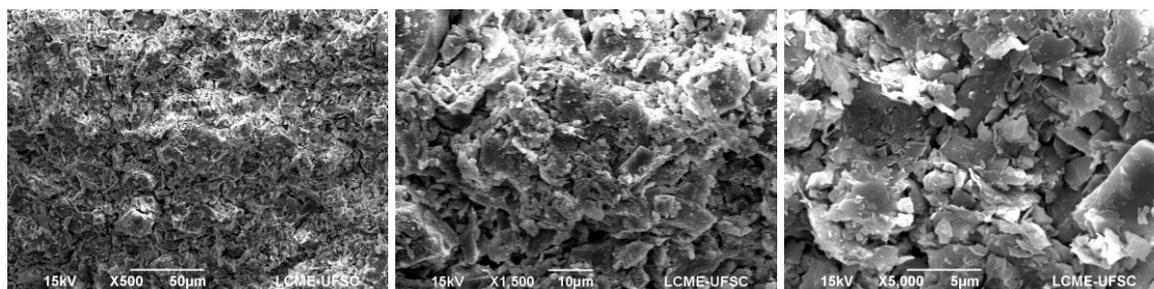


Fonte: O autor (2019).

Conforme se pode notar, os difratogramas obtidos para os revestimentos ecológico de parede e de chão são bastante semelhantes. As fases identificadas no azulejo ecológico foram as mesmas percebidas para o produto ecológico de chão. Em termos de composição, ambos os produtos apresentam como principal constituinte os resíduos crus (acima de 50% em peso nos dois casos). As grandes diferenças estão nos percentuais dos demais constituintes e nas condições de processamento – especialmente, temperatura de queima. Entretanto, verifica-se que tais diferenças não foram suficientes para desenvolver outras fases cristalinas que diferenciasssem os produtos. Portanto, salvo as proporções, a análise realizada para o produto de parede, na seção 4.4.1.1 deste trabalho, é aplicável também ao produto ecológico de chão.

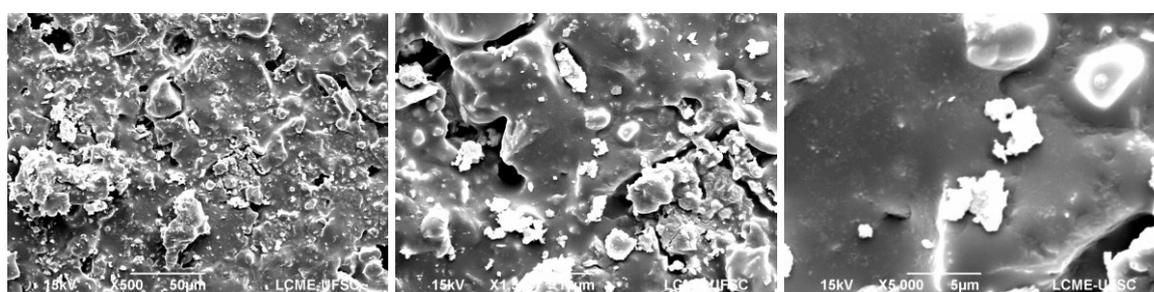
No que tange à micrografia do produto ecológico de chão, as imagens expostas nas Figuras 41 e 42 permitem avaliar visualmente a estrutura das amostras a seco e pós-queima, respectivamente. Para tal, valeu-se de ampliações da ordem de 500, 1.500 e 5.000 vezes.

Figura 41 – Micrografias a seco do produto ecológico de chão



Fonte: O autor (2019).

Figura 42 – Micrografias pós-queima do produto ecológico de chão



Fonte: O autor (2019).

Confrontando as micrografias a seco (Figura 41) e pós-queima (Figura 42), nota-se que a formação de fase líquida no produto ecológico de chão foi ainda mais intensa que a observada no azulejo ecológico. Nas fotos de 1.500 e 5.000 vezes de ampliação, nota-se que a formação de fase líquida cobriu homogeneamente quase toda a superfície da amostra, restando intactas apenas algumas partículas mais refratárias e alguns poros maiores. Comparando-os às micrografias do produto ecológico de parede (item 4.4.1.1 deste trabalho), percebe-se que os poros do produto ecológico de chão são maiores e menos numerosos. Tal configuração gerou bons índices de resistência mecânica e absorção de água.

4.4.1.3 Porcelanato

Conformada a 250kgf/cm² e queimada a 1.200°C, a formulação ecológica de porcelanato contava com 24,0% de chamote, 73,0% de lamas e 3,0% de resíduos crus. Sua boa plasticidade permitiu a realização da operação de conformação sob o menor valor de pressão específica dentre todos os produtos ecológicos desenvolvidos. Isto, porém, não alterou a trabalhabilidade da massa cerâmica em laboratório, a qual se mostrou resistente, tanto a verde, quanto a seco.

a) Caracterização física

A Figura 43 confronta a aparência do porcelanato ecológico (peça redonda) ao aspecto visual de um porcelanato convencional (massa de porcelanato esmaltado), o qual foi gentilmente cedido por uma grande fabricante de revestimentos cerâmicos do sul de Santa Catarina (peça retangular). Nota-se que visualmente o produto ecológico mostra coloração cinza-esverdeada enquanto o produto convencional exibe cor entre o marrom e o castanho.

Figura 43 – Comparação visual: porcelanato ecológico (esquerda) e produto convencional (direita)



Fonte: O autor (2019).

No âmbito dos ensaios físicos, a Tabela 16 exibe os resultados angariados ao longo da etapa de validação frente a dados de trabalhos bibliográficos e aos requisitos de norma.

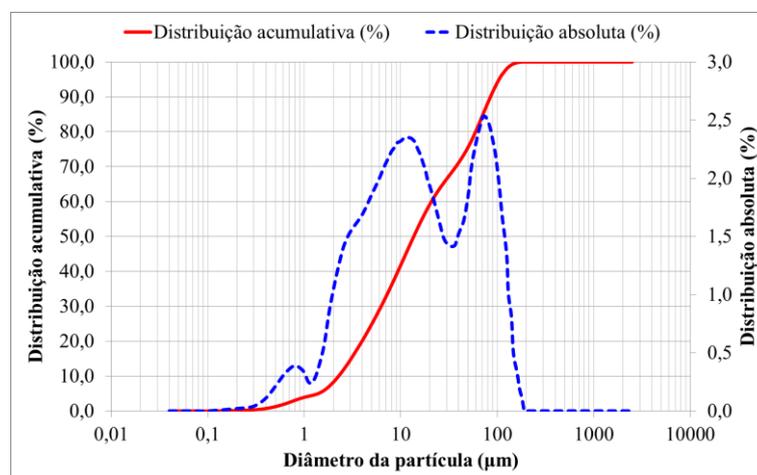
Tabela 16 – Resultados da validação do porcelanato ecológico: ensaios físicos

Parâmetro	Exigência norma	Produto desenvolvido	Literatura	Fonte
Tempo de moagem (min.)	-	180,00	-	-
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	-	1,603 ± 0,021	-	-
Densidade aparente pós queima (g/cm ³)	-	2,212 ± 0,017	2,30-2,40	Dondi <i>et al.</i> , 1999
Perda ao fogo (%)	-	4,83 ± 0,05	3,4-6,1	Oliveira; Hotza, 2015
Contração linear (%)	-	10,43 ± 0,50	7,89-8,36	Ayudin; Kara, 2014
Resistência à flexão (MPa)	≥35	54,16 ± 6,43	≥45,0	Riella, 2010
Absorção de água (%)	≤0,5	0,03 ± 0,01	<0,1	Riella, 2010

Fonte: O autor (2019).

Já no que diz respeito à distribuição granulométrica do porcelanato ecológico, a Figura 44 exibe os resultados obtidos.

Figura 44 – Distribuição granulométrica do porcelanato ecológico



Fonte: O autor (2019).

Os dados coletados mostram que o desenvolvimento de um porcelanato ecológico foi exitoso sob a ótica dos requisitos normativos. A média dos resultados de absorção de água foi quase 17 vezes menor do que o limite estabelecido em norma, enquadrando o porcelanato ecológico na classe BIa com alguma folga. O módulo de resistência à flexão, por sua vez, ficou muito acima do mínimo estabelecido em norma para o grupo de absorção BIa.

Ao comparar o novo produto com os resultados angariados na literatura, percebe-se que dois parâmetros do porcelanato ecológico mostraram desempenho além ou aquém do relatado na bibliografia. São eles: densidade aparente pós-queima e, novamente, contração linear.

A densidade aparente pós-queima ficou aproximadamente $0,09\text{g/cm}^3$ menor do que o auferido nos estudos de Dondi *et al.* (1999). Os menores valores deste parâmetro sugerem que há mais espaços vazios no porcelanato ecológico. Em teoria, pode-se intuir que a maior presença de espaços vazios possa comprometer os valores de módulo de resistência à flexão, mas isto não foi observado na prática. Conforme disposto na Tabela 16, percebe-se que a resistência dos corpos de prova foi superior tanto aos limites de norma quanto aos valores elencados em literatura. Portanto, a menor densidade aparente, se comparada à literatura consultada, não comprometeu ao requisito normativo de resistência à flexão.

Assim como observado nos produtos ecológicos de parede e chão, o porcelanato ecológico também apresentou maior contração linear do que relatado na literatura. A

explicação para este comportamento, porém, diverge um pouco do que fora explicitado para os referidos produtos ecológicos nos itens 4.4.1.1 e 4.4.1.2 deste trabalho. Quando avaliado os resultados dos produtos ecológicos de parede e chão, percebeu-se que suas composições de massa estavam mais reativas do que àquelas inerentes aos produtos convencionais – em grande parte pelo maior esforço de moagem sofrido pelos citados produtos ecológicos. Isto se traduziu em maiores formações de fase líquida durante a sinterização que, por sua vez, proporcionaram uma maior contração linear. Embora o porcelanato ecológico também tenha apresentado vigorosa formação de fase líquida, este fenômeno se deveu mais à natureza dos subprodutos utilizados em sua composição do que ao excesso de moagem. Tal conclusão é ratificada ao se avaliar o resultado da análise de distribuição granulométrica do porcelanato ecológico, conforme ilustra a Figura 44.

Neste contexto, a análise da distribuição granulométrica mostra que pouco mais de 73% (em volume) das partículas que compõe a massa do porcelanato ecológico apresentaram tamanho igual ou inferior a $45\mu\text{m}$ (abertura da tamiz utilizada para controlar o resíduo de moagem). Embora este percentual seja expressivo, ele é inferior ao observado nos produtos ecológicos de parede e chão. Ademais, Oliveira e Hotza (2015) sugerem que os porcelanatos convencionais apresentem resíduo de moagem entre 0,5 e 1,0% em malha de abertura de $63\mu\text{m}$. Este padrão, contudo, não pode ser comparado com o padrão utilizado nesta pesquisa (2,0 a 3,0% em malha de abertura $45\mu\text{m}$), uma vez que a abertura da malha utilizada em ambos é diferente. Para que se pudessem comparar as recomendações da literatura com o praticado na moagem do porcelanato ecológico, recorreu-se ao diâmetro médio das partículas, parâmetro que é obtido durante o ensaio de distribuição granulométrica. Oliveira e Hotza (2015) comentam que porcelanatos convencionais têm diâmetro médio das partículas variando entre 15 e $20\mu\text{m}$, enquanto o porcelanato ecológico apresentou $30,25\mu\text{m}$ para este mesmo parâmetro – o que leva a conclusão de que os porcelanatos convencionais são mais finamente moídos do que o porcelanato ecológico. Portanto, não se pode atribuir a maior contração observada no porcelanato ecológico apenas à formação mais vigorosa de fase líquida.

Na realidade, a grande contração linear do porcelanato ecológico se deveu a duas causas. A primeira delas é a própria formação de fase líquida. A reatividade das composições cerâmicas não depende apenas do grau de moagem, mas também de outros fatores como o tipo das matérias-primas utilizadas, as condições de processamento, a composição da massa cerâmica em termos de óxidos, etc. Tendo em vista que os subprodutos utilizados na obtenção dos produtos ecológicos são oriundos da fabricação de porcelanato, é presumível que estes

tragam consigo grande fundência. Mesmo que o grau de moagem não tenha sido tão apurado quanto o preconizado na literatura, ainda assim é de se supor que a formação de fase líquida durante a queima do porcelanato ecológico tenha sido vigorosa devido à natureza fundente dos seus constituintes. A segunda e principal causa refere-se à pequena densidade aparente a seco do porcelanato ecológico. Comparando todos os produtos ecológicos produzidos ao longo da etapa de validação, percebe-se que o porcelanato é o que apresenta o menor valor de densidade aparente a seco e o maior valor do mesmo parâmetro pós-queima. Ainda que o porcelanato ecológico não esteja tão moído quanto os produtos convencionais, sua menor densidade aparente a seco oferece um maior volume de vazios no interior dos corpos de prova, os quais permitem a passagem de calor com maior facilidade durante a sinterização. Desta forma, o calor chega com mais facilidade no interior dos corpos de prova, promovendo a formação de fase líquida com maior vigor. Quando ocorre a formação de fase líquida, a atração das partículas sólidas promovida pelas forças capilares as faz percorrer uma distância maior, haja vista a maior existência de vazios no interior dos corpos de prova. Este fenômeno, aliado à maior temperatura de queima utilizada na sinterização, faz do porcelanato ecológico o produto desenvolvido que apresentou a maior densificação e a maior contração linear dentre todos.

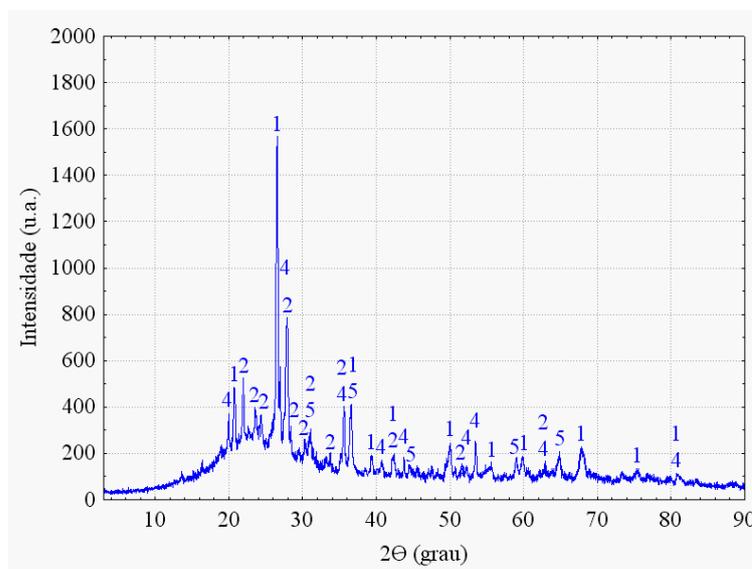
Assim como apurado na análise dos resultados do revestimento ecológico de chão, explicitado no item 4.4.1.2 desta pesquisa, o alto valor para a contração linear permite que se possa estudar a otimização da produção do porcelanato ecológico, seja pela redução do tempo de moagem, seja pela diminuição da temperatura de queima. Ademais, se por qualquer motivo não for viável realizar as otimizações sugeridas, nada impede de se proceder à produção em série da formulação ecológica de porcelanato nas condições originalmente propostas neste trabalho. Neste caso, contudo, é preciso garantir que o processo esteja devidamente controlado, de modo a evitar-se a ocorrência de problemas dimensionais.

Ao se realizar o ensaio de absorção de água segundo a norma ASTM C373-88, atingiu-se o valor de $0,02 \pm 0,01$ – bastante próximo do resultado verificado sob a metodologia proposta pela NBR 13.818:1997. Conforme mostram Oliveira e Hotza (2015), estes resultados enquadram o porcelanato ecológico como um pavimento muito vitrificado à luz da norma ASTM A137-1 (absorção igual ou inferior a 0,5%).

b) Análise estrutural

Findada a análise dos ensaios físicos, procedeu-se à realização dos ensaios de análise estrutural (difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura). O gráfico apresentado na Figura 45 aponta os resultados obtidos durante a análise de difração de raios X do porcelanato ecológico sinterizado. Nele, identificam-se as seguintes fases: 1 – quartzo (SiO_2 , JCPDS 46-1045); 2 – anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, JCPDS 41-1486); 4 – zircão ($\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, JCPDS 06-0226); 5 – espinélio (MgAl_2O_4 , JCPDS 75-1800).

Figura 45 – Difração de raios X do porcelanato ecológico



Fonte: O autor (2019).

Comparando este difratograma com aqueles dos demais produtos ecológicos (seções 4.4.1.1 e 4.4.1.2), percebe-se que todos os produtos apresentam quartzo e anortita. Entretanto, a mulita, presente nos dois outros produtos ecológicos, não foi identificada no porcelanato ecológico. Em seu lugar, o porcelanato ecológico apresentou zircão e espinélio. O surgimento destas fases cristalinas está ligado à composição e às condições de processamento dos produtos desenvolvidos. Ao contrário dos demais produtos, que tem como componente primário os resíduos crus, a composição do porcelanato ecológico é formada por um alto percentual de lamas. Conforme expresso nas análises químicas de fluorescência de raios X, as lamas apresentam componentes estranhos aos outros subprodutos, como os óxidos de zinco e zircônio. É natural, portanto, que fases relacionadas a estes óxidos se desenvolvessem – como é o caso do zircão – e que haja ausência de mulita – ligada à presença dos resíduos crus. Além das diferenças de composição, o porcelanato ecológico foi sinterizado a uma temperatura mais

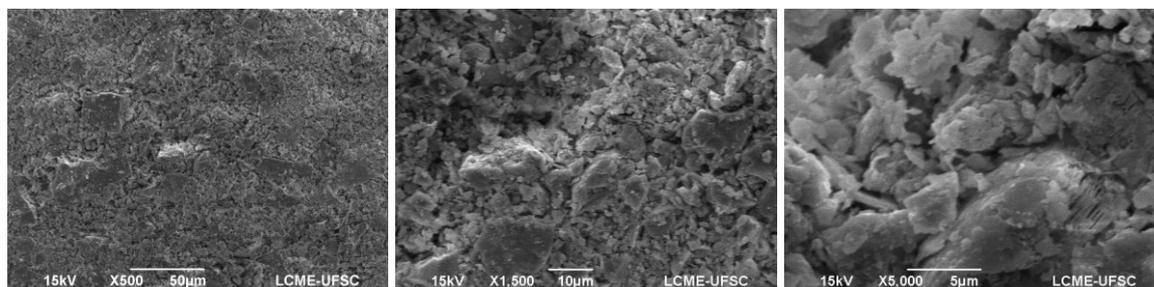
alta, o que permitiu o surgimento de fases cristalinas que até então não haviam conseguido se desenvolver significativamente – tal como o espinélio.

Dentre as fases detectadas, o zircão chama a atenção. Utilizado como branqueador e como opacificante, o zircão pode ser encontrado na massa dos porcelanatos não-esmaltados ou em esmaltes (BRUZZI *et al.*, 2000; SELLI, 2015). Dado que sua presença foi detectada apenas na análise química das lamas, concluiu-se que o mesmo seja originário dos efluentes de vidrados. O zircão atua como fonte de óxido de zircônio, que é uma das substâncias mais refratárias conhecidas (KLEIN; DUTROW, 2012). Haja vista sua refratariedade, é provável que o zircão tenha se mantido intacto ao calor durante a sinterização. A identificação da sua fase, entretanto, só foi possível devido ao grande emprego de lamas na formulação de porcelanato ecológico.

Ao contrário do zircão, o espinélio formou-se em virtude da alta temperatura de queima. Deer, Howie e Zussman (2010) comentam que o espinélio pertence a um grupo e a uma série mineral homônimos, dos quais também fazem parte a hercinita, ganita e galaxita. Segundo Klein e Dutrow (2012), o espinélio é um mineral de alta temperatura, de ocorrência comum, que pode ser obtido sinteticamente pelo processo Verneuil. Pode ser formado pela aglomeração ou fusão de MgO e Al₂O₃, com ou sem a presença de mineralizadores; depois de formado, sua temperatura de fusão atinge 2.135±20°C (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2010). Dado que a análise de fluorescência de raios X mostrou a existência tanto de MgO, quanto de Al₂O₃, é factível que a alta temperatura de queima tenha promovido a formação de espinélio. Além disso, Riella (2010) comenta que a ilita tende a formar espinélio, alumina alfa e, ocasionalmente, hematita a partir de 900°C. Embora o espinélio seja o mineral mais comum da série, a presença de Fe₂O₃ na composição do porcelanato ecológico, aliada à alta temperatura de queima, pode também ter formado hercinita (Fe²⁺Al₂O₄). Tal mineral é bastante semelhante ao espinélio, sendo comumente formado pela substituição de Mg por Fe²⁺ (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2010; KLEIN; DUTROW, 2012). Os difratogramas de espinélio (JCPDS 75-1800) e hercinita (JCPDS 34-0192) mostram muitas semelhanças entre si, sendo razoável supor que tenha havido a formação de ambas as fases. Ademais, é comum aos componentes do grupo dos espinélios formarem soluções sólidas entre si – resultando em uma maior dificuldade para se realizar a identificação (KLEIN; DUTROW, 2012). Contudo, independentemente da fase obtida, o desdobramento é o mesmo: a obtenção de uma fase de alta dureza, de coloração variando do incolor ao azul e castanha (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 2010).

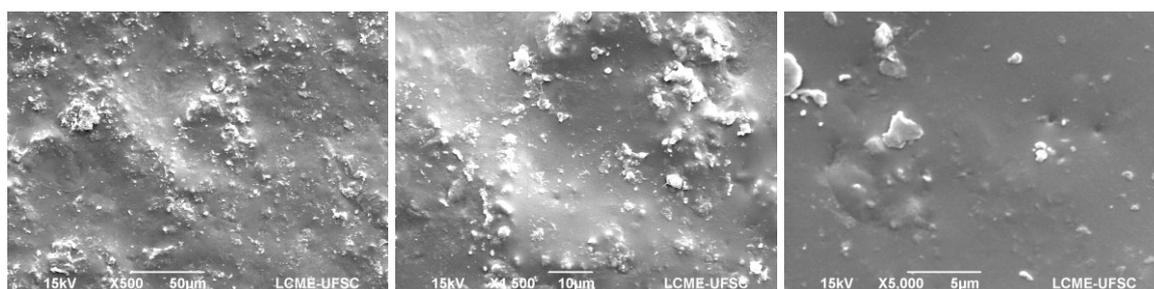
Já as micrografias dispostas nas Figuras 46 e 47, expõem a morfologia dos corpos de prova do porcelanato ecológico a seco e pós-queima, respectivamente. Para tal, empregou-se ampliação de 500, 1.500 e 5.000 mil vezes.

Figura 46 – Micrografias a seco do porcelanato ecológico



Fonte: O autor (2019).

Figura 47 – Micrografias pós-queima do porcelanato ecológico



Fonte: O autor (2019).

As micrografias evidenciam que a formação de fase líquida foi muito mais intensa no porcelanato do que em qualquer um dos demais produtos ecológicos desenvolvidos. Em nenhuma das imagens se podem observar poros abertos, denotando que os espaços existentes na superfície das amostras foram preenchidos pelo líquido gerado durante a queima. Observa-se ainda, em especial nas fotos relativas a 1.500 e 5.000 vezes de ampliação, alguns pequenos rebaixos em formato circular. Estes rebaixos referem-se a gaseificações ocorridas durante a sinterização do porcelanato ecológico. Após ocorrência das gaseificações, houve tempo suficiente de exposição ao calor para que as lacunas deixadas pudessem ser preenchidas quase que plenamente pela fase líquida existente nas amostras. A formação de fase líquida de modo mais vigoroso, aliada a um resfriamento mais lento, foi a responsável direta por otimizar os aspectos técnicos do porcelanato, como resistência à flexão e absorção de água.

4.4.2 Avaliação estatística dos resultados

Na fase de avaliação estatística, os dados reais obtidos ao longo da etapa de validação foram comparados aos valores estimados pelos modelos matemáticos de cada um dos parâmetros estudados, sob o nível de significância de 95%. Objetivava-se, com isto, avaliar se os modelos matemáticos obtidos na etapa de caracterização eram estatisticamente significativos para serem utilizados como elementos de previsão e, por conseguinte, como ferramentas para desenvolvimento de produtos. A comparação entre dados reais e estimados foi efetuada com auxílio do programa computacional StatSoft Statistica 7. O software ainda auxiliou no cálculo dos limites de aceitação a 95% de confiança. Os resultados coletados nesta fase são apresentados na sequência, por tipologia de produto.

4.4.2.1 Revestimento de parede

A Tabela 17 resume as informações acerca da análise estatística efetuada para os resultados do produto ecológico de parede. Ressalta-se que os limites nela listados referem-se ao maior e menor valor que cada parâmetro poderia assumir para ser considerado como estatisticamente significativo.

Tabela 17 – Avaliação estatística dos resultados: revestimento ecológico de parede

Parâmetro	Valor esperado	Limite inferior	Limite superior	Valor obtido	Atende?
Absorção de água (%)	16,99	16,46	17,52	16,61	Sim
Tempo de moagem (min.)	170,15	166,04	174,26	180,00	Não
Custo de produção (R\$/kg)	53,67	53,65	53,69	53,71	Não
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	1,750	1,737	1,762	1,739	Sim
Densidade aparente pós-queima (g/cm ³)	1,806	1,787	1,825	1,808	Sim
Contração linear (%)	2,04	1,89	2,20	2,14	Sim
Perda ao fogo (%)	5,73	5,67	5,79	5,11	Não

Fonte: O autor (2019).

A maior parte dos parâmetros analisados mostrou-se estatisticamente significativa. Apenas o tempo de moagem, o custo de produção e a perda ao fogo ficaram aquém ou além dos limites estipulados para o nível de significância de 95%, conduzindo-se à conclusão de

que tais modelos não atenderam ao propósito para o qual foram criados. Para investigar o motivo que induziu estes modelos a errarem suas previsões, procedeu-se à avaliação do grau de ajuste dos modelos matemáticos aos pontos experimentais que os geraram. Esta avaliação foi realizada na Tabela 18, onde se elencou o tipo de modelo matemático que descreve o comportamento do parâmetro estudado, a significância estatística da regressão (valor F) e o coeficiente R^2 ajustado. Ressalta-se que tal avaliação foi efetuada apenas para a condição operacional ótima definida durante a etapa de desenvolvimento do revestimento ecológico de parede, ou seja, pressão de compactação de 325kgf/cm² e temperatura de queima de 1.120°C.

Tabela 18 – Avaliação do ajuste dos modelos aos pontos experimentais: revestimento ecológico de parede

Parâmetro	Tipo de modelo	F	R² ajustado
Absorção de água (%)	Cúbico especial	62,89	0,9161
Tempo de moagem (min.)	Quadrático	3.745,73	0,9982
Custo de produção (R\$/kg)	Quadrático	3.850,61	0,9982
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	Quadrático	251,70	0,9736
Densidade aparente pós-queima (g/cm ³)	Cúbico especial	57,71	0,9092
Contração linear (%)	Cúbico especial	1.250,13	0,9954
Perda ao fogo (%)	Cúbico especial	3.047,87	0,9981

Fonte: O autor (2019).

Conforme se pode observar, todos os parâmetros abordados apresentam grandes valores de F, denotando que todas as equações são altamente significativas. Isto não significa, porém, que tais equações sejam adequadas para se realizar previsões. Para que uma equação seja tanto significativa do ponto de vista estatístico, quanto útil para fins preditivos, o valor de F deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor tabelado de $F_{n1/n2}$, onde $n1$ e $n2$ são, respectivamente, os números de graus de liberdade da média quadrática devida à regressão e da média quadrática residual (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). No caso dos dados avaliados, todos os valores de F satisfazem ambas as condições.

Não se encontrando inconsistências com F, investigou-se R^2 ajustado. Neste sentido, nota-se que todos os parâmetros atingiram bons níveis de ajuste dos modelos aos pontos experimentais. Os piores resultados ficaram por conta da absorção de água e da densidade aparente pós-queima – e ainda assim, com valores de R^2 ajustado acima de 0,9. Tal qual avaliado com F, R^2 ajustado também se mostrou apropriado ao contexto experimental.

Embora as análises de F e R^2 ajustado sugeriram que todos os modelos matemáticos sejam significativos, bem ajustados aos pontos experimentais, e válidos para fins preditivos, isto não foi evidenciado na prática justamente para os três parâmetros com os maiores valores destes indicadores estatísticos: tempo de moagem, custos de produção e perda ao fogo. O motivo de tal comportamento é abordado na sequência.

Tanto “tempo de moagem”, quanto “custo de produção” estão intimamente ligados, haja vista que aumentos no primeiro elevam, por conseguinte, o segundo. Neste sentido, a dificuldade de se atingir aos limites de significância estatística por parte de ambos se relaciona a um problema operacional ocorrido durante o processamento do revestimento ecológico de parede. Durante a moagem em laboratório, percebeu-se que a correia do equipamento responsável por realizar esta operação estava muito distendida, ocasionando uma redução sensível no número de revoluções por minuto do moinho. Para compensar esta limitação operacional, foi necessário aumentar o tempo de funcionamento do equipamento para se atingir o limite de controle estipulado para o resíduo de moagem. Consequentemente, a maior duração da operação de moagem acarretou o aumento do custo de produção. Embora não se possa afirmar com veemência, é provável que os modelos matemáticos de ambos os parâmetros mostrar-se-iam significativos e passíveis de uso preditivo se o equipamento de moagem estivesse em plenas condições de funcionamento. Seus altos valores de F e de R^2 ajustado ratificam esta afirmação.

Já quando se avalia de modo amplo o comportamento da perda ao fogo, percebe-se que a mesma se mostrou abaixo do limite inferior de significância em todas as formulações validadas, seja esta de parede, chão ou porcelanato. Por ser recorrente e apresentar o mesmo comportamento em todas as formulações-ótimas, há fortes indícios de que houve erros experimentais no que tange à modelagem matemática da perda ao fogo. Isto, porém, não compromete os resultados desta pesquisa, haja vista o papel secundário que tal parâmetro exerce para o desenvolvimento de produtos.

Ao se avaliar os resultados dos parâmetros estatisticamente significativos, percebe-se que os modelos foram eficazes em descrever o comportamento do revestimento ecológico de parede e em realizar previsões. Entretanto, é perceptível que o problema operacional ocorrido durante a moagem influenciou os resultados dos parâmetros “absorção de água”, “contração linear” e “densidade aparente pós-queima”. Embora a magnitude do problema não tenha prejudicado a capacidade preditiva dos modelos, verifica-se que a massa cerâmica se mostrou mais reativa do que fora estimado pelos modelos matemáticos. Isto pode ter ocorrido devido à menor rotação do moinho, que favorece a fragmentação por fricção em detrimento à

fragmentação por impacto, de modo a alterar a distribuição granulométrica da massa cerâmica. Desta forma, as partículas menores, mais suscetíveis à moagem por fricção podem ter reduzido excessivamente seu tamanho e aumentado a reatividade da composição cerâmica. Por outro lado, as partículas maiores, que não foram devidamente moídas por falta de impacto, podem ter mascarado o resultado do controle de resíduo de moagem. Esta conclusão é ratificada pelos resultados dos parâmetros, uma vez que frente ao valor esperado a absorção de água foi menor, a densidade aparente pós-queima foi maior e a contração linear foi maior. Ainda que haja a evidência de uma maior reatividade da massa, esta não foi suficiente para comprometer a previsibilidade dos modelos. Ao contrário, os modelos matemáticos dos parâmetros relacionados à etapa de sinterização mostraram-se robustos, evidenciando boa capacidade preditiva mesmo frente a oscilações na operação de moagem.

4.4.2.2 Revestimento de chão

A análise estatística dos dados angariados durante a etapa de validação do revestimento ecológico de chão culminou na Tabela 19, onde os resultados são apresentados juntamente com os limites de significância para o nível de confiança de 95%.

Tabela 19 – Avaliação estatística dos resultados: revestimento ecológico de chão

Parâmetro	Valor esperado	Limite inferior	Limite superior	Valor obtido	Atende?
Absorção de água (%)	5,95	5,67	6,22	6,11	Sim
Tempo de moagem (min.)	219,36	214,58	224,15	220,00	Sim
Custo de produção (R\$/kg)	54,05	54,03	54,07	54,05	Sim
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	1,728	1,712	1,744	1,720	Sim
Densidade aparente pós-queima (g/cm ³)	2,169	2,159	2,179	2,169	Sim
Contração linear (%)	7,57	7,29	7,86	7,63	Sim
Perda ao fogo (%)	5,27	5,21	5,32	4,92	Não

Fonte: O autor (2019).

Com exceção da perda ao fogo, todos os parâmetros avaliados apresentaram valores significativos a um nível de 95% de confiança. Para ratificar tal atingimento, também se procedeu à avaliação do tipo de modelo matemático empregado, bem como dos valores de F e

de R^2 ajustado para todos os parâmetros em questão. Os resultados são expressos na Tabela 20.

Tabela 20 – Avaliação do ajuste dos modelos aos pontos experimentais: revestimento ecológico de chão

Parâmetro	Tipo de modelo	F	R^2 ajustado
Absorção de água (%)	Quadrático	374,10	0,9847
Tempo de moagem (min.)	Quadrático	3.745,73	0,9982
Custo de produção (R\$/kg)	Quadrático	3.850,61	0,9982
Densidade aparente a seco (g/cm^3)	Quadrático	204,07	0,9676
Densidade aparente pós-queima (g/cm^3)	Cúbico especial	445,34	0,9874
Contração linear (%)	Cúbico especial	394,84	0,9858
Perda ao fogo (%)	Cúbico especial	3.477,11	0,9984

Fonte: O autor (2019).

A qualidade das modelagens matemáticas é indiscutível à luz dos valores de F e de R^2 ajustado. Todas as equações obtidas durante a modelagem matemática mostraram-se altamente significativas, com valores bastante elevados de F – todos além da casa das centenas, bem acima do recomendado por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007). Tais autores defendem que o valor de F deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor tabelado de $F_{n1/n2}$, condição que possibilita o emprego dos modelos obtidos para fins preditivos. Ademais, todos os valores de R^2 ajustado mostram-se acima do 0,96, indicando ótimos ajustes dos modelos aos pontos experimentais. Estes indicadores fazem do produto ecológico de chão o melhor dentre os três produtos desenvolvidos em termos de análise estatística.

Visualizando-se os resultados, é possível observar que todos os modelos foram capazes de realizar previsões com qualidade. Como consequência, todos os resultados obtidos, para todos os parâmetros avaliados, atingiram os limites estipulados para um nível de 95% de confiança. A única exceção refere-se à perda ao fogo, que se apresentou abaixo do limite de confiabilidade. Este comportamento é o mesmo que foi observado para o dito parâmetro durante a análise do produto ecológico de parede, onde este também apresentou altos valores de F e de R^2 ajustado, mas não se mostrou eficaz para fins preditivos. Como a perda ao fogo apresenta um papel secundário no desenvolvimento de cerâmicas para

revestimento, entende-se que os erros ocorridos na obtenção do seu modelo não comprometem os demais resultados desta pesquisa.

Por fim, é necessário salientar, entretanto, que a moagem do produto ecológico de chão foi a única dentre os produtos desenvolvidos que se apresentou dentro dos limites de confiabilidade de tempo de moagem. Conforme relatado na seção 4.4.2.1 deste trabalho, o equipamento responsável pela moagem das formulações apresentou problemas mecânicos que reduziram a rotação do moinho. Entretanto, tal problema já havia sido reparado quando se iniciou a moagem do produto de chão, de forma que esta formulação foi processada sob a mesma rotação que fora empregada quando da caracterização dos subprodutos. A previsibilidade apresentada pelo modelo matemático do parâmetro “tempo de moagem” para o produto ecológico de chão reforça sua significância estatística, a qual havia sido posto em dúvidas quando da análise dos resultados apresentados pelo produto ecológico de parede.

De modo geral, conclui-se que os modelos matemáticos que conduziram o desenvolvimento do produto ecológico de chão – com exceção da perda ao fogo – são estatisticamente significativos e se mostraram eficazes para a realização de previsões.

4.4.2.3 Porcelanato

A Tabela 21 confronta os resultados obtidos durante a validação do porcelanato ecológico e os limites de significância para o nível de confiança de 95%.

Tabela 21 – Avaliação estatística dos resultados: porcelanato ecológico

Parâmetro	Valor esperado	Limite inferior	Limite superior	Valor obtido	Atende?
Absorção de água (%)	0,00	-0,07	0,07	0,03	Sim
Tempo de moagem (min.)	168,77	163,82	173,73	180,00	Não
Custo de produção (R\$/kg)	53,99	53,97	54,01	54,04	Não
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	1,615	1,599	1,630	1,603	Sim
Densidade aparente pós-queima (g/cm ³)	2,213	2,206	2,219	2,212	Sim
Contração linear (%)	10,26	9,94	10,58	10,43	Sim
Perda ao fogo (%)	5,10	5,02	5,17	4,83	Não

Fonte: O autor (2019).

Quando se avaliou os indicadores estatísticos F e R² ajustado, alcançaram-se os seguintes resultados descritos na Tabela 22.

Tabela 22 – Avaliação do ajuste dos modelos aos pontos experimentais: porcelanato ecológico

Parâmetro	Tipo de modelo	F	R² ajustado
Absorção de água (%)	Quadrático	201,51	0,9701
Tempo de moagem (min.)	Quadrático	3.745,73	0,9982
Custo de produção (R\$/kg)	Quadrático	3.850,61	0,9982
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	Quadrático	234,78	0,9717
Densidade aparente pós-queima (g/cm ³)	Cúbico especial	352,11	0,9841
Contração linear (%)	Quadrático	52,68	0,8837
Perda ao fogo (%)	Cúbico especial	1.637,53	0,9965

Fonte: O autor (2019).

O valor de F indica que todos os modelos são muito significativos, podendo ser empregados para a realização de previsões. Mesmo os modelos que apresentaram resultados mais modestos de F, como é o caso da contração linear, o valor de F mostra-se sensivelmente acima do recomendado por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007): de quatro a cinco vezes o valor tabelado de $F_{n1/n2}$ para usos preditivos. R² ajustado mostra bons ajustes dos modelos aos pontos experimentais em todos os casos. Assim como observado na análise de F, a contração linear mostrou o menor valor de R² ajustado dentre todos os modelos desenvolvidos: 0,8837. Mesmo que não esteja na casa de 0,9, como observado nos demais modelos, o resultado de R² ajustado da contração linear pode ser considerado como um bom índice em termos estatísticos.

Comparando-se a previsão realizada pelos modelos frente aos valores experimentais obtidos, constata-se que a absorção de água, a densidade aparente a seco, a densidade aparente pós-queima e a contração linear enquadraram seus resultados nos limites de significância para o nível de confiança de 95%. Temia-se que o modelo da contração linear não atendesse o referido limite, haja vista seus menores índices de F e de R² ajustado – algo que não se confirmou na prática. Os parâmetros que não conseguiram atingir os limites estatísticos de significância para o nível de confiança de 95% foram tempo de moagem, o custo de produção e a perda ao fogo. Os dois primeiros mostraram-se além, enquanto o último ficou aquém dos referidos limites.

Para os parâmetros “tempo de moagem” e “custo de produção”, o motivo do não atingimento é a redução na rotação do equipamento de moagem. O porcelanato ecológico foi a segunda formulação a ser moída, sendo processada logo depois do produto de parede e antes do produto de chão. Conforme relatado na seção 4.4.2.1 deste trabalho, ocorreu um problema mecânico com o equipamento de moagem, o qual foi corrigido pouco depois do início do processamento do porcelanato ecológico. Durante o tempo em que atuou, o problema mecânico reduziu sensivelmente as rotações do moinho, de modo que este operou em velocidade bem inferior àquela utilizada durante a caracterização dos subprodutos. Embora o tempo de trabalho sob menor rotação não tenha comprometido a capacidade de previsão dos modelos, tal empecilho elevou o tempo de moagem do porcelanato ecológico. Como o moinho operou por mais tempo, também se observou um aumento do custo de produção. Ainda que não se possa afirmar com convicção, é provável que os modelos do tempo de moagem e do custo de produção teriam sido preditivamente bem-sucedidos se não houvesse ocorrido o citado defeito mecânico. Os resultados verificados para tais parâmetros na análise dos resultados do produto de chão – os quais estão expressos na seção 4.4.2.2 deste trabalho – corroboram esta afirmação. O produto de chão foi o único, dentre os produtos desenvolvidos, moído do início ao final com o equipamento em plenas condições mecânicas de funcionamento e, naquela ocasião, os modelos do tempo de moagem e do custo de produção foram precisos na estimativa dos parâmetros.

Quanto à perda ao fogo, o porcelanato ecológico mostrou comportamento semelhante aos observados nos demais produtos ecológicos para o parâmetro em questão: apesar dos bons índices de F e R^2 ajustado, o resultado não conseguiu atingir o limite inferior de significância estatística. Sem sombra de dúvidas, houve algum erro experimental na análise deste parâmetro, seja na obtenção do modelo matemático, seja na apuração dos seus resultados durante a etapa de validação. Embora a perda ao fogo tenha aspecto secundário no desenvolvimento de novos produtos, faz-se necessário aprofundar as investigações a respeito.

Excetuando-se os já citados parâmetros de tempo de moagem, custos de produção e perda ao fogo, os modelos obtidos mostraram-se estatisticamente significativos e confiáveis para se realizar as previsões necessárias para o desenvolvimento de um porcelanato ecológico.

5 CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho, conclui-se que o emprego de subprodutos oriundos da fabricação de porcelanato apresenta, de fato, potencial para gerar novos produtos cerâmicos. Valendo-se de uma extensa caracterização dos subprodutos, realizadas sob orientação do planejamento experimental para misturas ternárias do tipo *simplex-centroide*, foi possível determinar potencialidades e fragilidades de cada um dos possíveis componentes para projetar não apenas um, mas três produtos ecológicos: um revestimento de parede, um revestimento de chão e um porcelanato.

A caracterização dos subprodutos revelou que todos apresentam condições de emprego como novas matérias-primas pelo setor cerâmico. O bom comportamento das lamelas se deve a uma razoável plasticidade aliada a um grande poder fluxante, ideal para proporcionar baixas absorções de água. Estas características fazem das lamelas um substituinte adequado para os materiais fundentes nas formulações de massa cerâmica. Os resíduos crus exibiram boa plasticidade com alguma refratariedade, semelhante ao tipicamente observado nas argilas caulínicas, podendo ser tranquilamente empregados como um material plástico nas composições cerâmicas ecológicas. O chamote, por sua vez, foi o subproduto que mais apresentou dificuldades, haja vista que aliou pouca plasticidade a tempos de moagem excessivos. Embora se esperasse um comportamento mais refratário e inerte das quebras queimadas, estas apresentaram grande formação de fase líquida nas temperaturas mais altas, com grandes contrações lineares – fruto de reações não finalizadas durante a queima do produto que o gerou, as quais foram potencializadas pela sua baixa densidade aparente. Por isso, o chamote sozinho não conseguiu desempenhar a função de substituir os materiais refratários na formulação dos novos produtos. Neste intento, este foi auxiliado pela refratariedade dos resíduos crus na missão de manter a estrutura dos novos produtos. Apesar disso, o chamote mostrou potencial para ser aproveitado como fonte de sílica e de alumina.

No contexto da caracterização dos subprodutos, o estudo dos efeitos ocasionados pela variação das condições de conformação e queima mostrou-se essencial para o atingimento dos objetivos deste trabalho. Por meio dele, puderam-se observar quais tipologias eram mais propícias de serem produzidas e quais condições de processo as favoreciam. Ao se avaliar os gráficos ternários obtidos, percebe-se que a temperatura de queima propicia a ocorrência de efeitos com maior efetividade do que a pressão de compactação. De modo geral, verifica-se uma redução na absorção de água e um aumento na contração linear com o aumento da temperatura.

Quanto aos produtos ecológicos desenvolvidos, todos atenderam aos requisitos de absorção de água e de módulo de resistência à flexão, conforme estipulado nas normas ISO 13.006:2018; NBR 13.818:1997 e ASTM C373-88 – o que lhes dá condições de serem comercializados. Além do bom desempenho técnico, o aspecto visual dos produtos ecológicos mostrou-se bastante próximo do vislumbrado em alguns produtos comerciais produzidos por via úmida. Em todos os casos, porém, é recomendável aplicar uma camada de vidrado sobre a base a fim de proporcionar melhores características técnicas – como resistência à mancha, brilho e impermeabilidade – e estéticas. Tal recomendação é válida inclusive ao porcelanato ecológico. Ainda que o porcelanato ecológico apresente boas características técnicas, o mesmo mostra deficiência de cunho estético, uma vez que sua cor de queima varia entre cinza e verde de forte intensidade. A forte coloração de queima praticamente inviabiliza a produção de produtos não-esmaltados empregando o porcelanato ecológico como massa-base, haja vista que isto remete a grandes dispêndios com pigmentos, branqueadores e opacificantes. Desta forma, pode ser mais viável economicamente empregar o referido produto ecológico para a produção de porcelanato esmaltado.

A metodologia de desenvolvimento, baseada no planejamento experimental para misturas ternárias do tipo *simplex-centroide*, mostrou-se bastante robusta, sendo capaz de realizar previsões com precisão para a maioria dos parâmetros estudados. O modelo matemático do parâmetro “perda ao fogo” foi o único que não mostrou significância estatística em nenhum dos produtos desenvolvidos. Além dele, os modelos matemáticos de “tempo de moagem” e “custo de produção” para o revestimento ecológico de parede e para o porcelanato ecológico também não se mostraram significativos – muito possivelmente devido a um infortúnio de natureza mecânica ocorrida durante a fase de moagem. Tanto no caso do parâmetro perda ao fogo, quanto no caso dos parâmetros tempo de moagem e do custo de produção, é necessário proceder a novos ensaios com o intuito de averiguar se os modelos realmente não são aplicáveis para fins preditivos ou se houve de fato algum equívoco experimental durante o processamento. De modo geral, o planejamento utilizado mostrou bons resultados, sendo seu emprego recomendável para situações semelhantes àquelas encontradas neste trabalho.

Conclui-se, portanto, que o emprego de subprodutos de porcelanato para a produção de revestimentos cerâmicos ecológicos mostra-se uma prática viável tanto do ponto de vista técnico quanto econômico, além de ser ambientalmente responsável. Desde que os subprodutos sejam agrupados em grandes e bem misturados lotes – os quais devem ser previamente analisados e liberados por meio de ensaios laboratoriais antes de entrarem em

manufatura, visando salvaguardar a estabilidade do processo produtivo – não há óbice em empregá-los como se fossem novas matérias-primas. Além de inertizar potenciais poluentes, a prática reduz os volumes a serem depositados em aterro, gera valor a materiais tidos como pouco nobres, e dispensa o emprego de insumos virgens.

6. SUGESTÕES

Por fim, faz-se necessário registrar algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) revisar e ampliar o número de pontos experimentais dos parâmetros que não apresentaram modelo matemático significativo (perda ao fogo, tempo de moagem, custo de produção). É conveniente testar tais parâmetros por meio do planejamento completo para misturas ternárias, o qual vislumbra no mínimo dez pontos experimentais ao invés dos sete do planejamento *simplex-centroide*;
- b) realizar estudos mais aprofundados de caracterização dos subprodutos. Embora a etapa de caracterização deste trabalho tenha sido bastante extensa, faz-se necessário refiná-la para entender melhor a dinâmica de formação de fases durante a etapa de queima. Um bom exemplo disto consiste na realização da modelagem matemática do módulo de resistência à flexão, haja vista sua importância para a cerâmica de revestimento;
- c) visando otimizar o processo de obtenção dos produtos ecológicos, sugere-se estudar outras faixas de operação em termos de pressão de prensagem e de temperatura de queima;
- d) comparar a microestrutura dos produtos ecológicos frente a produtos comerciais. Esta prática permite a percepção de fragilidades e de potencialidades nos produtos ecológicos que podem ser, respectivamente, minimizadas ou maximizadas;
- e) analisar a influência do resíduo de moagem, bem como da distribuição granulométrica nos produtos ecológicos. Embora já se tenha estudado a influência da pressão de compactação e da temperatura de queima, a ampliação ou redução do grau de moagem pode propiciar ganhos técnicos e financeiros. Como exemplo, pode-se estudar a redução do tempo de moagem da formulação ecológica de parede para se diminuir sua reatividade e, assim, aumentar o tamanho dos poros abertos do referido produto;
- f) estudar a aplicação da moagem fracionada. A moagem das lamelas, originalmente muito finas, junto de subprodutos grosseiros, como o chamote, tende a tornar mais ineficiente o processo de moagem e onerar o custo de produção – algo que pode ser contornado por meio de moagem fracionada. Neste contexto, também é interessante avaliar os efeitos desta prática na microestrutura dos produtos a serem desenvolvidos;

g) estudar de modo mais aprofundado a porosidade e seus efeitos nos produtos ecológicos. Especialmente no que tange ao produto de parede, foi percebido que os poros abertos obtidos pós-queima eram muito menores do que o observado em produtos similares. Já no caso do porcelanato, pouco se investigou acerca da sua porosidade fechada, de modo que não foi possível determinar se houve de fato uma redução nos tamanhos dos poros ou um simples “tamponamento” dos poros abertos pela formação superficial de fase líquida.

REFERÊNCIAS

AL HOSENY, N.F. *et al.* Reuse of ceramic sludge in the production of vitrified clay pipes. **Ceramics international**, v. 44, p. 12420-12425, 2018.

AL HOSENY, N.F. *et al.* Reuse of ceramic sludge in the production of vitrified clay pipes. **Ceramics international**, v. 44, p. 12420-12425, 2018.

AMIN, S.K. *et al.* The use of sewage sludge in the production of ceramic floor tiles. **HBRC Journal**, v. 14, p. 309-315, 2018.

ANDREOLA, F. *et al.* Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: state of art and glass case studies. **Ceramics international**, v. 42, p. 13333-13338, 2016.

ARAÚJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista brasileira de ensino de física**, v. 20, n. 3, p. 359-362, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro: 1997.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C 373-88**: Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products. West Conshohocken, 2006.

AYDIN, T.; KARA, A. Effect of spodumene addition on pyroplastic deformation of porcelain stoneware. **Journal of ceramic processing research**, v. 15, n. 6, p. 486-491, 2014.

BAHIENSE, A. V. *et al.* Utilização do planejamento experimental na incorporação do resíduo da indústria cerâmica em argamassas para obtenção da capacidade de retenção de água. **Cerâmica**, v. 54, n. 1, p. 395-403, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3 ed. Campinas: Ed. da Unicamp, 2007, 480 p.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis, 2003, 603 p.

BERNARDIN, A. M. *et al.* Reaproveitamento de resíduos de polimento e de esmaltação para obtenção de cerâmica celular. **Cerâmica industrial**, v. 11, n. 5, p. 31-34, 2006.

BERNARDIN, A. M.; SILVA, M. J.; RIELLA, H. G. Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues. **Materials science and engineering A**, v. 437, p. 222-225, 2006.

BOOTHROYD G.; DEWHURST, P.; KNIGHT, W. A. **Product design for manufacture and assembly**. Boca Raton: CRC Press, 2011. 712 p.

BRISTOT, V. M. **Máquinas e equipamentos para cerâmica**. Criciúma: Editora Luana, 1996, 352 p.

BRUZZI, L. *et al.* Radioactivity in raw materials and end products in the Italian ceramics industry. **Journal of environmental radioactivity**, v. 47, p. 171-181, 2000.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2003, 260 p.

CAMPELO, N. S. *et al.* Estudo da utilização de resíduo cerâmico queimado (“chamote”) oriundo do pólo oleiro dos municípios de Iranduba e Manacapuru - AM, como aditivo na fabricação de telhas. **Cerâmica industrial**, v. 11, n. 1, p. 44-46, 2006.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. New York: Springer, 2007, 716 p.

CASAGRANDE, M. C. *et al.* Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica industrial**, v. 13, n. 1, p. 34-42, 2008.

CAVALCANTE, W. F. V.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Estudo do potencial de produção de massas para revestimento cerâmico utilizando resíduos do processo de fabricação de louças sanitárias. **Cerâmica industrial**, v. 13, n. 5, p. 29-33, 2008.

CHVÁTAL, M. **Cristalografia**: mineralogia para principiantes. Rio de Janeiro: Ed. SBG, 2007, 231 p.

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, p. 390-400, 2014.

CORONADO, M.; SEGADÃES, A. M.; ANDRÉS, A. Using mixture design of experiments to assess the environmental impact of clay-based structural ceramics containing foundry wastes. **Journal of hazardous materials**, v. 299, p. 529-539, 2015.

CORREIA, S. L. *et al.* Effect of quartz sand replacement by agate rejects in triaxial porcelain. **Journal of hazardous materials**, v. 163, p. 315-322, 2009.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design. **Ceramics international**, v. 30, p. 917-922, 2004.

COSTA, M. G.; RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. A. Reutilização in situ das lamelas residuais de uma indústria cerâmica. **Cerâmica industrial**, v. 7, n. 5, p. 44-50, 2002.

DAIGO, I. *et al.* Element-based optimization of waste ceramic materials and glasses recycling. **Resources, conservation and recycling**, v. 133, p. 375-384, 2018.

DAL BÓ, M. *et al.* Chemical tempering of porcelain tiles. **Ceramics international**, v. 42, p. 15199-15202, 2016.

DAL BÓ, M.; NEVES, W. F.; AMARAL, S. Substituição do mercúrio por água na determinação da densidade aparente do suporte cerâmico cru. **Cerâmica industrial**, v. 7, n. 2, p. 42-46, 2002.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, 60p.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução.** 4. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2010, 727 p.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água.** São Carlos: Rima, 2002, 237 p.

DINÇER A. R.; KARGI F. Characterization and biological treatment of ceramic industry wastewater. **Bioprocess engineering**, v. 23, n. 2, p. 209-212, 2000.

DONDI, M. et al. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties. **Interceram**, v. 48, n. 2, p. 75-83, 1999.

DURGUT, E. *et al.* Ceramic Processing Research Development of a semi-wet process for ceramic wall tile granule production. **Journal of ceramic processing research**, v. 16, n. 5, p. 596-600, 2015.

EFFTING, C. *et al.* Microstructural Characterization of Ceramic Floor Tiles with the Incorporation of Wastes from Ceramic Tile Industries. **Materials research**, v. 13, n. 3, p. 319-323, 2010.

EL NOUHY, H. A. Assessment of some locally produced egyptian ceramic wall tiles, **HBRC Journal**, v. 9, p. 201-209, 2013.

FELIPE-SESÉ, M.; ELICHE-QUESADA, D.; CORPAS-IGLESIAS, F.A. The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials. **Ceramics international**, v. 37, p. 3019-3028, 2011.

FERNANDES, P. F.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. Parte 1: ensaios laboratoriais. **Cerâmica industrial**, v. 8, n. 2, p. 26-34, 2003.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982, 670 p.

GARCÍA-SAINZ, J. *et al.* O processo de coloração a seco de porcelanato: parte 1: variáveis envolvidas e influência sobre as propriedades das peças. **Cerâmica industrial**, v. 13, n. 4, 2008.

GODINHO, K. O.; HOLANDA, J. N. F.; SILVA, A. G. P. Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados. **Cerâmica**, v. 51, n. 1, p. 419-427, 2005.

HECK, C. Grés porcelanato. **Cerâmica industrial**, v. 1, n. 4, p. 21-24, 1996.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13.006**: Ceramic tiles: definitions, classification, characteristics and marking. Geneve, 2018.

JELIC, I. *et al.* Utilization of waste ceramics and roof tiles for radionuclide sorption. **Process safety and environmental protection**, v. 105, p. 348-360, 2017.

KAYACI, K. *et al.* Comparação entre as tecnologias de moagem a seco como referência para os parâmetros tecnológicos do grânulo formado. **Cerâmica industrial**, v. 22, n. 1, p. 7-14, 2017.

KING, A. G. **Ceramic technology and processing**. New York: Noyes Publications, 2002, 512 p.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012, 706p.

KUMMER, L. *et al.* Reutilização dos resíduos de polimento de porcelanato e feldspato na fabricação de novo produto cerâmico. **Cerâmica industrial**, v. 12, n. 3, p. 34-38, 2007.

LÁZARO, C. *et al.* Incorporación de residuos derivados de la fabricación cerámica y del vidrio reciclado en el proceso cerámico integral. **Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio**, v. 52, n. 2, p. 139-144, 2012.

LIVRAMENTO, A. *et al.* Reformulação de Massas para Pavimentos Cerâmicos Fabricados pelo Processo de Monoqueima. **Cerâmica industrial**, v. 22, n. 5/6, p. 33-40, 2017.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. **Ceramics international**, v. 33, p. 761-765, 2007.

MARTÍN, F. L. Processos produtivos em revestimentos cerâmicos: variáveis de processo e possíveis causas de defeitos. **Cerâmica industrial**, v. 9, n. 5, p. 7-20, 2004.

MEDRI, V.; LANDI, E. Recycling of porcelain stoneware scraps in alkali bonded ceramic composites. **Ceramics international**, v. 40, p. 307-315, 2014.

MELCHIADES, F. G. *et al.* Estabilidade das dimensões e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte II: formato. **Cerâmica industrial**, v. 6, n. 6, p. 11-17, 2001.

MENEZES, R. R. *et al.* Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments. **Journal of the european ceramic society**, v. 28, p. 3027-3039, 2008.

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**, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

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

MODESTO, C. O.; BARBOSA JR, J. C. **Materiais cerâmicos**. Cocal do Sul: CMG, 2001, 305p,

MODESTO, C. O.; MENEGALLI, G. B. F. **Processo de fabricação**. Cocal do Sul: CMG, 2003, 197p.

MONFORT E.; ENRIQUE J. E. Economia energética e vantagens meioambientais da reutilização de resíduos. **Cerâmica industrial**, v. 1, n. 4, p. 14-20, 1996.

MONTERO, M. A. *et al.* The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies. **Applied clay science**, v. 46, p. 404-408, 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009, 324 p.

MOTTA, J. F. M. *et al.* As matérias-primas cerâmicas: parte II: os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Cerâmica industrial**, v. 7, n. 1, p. 33-44, 2002.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JR, M.. As matérias-primas cerâmicas: parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica industrial**, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.

NAGA, S. M. *et al.* Utilization of granodiorite in the production of porcelain stoneware tiles. **Ceramics international**, v. 38, p. 6267–6272, 2012.

NASTRO V. *et al.* Characterization of raw materials for production of ceramics. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 84, n. 1, p. 181-184, 2006.

NAVARRO R. F. A evolução dos materiais: parte 1: da pré-história ao início da era moderna. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 1, n. 1, p. 1-11, 2006.

NOGUEIRA, E.; ALVES FILHO, A. G., TORKOMIAN, A. L. V. Empresas de revestimento cerâmico e suas estratégias competitivas e de produção. **Gestão e produção**, v. 8, n. 1, p. 84-99, 2001.

OLIVEIRA, A. P. N. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica industrial**, v. 5, n. 6, p. 37-47, 2000.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. 2 ed. Florianópolis: Ed. UFSC, 2015, 118 p.

OZTURK, Z. B.; GULTEKIN, E. E. Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag. **Ceramics international**, v. 41, p.12020-12026, 2015.

PAN, Z. *et al.* Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing. **Ceramics international**, v. 41, p. 12515-12528, 2015.

RAIMONDO, M. *et al.* Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. **Ceramics international**, v. 33, p. 615-623, 2007.

RAMBALDI, E. *et al.* Elastic properties of porous porcelain stoneware tiles. **Ceramics international**, v. 43, p. 6919-6924, 2017.

REY-GARCÍA, F. *et al.* Microstructural characterization and tribological behavior of Laser Furnace processed ceramic tiles. **Ceramics international**, v. 44, p. 6997-7005, 2018.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis do processo. **Kerâmica**, v. 245, n. 1, p. 15-20, 2001.

RIELLA, H. G. **Cerâmica dos Minerais à Porcelana**. São Paulo: TecArt, 2010, 157p.

RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica industrial**, v. 7, n. 3, p. 33-36, 2002.

RODRIGUEZ, A. M. *et al.* Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grés porcelanato. **Cerâmica industrial**, v. 9, n. 1, p. 33-38, 2004.

ROMERO, M.; PÉREZ, J. M. Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware: a review. **Materiales de construcción**, v. 65, n. 320, p. 1-16, 2015.

ROSSO, J.; CUNHA, E. S.; ROJAS-RAMÍREZ, R. A. Características técnicas e polimento de porcellanatos. **Cerâmica industrial**, v. 10, n. 4, p. 11-14, 2005.

SADIK, C.; EL AMRANI, I.; ALBIZANE, A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. **Journal of asian ceramic societies**, v. 2, p. 83-96, 2014.

SAMPAIO, V. G.; PINHEIRO, B. C. A., HOLANDA, J. N. F. Granulação a seco de uma massa cerâmica para grês porcelanato. **Cerâmica**, v. 53, p. 295-299, 2007.

SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura: parte I. **Cerâmica industrial**, v. 8, n. 2, p. 7-16, 2003.

SÁNCHEZ, E. *et al.* Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics international**, v. 36, p. 831-845, 2010.

SEABRA, M. P. *et al.* Porcelain stoneware tiles with antimicrobial action. **Ceramics international**, v. 40, p. 6063-6070, 2014.

SELLI, N. T. Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions. **Ceramics international**, v. 41, p. 7790-7795, 2015.

SILVA, M. N. P. *et al.* Revestimentos cerâmicos e suas aplicabilidades. **Caderno de graduação: ciências exatas e tecnológicas**, Maceió, v. 2, n.3, p. 87-97, 2015.

SIQUEIRA, F. B.; HOLANDA, J. N. F. Application of grits waste as a renewable carbonate material in manufacturing wall tiles. **Ceramics international**, v. 44, p. 19576-19582, 2018.

SNEDDON, C.; HOWARTH, R. B.; NORGAARD, R. B. Sustainable development in a post-Brundtland world. **Ecological economics**, v. 57, p. 253-268, 2006.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (BIII). **Cerâmica**, v. 51, n. 1, p. 70-76, 2005.

TARHAN, B; TARHAN, M.; AYDIN, T.. Reusing sanitaryware waste products in glazed porcelain tile production. **Ceramics international**, v. 43, p. 3107-3112, 2017.

TARHAN, M; TARHAN, B.; AYDIN, T. The effects of fine fire clay sanitaryware wastes on ceramic wall tiles. **Ceramics international**, v. 42, p. 17110-17115, 2016.

TEIXEIRA, K. O.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Efeito da temperatura de queima em composição de massa para revestimento cerâmico vitrificado com argila caulínica e nefelina sienito. **Cerâmica**, v. 57, n. 1, p. 32-37, 2011.

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A. DE; MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 50, n. 1, p. 254-260, 2004.

WANNAGON, A.; SORNLAR, W.; CHOYCHAROEN, P. Crystalline phases and physical properties of modified stoneware body with glaze sludge. **Ceramics international**, v. 38, p. 4485-4494, 2012.

ZANELLI, C. *et al.* Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. In: Qualicer, 8, 2004, Castellón. **Anais...** Castellón: Qualicer, 2004. p. 247-259.

APÊNDICE A – MÉTODOS DE ENSAIO

Esta seção elenca os métodos de ensaio utilizados para a caracterização física tanto dos subprodutos e de suas misturas, quanto dos produtos ecológicos desenvolvidos. Envolve os ensaios de: absorção de água segundo a norma ISO 13.006:2018, absorção de água segundo a norma ASTM C373-88, contração linear, densidade aparente a seco e pós-queima, determinação do módulo de resistência à flexão, perda ao fogo, resíduo bruto, resíduo de moagem e teor de umidade.

A.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA – ISO 13.006:2018

A absorção de água consiste na quantidade, em percentual mássico, que determinado corpo de prova pode absorver sob condições ambientais severas. Tal ensaio foi realizado conforme a diretriz das normas ISO 13.006:2018 e NBR 13.818:1997, sendo, sob alguns aspectos, mais restritivos do que o determinado pelas citadas normas. Operacionalmente, a realização do ensaio de absorção de água consistiu nos passos descritos a seguir:

- a) os corpos de prova sinterizados foram secos a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;
- b) estando secos, os corpos de prova foram retirados da estufa laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;
- c) uma vez em temperatura ambiente, determinou-se a massa dos corpos de prova em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa inicial);
- d) os corpos de prova então foram imersos verticalmente em um recipiente com água. Após imergir todas as amostras, certificou-se de que o nível de água do recipiente estivesse a, no mínimo, 5cm acima do nível dos corpos de prova;
- e) o recipiente com as amostras foi aquecido em chapa aquecedora até que a água entrasse em fervura. Uma vez iniciada a fervura, a água foi mantida em ebulição por duas horas ininterruptas, de modo a saturar de umidade os corpos de prova;
- f) após duas horas de fervura, a chapa aquecedora foi desligada e os corpos de prova foram colocados sob circulação de água na temperatura ambiente, até que estes atingissem o equilíbrio térmico;

g) estando em temperatura ambiente, os corpos de prova foram retirados um a um da imersão em água. Feito isso, a superfície dos corpos de prova foi enxugada com tecido umedecido, de modo a retirar o excesso de água remanescente sobre as amostras;

h) após, determinou-se a massa dos corpos de prova úmidos em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo modelo FA-2104N (massa final);

i) o ganho de massa, em termos percentuais, proporcionado pelo ensaio para cada um dos corpos de prova foi calculado segundo a Equação 1.

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{\text{massa final} - \text{massa inicial}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (1)$$

j) por fim, determinou-se a média e o desvio padrão dos resultados.

A.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA – ASTM C373-88

A absorção de água segundo a norma ASTM C373-88 é a metodologia de ensaio mais aceita pelo mercado norte-americano de cerâmica. Embora o procedimento experimental seja bastante semelhante àquele preconizado pela NBR 13.818:1997, há algumas diferenças significativas entre ambos. No que tange a este trabalho, a determinação da absorção de água segundo a norma ASTM C373-88 foi realizada do seguinte modo:

a) os corpos de prova sinterizados foram secos a 150°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;

b) estando isentos de umidade, os corpos de prova foram retirados da estufa laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

c) uma vez em temperatura ambiente, determinou-se a massa dos corpos de prova em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa inicial);

d) feito isto, os corpos de prova foram depositados verticalmente em um recipiente com água;

e) o recipiente com as amostras foi aquecido em chapa aquecedora até que a água entrasse em fervura. Uma vez iniciada a fervura, a água foi mantida em ebulição por cinco horas ininterruptas, de modo a saturar de umidade os corpos de prova. Durante o ensaio,

controlou-se o nível de água, de modo a garantir que as peças ficariam constantemente imersas em água;

f) após cinco horas de fervura, a chapa aquecedora foi desligada e deixaram-se os corpos de prova dentro do recipiente com água por vinte e quatro horas, de modo a permitir que as amostras absorvessem o máximo de umidade possível enquanto atingiam a temperatura ambiente;

g) um a um, os corpos de prova foram retirados do recipiente com água e, com auxílio de um tecido de algodão umedecido, sua superfície foi enxugada, de modo a remover o excesso de água das amostras;

h) após, determinou-se a massa dos corpos de prova úmidos em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa final);

i) o ganho de massa, em termos percentuais, proporcionado pelo ensaio para cada um dos corpos de prova foi calculado segundo a Equação 2.

$$\text{Absorção de água ASTM (\%)} = \frac{\text{massa final} - \text{massa inicial}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (2)$$

j) por fim, determinou-se a média e o desvio padrão dos resultados.

A.3 CONTRAÇÃO LINEAR

O ensaio de contração linear – também denominado como retração linear ou retração de queima – foi realizado tendo-se como base o trabalho de Livramento *et al.* (2017), bem como o anexo S da norma NBR 13.818:2018. O procedimento adotado para realização do ensaio consistiu na seguinte sequência operacional:

a) os corpos de prova foram secos a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;

b) uma vez secos, os corpos de prova foram retirados da estufa laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

c) com auxílio de um paquímetro analógico com resolução mínima de 0,05mm da marca Mitutoyo, determinaram-se as dimensões dos corpos de prova devidamente secos (dimensão inicial);

d) os corpos de prova secos foram alocados em forno laboratorial estacionário da marca Junger, modelo 4213, onde foram queimados conforme disposto no capítulo 3 deste trabalho;

e) finalizada a queima, os corpos de prova foram retirados do forno laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

f) com auxílio de um paquímetro analógico com resolução mínima de 0,05mm da marca Mitutoyo, determinaram-se as dimensões dos corpos de prova após a operação de queima (dimensão final);

g) o resultado, expresso em percentual, foi calculado segundo a Equação 3.

$$\text{Contração linear (\%)} = \frac{\text{dimensão inicial} - \text{dimensão final}}{\text{dimensão inicial}} \times 100 \quad (3)$$

h) por fim, determinou-se a média e o desvio padrão dos resultados.

A.4 DENSIDADE APARENTE A SECO E PÓS-QUEIMA

A determinação da densidade aparente dos corpos de prova foi realizada pelo princípio do empuxo de mercúrio, valendo-se da metodologia semelhante à empregada por Dal Bó, Neves e Amaral (2002). É importante salientar que a determinação da densidade aparente apresenta a mesma metodologia de ensaio independentemente do estado das amostras: secas ou queimadas. Assim sendo, o procedimento experimental empregado neste trabalho foi composto das seguintes etapas:

a) os corpos de prova foram secos a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;

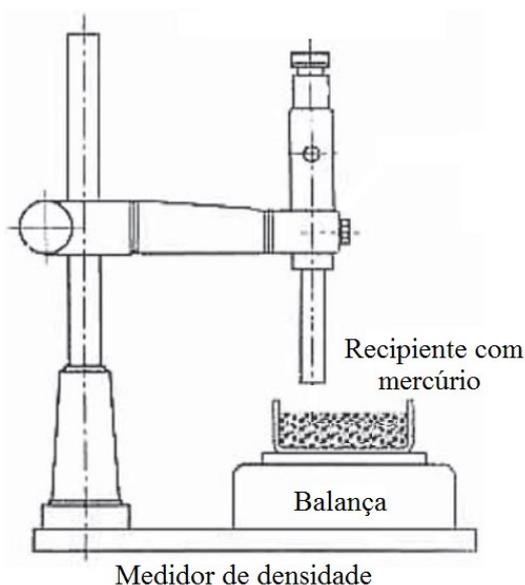
b) uma vez isentos de umidade, os corpos de prova foram retirados da estufa laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

c) já em temperatura ambiente, determinou-se a massa dos corpos de prova em balança laboratorial com resolução de 0,01g da marca BEL, modelo MARK 2200 (massa emersa);

d) em uma capela com ventilação forçada, instalou-se uma balança laboratorial com resolução de 0,01g da marca BEL, modelo MARK 2200. Ao lado da balança, instalou-se um medidor de densidade da marca Servitech, modelo CT-295;

e) sobre o prato da balança, posicionou-se um recipiente plástico, no qual foi depositado aproximadamente 1.000g de mercúrio elementar, tomando-se o cuidado para não haver derramamento de fluido. A Figura 48 ilustra o modo de montagem;

Figura 48 – Montagem do equipamento para realização do ensaio de densidade aparente



Fonte: Adaptado de Dal Bó, Neves e Amaral (2002).

f) com auxílio dos mecanismos de regulagem de altura do medidor de densidade, mergulharam-se os suportes de imersão dos corpos de prova no recipiente com mercúrio até que o indicador de nível tocasse na superfície do fluido. Feito isto, a balança foi tarada;

g) os suportes de imersão então foram elevados, de modo a retirá-los do interior do fluido. Logo após, o corpo de prova a ser examinado foi colocado sobre o mercúrio com o auxílio de uma pinça;

h) feito isto, os suportes de imersão foram abaixados até tocarem a superfície do corpo de prova. Com cuidado, o corpo de prova a ser ensaiado foi submergido no mercúrio utilizando-se os suportes de imersão do equipamento medidor de densidade;

i) uma vez imerso, a altura dos suportes de imersão foi regulada até que o indicador de nível do equipamento medidor de densidade tocasse na superfície do mercúrio;

j) feito isto, aguardou-se até que o resultado expresso pela balança estabilizasse, de modo a informar o valor da massa do corpo de prova imerso no mercúrio (massa imersa);

k) tendo anotado o valor da massa imersa, os suportes de imersão foram elevados e, com auxílio de uma pinça, retirou-se o corpo de prova do recipiente com mercúrio;

l) o resultado, expresso em g/cm^3 , para cada um dos corpos de prova foi calculado de acordo com o disposto pela Equação 4. Para efeito deste trabalho, considerou-se a massa específica do mercúrio como sendo igual a $13,55\text{g/cm}^3$;

$$\text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{massa emersa}}{\text{massa imersa}} \times \text{massa específica do mercúrio} \quad (4)$$

m) por fim, determinou-se a média e o desvio padrão dos resultados.

Ressalta-se que o mercúrio, segundo Dal Bó, Neves e Amaral (2002), é um material altamente tóxico e perigoso, cuja manipulação demanda o máximo de cuidado. Por isso, os autores recomendam o emprego de medidas específicas de prevenção e segurança, que englobam desde o uso de equipamento de proteção individual, o emprego de ventilação forçada para sua manipulação, além de cuidados de armazenagem.

A.5 DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

A determinação do módulo de resistência à flexão pautou-se nas diretrizes da norma NBR 13.818:1997. Para tal, empregou-se um crômetro da marca Gabrielli, modelo CRAB 424. O ensaio foi realizado em quatro corpos de prova de formato retangular, com aproximadamente $3,0 \times 6,0\text{cm}$ de tamanho, os quais foram confeccionados especificamente para este fim. A metodologia de análise consistiu em:

a) com uma escova dura, retiraram-se eventuais partículas aderidas à superfície dos corpos de prova;

b) feito isto, os corpos de prova foram secos a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;

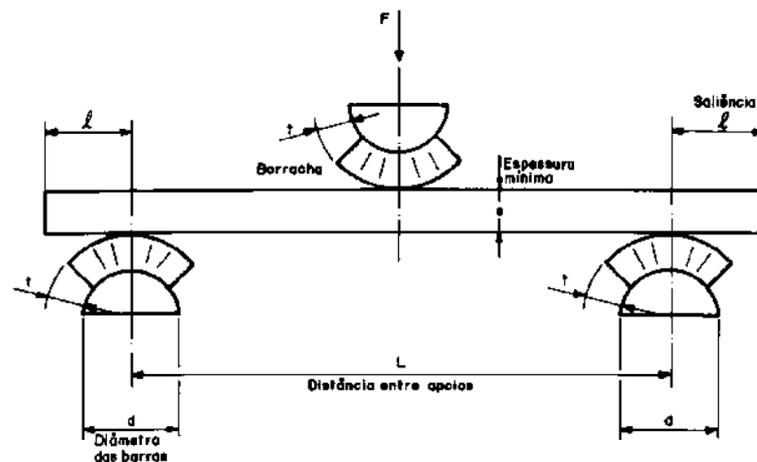
c) estando isentos de umidade, os corpos de prova foram retirados da estufa laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

d) com auxílio de um paquímetro analógico com resolução mínima de $0,05\text{mm}$ da marca Mitutoyo, determinaram-se a largura (largura amostra) e espessura (espessura amostra) dos corpos de prova em milímetros;

e) o corpo de prova a ser ensaiado foi colocado sobre os apoios do crômetro, deixando 2mm de cada lado da amostra para fora da barra de apoio. Após, com auxílio de um paquímetro analógico com resolução mínima de 0,05mm da marca Mitutoyo, mensurou-se a distância entre os apoios em milímetros (distância entre apoios)

f) feito isto, posicionou-se a barra central do crômetro sobre o corpo de prova, de modo que esta ficasse equidistante dos apoios do equipamento, conforme exprime a Figura 49;

Figura 49 – Posicionamento dos corpos de prova no crômetro



Fonte: ABNT (1997).

g) uma força, então, foi aplicada de modo gradativo sobre o corpo de prova, com velocidade de aumento de carga à razão de $1 \pm 0,2$ MPa/s. A aplicação da força foi mantida até que o corpo de prova se rompesse, de modo a se obter a força máxima de ruptura em Newtons (força de ruptura);

h) o resultado, expresso em MPa, para cada um dos corpos de prova submetidos ao ensaio foi calculado segundo a Equação 5.

$$\text{Resistência à flexão (MPa)} = \frac{3 \times \text{força de ruptura} \times \text{distância entre apoios}}{2 \times \text{largura amostra} \times (\text{espessura amostra})^2} \times 100 \quad (5)$$

i) por fim, determinou-se a média e o desvio padrão dos resultados.

A.6 PERDA AO FOGO

A realização da análise de perda ao fogo foi realizada pautando-se na metodologia empregada por Livramento *et al.* (2017). Ressalta-se, entretanto, que a resolução dos equipamentos de medição empregados neste trabalho foi maior do que a preconizada pelos referidos autores. Assim, a metodologia para determinação da perda ao fogo contou com os seguintes passos:

a) após a sua conformação em prensa laboratorial, os corpos de prova foram secos a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;

b) estando secos, os corpos de prova foram retirados da estufa laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

c) uma vez em temperatura ambiente, determinou-se a massa dos corpos de prova em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa inicial);

d) os corpos de prova secos foram alocados em forno laboratorial estacionário da marca Junger, modelo 4213, onde foram queimados conforme disposto no capítulo 3 deste trabalho;

e) finalizada a queima, os corpos de prova foram retirados do forno laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

f) uma vez em temperatura ambiente, determinou-se a massa dos corpos de prova pós-queima em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa final);

g) o resultado, expresso em percentual, para cada um dos corpos de prova foi calculado segundo a Equação 6.

$$\text{Perda ao fogo (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (6)$$

h) por fim, determinou-se a média e o desvio padrão dos resultados.

A.7 RESÍDUO BRUTO

O resíduo bruto consiste na parcela de certo material – neste caso dos subprodutos estudados – que não pode ser desagregado sem o emprego de equipamentos de moagem ou de fragmentação. Foi mensurado empregando-se a seguinte metodologia:

a) aproximadamente 200g de cada subproduto foram colocados para secar a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;

b) estando isentos de umidade, os subprodutos foram retirados da estufa laboratorial e alocados em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

c) uma vez em temperatura ambiente, pesaram-se 100g de cada subproduto em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa inicial);

d) o subproduto devidamente pesado foi transferido para uma peneira de abertura de 45µm. Logo após, a amostra foi lavada com água sem pressão até que não apresentasse mais passagem de material pela abertura da peneira;

e) o material retido foi transferido para um béquer de 250mL com o auxílio de água em retrolavagem. Feito isto, deixou-se o material sólido decantar no fundo do béquer;

f) uma vez clarificada, a água sobrenadante foi retirada com auxílio de uma pipeta de 25mL, sem provocar perda de qualquer porção de material sólido;

g) o béquer com o material sólido foi levado para ser seco a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingisse peso constante;

h) com auxílio de um pincel, o material devidamente seco foi retirado do béquer de 250mL e pesado em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa final);

i) o resultado, expresso em percentual, foi calculado segundo a Equação 7.

$$\text{Resíduo bruto (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (7)$$

A.8 RESÍDUO DE MOAGEM

O resíduo de moagem consiste na parcela de certo material que mantém tamanho de grão superior a abertura de uma determinada tamiz após ser submetido a uma operação de

fragmentação. Sua determinação empregou procedimento inspirado no trabalho de Livramento *et al.* (2017). Desta forma, procedeu-se do seguinte modo:

a) terminada a moagem, abriu-se o moinho e, com auxílio de um béquer, coletou-se uma amostra de aproximadamente 50mL de barbotina;

b) feito isto, determinou-se a massa da amostra coletada em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa inicial);

c) matematicamente, descontou-se o teor de umidade da barbotina da massa total da amostra (no caso deste trabalho, todas as barbotinas tinham 65% de água em sua composição), de modo a se determinar a massa de material seco na amostra (massa inicial);

d) a amostra devidamente pesada foi então transferida para uma peneira de abertura de 45µm, onde foi lavada com água sem pressão até que não apresentasse mais passagem de material pela abertura da malha;

e) o material retido foi transferido para um béquer de 250mL com o auxílio de água em retrolavagem. Feito isto, deixou-se o material sólido decantar;

f) uma vez clarificada, a água sobrenadante foi retirada com auxílio de uma pipeta de 25mL, sem provocar perda de qualquer porção de material sólido;

g) após, o béquer com o resíduo foi levado para ser seco a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;

h) com auxílio de um pincel, o material devidamente seco foi retirado do béquer de 250mL e pesado em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa final);

i) o resultado, expresso em percentual, foi calculado segundo a Equação 8.

$$\text{Resíduo de moagem (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (8)$$

A.9 UMIDADE

O teor de umidade mensura, em termos percentuais, a quantidade de água adsorvida entre as partículas de determinado material. Sua apuração laboratorial, em base úmida, pautou-se na teoria de secagem defendida por Foust *et al.* (1982). Neste contexto, a determinação do teor de umidade contou com os seguintes passos:

a) com auxílio de uma pá, retirou-se aproximadamente 200g do montante total de cada um dos subprodutos estudados neste trabalho;

b) dos materiais coletados, pesou-se 100g de cada um dos subprodutos em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa inicial);

c) feito isto, as amostras foram secas a 110°C em estufa laboratorial da marca Servitech, modelo CT-035/3, até que atingissem peso constante;

c) estando secas, as amostras foram retiradas da estufa laboratorial e alocadas em dessecador até que estes atingissem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente;

d) uma vez em temperatura ambiente, determinou-se a massa das amostras secas em balança laboratorial com resolução de 0,0001g da marca Bioprecisa, modelo FA-2104N (massa final);

e) o resultado, expresso em percentual, foi calculado segundo a Equação 9.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (9)$$

APÊNDICE B – RESULTADOS

Esta seção elenca os valores médios, bem como os desvios padrões, dos dados utilizados para gerar os gráficos ternários empregados na etapa de caracterização dos subprodutos. Estes gráficos estão dispostos na seção 4.2 deste trabalho e abarcam os seguintes parâmetros: umidade *in natura*; resíduo bruto; tempo de moagem; densidade aparente a seco; densidade aparente pós-queima; perda ao fogo; contração linear; absorção de água; e custo de produção.

A fim de facilitar a exposição, os resultados de densidade aparente a seco, densidade aparente pós-queima, perda ao fogo, contração linear e absorção de água foram dispostos em tabelas por formulação de massa (Tabelas 23 a 29). Nelas, expõem-se o valor da média, seguido pelo desvio padrão de cada parâmetro. Ressalta-se, entretanto, que os ensaios dos citados parâmetros foram replicados cinco vezes, de modo a proporcionar o cálculo do desvio padrão para cada um destes.

Já no caso dos parâmetros umidade *in natura*, resíduo bruto, tempo de moagem e custo de produção – dispostos em duas tabelas no final desta seção (Tabelas 30 e 31) – percebe-se que não há a apresentação do valor do desvio padrão, uma vez que se realizou apenas um ensaio único de cada um destes.

Tabela 23 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FC

Condição operacional	Densidade aparente (g/cm ³)		Perda ao fogo (%)	Contração linear (%)	Absorção de água (%)
	Seco	Pós-queima			
2A	1,361 ± 0,019	1,933 ± 0,026	1,18 ± 0,44	10,19 ± 0,41	11,61 ± 0,80
2B	1,358 ± 0,016	2,339 ± 0,006	0,99 ± 0,10	16,33 ± 0,30	0,31 ± 0,12
2C	1,351 ± 0,016	2,103 ± 0,008	0,89 ± 0,11	13,25 ± 0,15	0,01 ± 0,01
3A	1,383 ± 0,018	1,992 ± 0,024	0,90 ± 0,08	10,56 ± 0,34	10,15 ± 0,56
3B	1,389 ± 0,020	2,347 ± 0,004	0,80 ± 0,07	15,69 ± 0,44	0,03 ± 0,03
3C	1,376 ± 0,016	2,060 ± 0,012	0,74 ± 0,16	11,81 ± 0,29	0,02 ± 0,01
4A	1,408 ± 0,020	2,018 ± 0,021	0,84 ± 0,07	10,31 ± 0,32	9,50 ± 0,52
4B	1,411 ± 0,016	2,349 ± 0,003	0,78 ± 0,10	15,16 ± 0,36	0,10 ± 0,06
4C	1,402 ± 0,015	2,074 ± 0,006	0,80 ± 0,07	11,48 ± 0,30	0,02 ± 0,01

Fonte: O autor (2019).

Tabela 24 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FL

Condição operacional	Densidade aparente (g/cm ³)		Perda ao fogo (%)	Contração linear (%)	Absorção de água (%)
	Seco	Pós-queima			
2A	1,600 ± 0,022	1,859 ± 0,016	6,19 ± 0,02	5,46 ± 0,24	15,87 ± 0,48
2B	1,605 ± 0,022	2,376 ± 0,007	6,25 ± 0,02	12,76 ± 0,44	0,69 ± 0,16
2C	1,599 ± 0,020	2,233 ± 0,015	6,19 ± 0,19	11,23 ± 0,61	0,00 ± 0,00
3A	1,655 ± 0,028	1,962 ± 0,021	6,17 ± 0,01	6,16 ± 0,23	12,93 ± 0,48
3B	1,659 ± 0,028	2,403 ± 0,003	6,24 ± 0,01	12,21 ± 0,54	0,08 ± 0,05
3C	1,658 ± 0,029	2,097 ± 0,023	6,24 ± 0,01	8,57 ± 0,75	0,01 ± 0,00
4A	1,686 ± 0,029	1,948 ± 0,024	6,16 ± 0,01	5,41 ± 0,21	13,27 ± 0,79
4B	1,695 ± 0,027	2,391 ± 0,002	6,24 ± 0,02	11,41 ± 0,52	0,26 ± 0,05
4C	1,688 ± 0,029	2,133 ± 0,018	6,24 ± 0,01	8,06 ± 0,65	0,01 ± 0,01

Fonte: O autor (2019).

Tabela 25 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FR

Condição operacional	Densidade aparente (g/cm ³)		Perda ao fogo (%)	Contração linear (%)	Absorção de água (%)
	Seco	Pós-queima			
2A	1,800 ± 0,022	1,788 ± 0,023	6,65 ± 0,15	1,24 ± 0,12	17,01 ± 0,72
2B	1,816 ± 0,023	1,974 ± 0,026	6,75 ± 0,15	4,30 ± 1,08	11,05 ± 0,72
2C	1,800 ± 0,024	2,279 ± 0,005	6,72 ± 0,16	8,68 ± 0,44	1,61 ± 0,25
3A	1,849 ± 0,025	1,848 ± 0,026	6,57 ± 0,16	1,37 ± 0,00	15,21 ± 0,79
3B	1,842 ± 0,031	2,032 ± 0,025	6,78 ± 0,16	4,33 ± 0,19	9,50 ± 0,64
3C	1,838 ± 0,027	2,301 ± 0,003	6,65 ± 0,02	8,38 ± 0,57	0,86 ± 0,16
4A	1,886 ± 0,029	1,871 ± 0,027	6,51 ± 0,12	1,14 ± 0,10	14,60 ± 0,80
4B	1,876 ± 0,034	2,042 ± 0,027	6,72 ± 0,14	3,88 ± 0,16	9,21 ± 0,70
4C	1,867 ± 0,030	2,296 ± 0,002	6,68 ± 0,14	7,73 ± 0,55	1,07 ± 0,11

Fonte: O autor (2019).

Tabela 26 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FCL

Condição operacional	Densidade aparente (g/cm³)		Perda ao fogo (%)	Contração linear (%)	Absorção de água (%)
	Seco	Pós-queima			
2A	1,561 ± 0,019	1,924 ± 0,022	3,60 ± 0,03	6,44 ± 0,28	12,98 ± 0,58
2B	1,557 ± 0,019	2,386 ± 0,003	3,63 ± 0,07	13,59 ± 0,44	0,20 ± 0,05
2C	1,551 ± 0,020	2,147 ± 0,012	3,65 ± 0,02	10,22 ± 0,50	0,03 ± 0,01
3A	1,600 ± 0,019	1,971 ± 0,030	3,62 ± 0,03	6,73 ± 0,24	11,59 ± 0,79
3B	1,592 ± 0,018	2,387 ± 0,001	3,56 ± 0,06	12,92 ± 0,29	0,07 ± 0,02
3C	1,594 ± 0,019	2,108 ± 0,021	3,66 ± 0,03	9,07 ± 0,60	0,02 ± 0,00
4A	1,618 ± 0,025	1,988 ± 0,022	3,63 ± 0,03	6,51 ± 0,14	11,17 ± 0,55
4B	1,613 ± 0,026	2,377 ± 0,028	3,66 ± 0,06	12,34 ± 0,40	0,05 ± 0,05
4C	1,631 ± 0,025	2,099 ± 0,016	3,68 ± 0,01	8,12 ± 0,70	0,03 ± 0,01

Fonte: O autor (2019).

Tabela 27 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FCR

Condição operacional	Densidade aparente (g/cm³)		Perda ao fogo (%)	Contração linear (%)	Absorção de água (%)
	Seco	Pós-queima			
2A	1,612 ± 0,025	1,728 ± 0,018	3,93 ± 0,09	2,93 ± 0,17	18,34 ± 0,60
2B	1,613 ± 0,025	2,083 ± 0,018	3,94 ± 0,09	8,17 ± 0,26	7,83 ± 0,40
2C	1,613 ± 0,024	2,297 ± 0,007	4,07 ± 0,10	11,63 ± 0,50	0,13 ± 0,04
3A	1,642 ± 0,022	1,791 ± 0,023	3,91 ± 0,09	3,48 ± 0,18	16,23 ± 0,74
3B	1,644 ± 0,023	2,176 ± 0,008	4,06 ± 0,08	9,06 ± 0,38	5,68 ± 0,27
3C	1,649 ± 0,022	2,255 ± 0,009	3,98 ± 0,04	10,41 ± 0,49	0,03 ± 0,01
4A	1,680 ± 0,027	1,803 ± 0,027	3,75 ± 0,07	2,93 ± 0,11	15,80 ± 0,87
4B	1,670 ± 0,028	2,158 ± 0,017	4,01 ± 0,09	8,25 ± 0,36	6,15 ± 0,48
4C	1,673 ± 0,032	2,275 ± 0,005	3,98 ± 0,08	9,98 ± 0,59	0,05 ± 0,01

Fonte: O autor (2019).

Tabela 28 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FLR

Condição operacional	Densidade aparente (g/cm³)		Perda ao fogo (%)	Contração linear (%)	Absorção de água (%)
	Seco	Pós-queima			
2A	1,709 ± 0,023	1,797 ± 0,023	6,02 ± 0,05	2,79 ± 0,14	17,26 ± 0,70
2B	1,709 ± 0,025	2,173 ± 0,021	6,12 ± 0,05	7,95 ± 0,44	5,61 ± 0,72
2C	1,714 ± 0,027	2,308 ± 0,008	6,15 ± 0,06	10,54 ± 0,54	0,03 ± 0,01
3A	1,766 ± 0,025	1,871 ± 0,025	5,98 ± 0,06	2,96 ± 0,10	14,99 ± 0,79
3B	1,746 ± 0,019	2,245 ± 0,016	6,10 ± 0,07	8,52 ± 0,45	3,02 ± 0,51
3C	1,763 ± 0,025	2,260 ± 0,013	6,13 ± 0,07	9,22 ± 0,56	0,03 ± 0,00
4A	1,786 ± 0,031	1,871 ± 0,028	6,00 ± 0,05	2,68 ± 0,07	15,04 ± 0,82
4B	1,798 ± 0,034	2,242 ± 0,012	6,11 ± 0,05	7,95 ± 1,04	2,98 ± 0,48
4C	1,798 ± 0,034	2,264 ± 0,011	6,19 ± 0,06	8,70 ± 0,69	0,04 ± 0,00

Fonte: O autor (2019).

Tabela 29 – Resultados médios e desvio padrão: formulação FCLR

Condição operacional	Densidade aparente (g/cm³)		Perda ao fogo (%)	Contração linear (%)	Absorção de água (%)
	Seco	Pós-queima			
2A	1,648 ± 0,020	1,763 ± 0,015	5,26 ± 0,04	2,81 ± 0,11	17,88 ± 0,49
2B	1,636 ± 0,022	2,171 ± 0,012	5,35 ± 0,03	9,02 ± 0,43	5,36 ± 0,38
2C	1,646 ± 0,022	2,251 ± 0,008	5,38 ± 0,04	10,56 ± 0,46	0,00 ± 0,00
3A	1,686 ± 0,022	1,810 ± 0,018	5,31 ± 0,03	3,03 ± 0,11	16,41 ± 0,54
3B	1,692 ± 0,021	2,236 ± 0,021	5,38 ± 0,03	9,07 ± 0,50	3,13 ± 0,65
3C	1,683 ± 0,023	2,219 ± 0,011	5,42 ± 0,04	9,42 ± 0,50	0,01 ± 0,00
4A	1,720 ± 0,030	1,836 ± 0,026	5,25 ± 0,03	2,83 ± 0,10	15,61 ± 0,79
4B	1,710 ± 0,029	2,242 ± 0,012	5,32 ± 0,04	8,79 ± 0,42	3,00 ± 0,42
4C	1,711 ± 0,029	2,225 ± 0,007	5,41 ± 0,03	8,89 ± 0,64	0,01 ± 0,01

Fonte: O autor (2019).

Tabela 30 – Resultados médios dos subprodutos

Subproduto	Umidade <i>in natura</i> (%)	Resíduo bruto (%)
Chamote	11,4	95,20
Lamas	25,3	4,84
Resíduos crus	8,1	12,00

Fonte: O autor (2019).

Tabela 31 – Resultados médios: tempo de moagem e custos de produção por formulação

Formulação	Tempo de moagem (min)	Custo de produção (R\$/kg)		
		Queima a 1.120°C	Queima a 1.160°C	Queima a 1.200°C
FC	510,00	55,16	55,32	55,49
FL	20,00	53,02	53,18	53,34
FR	50,00	53,15	53,31	53,47
FCL	301,00	54,24	54,41	54,57
FCR	292,00	54,20	54,37	54,53
FLR	35,00	53,08	53,24	53,41
FCLR	237,00	53,96	54,13	54,29

Fonte: O autor (2019).

APÊNDICE C – COEFICIENTES DOS MODELOS MATEMÁTICOS

Esta seção apresenta os coeficientes dos modelos matemáticos que descrevem o comportamento de cada um dos parâmetros estudados durante a etapa de caracterização desta pesquisa. Conforme explicam Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), os modelos matemáticos obtidos por meio do planejamento para misturas ternárias do tipo *simplex-centroide* podem enquadrados como linear, quadrático ou cúbico especial, os quais podem ser representados genericamente pelas Equações 10, 11 e 12, respectivamente:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i \quad (10)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i < j}^q \sum_{j}^q b_{ij}^* x_i x_j \quad (11)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i < j}^q \sum_{j}^q b_{ij}^* x_i x_j + \sum_{i < j < k}^q \sum_{j}^q \sum_{k}^q b_{ijk}^* x_i x_j x_k \quad (12)$$

Nestas equações, os valores “x” representam o percentual de cada um dos componentes na mistura, enquanto os valores “b” são os coeficientes do modelo, obtidos por modelagem matemática com auxílio do *software* computacional StatSoft Statistica 7. Adaptando as Equações 10, 11 e 12 às nomenclaturas definidas no item 4.1 deste trabalho, obtiveram-se as Equações 13, 14 e 15 para os modelos linear, quadrático e cúbico especial, respectivamente.

$$y = b_C C + b_L L + b_R R \quad (13)$$

$$y = b_C C + b_L L + b_R R + b_{CL} CL + b_{CR} CR + b_{LR} LR \quad (14)$$

$$y = b_C C + b_L L + b_R R + b_{CL} CL + b_{CR} CR + b_{LR} LR + b_{CLR} CLR \quad (15)$$

Nestas equações, C, L e R, representam percentual dos componentes puros na mistura; CL, CR e LR, representam a mistura binária em igual proporção entre os componentes; CLR representa a mistura ternária em igual proporção entre os três componentes; enquanto “b_n” representa os coeficientes do modelo, obtidos por modelagem matemática com auxílio do *software* computacional StatSoft Statística 7.

Desta forma, as tabelas 32 a 38, dispostas até o final desta seção, apresentam os coeficientes dos modelos (valores de “b_n” das Equações 13, 14 e 15) para cada um dos parâmetros estudados durante a etapa de caracterização dos subprodutos (densidade aparente seco, densidade aparente pós-queima, perda ao fogo, contração linear, absorção de água, tempo de moagem e custo de produção). Ressalta-se que apenas o modelo matemático estatisticamente mais significativo foi apresentado.

Além disso, é importante frisar que alguns coeficientes foram substituídos por um travessão (–) ou foram apresentados acompanhados de asterisco (*): o primeiro indica que o fator não foi avaliado em virtude da natureza do modelo (por exemplo, os modelos quadráticos apresentarão um travessão no fator CLR, pois o tipo de modelo não comporta interações ternárias entre fatores); já o segundo é indicador que aquele fator não atingiu a significância estatística para o nível de confiança de 95%.

Tabela 32 – Coeficientes do modelo matemático: densidade aparente a seco (g/cm³)

Condição operacional	Fatores						
	C	L	R	CL	CR	LR	CLR
2A	1,370	1,603	1,811	0,364	0,160	0,077*	-
2B	1,370	1,610	1,827	0,320	0,120	0,030*	-
2C	1,363	1,607	1,810	0,324	0,175	0,091*	-
3A	1,396	1,659	1,860	0,353	0,128	0,086*	-
3B	1,400	1,661	1,851	0,328	0,163	0,045*	-
3C	1,388	1,660	1,853	0,345	0,184	0,097*	-
4A	1,419	1,689	1,901	0,330	0,163	0,034*	-
4B	1,423	1,698	1,891	0,276	0,123	0,074*	-
4C	1,415	1,697	1,882	0,347	0,157	0,087*	-

Fonte: O autor (2019).

Tabela 33 – Coeficientes do modelo matemático: densidade aparente pós-queima (g/cm³)

Condição operacional	Fatores						
	C	L	R	CL	CR	LR	CLR
2A	1,949	1,875	1,803	0,123	-0,528	-0,108	-1,064
2B	2,359	2,397	1,991	0,116	-0,287	-0,008*	-1,051
2C	2,123	2,252	2,299	-0,085	0,428	0,212	-0,425
3A	2,009	1,978	1,863	-0,013*	-0,511	-0,134	-1,360
3B	2,367	2,424	2,048	0,052*	-0,044*	0,123	-1,007
3C	2,078	2,115	2,321	0,101	0,299	0,247	-
4A	2,033	1,965	1,887	0,037*	-0,559	-0,160	-0,931
4B	2,371	2,413	2,061	0,002*	-0,172	0,083	-
4C	2,092	2,151	2,317	-0,016*	0,363	0,201	-

Fonte: O autor (2019).

Tabela 34 – Coeficientes do modelo matemático: perda ao fogo (%)

Condição operacional	Fatores						
	C	L	R	CL	CR	LR	CLR
2A	1,179	6,187	6,648	-0,322*	0,086*	-1,584	21,237
2B	0,991	6,253	6,754	0,020*	0,274*	-1,532	22,084
2C	0,891	6,189	6,720	0,431*	1,049	-1,233	20,370
3A	0,904	6,167	6,573	0,323*	0,696	-1,572	22,234
3B	0,796	6,242	6,782	0,172*	1,087	-1,629	22,048
3C	0,739	6,241	6,654	0,674	1,119	-1,278	22,039
4A	0,839	6,159	6,507	0,539	0,294*	-1,315	21,580
4B	0,784	6,236	6,719	0,597	1,040	-1,452	19,350
4C	0,804	6,241	6,676	0,624	0,955	-1,068	21,100

Fonte: O autor (2019).

Tabela 35 – Coeficientes do modelo matemático: contração linear (%)

Condição operacional	Fatores						
	C	L	R	CL	CR	LR	CLR
2A	10,194	5,463	1,244	-5,549	-11,152	-2,273	-19,366
2B	16,364	12,794	4,335	-4,476	-9,232	-2,962	-
2C	13,259	11,237	8,694	-8,282	2,437	2,140	-
3A	10,564	6,159	1,368	-6,514	-9,959	-3,221	-21,918
3B	15,693	12,215	4,326	-4,138	-3,782	1,013*	-24,539
3C	11,823	8,575	8,391	-4,680	1,045*	2,808	-
4A	10,311	5,407	1,143	-5,410	-11,187	-2,370	-18,505
4B	15,194	11,444	3,913	-4,453	-5,784	0,522*	-
4C	11,483	8,064	7,734	-6,598	1,512*	3,204	-

Fonte: O autor (2019).

Tabela 36 – Coeficientes do modelo matemático: absorção de água (%)

Condição operacional	Fatores						
	C	L	R	CL	CR	LR	CLR
2A	11,609	15,870	17,009	-3,038	16,112	3,277	33,401
2B	0,314*	0,689	11,048	-1,202*	8,604	-1,037*	17,216
2C	0,002*	-0,002*	1,608	0,212*	-2,606	-2,975	-
3A	10,152	12,928	15,212	0,203*	14,180	3,682	44,269
3B	0,014*	0,064*	9,477	0,457*	4,046	-6,673	-
3C	0,011*	0,002*	0,855	0,146*	-1,538	-1,520	-
4A	9,500	13,275	14,595	-0,885*	15,003	4,431	29,527
4B	0,101*	0,258*	9,208	-0,519*	5,953	-7,041	-
4C	0,021*	0,014*	1,068	0,052*	-1,997	-2,013	2,286

Fonte: O autor (2019).

Tabela 37 – Coeficientes do modelo matemático: tempo de moagem (min)

C	Fatores					
	L	R	CL	CR	LR	CLR
508,477	18,477	48,477	174,455	78,455	30,455	-

Fonte: O autor (2019).

Tabela 38 – Coeficientes do modelo matemático: custo de produção (R\$/kg)

Condição operacional	Fatores						
	C	L	R	CL	CR	LR	CLR
A	55,151	53,008	53,139	0,752	0,338	0,131	-
B	55,315	53,172	53,303	0,752	0,338	0,131	-
C	55,479	53,336	53,467	0,752	0,338	0,131	-

Fonte: O autor (2019).

APÊNDICE D – FENÔMENOS TÉRMICOS DA CERÂMICA

Para explorar as características térmicas dos subprodutos, empregaram-se duas análises que estão intimamente ligadas: a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA). A TG consiste em “um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo” (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009, p.25). Já Araújo (1998) define DTA como uma técnica simples capaz de comparar a diferença de temperatura entre a amostra de interesse e uma referência (um material inerte) quando estas se encontram sob regime linear de aquecimento ou de resfriamento em um forno.

A fim de guiar a interpretação dos resultados das análises térmicas expostas na seção 4.2.4 deste trabalho, listaram-se no Quadro 1 alguns dos principais fenômenos que ocorrem com as cerâmicas frente ao aumento de temperatura.

Quadro 1 – Transformações térmicas nos materiais cerâmicos

Temperatura (°C)	Transformação térmica
<150	Eliminação da água livre nos poros
<200	Eliminação de água adsorvida Combustão de matéria orgânica Decomposição de alguns hidróxidos
300-650	Desidroxilação dos minerais argilosos Eliminação da água de constituição
573	Transformação alotrópica do quartzo Combustão de restos carbonosos
800-950	Formação de fases cristalinas Formação de fases vítreas Decomposição dos carbonatos
900-1.100	Desenvolvimento das reações de CaO e MgO
>1.100	Decomposição dos sulfatos Incremento da formação de fase vítrea

Fonte: Adaptado de Oliveira e Hotza (2015); Riella (2010).