



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Júlia de Oliveira Martins Müller

**Oxidação avançada por meio de ozônio para redução de coração negro e
aumento da eficiência energética em processo de fabricação de produtos
cerâmicos**

Florianópolis
2024

Júlia de Oliveira Martins Müller

Oxidação avançada por meio de ozônio para redução de coração negro e aumento da eficiência energética em processo de fabricação de produtos cerâmicos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Agenor De Noni Junior, Dr.
Coorientador: Prof. Marinho Bastos Quadri, Dr.

Florianópolis

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Müller, Júlia de Oliveira Martins

Oxidação avançada por meio de ozônio para redução de coração negro e aumento da eficiência energética em processo de fabricação de produtos cerâmicos / Júlia de Oliveira Martins Müller ; orientador, Agenor De Noni Junior, coorientador, Marinho Bastos Quadri , 2024.

110 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Eficiência energética . 3. Produtos cerâmicos. 4. Ozonização. 5. Coração negro . I. De Noni Junior, Agenor . II. Quadri , Marinho Bastos . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Júlia de Oliveira Martins Müller

Oxidação avançada por meio de ozônio para redução de coração negro e aumento da eficiência energética em processo de fabricação de produtos cerâmicos

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 21 de fevereiro de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Sergio Yesid Gómez González, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Rodrigo Ramos Silva, Dr.
Empresa 4.Ceramics

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



Documento assinado digitalmente
DEBORA DE OLIVEIRA
Data: 27/03/2024 11:21:49-0300
CPF: ***.453.929-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente
Agenor de Noni Junior
Data: 27/03/2024 19:41:53-0300
CPF: ***.980.349-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Agenor De Noni Junior, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2024.

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por ter me guiado e abençoado ao longo da minha vida e por ter me dado todo o ânimo para concluir esse capítulo.

Ao meu marido Felipe, obrigada por todo o incentivo, pelas palavras de carinho e esperança nos momentos difíceis. Sou grata pelos aprendizados que adquiri com você e pelos conselhos que me dá ao longo desses anos. Tua trajetória me inspira. Agradeço aos meus pais Gilberto e Odete por todo empenho e dedicação para me educar e proporcionar os melhores aprendizados possíveis. Agradeço também à minha irmã Rafaela pela amizade, apoio e compreensão durante esse período.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Agenor De Noni Junior e ao meu coorientador, Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri, por todos os ensinamentos, momentos compartilhados e parceria na elaboração deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, por terem aceito o convite para contribuírem valiosamente com este trabalho.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, ao Laboratório de Processamento Cerâmico (PROCER), ao Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), ao Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) e ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), pela disponibilização de toda infraestrutura necessária para realização deste trabalho. Aos meus colegas de laboratório, agradeço pela companhia, amizade e pelos momentos de descontração.

À Central de Análises (EQA/UFSC), especialmente ao Leandro e à Fernanda e ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) pelas análises realizadas.

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH 11.1) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo suporte financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para o sucesso desta dissertação, o meu agradecimento.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém
ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê. ” - Arthur Schopenhauer

RESUMO

Uma das formas de aumentar a eficiência energética de fornos cerâmicos é por meio da redução do teor de oxigênio na atmosfera da queima. No entanto, o oxigênio é necessário para promover a oxidação da matéria orgânica e evitar o aparecimento do defeito chamado coração negro. Esse defeito consiste no aparecimento de um núcleo escuro no centro da peça, devido a redução da hematita pelo CO, que pode causar modificações na qualidade do produto cerâmico. Por conta disso, este trabalho desenvolveu um método para reduzir o teor de matéria orgânica nas matérias-primas cerâmicas e com isso reduzir o teor mínimo de oxigênio. O método consiste na oxidação avançada por meio de ozônio da matéria-prima, na forma de pó, em diferentes concentrações (12 g O₃/Nm³, 24 g O₃/Nm³, 42 g O₃/Nm³ e 64 g O₃/Nm³) e tempos de exposição (0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h e 6 h). Após o tratamento, dentre as características analisadas: composição mineralógica, potencial zeta (ζ), parâmetros texturais, densidade aparente a seco e resistência mecânica à tração por compressão diametral, apenas o potencial ζ sofreu modificações. A alteração do potencial ζ ocorre pela formação de compostos oxigenados, os quais modificam o arranjo das cargas e dos dipolos, alterando a estabilidade da suspensão, fazendo com que haja a probabilidade de formação de aglomerados. O ozônio reage com o ácido húmico (matéria orgânica) formando ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e álcoois. Por esse motivo, a matéria-prima tratada apresenta uma menor quantidade de ácidos húmicos e uma maior quantidade dos compostos citados, os quais possuem menor massa molecular e tamanho, portanto maior volatilidade. Dessa forma, quando há o aquecimento, ocorre o processo de descarboxilação e volatilização. A volatilização proporciona um aumento na volatilidade da matéria orgânica, promovendo uma redução em seu teor global. A descarboxilação faz com que uma maior quantidade de CO₂ seja produzida, fazendo com que menos CO esteja disponível para reagir com a hematita e formar o defeito coração negro. Esses dois processos combinados possibilitam um aumento no grau de conversão de coração negro, o qual foi calculado com base na espessura de coração negro em relação a espessura da peça. Para as amostras sem tratamento, o grau de conversão inicial foi de 44% $\pm$ 6% para atmosfera com 1% de O₂ e 52% $\pm$ 10% para a atmosfera com 21% de O₂. Para a queima realizada com 1% de O₂, o grau de conversão médio foi de 52% $\pm$ 5%, 52% $\pm$ 5%, 54% $\pm$ 6% e 59% $\pm$ 9% para as concentrações de 12 g O₃/Nm³, 24 g O₃/Nm³, 42 g O₃/Nm³ e 64 g O₃/Nm³, respectivamente. No caso da atmosfera contendo 21% de O₂, o grau de conversão médio aumentou para 67% $\pm$ 8%, 67% $\pm$ 11%, 72% $\pm$ 13% e 77% $\pm$ 13%, respectivamente. Dessa maneira, o tratamento com ozônio promove o aumento no grau de conversão médio do coração negro de 23% para uma queima com 1% de O₂ e 32% para a queima com 21%. Baseado nesses resultados, o método proposto pode reduzir o teor mínimo de oxigênio e obter um aumento na eficiência energética.

Palavras-chave: eficiência energética; produtos cerâmicos; coração negro; ozonização.

ABSTRACT

One of the ways to increase the energy efficiency of ceramic kilns is by reducing the oxygen content in the firing atmosphere. However, oxygen is necessary to promote the oxidation of organic matter and prevent the appearance of a defect called black core. This defect consists of the appearance of a dark core in the center of the piece, due to the reduction of hematite by CO, which can cause changes in the quality of the ceramic product. For this reason, this study developed a method to reduce the organic matter content in ceramic raw materials and thereby reduce the minimum oxygen content. The method consists of advanced ozone oxidation of the raw material, in powder form, at different concentrations (12 g O₃/Nm³, 24 g O₃/Nm³, 42 g O₃/Nm³ and 64 g O₃/Nm³) and exposure times (0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h and 6 h). After treatment, among the characteristics analyzed: mineralogical composition, zeta potential (ζ), textural parameters, dry bulk density and mechanical tensile strength by diametrical compression, only the ζ potential changed. The change in ζ -potential is due to the formation of oxygenated compounds, which modify the arrangement of charges and dipoles, altering the stability of the suspension and making it more likely that agglomerates will form. Ozone reacts with humic acid (organic matter) to form carboxylic acids, ketones, aldehydes and alcohols. For this reason, the treated raw material has a lower quantity of humic acids and a higher quantity of the aforementioned compounds, which have a lower molecular mass and size and are therefore more volatile. As a result, decarboxylation and volatilization occur when the raw material is heated. Volatilization causes an increase in the volatility of the organic matter, leading to a reduction in its overall content. Decarboxylation produces a greater amount of CO₂, meaning that less CO is available to react with the hematite to form the black core defect. These two processes combined make it possible to increase the degree of black core conversion, which was calculated based on the thickness of the black core in relation to the thickness of the piece. For the untreated samples, the initial conversion was 44% $\pm$ 6% for the atmosphere with 1% O₂ and 52% $\pm$ 10% for the atmosphere with 21% O₂. For burning with 1% O₂, the average conversions were 52% $\pm$ 5%, 52% $\pm$ 5%, 54% $\pm$ 6% and 59% $\pm$ 9% for the concentrations of 12 g O₃/Nm³, 24 g O₃/Nm³, 42 g O₃/Nm³ and 64 g O₃/Nm³, respectively. In the case of the atmosphere containing 21% O₂, the average conversions increased to 67% $\pm$ 8%, 67% $\pm$ 11%, 72% $\pm$ 13% and 77% $\pm$ 13%, respectively. Thus, ozone treatment increases the average black core conversion by 23% for a 1% O₂ burn and by 32% for a 21% burn. Based on these results, the proposed method can reduce the minimum oxygen content and achieve an increase in energy efficiency.

Keywords: energy efficiency; ceramic products; black core; ozonation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura cristalina da (a) caulinita, (b) esmectita, (c) illita e (d) da clorita.....	26
Figura 2 – Quartzo	28
Figura 3 – (a) Feldspato de sódio e (b) feldspato de potássio	29
Figura 4 – Etapas do processo de produção de materiais cerâmicos pela rota úmida e pela rota seca.....	31
Figura 5 – Curva típica de queima e as principais reações físico-químicas envolvidas	34
Figura 6 – Esquema de operação de um forno a rolos	35
Figura 7 – Esquema dos processos que causam a formação do coração negro, sendo que: CO ₂ , CO e SO ₂ são gases resultantes da queima da argila.....	41
Figura 8 – Morfologias encontradas em defeitos de coração negro.....	43
Figura 9 – Representação esquemática da formação de coração negro pelo modelo cinético núcleo não reagido.....	44
Figura 10 – Estruturas de ressonância do ozônio	48
Figura 11 – Fluxograma das atividades experimentais	52
Figura 12 – Esquema do sistema experimental utilizado	53
Figura 13 – Ilustração do ensaio de resistência à tração por compressão diametral	62
Figura 14 – Vazões envolvidas no balanço de massa e energia do forno cerâmico considerado.....	66
Figura 15 – Processamento dos corpos-de-prova.....	69
Figura 16 – Fluxograma do processo de fabricação de materiais cerâmicos e identificação das etapas para aplicação de ozônio	71
Figura 17 – Difratoograma de Raios-X da matéria-prima utilizada.....	74
Figura 18 – Diagrama de gresificação.....	76
Figura 19 – Teor médio de carbono total para cada tempo de tratamento.....	82
Figura 20 – Curva de calibração para a determinação do teor de carbonato de cálcio nas amostras utilizadas	83
Figura 21 – Variação da área de coração negro, para uma atmosfera com 1% de O ₂ , em função da concentração sendo (a) 12 g O ₃ /Nm ³ , (b) 24 g O ₃ /Nm ³ , (c) 42 g O ₃ /Nm ³ e (d) 64 g O ₃ /Nm ³	85

Figura 22 – Variação do grau de conversão do coração negro em função da concentração de ozônio e do tempo de exposição para uma atmosfera de 1% de O ₂	85
Figura 23 – Variação do grau de conversão do coração negro, para uma atmosfera com 1% de O ₂ , em função da taxa de aquecimento para a concentração de (a) 12 g O ₃ /Nm ³ e (b) 64 g O ₃ /Nm ³	86
Figura 24 – Área de coração negro, para uma atmosfera com 1% de O ₂ , em função da concentração e da taxa de aquecimento sendo (a) 12 g O ₃ /Nm ³ e 10 °C/min, (b) 12 g O ₃ /Nm ³ e 5 °C/min, (c) 64 g O ₃ /Nm ³ e 10 °C/min e (d) 64 g O ₃ /Nm ³ e 5 °C/min	87
Figura 25 – Área de coração negro para uma atmosfera de queima com 21% de O ₂ , taxa de aquecimento de 70 °C/min, nas concentrações de (a) 12 g O ₃ /Nm ³ , (b) 24 g O ₃ /Nm ³ , (c) 42 g O ₃ /Nm ³ e (d) 64 g O ₃ /Nm ³	88
Figura 26 – Variação do grau de conversão do coração negro em função da atmosfera de queima para a concentração de (a) 12 g O ₃ /Nm ³ , (b) 24 g O ₃ /Nm ³ , (c) 42 g O ₃ /Nm ³ e (d) 64 g O ₃ /Nm ³	89
Figura 27 – Variação do grau de conversão do coração negro, para uma atmosfera de 1% de O ₂ e taxa de aquecimento de 10 °C/min, em função da umidade inicial da amostra para a concentração de (a) 12 g O ₃ /Nm ³ e (b) 42 g O ₃ /Nm ³	90
Figura 28 – Variação da área de coração negro, para uma atmosfera de 1% de O ₂ e taxa de aquecimento de 10 °C/min, em função da umidade inicial sendo (a) 12 g O ₃ /Nm ³ úmido, (b) 12 g O ₃ /Nm ³ seco, (c) 42 g O ₃ /Nm ³ úmido e (d) 42 g O ₃ /Nm ³ e seco	91
Figura 29 – Consumo específico em função do conteúdo mínimo de oxigênio	92
Figura 30 – Variação do grau de conversão do coração negro em função do conteúdo de oxigênio no forno cerâmico	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das placas cerâmicas quanto à conformação e absorção de água de acordo com a norma NBR ISO 13006:2020	22
Tabela 2 – Classificações usuais das argilas segundo diversos critérios técnicos ...	24
Tabela 3 – Experimentos a serem realizados	56
Tabela 4 – Caracterizações realizadas	58
Tabela 5 – Dados considerados para o cálculo da eficiência energética	65
Tabela 6 – Vantagens e desvantagens da aplicação do ozônio em diferentes etapas do processo produtivo	72
Tabela 7 – Composição química da matéria-prima usada (% em peso)	73
Tabela 8 – Composição mineralógica da matéria-prima em diferentes condições de tratamento com ozônio	77
Tabela 9 – Parâmetros da caracterização textural	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres
PIB	Produto Interno Bruto
ACV	Análise de ciclo de vida
ABCeram	Associação Brasileira de Cerâmica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DEGA	Análise dinâmica de gases evoluídos (<i>Dynamic Evolved Gas Analysis</i>)
SOM	Matéria orgânica dos solos
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
DRX	Difração de Raios X
BET	Brunauer, Emmet e Teller
PCS	Poder calorífico superior
ANOVA	Análise de variância
PF	Perda ao fogo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	Objetivo Geral.....	19
1.1.2	Objetivos Específicos.....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	SETOR CERÂMICO BRASILEIRO	20
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS PRODUTOS CERÂMICOS.....	21
2.3	MATÉRIAS-PRIMAS.....	22
2.3.1	Argilas.....	23
2.3.2	Caulim	27
2.3.3	Quartzo	27
2.3.4	Feldspato	28
2.3.5	Filitos	29
2.3.6	Talco.....	29
2.3.7	Calcita	29
2.3.8	Dolomita.....	30
2.4	PROCESSO DE FABRICAÇÃO.....	30
2.4.1	Formulação e dosagem das matérias-primas	31
2.4.2	Moagem	31
2.4.3	Prensagem.....	32
2.4.4	Secagem	32
2.4.5	Esmaltação	33
2.4.6	Queima.....	33
2.4.6.1	<i>Gás Natural (GN)</i>	<i>36</i>
2.4.6.2	<i>Eficiência Energética.....</i>	<i>37</i>
2.4.7	Classificação, estocagem e expedição	38
2.5	DEFEITOS EXISTENTES NO PROCESSO PRODUTIVO	39
2.6	CORAÇÃO NEGRO.....	40
2.6.1	Métodos para a redução do coração negro	46
2.7	OZÔNIO.....	47
2.7.1	Ozonização de matéria orgânica	48
2.7.2	Mecanismo de reação.....	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52

3.1	MATERIAIS.....	53
3.1.1	Matérias-primas.....	53
3.1.2	Reator e ozonizador.....	53
3.2	MÉTODOS.....	54
3.2.1	Planejamento experimental.....	54
3.2.1.1	<i>Oxidação avançada da matéria orgânica por meio de ozônio</i>	<i>54</i>
3.2.1.2	<i>Efeito da oxidação avançada da matéria orgânica.....</i>	<i>55</i>
3.2.2	Caracterização.....	58
3.2.2.1	<i>Análise química da matéria-prima por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	<i>58</i>
3.2.2.2	<i>Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX)</i>	<i>59</i>
3.2.2.3	<i>Potencial ZETA (ζ)</i>	<i>59</i>
3.2.2.4	<i>Determinação da área de superfície específica (BET), distribuição do diâmetro de poros e volume total de poros</i>	<i>60</i>
3.2.2.5	<i>Determinação do teor de carbono total</i>	<i>60</i>
3.2.2.6	<i>Determinação do teor de carbono inorgânico</i>	<i>61</i>
3.2.2.7	<i>Determinação do grau de conversão do coração negro</i>	<i>61</i>
3.2.2.8	<i>Ensaio mecânicos a seco.....</i>	<i>61</i>
3.2.2.9	<i>Diagrama de gresificação</i>	<i>63</i>
3.2.2.10	<i>Análise da eficiência energética.....</i>	<i>64</i>
3.2.3	Processamento	69
3.2.3.1	<i>Análise e correção do teor de umidade.....</i>	<i>69</i>
3.2.3.2	<i>Conformação.....</i>	<i>69</i>
3.2.3.3	<i>Secagem.....</i>	<i>70</i>
3.2.3.4	<i>Queima</i>	<i>70</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1	POSSÍVEIS FORMAS DE APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO.....	70
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	72
4.2.1	Análise química e mineralógica.....	72
4.3	PROPRIEDADES ANTES E APÓS O TRATAMENTO COM OZÔNIO.....	74
4.3.1	Diagrama de gresificação.....	75
4.3.2	Composição mineralógica	77
4.3.3	Densidade aparente a seco.....	78
4.3.4	Resistência mecânica à tração por compressão diametral	78

4.3.5	Potencial ζ	80
4.3.6	Caracterização textural.....	81
4.4	ANÁLISE QUANTITATIVA E SEMI QUANTITATIVA DA REDUÇÃO DE CORAÇÃO NEGRO	81
4.4.1	Determinação do teor de carbono total e inorgânico	81
4.4.2	Determinação do grau de conversão do coração negro	83
4.4.2.1	<i>Influência da concentração e do tempo de tratamento</i>	84
4.4.2.2	<i>Influência da taxa de aquecimento</i>	86
4.4.2.3	<i>Influência da atmosfera de queima</i>	87
4.4.2.4	<i>Influência da umidade inicial da amostra</i>	90
4.5	ESTIMATIVA DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA.....	91
5	CONCLUSÃO	94
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
	REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

O setor cerâmico brasileiro possui um lugar de destaque na produção e consumo de revestimentos. No ano de 2022, segundo dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres (ANFACER), o Brasil produziu 927 milhões de m² e consumiu 736 milhões de m² desses materiais. Números que colocam o país como o terceiro maior produtor e consumidor no ranking mundial, ficando atrás da China e da Índia, que ocupam a primeira e segunda posição, respectivamente. Além disso, esse segmento industrial é responsável por 6% do Produto Interno Bruto (PIB) da indústria de material de construção e é o segundo maior consumidor de gás natural do país (Anfacer, 2023).

A indústria de produção de porcelanato e a indústria de produção de telhas cerâmicas contribuem para o crescimento desse setor. O processo de fabricação desses materiais tem como etapas principais: preparação das matérias-primas (moagem seca ou úmida), prensagem, secagem, esmaltação, queima, classificação, estocagem e expedição. A forma como é realizada a moagem da matéria-prima serve para classificar a rota de produção do material (Ferrer *et al.*, 2019; De Noni Jr., 2005).

Dentre todas as etapas citadas, a queima é uma das principais, visto que promove as transformações físico-químicas necessárias para que o produto adquira as características mecânicas e estéticas desejadas (Mezquita *et al.*, 2017). Do ponto de vista térmico, é responsável por consumir 55% de toda a energia utilizada, a qual é proveniente da queima do gás natural (Mezquita, *et al.*, 2014).

O gás natural é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos gasosos: metano (>90%), etano, propano, butano e pentano (Mokhatab; Poe; Mak, 2019). A utilização desse combustível cresce com o passar dos anos, principalmente por fatores econômicos e ambientais como: menor custo para transporte, armazenamento e distribuição, pouca emissão de particulados, ausência de compostos pesados, entre outras (Santos *et al.*, 2021). Entretanto, esse insumo representa em média 30% do custo total de fabricação do metro quadrado da cerâmica, visto que o metro cúbico de gás natural no país é um dos mais caros do mundo (Anfacer, 2022).

Por esse motivo, busca-se aumentar a eficiência do processo de queima através da utilização de medidas como: redução do excesso de ar dos queimadores, aumento da temperatura do ar de combustão, aumento do comprimento da zona de

pré-aquecimento e redução da velocidade das peças no forno (Vergnhanini Filho, 2018). No entanto, a otimização do processo de queima deve levar em consideração as consequências que podem haver para a peça cerâmica, como por exemplo as variações dimensionais e de textura, a formação de coração negro, entre outras (Sebastião; Fernandes; Nandi, 2013).

A quantidade de matéria orgânica, carbonatos e outros, influencia no consumo de energia térmica, visto que, a energia necessária para as transformações físico-químicas está intimamente ligada com a composição da matéria-prima utilizada (Ferrer *et al.*, 2015). Essa composição varia dependendo do tipo de material a ser produzido. A argila, base de diversos materiais cerâmicos, apresenta, como principais impurezas, a pirita, siderita, óxidos de ferro e titânio, além de quantidades expressivas de carbono, matéria orgânica e óxidos de metais de transição, os quais podem gerar defeitos na peça (Barrachina *et al.*, 2017).

A presença de óxido de ferro e matéria orgânica, aliados a uma queima rápida e/ou em atmosfera redutora, provoca a formação de coração negro (Abdrakhimov; Abdrakhimova, 1999). Com isso, surge um núcleo escuro no centro da peça cerâmica. A diferença de coloração está atribuída a redução da hematita (Fe_2O_3), pela presença de um resíduo de matéria orgânica não oxidada (Paskocimas *et al.*, 2000). Dessa forma, argilas que possuem um teor elevado desse contaminante deixam de ser utilizadas, fazendo com que as empresas busquem por matérias-primas de maior qualidade (Barrachina *et al.*, 2017).

No entanto, a mudança de matéria-prima poderia causar o aumento em diversos impactos ambientais, além de custos adicionais. Uma análise de ciclo de vida (ACV) constatou que a etapa de preparação da massa, compreendendo a extração da matéria-prima, transporte para a indústria e a preparação para o processamento, é uma das principais responsáveis por causar 7 dentre os 11 impactos ambientais existentes no processo produtivo do berço ao portão. Entre os impactos analisados, destacam-se o grande impacto na acidificação e eutrofização do solo e na formação de ozônio fotoquímico. Apesar de não ser a principal, a preparação da massa é a segunda maior fonte potencial de aquecimento global (Vieira, 2022).

Por conta disso, buscam-se formas de utilizar as matérias-primas contaminadas com matéria orgânica. Nesse caso, uma alternativa seria a queima das peças cerâmicas em uma atmosfera altamente oxidante, ou seja, em excesso de

oxigênio. Todavia, isso ocasiona um consumo maior de gás natural e uma maior emissão de CO₂ (Mezquita, *et al.*, 2014). Tendo em vista esse cenário, propõem-se uma etapa de ozonização das massas cerâmicas utilizadas na fabricação de materiais cerâmicos em geral. O ozônio reage com a matéria orgânica presente na composição, promovendo a sua oxidação (Miur *et al.*, 2020). Dessa forma, o conteúdo de matéria orgânica é reduzido, possibilitando a redução do teor de oxigênio na etapa de queima e consequentemente um menor consumo de combustível. Logo, o presente estudo tem como objetivo promover a redução do teor de matéria orgânica presente nas matérias-primas cerâmicas através da aplicação de ozônio. A qual deve ocorrer antes da queima, para que o forno cerâmico possa operar com um teor reduzido de oxigênio e consumir menos gás natural.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo realizar o estudo da oxidação avançada da matéria orgânica presente nas matérias-primas cerâmicas pelo processo de ozonização, visando a redução da formação de coração negro, possibilitando o aumento da eficiência energética de fornos cerâmicos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Propor uma metodologia de ozonização de matérias-primas cerâmicas, avaliando a melhor etapa para promover a reação;
- b) Caracterizar as matérias-primas e corpos-de-prova antes e após o processo de ozonização, para avaliar possíveis alterações provocadas pela ozonização;
- c) Caracterizar a eficiência da ozonização por meio de experimento de formação de coração negro em queima com atmosfera controlada em teor de O₂;

- d) Estimar o aumento na eficiência energética da etapa de queima proporcionada pela ozonização das matérias-primas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SETOR CERÂMICO BRASILEIRO

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCeram) (2023a), o termo cerâmica é usado para definir materiais inorgânicos, não metálicos, que, em seu processo produtivo, passam por um tratamento térmico em elevadas temperaturas. Por ser uma definição ampla, o setor cerâmico apresenta diversos subsegmentos, sendo dividido em: cerâmica vermelha, materiais de revestimentos, cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos, vidro, cimento e cal, e cerâmica de alta tecnologia. Dentre esses, destaca-se o segmento de cerâmica vermelha e o de materiais de revestimentos, visto que são utilizados diretamente na construção civil.

A indústria brasileira de revestimentos cerâmicos é constituída por 60 empresas, 71 unidades fabris e 137 marcas. Devido a isso, é responsável pela geração de 50 mil empregos diretos e cerca de 200 mil empregos indiretos. No ano de 2022, esse segmento produziu 927 milhões de m², sendo que 736 milhões de m² foram vendidos internamente e 113 milhões de m² foram exportados, tendo como principais destinos os países da América do Sul, América Central e América do Norte. Além disso, produziu 4 tipos de produtos principais: revestimento para piso, para fachada, para parede e porcelanato (técnico e esmaltado) (Anfacer, 2023).

O segmento de cerâmica vermelha, abrange a produção de tijolos, blocos, lajes, telhas, entre outros materiais, que apresentam como característica principal a coloração predominantemente avermelhada (ABCeram, 2023b). Segundo um levantamento feito no ano de 2021, existiam no país cerca de 6.542 empresas e outras organizações de fabricação de produtos cerâmicos sendo que, 5.578 empresas produziam produtos para uso estrutural na construção civil (IBGE, 2021a). Nesse mesmo ano, esse segmento produziu aproximadamente 8 bilhões de unidades de produto, valor 24,4% maior se comparado ao ano de 2020. A indústria de produção de telha cerâmica, alcançou no ano de 2021 o número de 2,26 bilhões de unidades produzidas (IBGE, 2021b). Devido ao impacto que esses segmentos apresentam na

economia, é necessário compreender as normas técnicas que definem seus produtos bem como as etapas do seu processo produtivo. Dessa forma, é possível identificar os principais obstáculos e propor soluções que permitam fortalecer cada vez mais o setor cerâmico brasileiro.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS PRODUTOS CERÂMICOS

A fim de assegurar a qualidade dos produtos, cada segmento conta com normas técnicas específicas que servem de base para o desenvolvimento do processo produtivo. Diante disso, a norma técnica da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 15310:2009 define os requisitos dimensionais, físicos e mecânicos para as telhas cerâmicas (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009). Enquanto que a NBR ISO 13006:2020 estabelece as definições, classificações e características das placas cerâmicas (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020).

De acordo com a norma técnica NBR ISO 13006:2020, a placa cerâmica é definida por ser composta de argila e/ou outras matérias-primas inorgânicas e seu processo de produção compreende a etapa de conformação, que pode ser através de extrusão (A), prensagem (B) ou outros processos (C), sendo posteriormente seca e queimada em temperaturas adequadas ao desenvolvimento das características desejadas (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020).

A produção da telha cerâmica ocorre de forma similar às placas. Contudo, as principais diferenças encontram-se quanto aos requisitos específicos. A massa de telha seca deve ser igual ou inferior a 6% da massa utilizada no projeto de modelo, possui uma tolerância dimensional de $\pm 2,0\%$, tem como limite de absorção de água o valor máximo de 20%, não deve apresentar vazamentos ou formação de gotas na face interior e as cargas de ruptura à flexão não devem ser inferiores a 100 kgf (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009).

Os requisitos de qualidade das placas cerâmicas dependem do tipo de produto, os quais são classificados de acordo com seu método de fabricação e sua absorção de água (E_v). As placas podem ser extrudadas (A), ou seja, são conformadas no estado plástico em uma extrusora, ou podem ser prensadas a seco (B), onde uma mistura de substâncias é moída e conformada a alta pressão. A absorção de água de uma placa cerâmica indica a porcentagem de água impregnada em uma placa e pode ser dividida em placas de baixa (I), média (II) e alta absorção (III) (Associação

Brasileira de Normas Técnicas, 2020). A Tabela 1 resume a classificação das placas cerâmicas.

Tabela 1 – Classificação das placas cerâmicas quanto à conformação e absorção de água de acordo com a norma NBR ISO 13006:2020

Conformação	Absorção de água			
	Grupo I $E_v \leq 3\%$	Grupo II _a $3 < E_v \leq 6\%$	Grupo II _b $6 < E_v \leq 10\%$	Grupo III $E_v > 10\%$
A Extrudada	AI _a $E_v \leq 0,5\%$	AI _{a1}	AI _{b1}	AIII
	AI _b $0,5 < E_v \leq 3\%$	AI _{a2}	AI _{b2}	
B Prensada a seco	BI _a $E_v \leq 0,5\%$	BI _a	BI _b	BIII
	BI _b $0,5 < E_v \leq 3\%$			

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira de Normas Técnicas (2020)

Para que os produtos atinjam os requisitos de qualidade definidos pelas normas, a massa cerâmica deve ser previamente elaborada visando atender as características do produto, além de levar em consideração aspectos econômicos e de produção. Por esse motivo, a seleção das matérias-primas deve ser criteriosa visto que, a composição química e mineralógica das mesmas influencia diretamente no produto final (Souza; Montedoa, 2017).

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas podem ser classificadas em dois grupos principais que são os materiais argilosos, também chamados de plásticos, e os não plásticos, constituídos por materiais fundentes, inertes, carbonatos e talcos (Rodriguez *et al.*, 2004). O grupo dos materiais plásticos são responsáveis por conferir estrutura e cor no tratamento térmico além de trabalhabilidade e resistência mecânica a cru. No caso das matérias-primas não plásticas, elas diminuem a retração e favorecem a secagem, controlando também as transformações, deformações e sinterização no processamento térmico (Conceição, 2011).

As matérias-primas plásticas são, em sua maioria, argilominerais, os quais são definidos como silicatos, tanto de alumínio quanto de magnésio. O conjunto

dessas matérias-primas é formado por argila e caulim, conferindo plasticidade e mobilidade para a massa cerâmica. Também são responsáveis pela coesão e solidez da massa além de proporcionar resistência mecânica após a secagem (Souza, 2020).

O grupo de matérias-primas não plásticas envolvem matérias-primas fundentes e refratárias. Os materiais fundentes têm como objetivo diminuir a temperatura de queima através da formação de uma fase vítrea viscosa de baixa temperatura. A fase vítrea influencia na densidade e, portanto, na porosidade do produto e auxilia no controle da estabilidade dimensional das peças cerâmicas. As matérias-primas refratárias tem como finalidade reduzir a plasticidade da massa cerâmica e, por consequência, reduzem a retração e o tempo de secagem, pois aumentam a permeabilidade. No entanto, acabam por reduzir a resistência mecânica das peças no estado a verde e queimado (Oliveira; Hotza, 2015).

Independentemente do tipo de produto a ser produzido, a produção de um material cerâmico sempre ocorrerá a partir de uma mistura de matérias-primas, a qual é chamada de composição cerâmica. Uma composição é planejada de forma a assegurar uma proporção adequada de matérias-primas plásticas e não plásticas, com o objetivo de proporcionar a plasticidade necessária para a conformação e suficiente resistência mecânica para a peça seca (Castán, 2016). A seguir serão apresentadas as principais matérias-primas de uma composição cerâmica.

2.3.1 Argilas

De acordo com Santos (1975), a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que em contato com a água adquire certa plasticidade e, quimicamente, é formada por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Além destes, pode ser composta por outros materiais e minerais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, entre outros.

As argilas formadas a partir de uma rocha-mãe, a qual pode ser magmática, metamórfica ou sedimentar, são denominadas de argilas residuais ou primárias, enquanto que as argilas chamadas sedimentares ou secundárias ocorrem a uma

distância maior ou menor do local de formação a partir de uma rocha-mãe. As argilas apresentam diversas terminologias e classificações segundo diferentes critérios técnicos (Prado, 2011). A Tabela 2 expõe uma parte da diversidade de nomenclaturas utilizadas.

Tabela 2 – Classificações usuais das argilas segundo diversos critérios técnicos

Critério de classificação	Exemplos
Aplicação	Argilas comuns ou para cerâmica vermelha, argilas plásticas para cerâmica branca, caulim, argila refratária, bentonitas, argilas decorantes.
Composição mineralógica	Argilas cauliníticas, esmectita e argilas esmectíticas, illita e argilas ilíticas, gibbsíticas, argilas calcíticas, de composição mista.
Composição química	Argilas alcalinas, ferruginosas, carbonáticas, aluminosas.
Quanto a temperatura de sinterização e refratariedade	Argilas fundentes e argilas refratárias
Origem geológica (alteração-transporte)	Argilas sedimentares, argilas de alteração, argilas residuais ou primárias, argilas transportadas ou secundárias, argila coluvial.
Idade geológica	Argilas quaternárias, terciárias, fanerozoicas.

Fonte: Adaptado de Prado (2011)

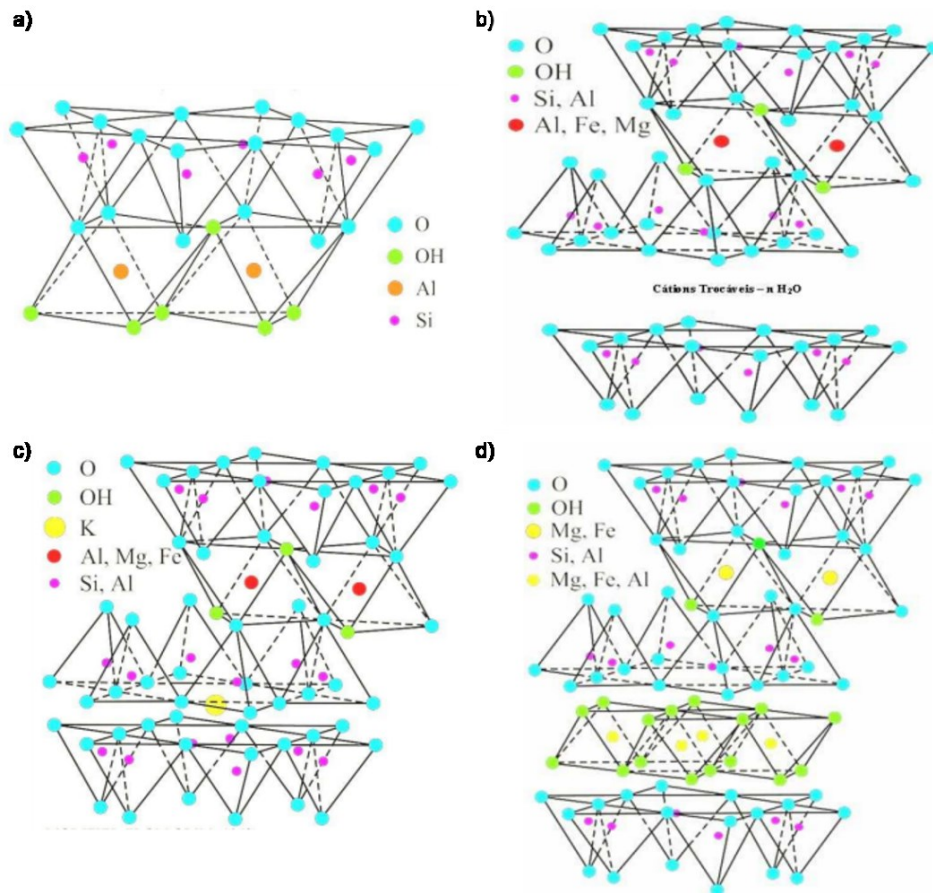
Por possuir diversos constituintes, estes podem ser divididos em dois grupos, um de fração argilosa e outro de fração não argilosa. A fração argilosa é constituída pelos argilominerais, os quais conferem plasticidade a mesma; enquanto que a fração não argilosa é composta pelos minerais acessórios. Os argilominerais podem ser classificados como filossilicatos hidratados com estrutura lamelar hexagonal e poucas vezes com estrutura fibrosa. Sua estrutura cristalina possui camadas tetraédricas e camadas octaédricas de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila com cátions de Si^{+4} e Al^{+3} (Dutra, 2007).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais tetraédricas e os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente entre si, formando folhas octaédricas. Quando ocorre o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma octaédrica, é formado uma camada (1:1). Devido às dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas, elas podem se reajustar ou encaixar entre si para formar camadas numa variedade de maneiras, o que dá origem às estruturas dos argilominerais conhecidos (Santos, 1975).

Os principais grupos de argilominerais são os de caulinita, esmectita ou montmorilonita, illita e clorita (Setz; Silva, 2022; Dutra, 2007; Prado, 2011). O que os diferencia é seu tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer nelas. As principais substituições são do alumínio por ferro ou magnésio e do silício por alumínio ou ferro. Isso pode ocasionar um desequilíbrio de cargas na estrutura, que necessitará de íons como sódio, cálcio e potássio para a sua neutralização. Isso implica em diferentes características e diferentes aplicações (Setz; Silva, 2022).

A estrutura cristalina da caulinita é 1:1, ou seja, composta por uma folha octaédrica ligada a uma folha tetraédrica. Sua unidade estrutural básica pode corresponder às seguintes composições químicas: $4\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$, $4\text{SiO}_2.6\text{MgO}.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ou $\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. No caso da montmorilonita, representante das esmectitas, sua unidade estrutural é composta por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica com um alumínio central (2:1) tendo como fórmula química teórica $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$. A illita apresenta uma folha interna tetragonal de sílica e outra central octaédrica. Sua estrutura é semelhante à montmorilonita, no entanto possui uma substituição maior de alumínio por silício e o cátion neutralizante é o potássio. A composição química de illita pode ter a expressão $\text{K}_x(\text{Al}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$, com $x < 1$. A clorita apresenta uma estrutura (2:1) e uma composição química representada como $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ (Prado, 2011). A Figura 1 demonstra a estrutura cristalina da caulinita, esmectita, illita e da clorita.

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura cristalina da (a) caulinita, (b) esmectita, (c) illita e (d) da clorita



Fonte: Adaptado de Prado (2011)

Em suas composições, as argilas também apresentam outros elementos que determinam suas características. A sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) influenciam diretamente na plasticidade. Se a argila apresenta um menor percentual de sílica, menor a quantidade de quartzo livre e, por esse motivo, maior será a plasticidade. Diferentemente para a alumina, quanto maior o seu teor, maior a quantidade de caulinita e menor será a plasticidade (Menegazzo, 2001).

A presença de óxidos de ferro (Fe_2O_3) e titânio (TiO_2) modificam a tonalidade da peça. No entanto, esses óxidos não são os únicos responsáveis. Óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO), os quais são originados por carbonatos ou argilas dolomíticas, também causam modificações na coloração do produto. Por esse motivo, os seus teores devem ser abaixo de 2% e no caso do óxido de ferro, esse valor é ainda mais baixo, atingido o valor máximo de 1% (Souza, 2020; Menegazzo, 2001).

2.3.2 Caulim

Conhecido como argila branca, essa matéria-prima possui função complementar à argila, visto que também confere plasticidade a massa cerâmica. É composto principalmente por caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tendo em sua composição elevados teores de sílica (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), fazendo com que seja um mineral refratário e plástico (Souza, 2020).

A presença de elevados teores de caulinita e a baixa contaminação de quartzo e elementos cromóforos, decorre do processo geológico de formação dos caulins, os quais são derivados de minerais petrográficos na própria rocha matriz. Por conta disso, são frequentemente utilizados para garantir a formação de mulita, a qual influencia a cor e as propriedades mecânicas do produto (Melchiades, 2011).

Por possuir uma granulometria maior que as argilas e menor que os feldspatos, há um melhor empacotamento das partículas. Contudo, deve-se utilizar quantidades inferiores a 10% de caulim, porque quantidades superiores podem ocasionar problemas durante a prensagem, diminuindo a densidade e resistência mecânica a seco da peça (Menegazzo, 2001). Pelo fato de possuir uma maior granulometria, essa matéria-prima pouco contribui para a plasticidade das massas. No entanto, por apresentar uma menor contaminação por matéria orgânica, permite um maior controle da etapa de queima, bem como da porosidade do produto. Logo, a substituição total das argilas por caulim pode acarretar em custos maiores de produção e não atingir os requisitos de produção e qualidade (Melchiades, 2011; Souza, 2020).

2.3.3 Quartzo

O quartzo é um componente não reativo a baixas temperaturas e é utilizado nas massas cerâmicas com a função de deixá-las menos plásticas, favorecendo a liberação de gases e a saída de água (Pinter Junior, 2020). Além disso, é um dos responsáveis pelo controle da dilatação e ajuste da viscosidade da fase líquida formada na sinterização (Moraes, 2007).

Todavia, um elevado percentual de quartzo aumenta o coeficiente de dilatação da peça. Ademais, a granulometria do quartzo pode influenciar na refratariedade da massa na etapa de queima, pois, grandes partículas diminuem a

reatividade, ao passo que partículas pequenas se fundem e reagem com outros constituintes da massa. Um elevado teor de quartzo tende a diminuir a resistência mecânica da peça (Dutra, 2007). A Figura 2 demonstra um cristal de quartzo.

Figura 2 – Quartzo



Fonte: Moraes (2007)

O quartzo corresponde a uma das formas cristalinas da sílica (SiO_2), sendo a sua forma termodinamicamente estável em condições ambientais normais. As sílicas cristalinas naturais, em sua maioria, existem como α -quartzo, as demais estão em um estado metaestável. α -quartzo é a nomenclatura usual para a fase de baixa temperatura, enquanto que β -quartzo é o nome para a fase de alta temperatura (Setz; Silva, 2022). Devido às características como, alta dureza, baixo custo e capacidade de formar fases amorfas, tem sido amplamente aplicado no segmento cerâmico (Souza, 2020).

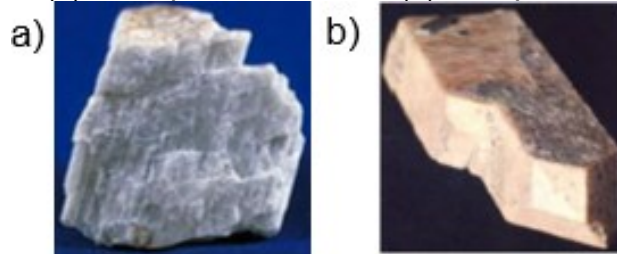
2.3.4 Feldspato

As matérias-primas conhecidas como feldspatos são aluminossilicatos de elementos alcalinos e/ou alcalinos terrosos como o sódio, cálcio, potássio e bário (Melchiades, 2011; Souza, 2020). Podem formar diferentes soluções sólidas com variados graus de ordenamento, o que possibilita a divisão entre feldspatos alcalinos e feldspatos plagioclásios. Os principais e comumente usados são a albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e o ortoclásio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), devido a sua maior abundância e maior fusibilidade (Melchiades, 2011).

A presença desses materiais com elevados teores de sódio, como é o caso da albita, e de potássio, como o ortoclásio, reduzem a temperatura de queima e a porosidade. Ambas condições são importantes visto que baixam o custo com energia,

reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica (Moraes, 2007). A Figura 3 mostra o feldspato albita (a) e o feldspato ortoclásio (b).

Figura 3 – (a) Feldspato de sódio e (b) feldspato de potássio



Fonte: Adaptado de Moraes (2007)

2.3.5 Filitos

São rochas metamórficas, de granulação fina e constituídas por caulinita, mica e moscovita finamente dividida e proporções variáveis de sericita e quartzo. Os filitos têm sido utilizados como substitutos parciais das frações argilosas e de feldspato (Setz; Silva, 2022). Por conta da sua natureza mineralógica e química, apresenta propriedades de materiais plásticos e não plásticos. No entanto, sua utilização é limitada em materiais que se deseja uma coloração clara, pois os filitos são acompanhados por teores relativamente elevados de Fe_2O_3 (Conserva, 2016).

2.3.6 Talco

O talco é um filossilicato de magnésio hidratado $(\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$ (Setz; Silva, 2022). Apresenta um elevado teor de magnésio e é usado nas composições cerâmicas para proporcionar uma baixa temperatura de queima, uma desgaseificação lenta, progressiva e baixa, uma dilatação elevada e linear em baixas temperaturas e baixa expansão térmica. Por conta disso, sua aplicação possibilita a queima em ciclos rápidos, o que reduz os custos com energia e produção (Conceição, 2011).

2.3.7 Calcita

Obtida a partir de rochas ou minérios de naturezas diferentes, a calcita é um carbonato de cálcio (CaCO_3). Quando aplicada em massas cerâmicas em uma proporção de até 30%, a calcita faz com que as peças apresentem baixa contração

linear na queima, mas, em contrapartida, faz com que tenham elevada porosidade e baixa resistência mecânica. Em baixas quantidades, até 3%, atua como fundente auxiliar e minimiza o aparecimento de trincas (Setz; Silva, 2022).

2.3.8 Dolomita

A dolomita, outro mineral carbonatado, é um carbonato duplo de cálcio e magnésio ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$) que apresenta propriedades físicas similares à calcita e também atua como fundente e na diminuição da retração linear de queima (Setz; Silva, 2022; Souza, 2020).

2.4 PROCESSO DE FABRICAÇÃO

Atualmente, a produção é feita por meio de duas rotas produtivas, a rota úmida e a rota seca. Por conta disso, as indústrias desse setor contam com tecnologia para produzir os mais variados tipos de produtos (Anfacer, 2023). O processo de produção corresponde a um conjunto de operações, que de forma sequenciada, conferem as características desejadas ao produto final. Essas características devem atender os requisitos de qualidade e garantir que os produtos desempenhem suas funções (Melchiades, 2011).

A Figura 4 ilustra as principais etapas do processo de produção de materiais cerâmicos esmaltados: formulação e dosagem das matérias-primas, moagem (úmida ou seca), prensagem, secagem, esmaltação e queima. Após a queima há mais 3 etapas: a classificação, a estocagem e a expedição (Mezquita et al, 2017; Oliveira; Hotza, 2015; De Noni Jr., 2005).

Figura 4 – Etapas do processo de produção de materiais cerâmicos pela rota úmida e pela rota seca



Fonte: Adaptado de Ferrer *et al.* (2019)

Todo o processo de fabricação inicia com a seleção de matérias-primas, tendo como objetivo atingir os requisitos de qualidade do produto. Por conta disso, é necessário um processo de homogeneização da mistura de matérias-primas, a fim de assegurar que as características desejadas serão obtidas (Mezquita *et al.*, 2017).

2.4.1 Formulação e dosagem das matérias-primas

A formulação visa determinar quais matérias-primas são adequadas e qual a porcentagem a ser utilizada para obtenção de um produto de qualidade. A composição química da massa é importante na formulação visto que os óxidos e suas quantidades fazem o balanceamento das reações que formam as fases na estrutura e possibilitam o atingimento das propriedades desejadas (Souza, 2020).

2.4.2 Moagem

Após determinar a formulação adequada, é necessário realizar o processo de moagem. Esse processo consiste em controlar a distribuição de tamanho de partículas e resíduo da massa, através do uso de moinhos, para que se tenha condições de

realizar a sua compactação. Esse processo é feito com o objetivo de aumentar a reatividade entre os materiais, para tanto, ocorre a redução do tamanho dos grãos, aumentando assim a área superficial da matéria-prima. Para mais, é durante a moagem que ocorre a mistura e homogeneização das matérias-primas e a regulação do teor de umidade (Menegazzo, 2001; Moraes, 2007).

Na moagem sem adição de água, o ajuste da umidade é feito na etapa posterior por meio de equipamentos de umidificação. No caso da rota úmida, após a moagem ocorre a secagem por *spray* (etapa conhecida por atomização) da suspensão ou barbotina. A escolha entre as duas rotas irá depender do tipo de matéria-prima que estiver sendo utilizada. Se as matérias-primas possuírem características físicas muito distintas, recomenda-se o uso da moagem úmida, visto que esse processo apresenta como vantagem uma boa homogeneização. Contudo, o gasto energético é 2,5 vezes maior do que o processo a seco (Oliveira; Hotza, 2015).

2.4.3 Prensagem

Nessa etapa, ocorre a conformação das matérias-primas no formato do produto desejado. Os pós são compactados entre duas superfícies, uma móvel (punção) e outra fixa (estampo). É a prensagem a etapa responsável por promover a densidade a verde. Isso ocorre por meio do uso de pressão, a qual provoca uma redução do volume da porosidade, resultando em um forte adensamento do pó e uma parcial deformação dos grânulos. Quanto maior for a densidade a verde, maior será a superfície de contato entre os grânulos, o que aumenta a possibilidade de reação entre eles durante a sinterização da peça. No entanto, a densidade deve ser tal que permita a liberação dos gases durante a etapa de queima (Moraes, 2007).

2.4.4 Secagem

Visto que os processos de formação da peça cerâmica utilizam-se de água e para que a peça seja consolidada é necessário submetê-la a elevadas temperaturas, torna-se imprescindível que a água seja removida. Caso não haja a remoção, a água se transforma em vapor a alta pressão, o que causa a ruptura do material (Setz; Silva, 2022).

Dessa forma, a secagem caracteriza-se por ser o processo de remoção da umidade residual do material poroso. Durante essa etapa o calor é transportado para a água no interior da peça cerâmica e a água, uma vez evaporada, é transportada para a atmosfera. Fatores como temperatura inicial do material, temperatura, umidade e vazão do ar de secagem, influenciam diretamente na taxa de secagem. A taxa de secagem deve ser bem controlada, se essa for muito rápida ou irregular, pode resultar em rachaduras e até mesmo em deformações plásticas (Reed, 1995).

2.4.5 Esmaltação

Além de desenvolver as propriedades estéticas do produto, a aplicação de uma camada de material vítreo (esmalte) impermeabiliza as peças e aumenta a resistência mecânica, a resistência ao desgaste e ao ataque químico. Por conta das suas características físicas e químicas serem diferentes da peça, pode haver problemas de acoplamento entre o suporte cerâmico e o esmalte. Para evitar o desenvolvimento de características estéticas indesejadas, aplica-se o engobe, o qual possui propriedades intermediárias entre o suporte e a camada vítrea (De Noni Jr., 2005).

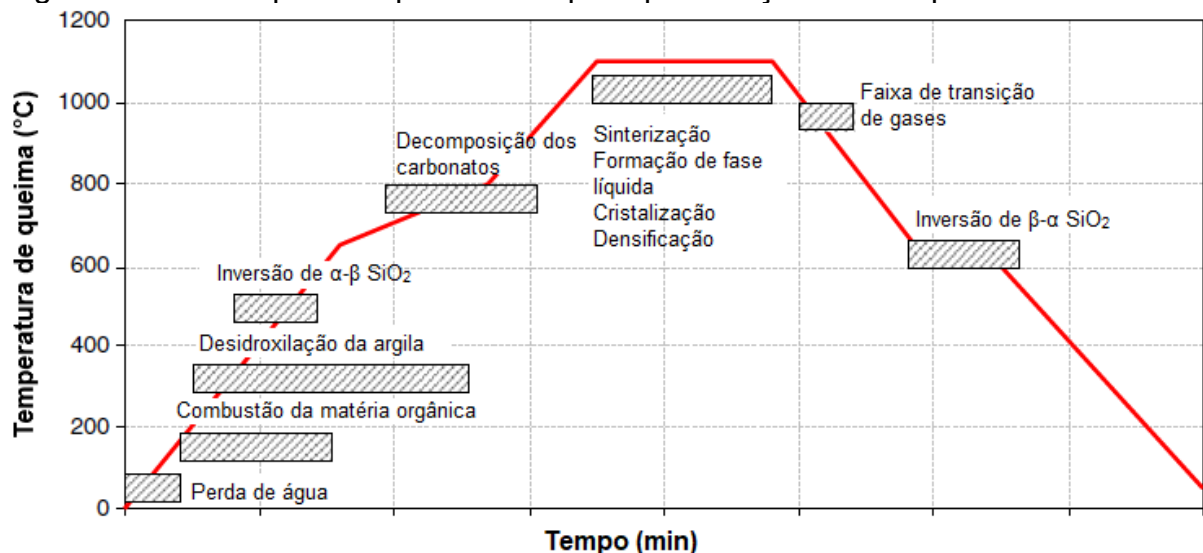
2.4.6 Queima

A queima tem como função principal fornecer ao produto suas propriedades mecânicas e estéticas. Essas propriedades são adquiridas por meio das transformações químicas e físicas que ocorrem durante o tratamento térmico (Mezquita *et al.*, 2017). De acordo com Guimarães (2017), a ação da temperatura é o que permite a transformação de uma massa cerâmica granular dispersa em um corpo sólido com elevada resistência. A queima, também chamada de sinterização, pode ser dividida em três etapas principais: pré-sinterização ou aquecimento, sinterização e resfriamento. Uma curva de queima depende das características do produto que está sendo produzido, mas no geral, incluem as etapas citadas.

No aquecimento, a peça tem sua temperatura elevada da temperatura ambiente para aproximadamente 800 °C. Durante esse aumento de temperatura, ocorre a remoção da água livre, a combustão da matéria orgânica, a transformação

de α -quartzo para β -quartzo, perda de grupos OH das argilas e a decomposição dos carbonatos. No processo de queima, ocorrem as principais transformações físico-químicas, que reduzem a porosidade do material, proporcionam alterações dimensionais e a formação de fases cristalinas estáveis. Por fim, ocorre o resfriamento da peça até quase a temperatura ambiente. A taxa de resfriamento deve ser controlada para evitar defeitos como rachaduras, as quais ocorrem se o resfriamento não é uniforme em todo o material (Ferrer *et al.*, 2015). A Figura 5 exemplifica uma curva típica de queima e as reações físico-químicas que acontecem em composições cerâmicas tradicionais.

Figura 5 – Curva típica de queima e as principais reações físico-químicas envolvidas



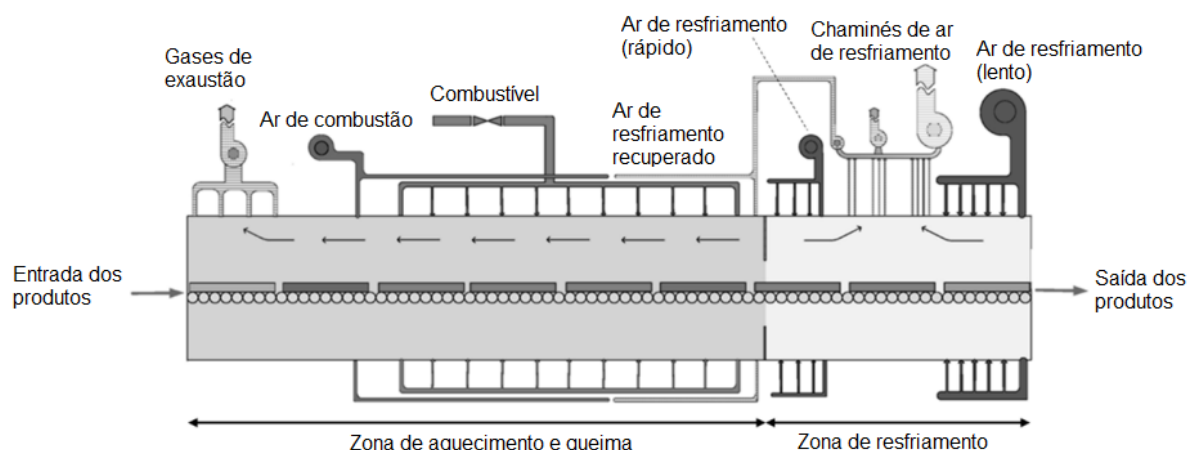
Fonte: Adaptado de Ferrer *et al.* (2015)

Na queima, deve-se levar em consideração o seu intervalo, que é a temperatura entre o início de vitrificação e o de início da deformação, e manter a temperatura ótima dentro do mesmo. Se a temperatura for muito elevada no início do processo de vitrificação, o material será muito poroso. No entanto, se for próxima à temperatura de início de deformação, o material poderá ficar deformado. Ademais, o patamar de queima deve ser tal que permita o atingimento da temperatura definida nas regiões centrais do produto. Para tanto é necessário manter a temperatura uniforme no forno, evitando o contato direto da chama com o produto, controlar a curva de queima e a atmosfera do forno (Cargnin, 2017).

A queima dos produtos ocorre em fornos, sendo que o mais comumente empregado na produção de telhas e revestimentos é o forno a rolos. Este é um forno

contínuo no qual os rolos formam uma espécie de esteira que transporta os produtos ao longo do processo de queima. Na lateral do forno estão dispostos os queimadores, o calor produzido pela combustão do combustível em seu interior é liberado no centro do forno e os gases de exaustão são retirados em sentido contracorrente aos produtos (Jahn; Dadam; Nicolau, 2006). A Figura 6 demonstra o esquema de operação de um forno cerâmico a rolos.

Figura 6 – Esquema de operação de um forno a rolos



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2020)

Em um forno cerâmico, a atmosfera precisa ser oxidante, ou seja, apresentar uma quantidade suficiente de oxigênio, isso assegura a combustão completa do combustível e a oxidação da matéria orgânica. Para mais, um conteúdo insuficiente de oxigênio pode afetar a cor de superfícies esmaltadas bem como a própria cor dos materiais. O oxigênio encontra-se no interior do forno, pois o gás natural é queimado em excesso de ar, e também devido à existência de recirculação do ar de resfriamento. Essa recirculação ocorre devido ao perfil da distribuição da pressão estática no interior do forno e contribui, também, para um menor gasto energético (Mezquita *et al.*, 2014).

O sistema de combustão é formado por queimadores a gás e ar, os quais estão localizados acima e abaixo dos rolos, e o combustível utilizado é o gás natural. Cada zona do forno apresenta temperaturas diferentes, que são definidas pela curva de queima. Dessa forma, deve-se ajustar a combustão nos queimadores para que as temperaturas determinadas sejam atingidas (Vargas, 2007).

2.4.6.1 Gás Natural (GN)

A modernização do processo produtivo tem levado à uma maior utilização de gás natural como combustível no sistema de combustão dos fornos cerâmicos. As indústrias cerâmicas têm adotado o uso desse combustível por conta de aspectos econômicos, ambientais, operacionais, tecnológicos e de qualidade. O gás natural é um combustível mais nobre, menos poluente, que facilita o controle do processo de queima e os produtos obtidos apresentam maior qualidade (Dutra, 2007).

O gás natural é utilizado nas etapas em que se necessita o fornecimento de energia térmica, que são: a atomização (via úmida), a secagem e a queima (Ferrer *et al.*, 2019). De acordo com um estudo realizado em duas indústrias cerâmicas do país, o processo via seca possui um consumo de energia térmica de aproximadamente 35.000 kJ/m² enquanto que, por via úmida, esse valor é próximo de 85.000 kJ/m². Dentre as etapas produtivas que utilizam energia térmica, a queima corresponde pelo consumo de 66,92% e 55,66% para a produção via seca e via úmida, respectivamente (Ciaccio; Rocha; Coutinho, 2017).

Além dos custos associados com a produção de energia térmica, a maior parte do GN consumido é de origem fóssil, resultando na emissão de dióxido de carbono (CO₂) não renovável. A quantidade de CO₂ emitido varia de acordo com a rota de produção utilizada. No país, os processos via úmida e via seca apresentam valores de 285 kg CO₂/t e 152 kg CO₂/t de produto queimado, respectivamente. Desses, cerca de 90 e 97% das emissões, dos processos via úmida e via seca, são referentes à combustão do gás natural (Monfort *et al.*, 2011).

Em vista disso, as indústrias cerâmicas têm realizado ações que permitam diminuir o consumo de energia térmica no forno cerâmico. A redução do consumo de gás natural reduz custos com esse tipo de energia e também as emissões de gases do efeito estufa. Como consequência, os custos de produção são reduzidos, o que aumenta a competitividade no mercado. Ademais, diminuir o consumo de gás natural significa um melhor uso dos recursos naturais, o que contribui com as políticas internacionais e para a implementação de uma economia de baixo carbono (Mezquita *et al.*, 2014).

2.4.6.2 Eficiência Energética

O termo eficiência energética pode ser definido como a utilização de uma menor quantidade de energia para produzir a mesma quantidade de produtos (Abreu, 2001). Dessa forma, a realização de práticas que diminuam o consumo de gás natural por m² produzido aumenta a eficiência energética do processo.

A eficiência energética pode ser atingida por meio de quatro grupos principais: melhora na combustão, recuperação de calor, introdução de novos processos e outras medidas. No setor cerâmico, a otimização da combustão e a recuperação de calor são práticas que, somadas, apresentam potencial de aumentar a eficiência energética do processo em até 14%. O processo de combustão, geralmente apresenta ineficiências as quais podem ser atribuídas ao design do equipamento ou às limitações operacionais (Henriques Jr.; Dantas; Schaeffer, 2010).

Ademais, a eficiência energética também pode ser aumentada por meio de investimentos como a implementação de um sistema de recuperação dos gases de combustão e dos gases do resfriamento direto para serem usados em trocadores de calor, substituição dos queimadores para queimadores de maior eficiência, pré-aquecimento do ar para a combustão, melhora do isolamento térmico e identificação de defeitos da vedação térmica do suporte dos rolos (Ferrer *et al.*, 2019).

Sebastião, Fernandes e Nandi (2013) avaliaram a mudança no design nos queimadores e como isso pode contribuir para a eficiência energética. Os queimadores utilizados, tendem a lançar os gases para o interior do forno movendo-se em um eixo longitudinal através de um corpo cônico que termina com um orifício menor. A proposta dos autores, era substituir os queimadores atuais, por um modelo que apresentava uma distância maior entre a zona de mistura e o corpo do queimador. Dessa forma, a chama se desenvolve numa posição mais avançada no interior do cone de combustão. Apenas com a substituição, houve uma redução de 26,13% no consumo de gás natural. Essa economia pode ser ainda maior, visto que não foram realizadas medidas quanto ao isolamento do forno e a regulagem estequiométrica dos reagentes no queimador.

O processo de combustão também necessita da regulagem adequada da vazão de ar e gás nos queimadores. Mezquita *et al.* (2014) determinou o excesso de ar em cada um dos queimadores por meio da medida das pressões estáticas de gás e ar. A partir desses resultados, verificou-se que o coeficiente médio de excesso de

ar (λ) variou entre valores acima e abaixo de 1, sendo 1 a quantidade estequiométrica de gás natural e oxidante. Valores abaixo de 1, demonstram que parte do gás natural entra na câmara de combustão do forno sem ser queimado, necessitando um fornecimento de oxigênio no interior da câmara. Valores de λ acima de 1, revelam que a quantidade de ar alimentada é maior que a necessária para queimar o gás natural. Nesse caso, o volume adicional de ar que é alimentado precisa ser aquecido até a temperatura programada em cada região do forno, o que implica em um consumo extra de gás natural.

Apesar disso, os queimadores geralmente operam com um excesso significativo de oxigênio. Isso ocorre para que haja uma quantidade suficiente de oxigênio nos gases de combustão, a fim de permitir as reações de oxidação da matéria orgânica presente nos materiais. Além do oxigênio proveniente dos queimadores, os fornos cerâmicos possuem recirculação do ar de resfriamento direto para a zona de queima. Essa recirculação contribui para o teor total de oxigênio disponível para as reações de oxidação. Reduzindo o excesso de ar, há uma redução no consumo de gás natural pois um volume menor de ar precisa ser aquecido, o que reduz, consequentemente, as perdas de energia nos gases de combustão. No entanto, essa redução está condicionada ao fornecimento de uma quantidade adequada de oxigênio para manter a qualidade e estabilidade do produto (Ferrer *et al.*, 2019; Mezquita *et al.*, 2014).

2.4.7 Classificação, estocagem e expedição

Após a etapa de queima, os produtos são classificados de acordo com as normas internas das fábricas, observando aspectos como: defeitos superficiais, ortogonalidade, planaridade, a tonalidade e as dimensões. O produto é classificado em duas categorias, A e B. A categoria A, é utilizada para identificar os produtos que atingiram os padrões de qualidade pré-estabelecidos e a categoria B, está associada aos produtos que não os alcançaram. Além destas, ainda há os produtos que apresentam trincas e falhas significativas, que impedem que sejam comercializados e por esse motivo são descartados. A partir disso, o produto permanece em estoque até que seja comercializado e expedido conforme a categoria em que foi classificado (De Noni Jr., 2005).

2.5 DEFEITOS EXISTENTES NO PROCESSO PRODUTIVO

A qualidade do produto está relacionada ao cumprimento de dois requisitos: atender as necessidades de seu uso e ser produzido em larga escala com o menor número de defeitos possíveis. Um defeito é uma característica do produto que não atendeu as normas de especificação. A maioria dos defeitos aparece após a queima, no entanto, somente uma parte deles depende exclusivamente desta etapa. Os defeitos podem ser causados por diversos motivos, mas, um fator indiscutivelmente responsável pelo seu aparecimento é a variação. As variações podem ser nos materiais, nas condições do equipamento, no método de produção e na forma de verificação (De Noni Jr., 2005; Pinheiro, 2006).

Os defeitos existentes no processo produtivo são essencialmente trincas de pré-aquecimento, coração negro, decomposição dos carbonatos, variação de tonalidade e defeitos geométricos (Pinheiro, 2006). As trincas resultam da diferença dos coeficientes de expansão térmica entre a matriz e as fases cristalinas. Surgem quando há um aumento muito rápido da temperatura no início do pré-aquecimento. Dessa forma, a variação de temperatura faz com que as partículas se contraíam mais que a matriz, resultando em trincas (Schuller; Bianchi; Aguiar, 2008; Sacmi-Imola, 1997).

Problemas geométricos, também conhecidos como problemas de planaridade, ocorrem quando a velocidade de aquecimento ou a diferença de temperatura abaixo e acima do plano de rolos não é adequada. A forma côncava ou convexa das peças é um defeito originado quando há um elevado gradiente térmico utilizado na fase de pré-aquecimento, em relação às características do produto. Outros fatores que influenciam o nível de deformação na planaridade das peças são as trocas de calor entre o ambiente e a peça, a diferença de temperatura, a diferença de retração da massa e a espessura da peça. Para mais, deve-se considerar os efeitos dos parâmetros cinéticos, dinâmicos e mecânicos (Sacmi-Imola, 1997).

A variação da tonalidade das peças cerâmicas pode ocorrer por diversos motivos. Dentre eles destaca-se a variação das matérias-primas e a temperatura de queima. A variação na matéria-prima ocorre pois, apesar de se utilizar percentuais fixos nas formulações, os componentes individuais podem variar, resultando em diferentes tonalidades. Além disso, a troca de fornecedores das matérias-primas também pode ocasionar essas diferenças. A temperatura de queima tem influência na

cor pois, durante essa etapa ocorrem reações entre os pigmentos e os componentes do esmalte, produzindo pigmentos que são estáveis em temperaturas específicas. Caso haja alteração nos patamares, haverá a formação de outros tipos de pigmentos, proporcionando alterações tonais nos produtos (Silva, 2023).

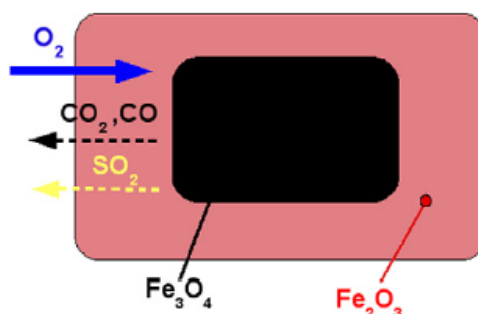
O coração negro é um defeito que ocorre quando “a matéria orgânica e outras substâncias oxidáveis não são totalmente consumidas durante a etapa de queima, em virtude da dificuldade de difusão do oxigênio para o interior das placas cerâmicas” (Cargnin, 2017, p. 70). O tamanho desse defeito depende do grau de contaminação da massa, da sua tipologia e das variáveis do processo produtivo que influenciam a permeabilidade da peça (Pinheiro, 2006).

2.6 CORAÇÃO NEGRO

A formação de coração negro em peças cerâmicas está associada à presença de carbono não oxidado e espécies reduzidas de ferro (Gredmaier; Banks; Pearce, 2011). Durante o ciclo de queima, conforme há o aumento de temperatura e a sinterização da peça, os produtos de combustão da matéria orgânica, como o monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂), permanecem em seu interior e a difusão do oxigênio para o centro da peça é dificultada. Isso ocorre, pois, o processo de sinterização forma uma camada impermeável que faz com que os gases produzidos na combustão da matéria orgânica não consigam difundir para o exterior da peça e o oxigênio não consiga difundir para o interior e reagir com a matéria orgânica carbonizada ainda presente. Por conta disso, o monóxido de carbono (CO) reage com a hematita (Fe₂O₃) para formar magnetita (Fe₃O₄), que é uma forma reduzida de ferro. Esta reação é responsável pela coloração característica do coração negro (Jeridi *et al.*, 2014; Pavlovets; Pavlova; Farafontova, 2020; Gredmaier; Banks; Pearce, 2011). A Figura 7 representa um esquema simplificado da formação do coração negro, demonstrando o fluxo das espécies gasosas (O₂, CO, CO₂, SO₂) e a formação do óxido de ferro reduzido (Fe₃O₄).

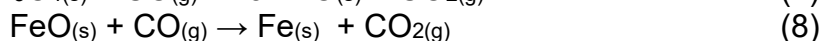
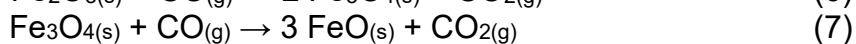
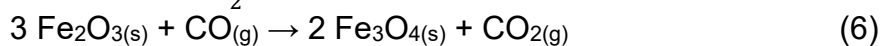
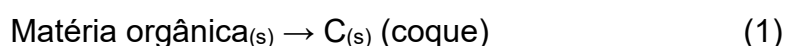
Figura 7 – Esquema dos processos que causam a formação do coração negro, sendo que: CO₂, CO e SO₂ são gases resultantes da queima da argila

Movimento dos gases:



Fonte: Adaptado de Gredmaier; Banks; Pearce (2011)

Abdrakhimov & Abdrakhimova (1999) e Damiani *et al.* (2001), propuseram uma sequência de reações que ocasionam a formação do coração negro. De acordo com esses estudos, a formação do coração negro inicia com a carbonização da matéria orgânica para formar coque (C) (Equação 1). Em seguida, ocorre a difusão do oxigênio para o interior da peça cerâmica, proporcionando reações de combustão (formação de CO e CO₂) (Equações 2 e 3). Após a formação dos gases de combustão, ocorre a difusão dos mesmos para a superfície da peça, os quais irão reagir com o oxigênio do ambiente. No interior da peça, se ainda existir C e haver um déficit de oxigênio, o CO₂ pode ser reduzido a CO (Equação 4). Logo, se a formulação apresentar hematita, o CO pode atuar como agente redutor, possibilitando a formação do coração negro (FeO e Fe₃O₄) (Equações 5 a 8).



A análise dos gases liberados é uma das formas de compreender melhor a formação desse defeito e como é possível remediá-lo/evitá-lo (Kara-Sal *et al.*, 2008; Jeridi *et al.*, 2014; Toledo *et al.* 2004). Kara-sal *et al.* (2008) analisou o efeito das substâncias orgânicas na formação de coração negro por meio da análise dos gases

liberados durante o tratamento térmico das argilas. Com base nisso, os autores verificaram que a decomposição e oxidação das substâncias orgânicas ocorre intensivamente no intervalo de 250 – 550 °C. Além disso, confirmaram que entre 350 – 650 °C os óxidos de ferro são reduzidos pelos gases redutores (principalmente o monóxido de carbono) e carbono, levando a formação de dióxido de carbono. Com esses experimentos, demonstraram também, que a taxa de combustão do carbono é limitada pela taxa de difusão do oxigênio do meio circundante, indicando que a combustão inicia na superfície do material e prossegue para o seu interior. Jeridi *et al.* (2014) por meio da análise dinâmica de gases evoluídos (*Dynamic Evolved Gas Analysis* – DEGA) demonstrou que a formação de coração negro ocorre pelo monóxido de carbono produzido a partir das substâncias orgânicas, o qual é formado a baixas temperaturas.

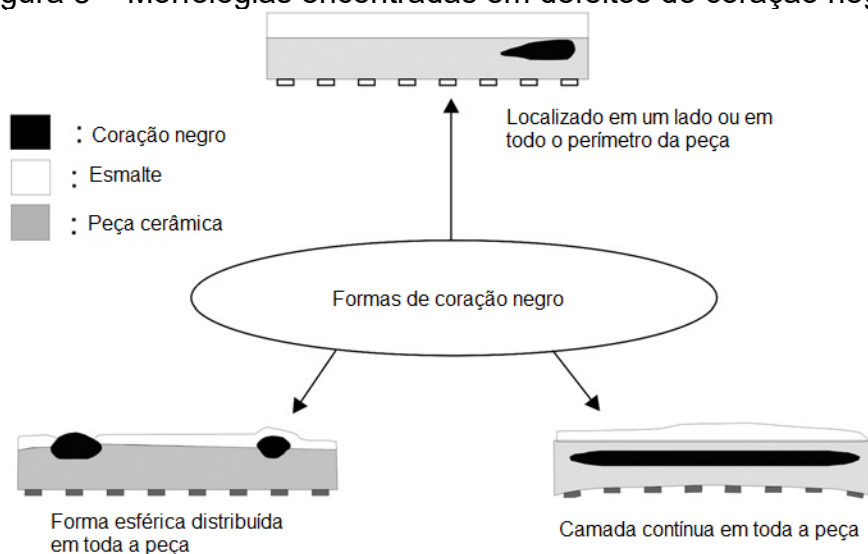
Diversos fatores influenciam na formação do coração negro, dentre eles pode-se citar o tempo de queima, concentração de oxigênio na atmosfera do forno, conteúdo de óxido de ferro, concentração de carbono e de carbono queimado ou oxidado durante a queima da argila, espessura e grau de compactação da peça (Gredmaier; Banks; Pearce, 2011). Santana *et al.* (2011) analisou 5 taxas de aquecimento diferentes: 5, 10, 15, 20 e 30 °C/min. Como resultado, obteve que o coração negro pode ser visualmente identificado com taxas de aquecimento acima de 5 °C/min. Ademais, as peças produzidas utilizando matérias-primas com maiores teores de óxido de ferro, quando submetidas à essa taxa de aquecimento, apresentaram maior disposição ao surgimento de coração negro.

Matérias-primas que apresentam maiores concentrações de ferro e carbono apresentam tendência de formar um coração negro mais intenso. A densidade da peça prensada também é um fator que interfere na formação desse defeito pois, influencia a permeabilidade da estrutura porosa. Quanto maior a densidade, menor a permeabilidade. Dessa forma, o oxigênio terá maior dificuldade de permear pela estrutura porosa da peça e chegar até o local da reação. Por consequência, uma quantidade menor de matéria orgânica será convertida a CO₂, favorecendo a redução do ferro e a formação do coração negro. De modo similar, a espessura da peça determina a distância a ser percorrida pelo oxigênio para oxidar a matéria orgânica contida no centro da peça. Logo, quanto maior a espessura, maior a tendência de formação de coração negro (Damiani *et al.* 2001).

A formação de coração negro é favorecida em ciclos rápidos e com altas taxas de aquecimento. Logo, para que esse defeito não ocorra, podem ser utilizadas taxas de aquecimento mais lentas em temperaturas específicas, a fim de assegurar que haja tempo suficiente para que o oxigênio se difunda, permitindo que a matéria orgânica possa ser oxidada e que os gases gerados possam difundir para o exterior da peça antes que ocorra o processo de sinterização (Damiani *et al.*, 2001; Kara-Sal *et al.*, 2008; Santana *et al.*, 2011; Jeridi *et al.*, 2014).

A extensão e morfologia do coração negro também é diretamente influenciada pelos fatores apresentados. O coração negro pode estar presente no corpo cerâmico na forma de uma camada contínua ao longo de toda a peça, pode estar localizado em um lado ou em todo o perímetro da peça ou em forma de esferas distribuídas em toda a peça (Jeridi *et al.*, 2014). As diferentes morfologias do defeito coração negro podem ser vistas na Figura 8.

Figura 8 – Morfologias encontradas em defeitos de coração negro



Fonte: Adaptado de Jeridi *et al.* (2014)

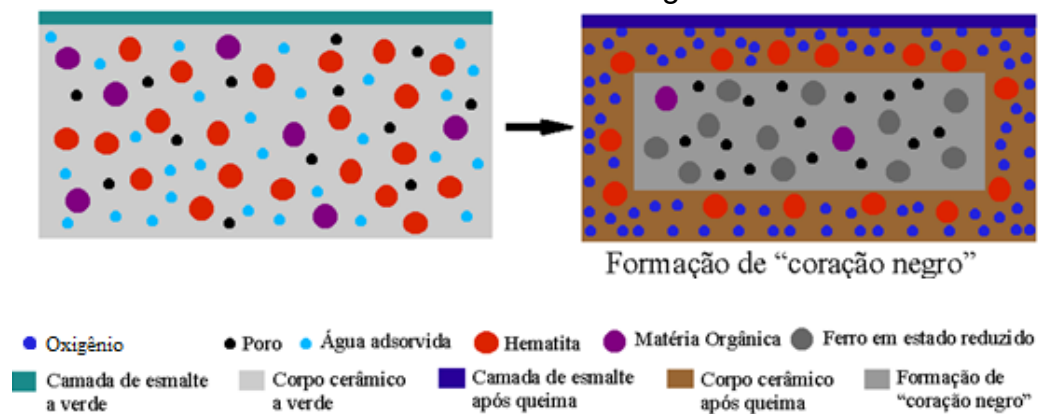
A formação do coração negro é considerada uma reação heterogênea gás-sólido não catalítica, onde admite-se que o oxigênio reage com o carbono (coque), conforme o exposto nas equações 2 e 3 (Barba *et al.*, 1990). Baseado nisso, pode-se presumir que o sólido reage conforme o modelo cinético “núcleo não reagido”, aplicável na maioria das reações gás-sólido não catalíticas.

Esse modelo pressupõe que

o sólido reage com os gases da atmosfera do forno para formar uma camada mais externa que é suficientemente porosa para permitir o movimento do gás reagente por difusão molecular, e que a qualquer momento a reação ocorre em uma interface claramente definida contornando o centro da peça (“coração”) que permanece sem reagir (Cava, 2000, p. 42).

A Figura 9 permite visualizar o processo de formação do coração negro de acordo com o modelo cinético núcleo sem reagir. Segundo Levenspiel (1999), a reação ocorre primeiramente em uma camada externa da partícula. Conforme o oxigênio difunde para o interior, vai havendo a reação e o avanço para a parte mais interna do sólido. Desse modo, a qualquer momento existe um núcleo de material não reagido que diminui de tamanho durante a reação.

Figura 9 – Representação esquemática da formação de coração negro pelo modelo cinético núcleo não reagido



Fonte: Adaptado de Cava *et al.* (2000)

Fundamentado no modelo cinético apresentado e considerando que todo o processo é controlado pela difusão de O_2 através da estrutura porosa da superfície externa, Barba *et al.* (1990) obtiveram a seguinte expressão matemática para representar a cinética de oxidação do coração negro:

$$X^2 = A + \frac{8 \cdot [O_2] \cdot D_{ef}}{\rho_c \cdot L^2} \quad (10)$$

Consideraram, para a etapa de reação química, que a cinética é de primeira ordem quanto ao oxigênio. Nesse caso, o grau de conversão (X) que aparece na Equação 10 é definido pela Equação 11 (Barba *et al.*, 1990):

$$X = 1 - \frac{y}{L} \quad (11)$$

Sendo:

y = espessura do coração negro em um dado instante (m);

L = espessura da amostra ou peça (m);

$[O_2]$ = concentração de oxigênio na atmosfera do forno (Kmol/m³);

D_{ef} = difusividade efetiva do O_2 através do sólido poroso em presença de CO_2 (m²/min);

ρ_c = Kg de carbono presente no coração negro por m³ de sólido;

A = constante cujo valor depende do tempo de oxidação (t) necessário para que a etapa de difusão do oxigênio através da crosta de produto comece a controlar o processo.

Para confirmar se o modelo proposto representa a cinética de oxidação do coração negro, os autores realizaram uma série de experimentos, onde variaram a concentração de oxigênio, a temperatura de queima, a espessura da peça e o teor de carbono e óxido de ferro. A influência da concentração de oxigênio foi verificada por meio de experimentos que utilizaram uma composição que continha 2% de Fe_2O_3 e 0,5% de C e uma temperatura de queima de 850 °C. Com 10 minutos de queima, o experimento que possuía 0,05 atm de O_2 obteve um grau de conversão de aproximadamente 44%. Com o aumento na concentração para 0,21 atm de O_2 , o grau de conversão foi de 88%. A temperatura também influencia na formação de coração negro, sendo que temperaturas maiores favorecem sua oxidação, apresentando um grau de conversão total em 900 °C e 0,21 atm de O_2 . As variáveis apresentadas demonstram uma influência direta na oxidação do coração negro, ou seja, quanto maior a concentração de O_2 e a temperatura de queima, maior o grau de conversão. No entanto, esse comportamento é o inverso quando se relaciona a espessura da peça. Peças com menor espessura demonstraram um maior grau de conversão do coração negro, o que é explicado pelo processo de difusão do O_2 para o interior da peça, o qual em peças mais finas ocorre com maior facilidade. De modo similar, peças com maior teor de carbono, apresentaram menor grau de conversão se comparado às peças com baixo teor, visto que a quantidade de matéria orgânica que precisa ser oxidada é maior. Logo, a partir dos resultados obtidos, os autores constataram que o modelo proposto pode ser utilizado para prever a velocidade de oxidação do coração

negro em composições e condições de processamento similares às empregadas no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos (Barba *et al.*, 1990).

2.6.1 Métodos para a redução do coração negro

De acordo com o exposto, diversos parâmetros podem afetar a formação do defeito coração negro. Por conta disso, Jeridi *et al.* (2014), propuseram diferentes formas de evitar que esse defeito ocorra. Segundo os autores, o coração negro pode ser evitado por meio da adição de oxigênio durante a etapa de queima no forno cerâmico, através da redução da pressão de compactação, do aumento do tempo de residência no forno (ciclos de queima maiores), da seleção de matérias-primas com menor quantidade de metais e compostos de enxofre e pela adição de aditivos e agentes de fluxo.

Damiani *et al.* (2001) indica ainda que seja utilizada uma maior quantidade de matérias-primas não plásticas e em casos extremos sejam introduzidos sais com decomposição em baixas temperaturas a fim de aumentar a permeabilidade da peça. Além disso, sugere o ajuste do ciclo de secagem para proporcionar uma umidade residual inferior a 1,5%, com isso é possível utilizar altas temperaturas na entrada do forno. Pode-se utilizar esmaltes com alto ponto de amolecimento, que permitem a difusão do oxigênio e saída dos gases durante um maior intervalo de temperatura. Na queima, sugere-se operar com altas temperaturas na entrada do forno, realizar um patamar de desgaseificação, regular os queimadores para proporcionar uma atmosfera oxidante e aumentar ao máximo o ciclo total de queima. Entretanto, os métodos propostos podem ocasionar uma queda de produção e um aumento nos custos. Além disso, a utilização de ciclos mais longos implica em maior consumo de combustíveis e no aumento da emissão de CO₂ (Gredmaier; Banks; Pearce, 2011).

Visto que ciclos de queima mais longos também ocasionam perdas de produtividade, Cava *et al.* (2000) analisou se seria possível reduzir o ciclo de queima por meio do enriquecimento da atmosfera do forno. Para tanto, os autores utilizaram diferentes vazões de gases e dois métodos distintos para realizar esse enriquecimento. No método 1, o fluxo de gases é adicionado por um tubo localizado acima das peças e que possui um único orifício, enriquecendo globalmente a atmosfera do forno. No método 2, o tubo possui toda a sua extensão longitudinal perfurada e é colocado próximo as peças. As queimas foram realizadas variando-se

a proporção da mistura O_2 e N_2 , testando também uma adição de O_2 puro. Como resultado os autores obtiveram que ambos métodos podem reduzir/eliminar a formação do coração negro. No entanto, a injeção próxima a peça e com a adição por vários orifícios mostrou maior eficiência, atingindo o mesmo resultado, mas com volumes menores de O_2 .

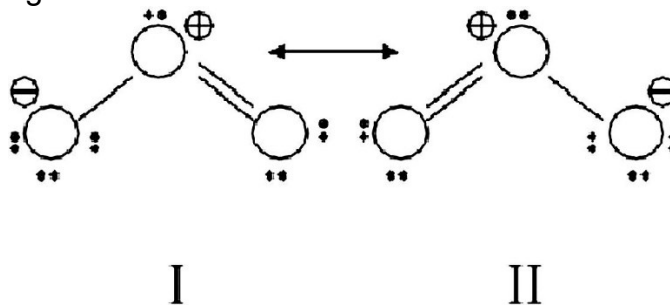
Além da modificação dos parâmetros das etapas de processamento do material, a formação do coração negro pode ser reduzida utilizando métodos físicos para a remoção dos compostos de ferro e da matéria orgânica. Barrachina *et al.* (2017) estudou três formas de remover o ferro da matéria-prima cerâmica, o método de peneira úmida, o método de hidrociclonagem e o método de filtragem eletromagnética. Nos três métodos propostos, obteve-se reduções acima de 60%, sendo que o método de filtragem eletromagnética apresentou os melhores resultados, removendo 80% em peso da hematita presente na matéria-prima. Além disso, para a remoção da matéria orgânica, os autores avaliaram a utilização de um tratamento térmico preliminar, no qual a matéria-prima era submetida a uma temperatura de 400 °C por 30 minutos. Ao final do tratamento, o conteúdo de matéria orgânica foi reduzido aos níveis aceitáveis, sem causar prejuízos a plasticidade.

Todavia, os métodos disponíveis para proporcionar a redução e/ou eliminação do coração negro apresentam algumas desvantagens como a adição de novas etapas ao processo produtivo, maior consumo energético, menor produtividade, entre outros. Isto posto, a utilização de ozônio para remover a matéria orgânica e evitar a formação de coração negro poderia ser uma vantagem para as indústrias.

2.7 OZÔNIO

O ozônio (O_3) é um forte oxidante e em condições atmosféricas encontra-se na forma de gás. Constitui-se como um alótropo triatômico do oxigênio e apresenta uma maior instabilidade do que a forma diatômica (Gomes, 2015) e sua estrutura pode ser vista na Figura 10. Devido à presença de cargas positivas no átomo central do oxigênio nas duas estruturas de ressonância, o ozônio possui um caráter eletrofílico. Contudo, o excesso de cargas negativas em um dos átomos terminais, confere um caráter nucleofílico ao ozônio. Por conta disso, é um composto extremamente reativo (Van Geluwe; Braeken; Van Der Bruggen, 2011). No entanto, esse gás é tóxico quando inalado (Gobato R.; Fedrigo; Gobato A., 2016).

Figura 10 – Estruturas de ressonância do ozônio



Fonte: Van Geluwe; Braeken; Van Der Bruggen (2011)

Existem diversas formas de se obter o ozônio, no entanto, o método amplamente aplicado é o elétrico. Nesse caso, o ozônio é produzido em um gerador, a partir do ar ou do oxigênio, por meio de uma descarga elétrica, a qual pode ser uma descarga silenciosa, descarga corona ou descarga de barreira dielétrica (plasma) (Valdivia, 2019). Além disso, sua produção deve ser *in situ*, visto que a molécula é altamente instável inviabilizando seu armazenamento (Camboim; Nascimento; Calvacanti, 2019).

O processo de ozonização tem sido foco de inúmeras pesquisas nos últimos anos devido a sua capacidade de ser aplicado em diferentes áreas e para objetivos distintos. Na área petroquímica é empregado para tratar os efluentes das refinarias, visto que as reações envolvidas têm alto poder oxidante e não há a geração de resíduos (Scaratti, 2015). No caso da indústria alimentícia, o ozônio tem sido utilizado como desinfetante e conservante e, quando aplicado na forma gasosa, combate a presença de micotoxinas em silos de armazenamento de grãos (Lima; Felix; Cardoso, 2021). Além disso, é usado para oxidar rejeitos de mineração, proporcionando a extinção da fonte causadora de contaminação dos solos (Gomes *et al.*, 2022). No entanto, sua maior aplicação tem sido no tratamento de águas e efluentes, pois remove a cor e promove a degradação de composto orgânicos, como a matéria orgânica, agrotóxicos, fármacos, entre outros (Salla, 2017).

2.7.1 Ozonização de matéria orgânica

O processo de ozonização é eficaz na eliminação da matéria orgânica, que inclui qualquer material dotado de carbono orgânico presente em solos, sedimentos e corpos hídricos naturais. Esta informação é corroborada por Salla (2017), que destaca a importância e a eficiência dessa técnica na purificação de diferentes meios. Os

argilominerais, que compõe as formulações cerâmicas, apresentam variados teores de matéria orgânica. Isto ocorre, pois, essas matérias-primas são extraídas dos solos, os quais apresentam material orgânico em decorrência da decomposição contínua de vegetais e animais, do processamento químico ou físico de substâncias e da secreção de plantas e animais (Cargnin, 2017).

A matéria orgânica presente nos solos é uma mistura complexa que pode ser dividida em 3 tipos principais: a matéria orgânica dissolvida, matéria orgânica extraível em meio alcalino (ácidos fúlvicos e ácidos húmicos) e matéria orgânica não extraível, conhecida como humina (Wang; Zhang; Li, 2012). Nas matérias-primas cerâmicas, a matéria orgânica ocorre na forma de húmus (formada pela decomposição biológica dos resíduos orgânicos) na qual fazem parte as substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina) que apresentam coloração escura, elevada massa molecular e uma estrutura complexa e indefinida (Maritan *et al.*, 2005; Gomes, 2002; Salla, 2017).

A oxidação da matéria orgânica presente nas matérias-primas cerâmicas por meio de ozônio é um procedimento inovador. Entretanto, existem diversos estudos que utilizam o ozônio para promover a remediação de solos contaminados, os quais possuem matéria orgânica e óxidos metálicos. De acordo com um estudo publicado em 2001, o qual modelou o transporte de ozônio em solos não saturados, um grama de matéria orgânica é responsável pelo consumo de 5,4 g de ozônio (Hsu; Masten, 2001). Wang, Zhang e Li (2012) publicaram um estudo com as principais mudanças nas características da matéria orgânica dos solos (SOM) em decorrência do processo de ozonização. Os autores constataram que, com uma concentração de 44 mg/L e 15 horas de exposição, o conteúdo de SOM reduziu em 45,2% e houve modificação em sua composição e características. Isso demonstra que, uma remoção parcial do conteúdo de matéria orgânica é atingida quando há a remediação de solos contaminados.

Além da matéria orgânica, as composições cerâmicas, assim como os solos, apresentam teores variados de óxidos metálicos e umidade, fatores que podem interferir nas reações com ozônio. De acordo com estudos realizados, alguns tipos de óxidos metálicos e óxidos metaloides como Ag_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , SnO_2 , SiO_2 , MnO , entre outros, podem reagir com o ozônio promovendo a sua decomposição por meio de catálise heterogênea (Choi *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2014). A catálise heterogênea, consiste na reação do ozônio com os sítios ativos presentes nos óxidos

metálicos para a formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Esse radical é um forte agente oxidante e reage de forma menos seletiva que o ozônio, podendo oxidar uma gama maior de compostos (Kim; Choi, 2002; Mahmoud; Freire, 2007). Por conta disso, na remediação de solos, a presença de radicais hidroxila pode melhorar a degradação do contaminante. Entretanto, uma quantidade expressiva de óxidos metálicos em solos contaminados pode retardar e diminuir o contato do ozônio com o contaminante, fazendo com que uma quantidade maior de oxidante seja necessária (Gomes, 2015; Wang *et al.*, 2014; Kim; Choi, 2002; Choi *et al.*, 2002).

As reações entre o ozônio, matéria orgânica e óxidos metálicos são minimizadas em solos com umidade. Isso ocorre, pois, a água forma uma película, bloqueando os sítios ativos da superfície do solo. Por essa razão, há uma redução no contato gás-sólido, diminuindo a disponibilidade de espécies para reagir com o ozônio, limitando a transferência de massa (Choi *et al.*, 2002; Gomes, 2015; Wang *et al.*, 2014). Todavia, devido a limitada transferência de massa, pode haver a dissolução e decomposição do ozônio. A decomposição do ozônio em radicais hidroxila pode reduzir a eficiência de degradação de contaminantes menos solúveis e favorecer as reações com a matéria orgânica dissolvida, que atua como um sequestrador de $\text{OH}\cdot$ (Caniani *et al.*, 2021).

Através dos estudos citados, compreende-se que as reações entre o ozônio, a matéria orgânica e os óxidos metálicos são indesejadas no processo de remediação de solos, visto que diminuem a eficiência de remoção dos contaminantes alvos. Todavia, para o estudo em questão, a existência dessas reações e os resultados atingidos, corroboram com a hipótese de que a matéria orgânica presente nas matérias-primas cerâmicas pode ser oxidada pelo ozônio, proporcionando uma redução ou eliminação do coração negro.

2.7.2 Mecanismo de reação

Os ácidos húmicos, fração majoritária da matéria orgânica natural, apresentam uma estrutura química complexa e heterogênea composta por unidades alquil/aromáticas nas quais estão ligados variados grupos funcionais como hidroxilas carboxílicas, alcoólicas e fenólicas, além de cetonas e quininas (Zhong; Cui; Yu, 2017). Segundo um modelo proposto por Schnitzer (1978), os ácidos húmicos apresentam em sua macromolécula cerca de 32% de compostos

benzenocarboxílicos, 24% de compostos alifáticos e 20,3% de compostos fenólicos. Devido à dificuldade de quantificar e identificar todas as estruturas presentes nessa molécula, a sua reatividade ainda permanece parcialmente compreendida (Westerhoff *et al.*, 1999; Van Geluwe; Braeken; Van der Bruggen, 2011). Por conseguinte, os mecanismos e produtos de reação entre a matéria orgânica e o ozônio também.

O ozônio reage, de forma preferencial, com compostos insaturados, sendo utilizado para quebrar as ligações duplas carbono-carbono. Além disso, a reação de ozonização pode ocorrer por meio de dois mecanismos, o direto e o indireto. O mecanismo de reação direta, envolve a reação da molécula de ozônio com o composto alvo e geralmente não proporciona a oxidação completa, produzindo principalmente ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e álcoois. No mecanismo indireto, o ozônio reage com espécies que atuam como desencadeadoras da sua decomposição, gerando radicais, os quais irão reagir com as substâncias de interesse (Mahmoud; Freire, 2007; Van Geluwe; Braeken; Van der Bruggen, 2011).

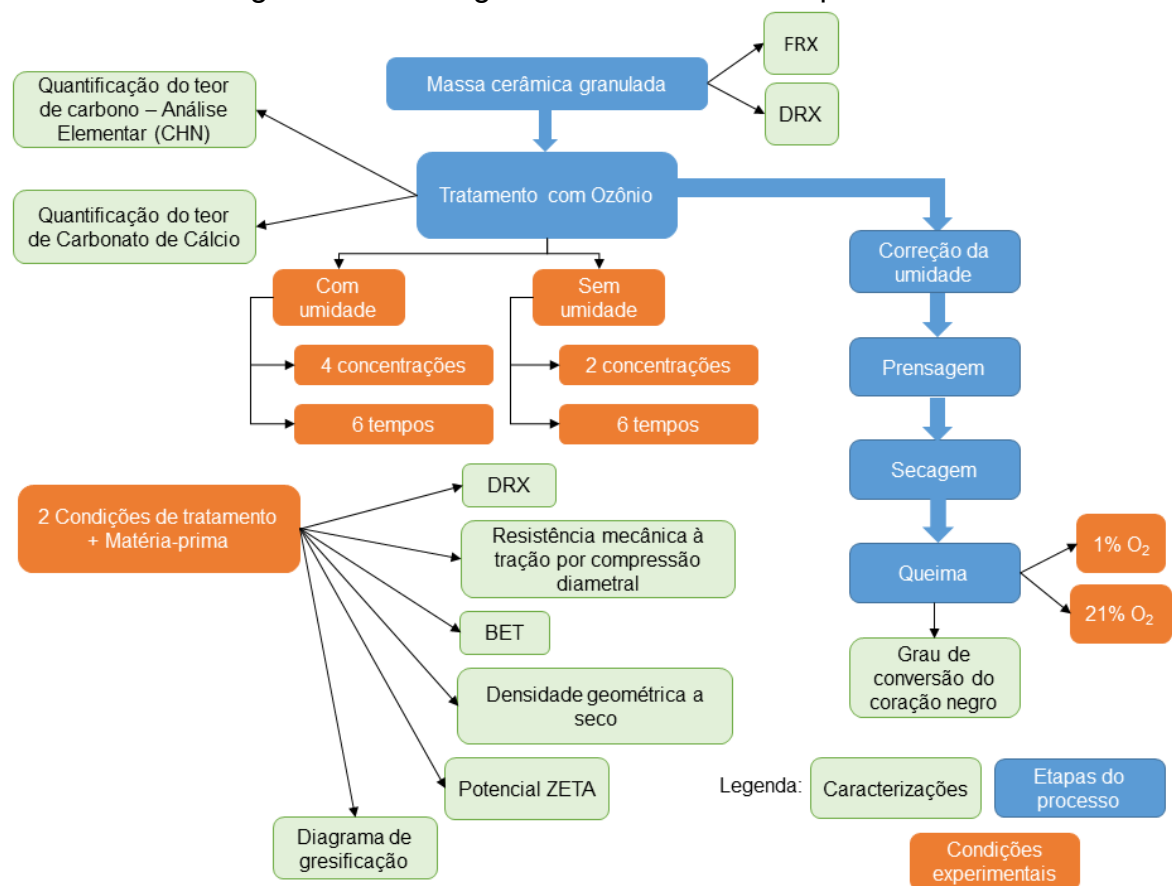
A reação direta entre o ozônio e a matéria orgânica, ocorre devido à presença de ligações insaturadas, compostos aromáticos ricos em elétrons, aminas e sulfetos, que podem estar presentes na molécula de ácido húmico. Essa reação faz com as ligações sejam oxigenadas, formando os grupos funcionais saturados característicos dos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Por conta disso, a ozonização apresenta como produtos principais ácidos carboxílicos de cadeia curta (menor que 5 carbonos), aldeídos e cetonas, podendo formar, também, compostos com grupos funcionais hidroxila (Van Geluwe; Braeken; Van der Bruggen, 2011).

Os radicais hidroxila, gerados pela decomposição do ozônio no mecanismo indireto, reagem de forma não seletiva. Todavia, ligações duplas e triplas reagem mais rapidamente do que ligações simples carbono-carbono e carbono-hidrogênio (Westerhoff *et al.*, 1999). Assim como o ozônio, apresenta um caráter eletrofílico. Por conta disso, grupos doadores de elétrons aumentam a reatividade das ligações de carbono adjacentes, ao passo que grupos retiradores de elétrons, diminuem. A reação entre esse radical e a matéria orgânica pode ocorrer por meio da sua adição, geralmente em um anel aromático, e pela abstração de um átomo de hidrogênio de uma ligação insaturada carbono-carbono. Nos dois casos, os produtos formados são ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (Van Geluwe; Braeken; Van der Bruggen, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito os materiais e métodos utilizados nesta dissertação. A Figura 11 mostra o fluxograma das etapas envolvidas neste trabalho bem como as condições experimentais avaliadas e as caracterizações realizadas. Conforme pode ser visto, primeiramente foi feito a caracterização da massa cerâmica granulada. Posteriormente foi realizada a oxidação avançada da matéria orgânica por meio de ozônio, avaliando diferentes condições experimentais e caracterizando as propriedades das matérias-primas tratadas, comparando-as com a massa cerâmica sem tratamento. Por fim, foi verificado o efeito da oxidação avançada pelo processamento da matéria-prima utilizando diferentes métodos de queima, a fim de se obter o grau de conversão de coração negro.

Figura 11 – Fluxograma das atividades experimentais



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

3.1 MATERIAIS

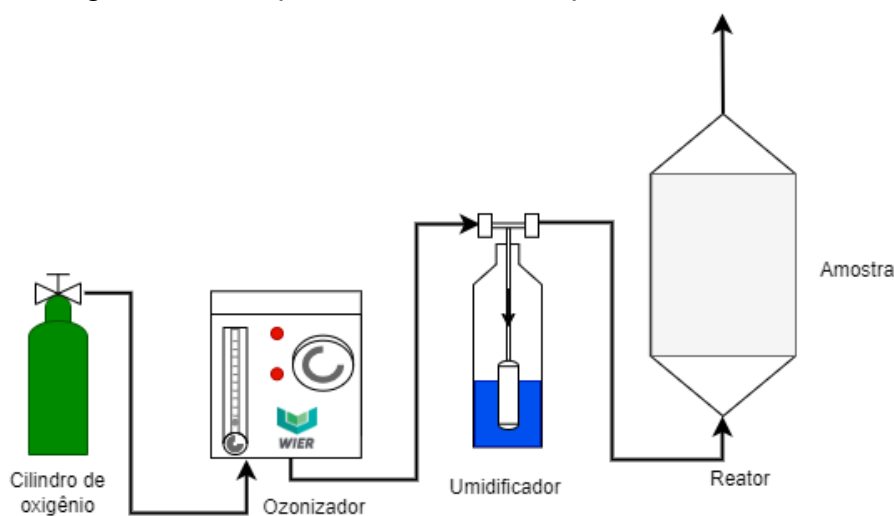
3.1.1 Matérias-primas

A matéria-prima utilizada nesse estudo, foi gentilmente cedida por uma indústria de produção de telhas esmaltadas do sul do estado de Santa Catarina e foi produzida por moagem a seco. A matéria-prima foi armazenada em embalagens plásticas a fim de manter a umidade original.

3.1.2 Reator e ozonizador

Os ensaios foram realizados em um reator cilíndrico de aço inoxidável, do tipo leito fixo, utilizando 100 gramas de massa cerâmica granulada. No reator, a massa era submetida ao fluxo de 1 L/min de O_2 e O_3 saturado em umidade. Essa saturação ocorreu por meio do borbulhamento da corrente gasosa em água, a fim de manter o teor de umidade da amostra durante todo o processo. O ozônio era gerado por efeito corona em um ozonizador (Wier, Brasil), com ajuste de potência para variar a concentração entre 0 a 64 g O_3 /Nm³. Nesse sistema, utilizou-se oxigênio concentrado (99,5% de O_2) em um cilindro, o qual foi fornecido pela empresa Messer Gases, e possuía um volume de 7 m³. Na Figura 12, tem-se a ilustração do sistema experimental utilizado neste trabalho.

Figura 12 – Esquema do sistema experimental utilizado



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Planejamento experimental

Realizou-se alguns experimentos exploratórios a fim de verificar a efetividade do tratamento com ozônio e a faixa de tempo necessária para uma redução e/ou eliminação do coração negro. Estes testes foram realizados, em um reator cilíndrico de aço inoxidável com 100 gramas de massa cerâmica granulada. No reator, a massa era submetida ao fluxo de 1 L/min de ozônio, o qual era produzido em um ozonizador modelo ID-5 (O₃R Philozon, Brasil) com concentração fixa de 42 g O₃/Nm³ e os tempos de exposição analisados foram 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h e 6 h. Após, fez-se a correção da umidade da amostra para 8,5% e realizou-se a conformação dos corpos-de-prova em uma prensa hidráulica com pressão de 750 kgf/cm², produzindo corpos-de-prova com 2 cm de diâmetro e 1 cm de espessura. Os corpos-de-prova foram queimados em um forno laboratorial, de uma indústria cerâmica, de acordo com o procedimento industrial para detecção de coração negro. A atmosfera continha 21% de oxigênio, taxa de aquecimento de 60 °C/min até 1200 °C. O grau de conversão do coração negro foi calculado pela Equação 11.

Nessa concentração, a condição sem tratamento apresentou um grau de conversão de coração negro de 14%, com uma hora de tratamento o grau de conversão obtido foi de 53%, sendo, que, após 6 horas de tratamento o coração negro foi completamente eliminado. Dessa forma, para determinar as condições adequadas para oxidação da matéria orgânica e a redução do coração negro, foram realizados diferentes experimentos variando-se as concentrações de ozônio e seus respectivos tempos de exposição.

3.2.1.1 *Oxidação avançada da matéria orgânica por meio de ozônio*

A oxidação da matéria orgânica foi realizada considerando um reator diferencial, onde o ozônio era o reagente em excesso. Dessa forma, mediu-se a concentração da matéria orgânica antes e após o tratamento, por meio de análise elementar. Um fator que pode influenciar nessa determinação é a presença de

umidade. Por conta disso, foram realizados dois estudos: um com amostra úmida e outro com amostra seca em estufa por 24 horas a 50 °C.

Em ambos casos, utilizaram-se os 5 tempos de exposição, uma vazão de 1 L/min e os experimentos ocorreram em duplicata. Dentre as concentrações disponíveis, para a matéria-prima úmida, foram realizados ensaios com 4 concentrações diferentes (12 g O₃/Nm³, 24 g O₃/Nm³, 42 g O₃/Nm³ e 64 g O₃/Nm³) e para a matéria-prima seca, o estudo ocorreu com as concentrações de 12 g O₃/Nm³ e 42 g O₃/Nm³.

3.2.1.2 *Efeito da oxidação avançada da matéria orgânica*

O efeito da oxidação avançada da matéria orgânica no material queimado foi verificado pelo processamento do pó tratado, cujo procedimento será descrito no tópico 3.2.3. A Tabela 3 sintetiza o planejamento de experimentos.

Tabela 3 – Experimentos a serem realizados

(continua)

Oxidação avançada da matéria orgânica por meio de ozônio						
Experimento*	Umidade inicial	Concentração (g O ₃ /Nm ³)	Tempo (h)			
1	Sim	12	0; 0,5; 1; 2; 4; 6.			
2	Sim	24	0; 0,5; 1; 2; 4; 6.			
3	Sim	42	0; 0,5; 1; 2; 4; 6.			
4	Sim	64	0; 0,5; 1; 2; 4; 6.			
5	Não	12	0; 0,5; 1; 2; 4; 6.			
6	Não	42	0; 0,5; 1; 2; 4; 6.			
Densidade geométrica a seco e resistência mecânica à tração por compressão diametral						
Experimento**	Concentração (g O ₃ /Nm ³)	Tempo (h)	Correção da Umidade (%)	Prensagem (kgf/cm ²)		
7	Sem tratamento	0	8,5	280		
8	24	1	8,5	280		
9	64	6	8,5	280		
Diagrama de gresificação						
Experimento	Concentração (g O ₃ /Nm ³)	Tempo (h)	Correção da Umidade (%)	Prensagem (kgf/cm ²)	Temperatura (°C)	
10	Sem tratamento	0	8,5	750	1140; 1130; 1125; 1120; 1110.	
11	24	1	8,5	750	1140; 1130; 1125; 1120; 1110.	
12	64	6	8,5	750	1140; 1130; 1125; 1120; 1110.	
Efeito da oxidação avançada da matéria orgânica						
Experimento*	Concentração (g O ₃ /Nm ³)	Correção da Umidade (%)	Prensagem (kgf/cm ²)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Atmosfera de queima (%O ₂)	Temperatura (°C)
13	12	8,5	750	10	1	1130
14	24	8,5	750	10	1	1130
15	42	8,5	750	10	1	1130
16	64	8,5	750	10	1	1130
17	12	8,5	750	10	1	1130

Legenda: *Realizado em duplicata; **Realizado em sextuplicata

Tabela 3 – Experimentos a serem realizados

(conclusão)

Efeito da oxidação avançada da matéria orgânica						
Experimento*	Concentração (g O ₃ /Nm ³)	Correção da Umidade (%)	Prensagem (kgf/cm ²)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Atmosfera de queima (%O ₂)	Temperatura (°C)
18	42	8,5	750	10	1	1130
19	12	8,5	750	70	21	1150
20	24	8,5	750	70	21	1150
21	42	8,5	750	70	21	1150
22	64	8,5	750	70	21	1150
23	12	8,5	750	70	21	1150
24	42	8,5	750	70	21	1150
25	12	8,5	750	5	1	1120
26	64	8,5	750	5	1	1120

*Realizado em duplicata

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

3.2.2 Caracterização

Diversas caracterizações foram realizadas, conforme pode ser visto na Tabela 4, visando identificar as mudanças resultantes da oxidação avançada nas matérias-primas cerâmicas.

Tabela 4 – Caracterizações realizadas

Caracterizações	Massa cerâmica sem tratamento	Massa cerâmica tratada com ozônio	2 tratamentos com ozônio
FRX	X		
DRX	X		X
BET	X		X
Potencial ZETA	X		X
Resistência mecânica a seco	X		X
Densidade a seco	X		X
Diagrama de gresificação	X		X
Carbono total	X	X	
Carbonato de Cálcio	X	X	
Grau de conversão do coração negro	X	X	

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

3.2.2.1 *Análise química da matéria-prima por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)*

A espectrometria de fluorescência de raios X permite identificar e quantificar os elementos presentes em uma amostra. Nessa análise, uma fonte de radiação com elevada energia incide sobre a amostra e provoca a excitação dos átomos da substância a ser identificada. Após absorver a energia dessa fonte de radiação, os elétrons passam para níveis mais energéticos e ao retornar ao estado fundamental, emite energia, que é específica de cada elemento químico. Essa especificidade é o que permite identificar e quantificar as espécies químicas presentes (Oliveira, 2011).

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Instituto Senai de Tecnologia em Cerâmica no município de Criciúma – Santa Catarina. O equipamento utilizado foi o Panalytical-AXIOS Max.

3.2.2.2 *Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX)*

A técnica de difração de raios X tem como função principal determinar a estrutura cristalina dos materiais. Por meio dessa análise, consegue-se realizar identificações qualitativas e quantitativas de compostos, além de detectar se os materiais apresentam ordenação tridimensional (cristais) ou não (amorfos). Para tanto, um feixe de luz monocromático, produzido quando elétrons de alta energia colidem com um alvo metálico, é incidido em uma amostra sólida provocando a ocorrência de espalhamento coerente e interferência construtiva. No espalhamento coerente, não há alterações no comprimento de onda e na amplitude da radiação espalhada. Em contrapartida, na interferência construtiva há a intensificação de um grande número de raios X espalhados na mesma direção e em fase. Cada material cristalino analisado possui um padrão de difração diferente e único, o que permite identificar e caracterizar as fases presentes (Setz; Silva, 2022).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, utilizando um Difratorômetro de Raios X modelo Rigaku MiniFlex600. As condições experimentais foram: radiação incidente $K\alpha$ (25 kV/25 mA), varredura de 2θ de 5° a 90° e velocidade de $10^\circ/\text{min}$. Para a identificação e quantificação das fases e para a realização do refinamento Rietveld, foi utilizado o *software* de código aberto Profex.

3.2.2.3 *Potencial ZETA (ζ)*

A análise de potencial zeta (ζ), mede a magnitude da repulsão e/ou atração eletrostática ou das cargas entre as partículas, o que influencia na estabilidade. Por meio dessa análise, consegue-se identificar as causas da dispersão, agregação ou floculação de novas formulações. Suspensões estáveis apresentam valores de potencial ζ elevados, considera-se que $|20|$ mV é um valor adequado para a obtenção de suspensões estáveis. A redução desse valor aumenta a tendência das partículas se aglomerarem ou formarem flocos (Malvern Panalytical; Setz; Silva, 2022).

A análise de potencial zeta foi realizada no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia

Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, utilizando o equipamento Zetasizer Nanosizer – Malvern.

3.2.2.4 *Determinação da área de superfície específica (BET), distribuição do diâmetro de poros e volume total de poros*

A área de superfície é um parâmetro importante, uma vez que influencia diversas etapas do processamento cerâmico. Quanto maior a área de um material, menor o tamanho das partículas, maior a quantidade de partículas e, portanto, maior a reatividade do mesmo. O método de análise BET, que utiliza os princípios estabelecidos por Brunauer, Emmet e Teller, consiste em medir o volume ocupado por uma monocamada de gás adsorvida na superfície da amostra em forma de pó, com massa conhecida, em temperaturas próximas às da condensação do gás. O volume é medido quando o gás, geralmente N₂, é dessorvido com o aumento da temperatura. Fornece informações a respeito da estrutura porosa de um sólido e a área de superfície específica (Setz; Silva, 2022).

As análises foram realizadas no equipamento Autosorb-1, Quantachrome, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

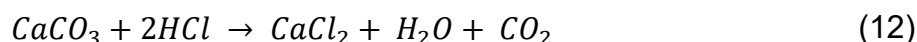
3.2.2.5 *Determinação do teor de carbono total*

Para a sua quantificação, foi utilizada uma massa de 120 mg em um analisador elementar Flash EA1112, *Thermo Electron Corporation*, para análise de carbono e nitrogênio. Esse equipamento pertence ao Laboratório de Pesquisa em Biotransformações de Carbono e Nitrogênio da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Essa análise determina o teor de carbono total presente na amostra, o qual é a soma de carbono orgânico, presente na matéria orgânica, e inorgânico, representado pelos carbonatos, geralmente o de cálcio. Logo, para que se obtenha o teor de carbono orgânico é necessário quantificar o carbono inorgânico (Gazulla *et al.*, 2018).

3.2.2.6 *Determinação do teor de carbono inorgânico*

Como exposto, as massas cerâmicas podem apresentar carbonato de cálcio em sua composição, sendo necessário quantificá-lo. O procedimento mais adequado para a sua determinação é a calcimetria, que se baseia na reação entre os carbonatos e o ácido clorídrico, descrita através da Equação 12 (Melchiades; Boschi, 2006).



O volume de gás carbônico gerado pela reação química pode ser determinado e convertido por estequiometria no teor de carbonato de cálcio presente na amostra. Para tanto, fez-se uma curva de calibração. A curva foi construída por meio da reação entre diferentes massas de Carbonato de Cálcio P.A. (NEON) (0,1 g; 0,2 g; 0,4 g; 0,6 g; 0,8 g; 1 g) e a solução de ácido clorídrico (6 mol/L) feita com Ácido Clorídrico P.A. ACS (Êxodo Científica) 1:1 com água destilada. Após a construção da curva de calibração, utilizou-se 1 grama de amostra a fim de determinar o teor de carbonato de cálcio presente na mesma.

3.2.2.7 *Determinação do grau de conversão do coração negro*

A evolução da eliminação do coração negro é avaliada pela espessura relativa do coração negro nas amostras, conforme expresso na Equação 11. Para tanto, realizou-se um corte transversal nos corpos de prova com uma cortadora de precisão Minitom (Struers) do Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) da UFSC. As peças cortadas foram fotografadas e, posteriormente, realizou-se a quantificação das espessuras por meio do uso do *software Image J*, medindo-se 5 pontos ao longo do diâmetro da peça em cada uma das metades. Com isso, fez-se a média dos pontos e após, a média das metades, sendo este o resultado utilizado.

3.2.2.8 *Ensaaios mecânicos a seco*

O processo de conformação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos ocorreu por meio de prensagem uniaxial em prensa hidráulica (Bovenau 15 toneladas) de laboratório, com carga de compactação de 280 kgf/cm² (1 tonelada ou 27 MPa),

com 8,5% de umidade, formando cilindros de 2 centímetros de diâmetro e 1 centímetro de espessura. Para os ensaios de densidade geométrica e da resistência mecânica à tração por compressão diametral (*Brazilian Test*) foram utilizados 6 corpos de prova.

A densidade geométrica é a razão entre a massa de um material e o volume do mesmo, conforme a Equação 13. A massa dos corpos de prova foi pesada em balança eletrônica analítica (*Bel Engineering*) e o volume foi calculado por meio das medidas de diâmetro e espessura, as quais foram obtidas com paquímetro digital (*Imports*) com resolução de 0,1 mm.

$$d = \frac{m}{V} \quad (13)$$

Onde:

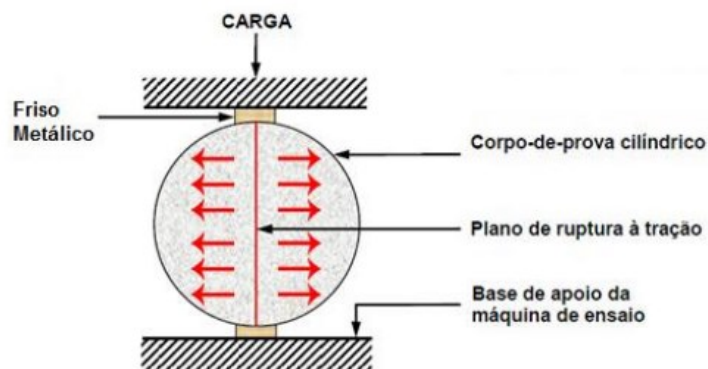
d : Densidade geométrica (g/cm³);

m : Massa do corpo de prova seco (g);

V : Volume do corpo de prova seco (cm³), calculado pela multiplicação entre a área da base a altura.

A determinação da resistência mecânica à tração por compressão diametral, ensaio conhecido como *Brazilian Test*, consiste na aplicação de uma carga vertical sobre o corpo de prova, o qual fica posicionado entre duas placas, conforme pode ser visto na Figura 13. Com isso, consegue-se obter a resistência à tração por meio de uma compressão no plano diametral, em outros termos, o plano de ruptura vertical de simetria da peça cilíndrica (Lopes Junior, 2011).

Figura 13 – Ilustração do ensaio de resistência à tração por compressão diametral



Fonte: Lopes Junior (2011)

A norma técnica NBR 7222:2011 prescreve esse método e define a expressão que deve ser utilizada para calcular a tração como (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2011):

$$f_{ct,sp} = \frac{2F}{\pi dl} \quad (14)$$

Sendo:

$f_{ct,sp}$: A resistência à tração por compressão diametral, expressa com três algarismos significativos, em megapascals (MPa);

F : A força máxima obtida no ensaio, expressa em newtons (N);

d : O diâmetro do corpo de prova, expresso em milímetros (mm);

l : O comprimento do corpo de prova, expresso em milímetros (mm).

A determinação da resistência a tração foi realizada no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios mecânicos *MTS Criterion Model 45*, com célula de carga de 100 kN e velocidade de aplicação de 1 mm/min.

3.2.2.9 Diagrama de gresificação

É uma representação gráfica das variações da absorção de água (E_v) e retração térmica linear de queima (RI) da peça com a temperatura de queima. A partir dessa curva, pode-se avaliar a tolerância da composição cerâmica às variações de temperatura e condições de processamento. A retração térmica linear é a variação dimensional sofrida pela peça após a queima e pode ser calculada pela Equação 15. Enquanto que a absorção de água pode ser calculada pela Equação 16 (Pinter Junior, 2020).

$$\%RI = \frac{d_i - d_f}{d_i} \times 100 \quad (15)$$

$$\%E_v = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (16)$$

Onde:

$\%RL$: Retração térmica linear (%);

d_i : Diâmetro inicial (mm);

d_f : Diâmetro final (mm);

$\%E_v$: Absorção de água (%);

m_f : Massa final (g);

m_i : Massa inicial (g).

Para a construção da curva, empregaram-se 5 temperaturas diferentes, 1140 °C, 1130 °C, 1125 °C, 1120 °C, 1110°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sem patamar de queima, em um forno tubular Fortelab. O diâmetro das peças antes e após o processo de queima foi medido com um paquímetro digital (*Imports*). A absorção da água, obtida pelo método de ebulição, consistiu em pesar a peça e colocá-la em um recipiente com água em ebulição durante 2 horas. Após esse período, o aquecimento foi desligado e a peça era resfriada em água. Para a pesagem da massa final, todo o excesso de água era retirado com um pano de algodão (Vieira, 2016).

3.2.2.10 *Análise da eficiência energética*

A análise da eficiência energética, usará como base de cálculo os dados do estudo desenvolvido por Mezquita *et al.* (2014), que buscava avaliar o aumento da eficiência energética de fornos cerâmicos por meio da recuperação do ar de resfriamento, e o estudo de Ferrer *et al.* (2019), o qual utilizou uma análise exergética e um balanço de energia para identificar os parâmetros que afetam a eficiência energética de um forno de rolos. Ambos os estudos foram desenvolvidos pelo Instituto de Tecnologia de Cerâmica da Universidade Jaume I. em fornos a rolos encontrados nas indústrias cerâmicas espanholas. Por conta disso, para os cálculos serão considerados os dados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados considerados para o cálculo da eficiência energética

Parâmetro		Valor	Referência
Dimensões do forno	Comprimento do forno	90 m	Mezquita <i>et al.</i> (2014)
	Largura do forno	2,2 m	Ferrer <i>et al.</i> (2019)
Ciclo de queima	Tempo de ciclo (frio a frio)	50 min	Ferrer <i>et al.</i> (2019)
	Produção do forno (P)	6060 kg/h	Calculado
Produto queimado	Peso específico do produto	25,5 kg/m ²	Ferrer <i>et al.</i> (2019)
Propriedades do Gás Natural	Poder calorífico superior (PCS)	15,07 kWh/kg	Ferrer <i>et al.</i> (2019)
	Densidade	0,726 kg/Nm ³	Ferrer <i>et al.</i> (2019)
	Composição	90% CH ₄ 7,5% C ₂ H ₆ 1,5% C ₃ H ₈ 0,4% C ₄ H ₁₀ 0,6% N ₂	Ferrer <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

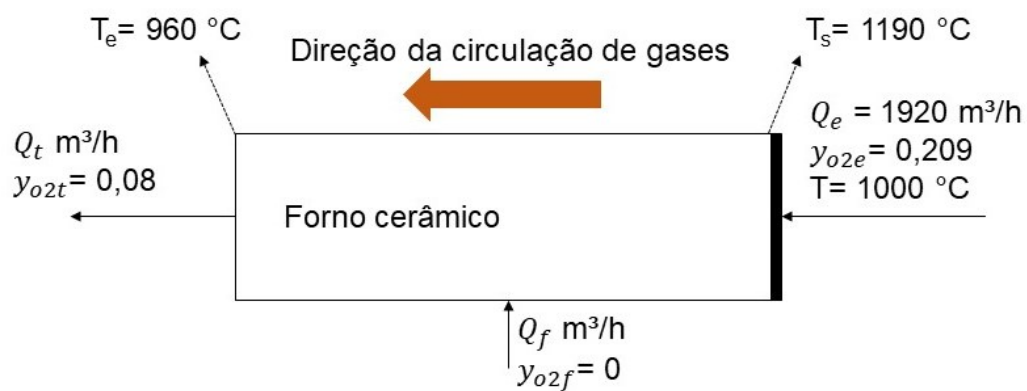
O forno era dividido pelo plano de rolos em uma câmara superior e uma inferior. O calor era gerado pela combustão do gás natural nos queimadores, os quais utilizavam o ar recuperado da chaminé de resfriamento, que entrava no sistema de combustão com uma temperatura de 105 °C. O resfriamento ocorria em três estágios, no primeiro e no último o ar ambiente era diretamente injetado no forno e no estágio intermediário, entre 600 e 500 °C, o ar ambiente circulava por tubos metálicos para proporcionar um resfriamento indireto (Mezquita *et al.*, 2014).

Por meio de equações e dados medidos, Mezquita *et al.* (2014) obtiveram que o conteúdo mínimo de oxigênio no forno era de 8% e que a vazão de ar de resfriamento recuperado era de 1920 m³/h a uma temperatura de 1000 °C. A recuperação dessa vazão proporcionou uma economia de 17,3% no forno cerâmico, passando de 3961 kW para 3276 kW. Essa economia poderia ser ainda maior se o conteúdo mínimo de oxigênio do forno fosse menor, o que pode ser obtido por meio da diminuição da vazão de ar recirculado.

No entanto, o conteúdo mínimo de oxigênio no forno está condicionado a formação de coração negro na peça cerâmica. Entretanto, com a realização da ozonização da matéria-prima, espera-se obter altos graus de conversão mesmo com teores baixos de oxigênio. Com isso, poderia ser reduzido o conteúdo mínimo de oxigênio e, conseqüentemente, a vazão de ar de resfriamento que é recuperado, proporcionando um aumento na eficiência energética.

Logo, a análise de eficiência energética fará uso do exposto para realizar um balanço de massa e energia simplificado, cujo contexto é demonstrado na Figura 14. Com isso será possível estimar o consumo específico obtido com recirculação do ar de resfriamento e como este varia em função do conteúdo mínimo de oxigênio. Além disso, por meio dos dados de Barba *et al.* (1990) será possível determinar qual seria o consumo específico para determinado grau de conversão do coração negro e como este seria reduzido pela ozonização da matéria-prima.

Figura 14 – Vazões envolvidas no balanço de massa e energia do forno cerâmico considerado



Fonte: Elaborado pela autora com base nos dados de Mezquita *et al.* (2014)

Sendo:

Q_e : Vazão volumétrica de ar recirculado (m^3/h);

Q_f : Vazão volumétrica dos fumos de combustão (m^3/h);

Q_t : Vazão volumétrica total dos gases (m^3/h);

y_{O2e} : Fração volumétrica de oxigênio no ar;

y_{O2f} : Fração volumétrica de excesso de oxigênio nos queimadores ($\lambda=1$, não há excesso);

y_{O2t} : Fração volumétrica mínima de oxigênio nos gases;

T : Temperatura do ar recirculado ($^{\circ}\text{C}$);

T_s : Temperatura de saída da zona de queima ($^{\circ}\text{C}$);

T_e : Temperatura de entrada da zona de queima ($^{\circ}\text{C}$).

Dessa forma, o balanço de massa global do sistema é representado pela Equação 17.

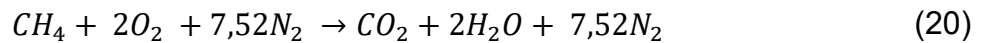
$$Q_t = Q_e + Q_f \quad (17)$$

O balanço de massa para o conteúdo de oxigênio é calculado pela Equação 18.

$$Q_t \cdot y_{O_2t} = Q_e \cdot y_{O_2e} + Q_f \cdot y_{O_2f} \quad (18)$$

Com base na vazão volumétrica dos fumos de combustão, é possível calcular a vazão volumétrica de gás natural (representado pelo seu componente majoritário o metano (CH_4)), pela Equação 19, fazendo uso também da equação de combustão, a qual é descrita na Equação 20.

$$Q_{CH_4} = Q_f \cdot y_{CH_4} \quad (19)$$



Sendo:

Q_{CH_4} : Vazão volumétrica de metano (m^3/h);

y_{CH_4} : Fração molar de metano.

Para isso, é preciso determinar a fração molar de metano (y_{CH_4}), que pode ser calculada pela Equação 21.

$$y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} \quad (21)$$

Onde:

n_{CH_4} : Número de mols do metano;

n_t : Número de mols total.

Dessa forma, a potência requerida (P_{ot}) com a recirculação pode ser obtida pela Equação 22, a entalpia necessária para aquecer o ar de resfriamento recirculado ($\Delta \dot{H}_r$) pela Equação 23, a entalpia necessária para aquecer uma quantidade de ar de resfriamento para obter um teor mínimo de oxigênio menor que 8% ($\Delta \dot{H}_{rm}$) pela

Equação 24 e a entalpia necessária para aquecer o ar se não houvesse recirculação ($\Delta\dot{H}$) pela Equação 25.

$$Pot = Q_{CH_4} \cdot PCS \quad (22)$$

$$\Delta\dot{H}_r = Q_e \cdot \rho_{ar} \cdot Cp_{ar} \cdot (T_s - T) \quad (23)$$

$$\Delta\dot{H}_{rm} = Q_{em} \cdot \rho_{ar} \cdot Cp_{ar} \cdot (T_s - T) \quad (24)$$

$$\Delta\dot{H} = Q_e \cdot \rho_{ar} \cdot Cp_{ar} \cdot (T_s - T_{amb}) \quad (25)$$

Sendo:

ρ_{ar} : Massa específica do ar (kg/m³);

Cp_{ar} : Calor específico do ar (kcal/kg°C);

T_{amb} : Temperatura ambiente (25 °C);

Q_{em} : Vazão volumétrica de ar recirculado para um teor mínimo de oxigênio menor que 8% (m³/h).

Com isso é possível calcular o consumo específico do forno com recirculação (Ce_r) pela Equação 26, o consumo específico sem recirculação (Ce) pela Equação 27, o consumo específico para aquecer o ar recirculado (Ce_{arr}) pela Equação 28, consumo específico para aquecer uma vazão de ar recirculado menor (Ce_{arrm}) pela Equação 29 e o consumo específico do forno diminuindo o conteúdo mínimo de oxigênio, diminuindo a recirculação, (Ce_{rm}), pela Equação 30. Sendo P a produção do forno em kg/h.

$$Ce_r = \frac{Pot}{P} \quad (26)$$

$$Ce = \frac{Pot + \Delta\dot{H}}{P} \quad (27)$$

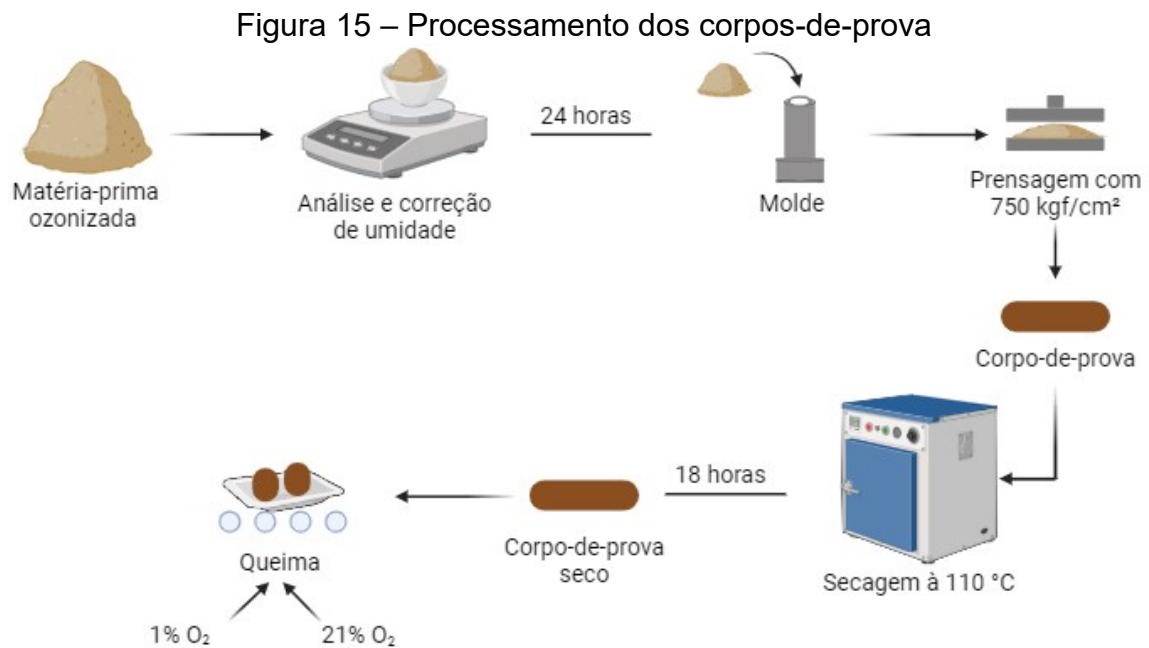
$$Ce_{arr} = \frac{\Delta\dot{H}_r}{P} \quad (28)$$

$$Ce_{arrm} = \frac{\Delta\dot{H}_{rm}}{P} \quad (29)$$

$$Ce_{rm} = Ce_r - (Ce_{arr} - Ce_{arrm}) \quad (30)$$

3.2.3 Processamento

Para a determinação da redução do coração negro, realizou-se a produção de corpos de prova das massas cerâmicas oxidadas conforme descrito abaixo e demonstrado na Figura 15.



Fonte: Elaborado pela autora, usando o software BioRender (2023)

3.2.3.1 *Análise e correção do teor de umidade*

A umidade da massa cerâmica foi determinada em uma balança determinadora de umidade MX-50 A&D *Company*. Após, a mesma foi corrigida com auxílio de um mini aerógrafo (*Western*) até o valor de $8,5\% \pm 0,2\%$.

3.2.3.2 *Conformação*

O processo de conformação dos corpos de prova ocorreu de forma similar ao realizado para os ensaios mecânicos, entretanto, a pressão de compactação foi modificada para 750 kgf/cm² (2,6 toneladas ou 73 MPa). A aplicação de uma pressão elevada ocorreu com a finalidade de diminuir a permeabilidade. Dessa forma, a difusão do oxigênio para o interior da peça é dificultada, bem como a saída dos gases

formados na combustão da matéria orgânica, favorecendo a formação de coração negro (Dutra, 2007).

3.2.3.3 *Secagem*

Após a prensagem dos corpos de prova, eles foram submetidos a secagem em estufa à uma temperatura de 110 °C por um tempo de 18 horas.

3.2.3.4 *Queima*

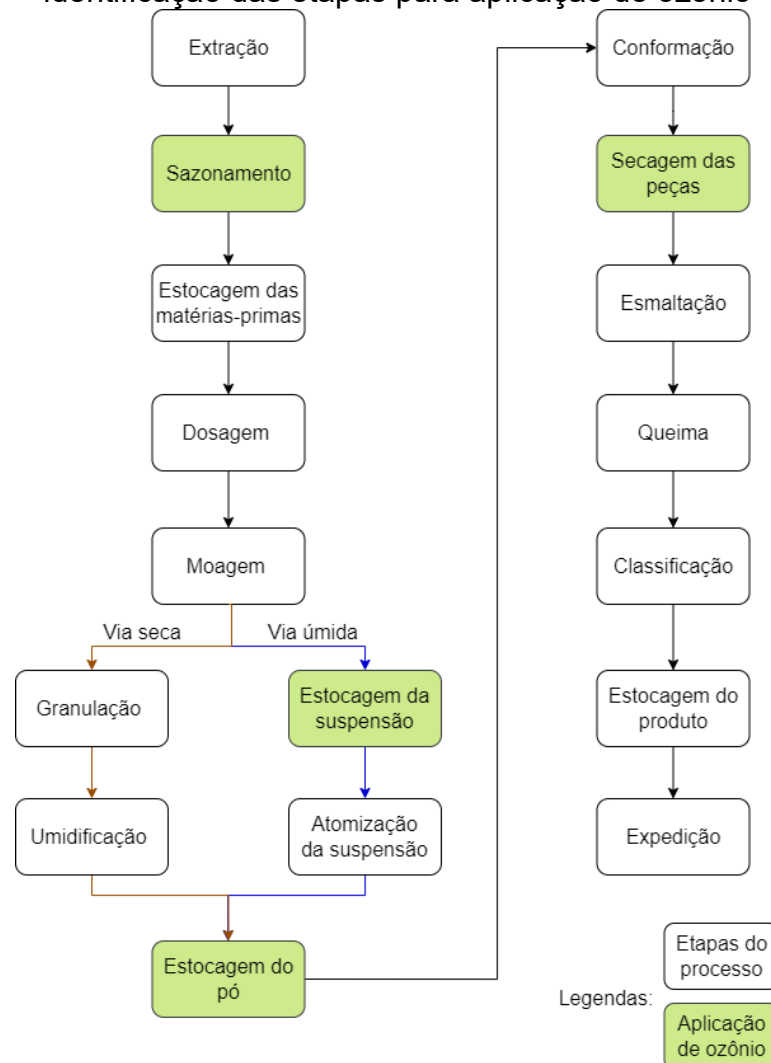
A queima foi realizada de duas maneiras. Na primeira, os corpos de prova foram queimados em uma indústria de produção de materiais cerâmicos, de acordo com o procedimento industrial para detecção de coração negro. Nesse caso, a atmosfera do forno apresentava um teor de oxigênio de 21%, o qual é o encontrado no ar, a temperatura de queima foi de 1150°C e a taxa de aquecimento foi de 70 °C/min e não houve patamar. No segundo procedimento, a queima ocorreu em forno tubular laboratorial (Fortelab) de atmosfera controlada, simulando uma condição de escassez de oxigênio. Para tanto, utilizou-se um cilindro contendo 1% $\pm$ 0,05% de oxigênio e 99% $\pm$ 0,05% de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sem patamar de queima e temperatura de 1130 °C. Nesse segundo procedimento, também foi verificado a influência da taxa de aquecimento na formação do coração negro. Para isso, a taxa de aquecimento manteve-se em 10 °C/min até 800 °C e, após essa temperatura, modificou-se esse valor para 5 °C/min até o final. Com uma taxa mais lenta, poderia haver o inchamento das peças se mantido a temperatura de 1130 °C. Por esse motivo alterou-se a temperatura final da queima para 1120 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 POSSÍVEIS FORMAS DE APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO

Levando em consideração o processo produtivo dos materiais cerâmicos, cujo fluxograma pode ser visto na Figura 16, identificou-se 4 diferentes formas da aplicação da ozonização da matéria orgânica presente nas matérias-primas cerâmicas.

Figura 16 – Fluxograma do processo de fabricação de materiais cerâmicos e identificação das etapas para aplicação de ozônio



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A primeira delas seria *in situ*, ou seja, na jazida de extração da argila que possui elevado teor de matéria orgânica. Após a extração, a matéria-prima precisa ser submetida ao processo de sazonalamento. Dessa forma, durante esse período poderia ser realizada a injeção de ozônio nas pilhas. Na segunda forma, o ozônio poderia ser aplicado após o processo de moagem, nos tanques de homogeneização da barbotina (suspensão), onde ocorre a mistura de várias bateladas dos moinhos. A terceira forma de aplicação de ozônio seria no pó cerâmico granulado, por meio da sua injeção nos silos de armazenamento. A quarta forma de aplicação seria após a compactação das peças, podendo ser concomitante ou não ao processo de secagem. A Tabela 6 mostra as vantagens e desvantagens de cada uma dessas maneiras de aplicação.

Tabela 6 – Vantagens e desvantagens da aplicação do ozônio em diferentes etapas do processo produtivo

Etapa	Vantagem	Desvantagens
Jazida (apenas nas que possuem elevado teor de matéria orgânica)	Longo tempo de residência.	Emissões difusas, gasto desnecessário de ozônio e localização das jazidas.
Suspensão	Boa homogeneização.	Modifica as propriedades reológicas e curto tempo de residência.
Pó cerâmico	Longo tempo de residência, os silos não contêm partes móveis e as possíveis emissões são canalizadas na parte superior do silo, onde não há circulação de pessoas.	Dinâmica de alimentação e descarga do pó precisa ser melhorada para melhorar a eficiência da ozonização.
Após a compactação	Pode ser realizada concomitantemente com o processo de secagem.	Curto tempo de residência, materiais suscetíveis à corrosão pelo ozônio e emissões difusas em locais com grande circulação de funcionários.

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Como pode ser visto na Tabela 6, a aplicação do ozônio diretamente no pó cerâmico apresenta o maior número de vantagens. Por conta disso, foi a aplicação escolhida para ser testada em nível laboratorial, cujos resultados são expostos a seguir.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima foi analisada quanto a sua composição química (FRX) e mineralógica (DRX). A seguir são apresentados os resultados obtidos.

4.2.1 Análise química e mineralógica

O resultado da análise química da matéria-prima utilizada na fabricação de telhas esmaltadas e objeto dos experimentos é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química da matéria-prima usada (% em peso)

Composição Química										
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	MgO	Na₂O	CaO	TiO₂	P₂O₅	MnO	PF
68,20	14,99	4,10	3,25	1,97	1,76	1,34	0,65	0,13	0,07	3,55

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Conforme pode ser visto na Tabela 7, a matéria-prima apresenta um elevado teor de sílica e alumina, os quais são componentes comumente encontrados em massas cerâmicas tradicionais e caracterizam-se como os componentes majoritários (Conceição, 2014). De acordo com Santos (1975), as argilas comumente utilizadas na produção de cerâmicas vermelhas, nesse caso na produção de telhas esmaltadas, apresentam teores de sílica variando de 43 a 78% e de 7 a 38% para a alumina. Dessa forma, os resultados obtidos demonstram-se coerentes com aos reportados na literatura. A presença de SiO₂ pode ser devido ao mineral argiloso e ao quartzo livre (Souza, 2020; Menegazzo, 2001). Visto que essa matéria-prima é resultante do processo via seca, ela apresenta a razão SiO₂/Al₂O₃ mais alta do que as matérias-primas preparadas pelo processo via úmida (Melchiades, 2011).

Os óxidos cromóforos, principalmente o Fe₂O₃ e o TiO₂, responsáveis pela coloração avermelhada do material após a queima, não excedem o valor de 5%. (Pinter Junior, 2020; Souza, 2020; Menegazzo, 2001). Todavia, a quantidade de Fe₂O₃ presente na matéria-prima é um indicativo da tendência de formação de coração negro durante o processo produtivo. Os óxidos de magnésio, cálcio, sódio e potássio atuam como fundentes. Dessa forma, a presença deles é requerida para que se possa reduzir a temperatura de queima na produção dos materiais (Souza, 2020). Além disso, são classificados como óxidos modificadores de rede e contribuem para o processo de sinterização por meio da formação da fase vítrea (Silva; Diniz, 2021).

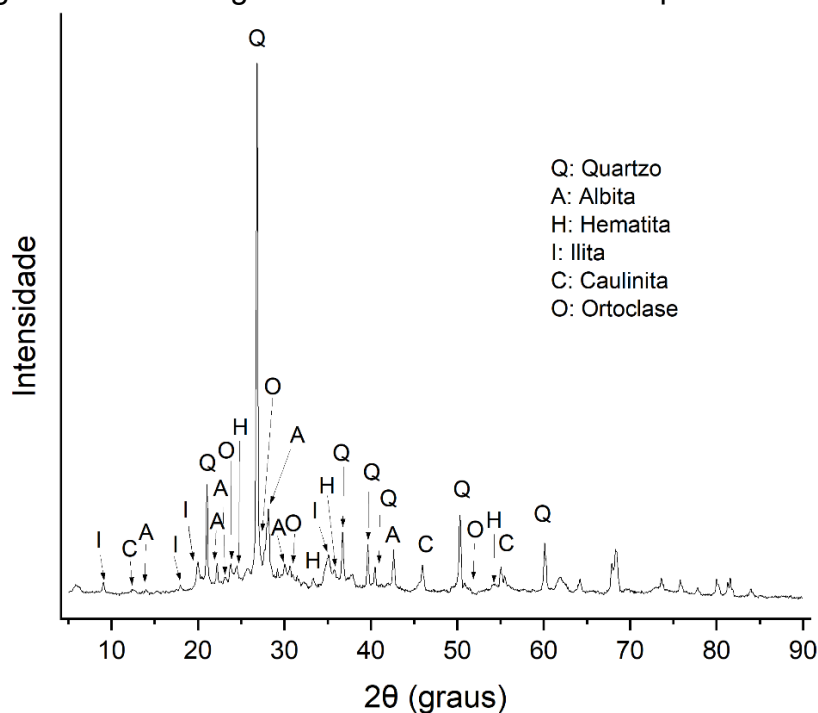
O valor de perda ao fogo (PF) é expresso em função da diferença de massa após a secagem e queima. Essa diferença ocorre pela volatilização de componentes como sulfatos, carbonatos, matéria orgânica e, majoritariamente, pela desidroxilação do mineral argiloso (Menegazzo, 2001; Pissato, 2009; Pinter Junior, 2020).

A análise do difratograma da matéria-prima, exposto na Figura 17, confirma que a illita (I) é o argilomineral predominante. Esse resultado é condizente com os dados obtidos na análise de FRX, os quais demonstraram um alto teor de SiO₂ e Al₂O₃ e a presença de potássio acima de 1% (Oliveira, 2015). A illita possui cátions de álcalis em sua estrutura, o que faz com que tenha uma plasticidade moderada e necessite

de uma temperatura menor para queima e, por esse motivo, possibilita a obtenção de produtos de qualidade (Elyseu, 2014).

Além disso, no difratograma é possível observar os picos característicos das seguintes fases: quartzo (Q), albita (A), hematita (H), caulinita (C) e ortoclase (O). Por meio das fases identificadas e dos resultados de FRX, confirmou-se a presença de dois tipos de feldspatos, o feldspato sódico (albita) e o potássico (ortoclase), e a detecção do pico de hematita reitera a tendência que essa matéria-prima possui para a formação de coração negro. Além das fases identificadas na Figura 17, há também a presença de muscovita, um argilomineral com cujos picos se sobrepõem aos da ilita. A composição mineralógica obtida é coerente com os resultados reportados na literatura para a produção de materiais pela rota via seca (Guimarães, 2017; Cava, 2000; Elyseu, 2014).

Figura 17 – Difratograma de Raios-X da matéria-prima utilizada



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

4.3 PROPRIEDADES ANTES E APÓS O TRATAMENTO COM OZÔNIO

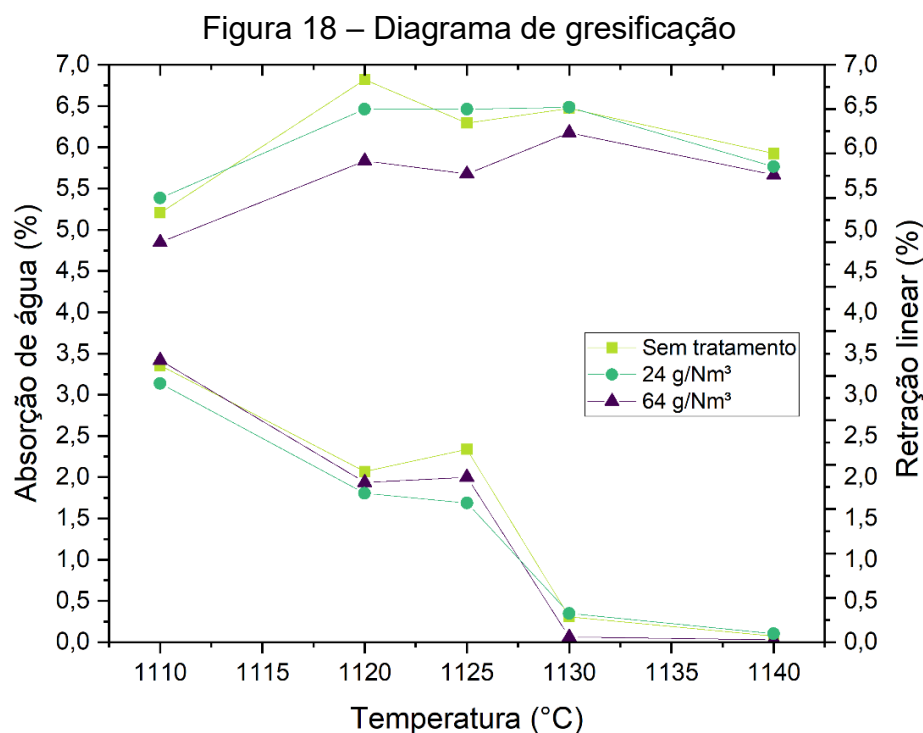
A comparação das propriedades da matéria-prima antes e após o tratamento com ozônio foi realizada por meio do teste-t independente bicaudal. Esse teste verifica se a média da amostra é diferente, para mais ou para menos, de um valor de referência (matéria-prima sem tratamento) e se essa diferença é estatisticamente

significativa (Peres, 2021). Utiliza-se o valor da estatística p no teste-t. O resultado de p indica se a hipótese nula pode ou não ser rejeitada. A hipótese é rejeitada quando p é menor que o nível de significância especificado no teste (Kniess, 2005). Dessa maneira, o teste-t foi utilizado para determinar se o tratamento com ozônio modifica o processo de gresificação, a composição mineralógica, a densidade, a resistência, a área superficial e o potencial zeta das amostras.

4.3.1 Diagrama de gresificação

O comportamento durante a queima da matéria-prima de estudo foi avaliado mediante a construção do diagrama de gresificação, que considera a absorção de água e a retração linear em função da temperatura de queima. As informações fornecidas por esse diagrama permitem compreender como ocorre o processo de vitrificação da massa cerâmica. Durante a queima há o aumento da temperatura, o que promove a formação de fases líquidas devido à fusão progressiva de alguns minerais presentes. Essas fases reduzem a porosidade aparente, diminuindo a absorção de água, aumentando a retração linear de queima do produto (Melchiades, 2011).

Conforme exposto, os corpos-de-prova para a construção do diagrama foram prensados com uma pressão de compactação maior que a utilizada na fabricação de produtos pela via seca. A pressão utilizada se assemelha à usada nos processos via úmida. Por conta disso, a temperatura de queima a ser utilizada será aquela que proporcione uma absorção de água menor que 0,5% e a máxima retração linear (máxima densificação) (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002). O diagrama de gresificação pode ser visto na Figura 18. As curvas superiores demonstram a retração linear, enquanto que as curvas inferiores a absorção de água.



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Como mostra a Figura 18, as temperaturas de queima que promovem uma absorção de água menor que 0,5% são 1130 °C e 1140 °C. A temperatura de queima, ou a temperatura de sinterização, é a temperatura que permite que haja a sinterização do material. É nesse ponto que a porosidade aberta diminui, que há a máxima retração linear, o ponto de densificação máxima e o menor valor de absorção de água (Vasić *et al.*, 2022). Diante disso, a temperatura de 1140 °C não pode ser utilizada pois não apresenta a máxima retração. Para mais, nessa temperatura o material iniciou o processo de expansão, o que ocasionou o inchamento do corpo-de-prova. Por esse motivo, a temperatura de queima foi definida em 1130 °C apresentando uma absorção de água de 0,3% e uma retração linear de 6%. Os resultados ainda sugerem uma sutil variação no diagrama de gresificação com o tratamento com ozônio. Aparentemente houve um deslocamento na temperatura na qual observa-se início da expansão. 1120 °C para a condição sem tratamento, 1130 °C para tratamento à 24 g O₃/Nm³ e 1130 °C para a 64 g O₃/Nm³. Tais resultados podem ser justificados pela menor presença de carbono residual e, portanto, menor formação de gases. Dessa forma isso se configura como um efeito positivo do tratamento prévio com ozônio.

4.3.2 Composição mineralógica

A fim de verificar a influência do tratamento com ozônio na composição mineralógica da matéria-prima, realizou-se a quantificação das fases cristalinas presentes. Essa quantificação é utilizada para fazer correlação com as propriedades mecânicas e com a cinética de cristalização. Existem maneiras distintas de realizar essa quantificação. No entanto, optou-se pelo método de refinamento de Rietveld, o qual realiza o refinamento das estruturas cristalinas presentes em uma amostra de pó por meio de dados de DRX. Nesse sentido, o processo de refinamento consiste em ajustar o modelo de parâmetros, utilizados nos cálculos de um padrão de difração, o mais próximo possível do difratograma observado (Santos, 2013).

Por meio do refinamento de Rietveld, obteve-se as proporções entre as fases cristalinas presentes nas amostras. Conforme pode ser visto na Tabela 8, a matéria-prima sem tratamento apresentou 41% de quartzo, 27% de ilita/muscovita, 17% de albita, 6% de ortoclase, 6% de caulinita e 2% de hematita. De acordo com o esperado, o ozônio não modifica as proporções das fases cristalinas presentes, como pode ser visto na Tabela 8. Dessa maneira, mesmo após o tratamento com o ozônio, as amostras apresentaram uma média de 43% de quartzo, 29% de ilita/muscovita, 16% de albita, 6% de ortoclase, 5% de caulinita e 2% de hematita. O teste-t confirma que a diferença do valor médio obtido com o tratamento não difere do valor da amostra sem tratamento.

Tabela 8 – Composição mineralógica da matéria-prima em diferentes condições de tratamento com ozônio

Fases Cristalinas (%)	Sem tratamento	1 hora a 24 g O₃/Nm³	6 horas a 64 g O₃/Nm³
Quartzo	41	41	44
Ilita/Muscovita	27	28	29
Albita	17	17	16
Ortoclase	6	6	6
Caulinita	6	6	3
Hematita	2	2	2

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

4.3.3 Densidade aparente a seco

A densidade geométrica aparente a seco foi medida nos corpos-de-prova conformados com 280 kgf/cm² (27 MPa). A média de densidade para 6 corpos-de-prova sem tratamento com ozônio foi de $2,11 \pm 0,01$ g/cm³. Nos corpos-de-prova que receberam o tratamento com ozônio, a densidade média foi de $2,08 \pm 0,01$ g/cm³ para a concentração de 24 g O₃/Nm³ por 1 hora e $2,10 \pm 0,02$ g/cm³ para a concentração de 64 g O₃/Nm³ por 6 horas. Fazendo uso do teste-t, obteve-se que não há diferenças significativas entre as médias desses resultados.

De acordo com Albaro *et al.* (1983), a densidade aparente após a secagem aumenta linearmente com o aumento da pressão de compactação. Por meio de experimentos, os autores obtiveram que a densidade de uma peça cerâmica obtida com pó sem granular e uma pressão de compactação de 250 kgf/cm² foi de 1,98 g/cm³. Para a mesma matéria-prima, aplicando-se uma pressão de 350 kgf/cm² a densidade aparente aumenta para 2,06 g/cm³. Esse efeito é evidenciado pelos estudos desenvolvidos por Melchiades (2011), Vieira, Teixeira e Monteiro (2009) e Kniess (2005). Ambos avaliaram composições cerâmicas obtidas por moagem seca. No entanto, Melchiades (2011) e Vieira, Teixeira e Monteiro (2009) utilizaram uma pressão de compactação de 200 kgf/cm² obtendo densidades a seco que variaram entre 1,96 a 1,98 g/cm³. No caso do estudo de Kniess (2005), a pressão de compactação utilizada foi de 300 kgf/cm², produzindo peças cerâmicas com densidade aparente variando de 2,01 a 2,20 g/cm³. Dessa forma, os resultados obtidos encontram-se dentro dos intervalos reportados na literatura, entre 1,75 a 2,20 (Melchiades, 2011; Vieira, Teixeira e Monteiro, 2009; Kniess, 2005; Darolt, 2011; Becker, 2014; Conserva *et al.*, 2017; Darolt, 2018) e de acordo com as especificidades do seu processamento (umidade, composição e pressão de compactação).

4.3.4 Resistência mecânica à tração por compressão diametral

O resultado da resistência mecânica à tração por compressão diametral dos corpos-de-prova sem tratamento com ozônio foi de $1,13 \pm 0,08$ MPa. Becker (2014), por meio do mesmo ensaio, obteve valores de resistência à tração que variaram entre 0,13 a 0,68 MPa para engobes prensados com 45 MPa e 6% de umidade. Considerando que o método de ensaio foi o mesmo, a diferença obtida justifica-se

pelo tipo de material produzido, o qual possuía menor carga de argilomineral, e pelo empacotamento das partículas, o qual é influenciado pelas condições de processamento. Neste trabalho, o material desenvolvido apresenta um alto empacotamento destas partículas, o que diminui a quantidade de vazios no sistema, fazendo com que haja uma conectividade maior interparticular e uma adesividade maior na microestrutura do material verde e, por consequência, uma maior resistência mecânica. O empacotamento das partículas depende da distribuição de tamanho de partículas, da sua forma e do seu estado de aglomeração (Darolt, 2011).

No estudo feito por Becker (2014), a formulação de engobe com maior resistência mecânica possuía 96% das partículas com diâmetro menor que 1 μm . De acordo com esses resultados, as partículas apresentam tamanho similares. Isso faz com que o empacotamento seja menor, pois, partículas de tamanho similares impedem que partículas finas penetrem nos espaços vazios deixados entre as partículas maiores (Melchiades, 2011). Por conta disso, o empacotamento foi menor resultando em uma menor resistência mecânica.

A metodologia geralmente utilizada para a determinação da resistência é o ensaio de resistência à flexão por 3 pontos. Esse método consiste em submeter a superfície do corpo-de-prova a um estado de tração provocando seu rompimento (Dal Bó, 2012). Por meio desse método, a resistência mecânica à flexão encontra-se na faixa de 0,6 a 4,9 MPa (Kniess, 2005; Darolt, 2018; Melchiades, 2011; Conserva *et al.*, 2017). Comparando-se as duas formas de ensaio, espera-se que os valores de resistência à tração por compressão diametral sejam menores do que os obtidos pelo método de resistência à flexão por 3 pontos. Essa diferença ocorre, pois, no ensaio de resistência à tração por compressão diametral a área ensaiada é maior do que no ensaio por flexão.

Ao analisarmos as peças tratadas com ozônio, verificamos que o mesmo não influencia na resistência. Para o tratamento com 1 hora na concentração de 24 g O_3/Nm^3 a resistência atingida foi de $1,05 \pm 0,08$ MPa e para o tratamento de 6 horas com concentração de 64 g O_3/Nm^3 o valor foi de $1,06 \pm 0,08$ MPa. Nesse caso, o valor de p também é maior que 0,05. Por conta disso, não se pode afirmar que as diferenças entre as médias sejam estatisticamente significativas.

4.3.5 Potencial ζ

A amostra sem tratamento, em pH 7,87, apresentou um valor de potencial ζ de $-39,67 \pm 1,37$ mV. No caso das amostras com tratamento esse valor foi menor, sendo de $-22,53 \pm 0,84$ mV, em pH 8,17, para o tratamento com a concentração de 24 g O₃/Nm³ por 1 hora e $-23,93 \pm 0,25$ mV, em pH 8,22, para a concentração de 64 g O₃/Nm³ por 6 horas. Por meio do teste-t verificou-se que a diferença entre os valores de potencial ζ é estatisticamente significativa.

Essa diferença no valor do potencial ζ faz com que as suspensões apresentem estabilidades diferentes. A estabilidade de uma suspensão é alcançada quando as forças repulsivas superam as forças de atração, diminuindo a probabilidade de formação de aglomerados. Comparando-se os três casos, a amostra sem tratamento com ozônio possui maior estabilidade em relação à floculação devido ao maior valor absoluto de potencial ζ . Nas amostras tratadas com ozônio houve uma redução do valor absoluto do potencial ζ , demonstrando que houve uma modificação na força repulsiva entre as partículas coloidais (Silva, 2003; Hotza, 1997).

Nas suspensões, a força repulsiva é atingida por meio de partículas com cargas de mesma natureza. A carga elétrica da superfície da partícula pode ser oriunda de diversos processos, como a liberação de íons da superfície do material, a adsorção de íons ou dipolos a partir do líquido e pela existência de defeitos na rede cristalina dos materiais. Na interface sólido-líquido, se o material possui cargas livres móveis (elétrons e íons), a diferença de potencial ocorre pelos fenômenos de transferência de carga. Caso contrário, essa diferença ocorre devido a uma orientação dos dipolos que constituem o sólido (Cruz, 1996).

Pelos valores de potencial ζ é possível inferir que houve mudanças nas espécies que determinam a estrutura da dupla camada (arranjo das cargas e dos dipolos que constituem a interface sólido-líquido) (Cruz, 1996). Como exposto, o tratamento com ozônio, faz com que ligações existentes na molécula de ácido húmico sejam quebradas, formando, principalmente, ácidos carboxílicos (Van Geluwe; Braeken; Van der Bruggen, 2011). Por conta disso, há uma mudança no arranjo das cargas e dos dipolos, fazendo com que o potencial ζ seja menor. Dessa forma, a suspensão torna-se menos estável podendo haver a formação de aglomerados. No entanto, o valor de potencial ζ traria um efeito negativo apenas se a aplicação do

tratamento fosse realizada antes da moagem por via úmida ou em suspensão aquosa. Logo, esse parâmetro não afeta os resultados atingidos neste trabalho.

4.3.6 Caracterização textural

Os resultados da caracterização textural das amostras estão apresentados na Tabela 9, onde podem ser encontrados os valores da área superficial BET, tamanho de poros e volume total de poros.

Tabela 9 – Parâmetros da caracterização textural				
Parâmetro	Sem tratamento	1 hora a 24 g O ₃ /Nm ³	6 horas a 64 g O ₃ /Nm ³	Valor p
Área BET (m ² /g)	21,71	22,20	22,12	>0,05
Volume de poro (cm ³ /g)	0,051	0,055	0,056	>0,05
Diâmetro médio de poro (nm)	9,46	9,88	10,21	>0,05

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Em composições cerâmicas, quanto maior a área superficial, maior o contato entre as partículas e mais rápido ocorrem as reações de formação das fases vítreas, promovendo a densificação das massas em temperaturas mais baixas e em velocidades maiores (Melchiades *et al.*, 2012). Pode-se observar que a área superficial BET das amostras não foi afetada pelo tratamento com o ozônio, resultando em um valor médio de 22,01 m²/g. Esse valor está coerente com o reportado na literatura para esse tipo de material (Areias *et al.*, 2017; Delavi; De Noni Jr.; Hotza, 2019). Além disso, os resultados obtidos no teste-t confirmam que o tratamento com ozônio não modifica nenhum dos parâmetros, conforme expresso pelo valor de p.

4.4 ANÁLISE QUANTITATIVA E SEMI QUANTITATIVA DA REDUÇÃO DE CORAÇÃO NEGRO

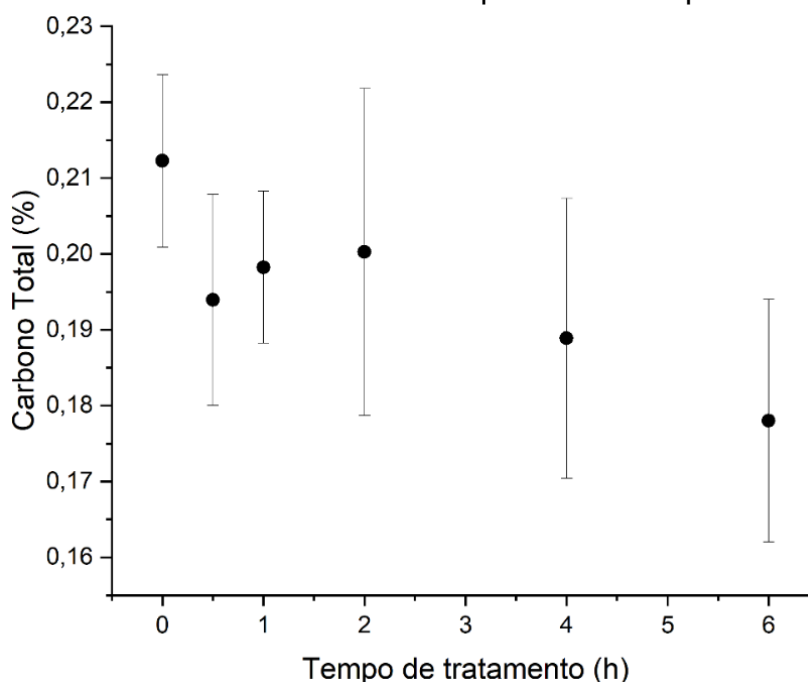
4.4.1 Determinação do teor de carbono total e inorgânico

Por meio da análise elementar, obteve-se o teor médio de carbono total para cada tempo de tratamento. Este carbono total corresponde a soma do teor de carbono orgânico e do carbono inorgânico. Como pode ser visto na Figura 19, a ozonização

da matéria-prima cerâmica promove uma clara tendência de redução do teor de carbono total durante o período de exposição ensaiado. No entanto, percebe-se que há um alto desvio-padrão, o qual é em média de 0,02%, implicando em uma grande variabilidade dos resultados. Isso faz com que os valores absolutos dos teores de carbono estejam no limite da variabilidade da técnica, de modo que, apenas uma análise de tendência geral pôde ser realizada.

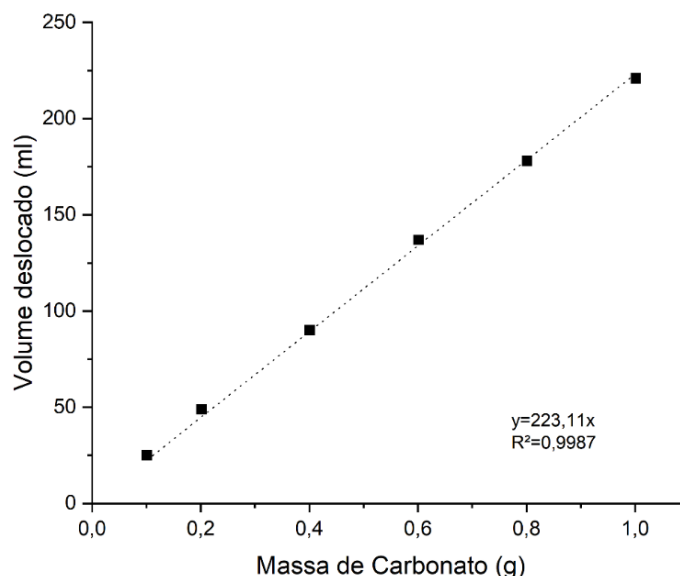
Determinou-se o teor de carbono inorgânico devido à presença de carbonatos, considerado majoritariamente CaCO_3 , o qual pode ser calculado por meio da curva de calibração apresentada na Figura 20. Fazendo uso da equação exposta no gráfico, obteve-se que o teor de carbonato de cálcio médio na matéria-prima cerâmica é de $1,7\% \pm 0,4\%$ correspondendo a $0,20\% \pm 0,06\%$ (intervalo de confiança $0,14\% - 0,26\%$) de carbono inorgânico. O teor de carbonato de cálcio não é influenciado pelo tratamento com ozônio, tendo sido medido o valor de $1,7\% \pm 0,2\%$ para o pó tratado com $64 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$ por 6 horas. Diante dos resultados medidos, apesar das incertezas de medição, é possível inferir que houve redução no teor de carbono orgânico do material com o tratamento de ozônio, mas é muito provável que a amostra ainda contenha teores de carbono orgânico residual.

Figura 19 – Teor médio de carbono total para cada tempo de tratamento



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Figura 20 – Curva de calibração para a determinação do teor de carbonato de cálcio nas amostras utilizadas



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

4.4.2 Determinação do grau de conversão do coração negro

Devido à variabilidade dos teores de carbono medidos, para os cálculos do grau de conversão do coração negro, considerou-se apenas a análise semi quantitativa, a qual foi realizada por meio da medição da espessura do coração negro e da peça. As barras de erro foram definidas pelo desvio-padrão. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Durante a etapa de queima, quando a argila é aquecida, ocorre a quebra da molécula de ácido húmico levando a formação de carboxilas ($-\text{COOH}$), liberando CO e CO_2 (Kara-Sal *et al.*, 2008). Com o tratamento com ozônio, esses ácidos húmicos são previamente rompidos, formando ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e álcoois. Sendo os ácidos carboxílicos os produtos majoritários (Mahmoud; Freire, 2007; Van Geluwe; Braeken; Van der Bruggen, 2011). Por conta disso, o aumento no grau de conversão do coração negro pode ocorrer por meio de dois mecanismos combinados. Nos dois casos, a matéria-prima tratada apresenta uma menor quantidade de ácidos húmicos e uma maior quantidade dos compostos citados, os quais possuem menor massa molecular e tamanho, portanto maior volatilidade.

Dessa forma, considera-se que, quando há o aquecimento, ocorre o processo de volatilização e descarboxilação. A descarboxilação pode ser definida como uma reação química em que um grupo carboxila é removido de um ácido carboxílico

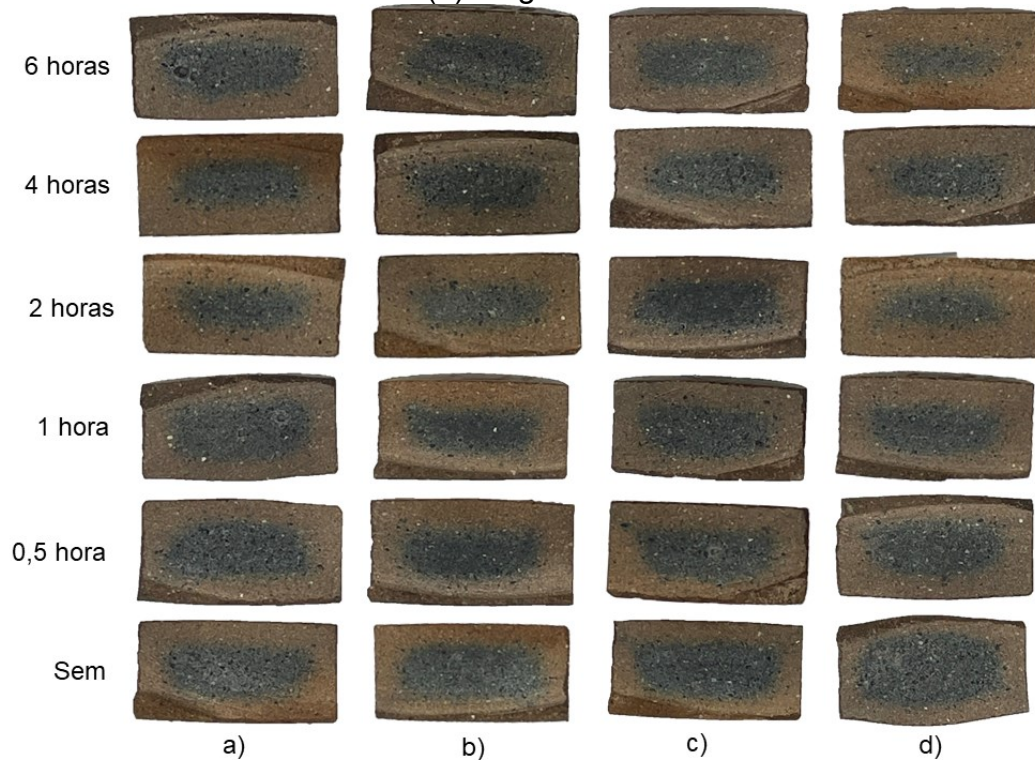
formando CO_2 (Cleaves, 2022). Com isso, uma quantidade maior de CO_2 é gerada, fazendo com que menos CO esteja disponível para reagir com a hematita e formar o defeito coração negro. A volatilização, devido à presença desses compostos menores, proporciona um aumento na volatilidade da matéria orgânica, promovendo uma redução em seu teor global sem a necessidade da presença de oxigênio. Esses mecanismos são justificados pelos resultados experimentais.

4.4.2.1 *Influência da concentração e do tempo de tratamento*

Conforme pode ser visto na Figura 21 e na Figura 22, o grau de conversão do defeito coração negro é influenciado pela concentração de ozônio utilizada e pelo tempo de exposição. Quanto maior a concentração utilizada, maior o grau de conversão do coração negro. O grau de conversão máximo obtido, em uma atmosfera com 1% de O_2 , para a concentração de $12 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$ foi de $59\% \pm 2\%$ com 4 horas de exposição, enquanto que, para a concentração de $64 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$ esse valor foi cerca de 15% maior, resultando em $68\% \pm 1,5\%$ após 6 horas de tratamento.

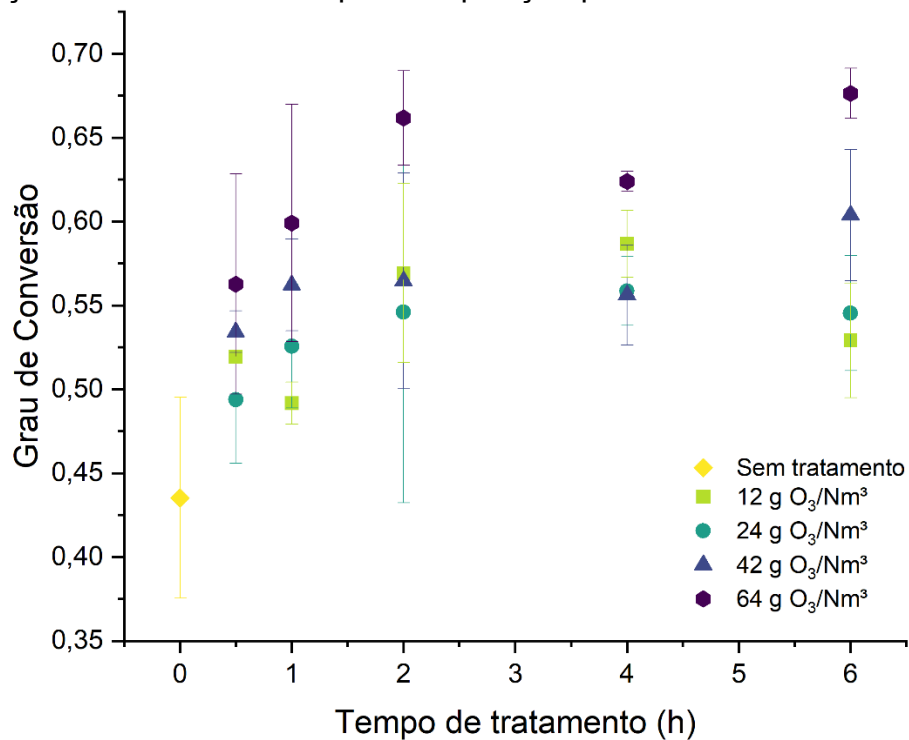
O tempo de tratamento também apresenta essa tendência. No entanto, com 2 horas de tratamento o grau de conversão obtido é de $57\% \pm 5\%$, $55\% \pm 11\%$, $56\% \pm 6\%$ e $66\% \pm 3\%$ para os tratamentos com $12 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$, $24 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$, $42 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$ e $64 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$, respectivamente. Esses valores são bem próximos aos obtidos para as amostras tratadas durante 6 horas, variando cerca de $\pm 7\%$. Diante disso, do ponto de vista econômico, uma ozonização que apresenta altos graus de conversão em menores tempos de tratamento seria mais vantajosa do que uma que necessita de um maior tempo de exposição.

Figura 21 – Variação da área de coração negro, para uma atmosfera com 1% de O_2 , em função da concentração sendo (a) 12 g O_3/Nm^3 , (b) 24 g O_3/Nm^3 , (c) 42 g O_3/Nm^3 e (d) 64 g O_3/Nm^3



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 22 – Variação do grau de conversão do coração negro em função da concentração de ozônio e do tempo de exposição para uma atmosfera de 1% de O_2



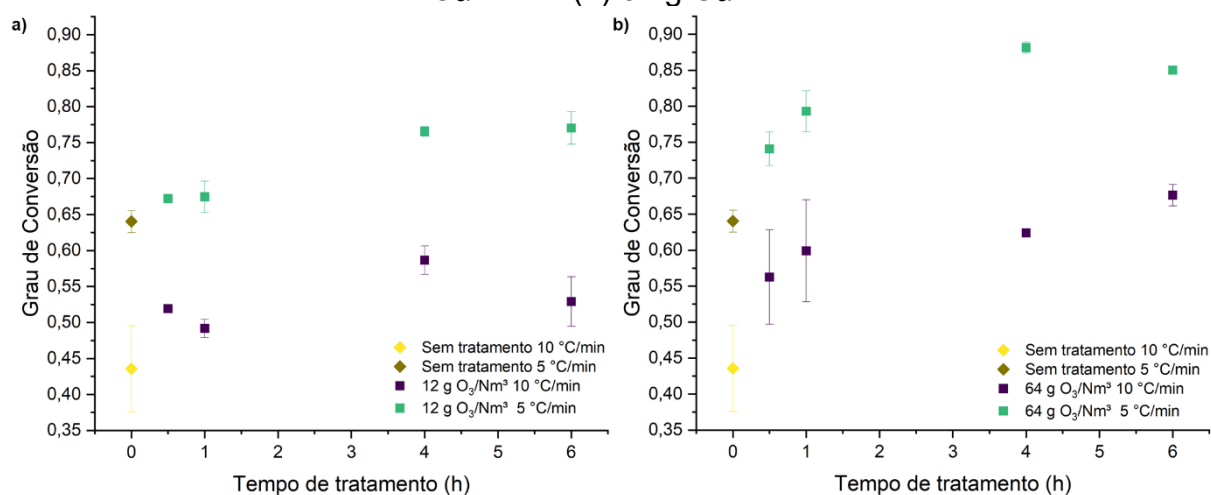
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os graus de conversão obtidos após 1 hora de tratamento são bem próximos, indicando que houve uma certa estabilização. Esse resultado demonstra que a atmosfera do forno não continha oxigênio suficiente para promover a degradação da matéria orgânica residual. Dessa forma, uma redução na taxa de aquecimento possibilitaria uma maior quantidade de oxigênio para a reação.

4.4.2.2 *Influência da taxa de aquecimento*

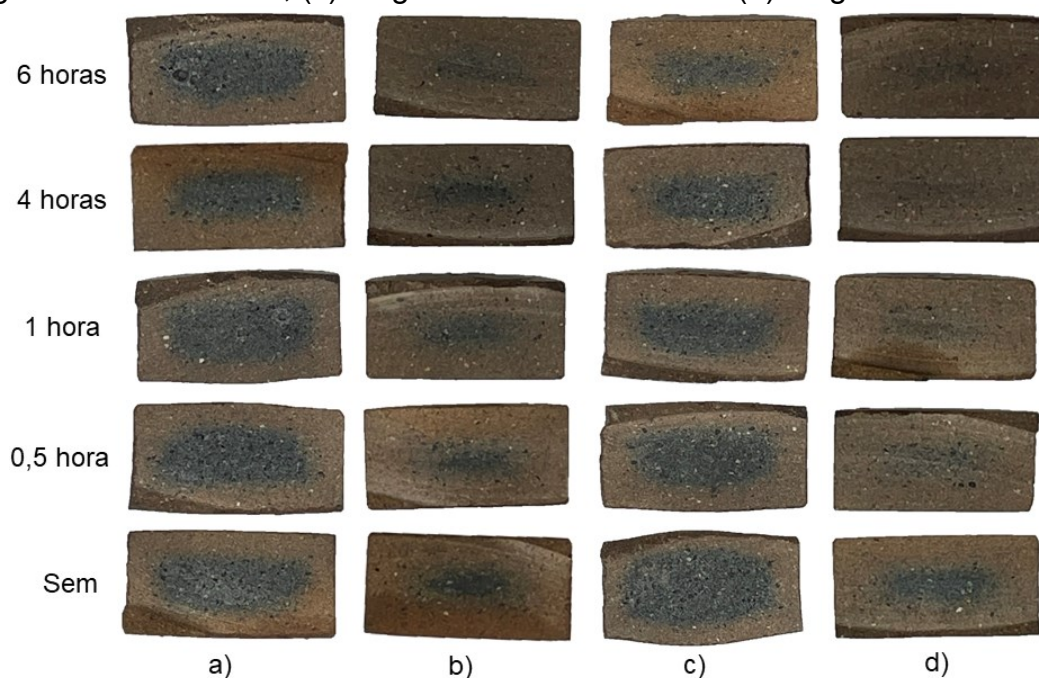
A influência da taxa de aquecimento foi verificada para os dois extremos de tratamento com ozônio, para as concentrações de 12 g O₃/Nm³ e 64 g O₃/Nm³. Inicialmente a queima foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Com essa taxa, para a menor concentração de tratamento, obteve-se um grau de conversão médio de 51% ± 6%. No entanto, ao reduzir a taxa de aquecimento para 5 °C/min o grau de conversão médio aumentou cerca de 38%, resultando em um valor de 70% ± 6%. A mesma tendência é observada para as amostras tratadas com a concentração de 64 g O₃/Nm³. Nesse caso, o grau de conversão médio passou de 58% ± 9% para 78% ± 10%. A Figura 23 demonstra os resultados obtidos para cada uma das concentrações e a Figura 24 demonstra a variação da área de coração negro.

Figura 23 – Variação do grau de conversão do coração negro, para uma atmosfera com 1% de O₂, em função da taxa de aquecimento para a concentração de (a) 12 g O₃/Nm³ e (b) 64 g O₃/Nm³



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 24 – Área de coração negro, para uma atmosfera com 1% de O_2 , em função da concentração e da taxa de aquecimento sendo (a) 12 g O_3/Nm^3 e 10 °C/min, (b) 12 g O_3/Nm^3 e 5 °C/min, (c) 64 g O_3/Nm^3 e 10 °C/min e (d) 64 g O_3/Nm^3 e 5 °C/min



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

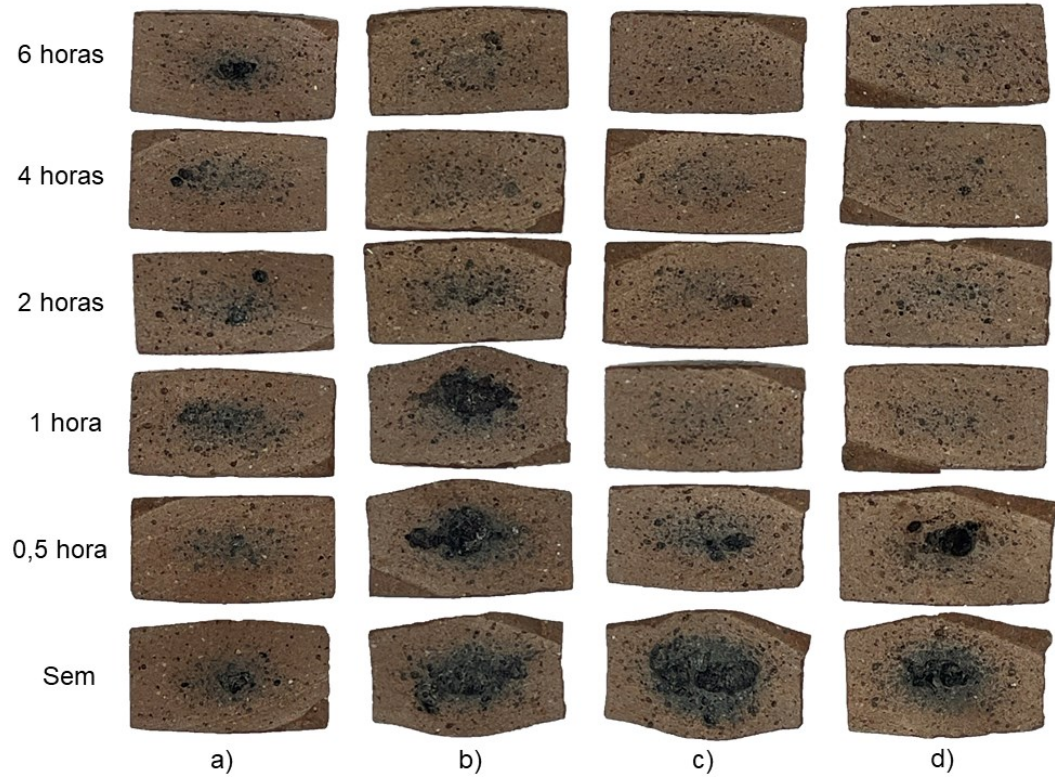
A diferença que ocorre entre as duas taxas de aquecimento está de acordo com o reportado na literatura (Damiani *et al.*, 2001; Kara-Sal *et al.*, 2008; Santana *et al.*, 2011; Jeridi *et al.*, 2014). Mesmo com o processo de ozonização da matéria orgânica das matérias-primas, uma certa quantidade permanece para terminar de ser oxidada durante a queima. Dessa forma, taxas de aquecimento mais lentas asseguram que essa matéria orgânica residual será oxidada, garantindo tempo suficiente para que o oxigênio possa difundir, reagir e que os gases sejam liberados antes da sinterização.

4.4.2.3 Influência da atmosfera de queima

A atmosfera de queima influencia na quantidade de oxigênio disponível para oxidar a matéria orgânica. Dessa maneira, quanto maior o teor de oxigênio na atmosfera de queima, maior o grau de conversão do coração negro (Barba *et al.*, 1990). A área de coração negro para cada uma das concentrações na atmosfera contendo 21% de oxigênio pode ser vista na Figura 25 e na Figura 26 é possível observar a variação do grau de conversão. Conforme pode ser visto na Figura 26, quando não há tratamento com ozônio, o grau de conversão inicial é de $44\% \pm 6\%$

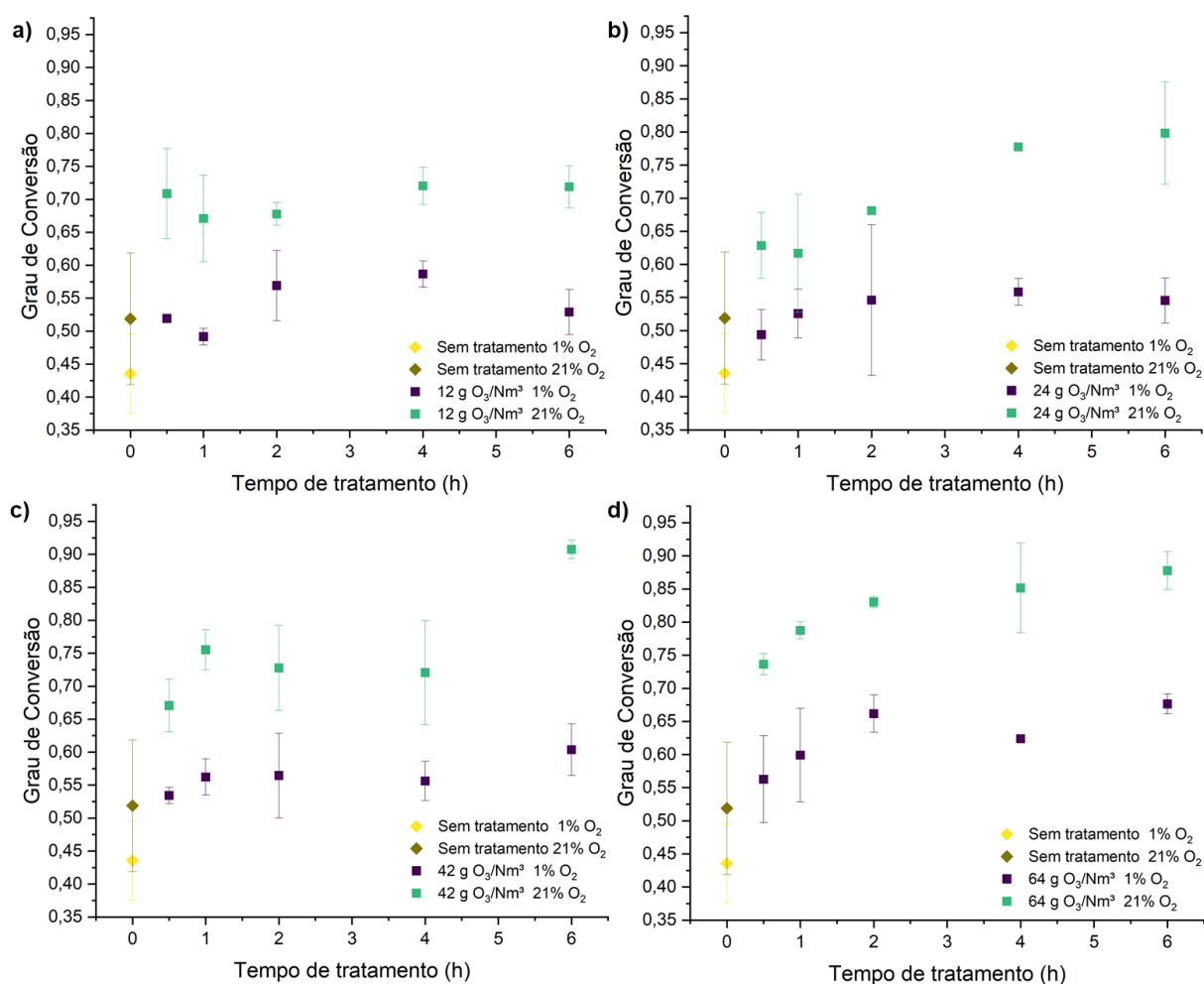
para uma atmosfera contendo 1% de oxigênio. Se esse teor for de 21%, o grau de conversão aumenta aproximadamente 18%, resultando num valor de $52\% \pm 10\%$.

Figura 25 – Área de coração negro para uma atmosfera de queima com 21% de O_2 , taxa de aquecimento de $70\text{ }^\circ\text{C/min}$, nas concentrações de (a) $12\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$, (b) $24\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$, (c) $42\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$ e (d) $64\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 26 – Variação do grau de conversão do coração negro em função da atmosfera de queima para a concentração de (a) 12 g O₃/Nm³, (b) 24 g O₃/Nm³, (c) 42 g O₃/Nm³ e (d) 64 g O₃/Nm³



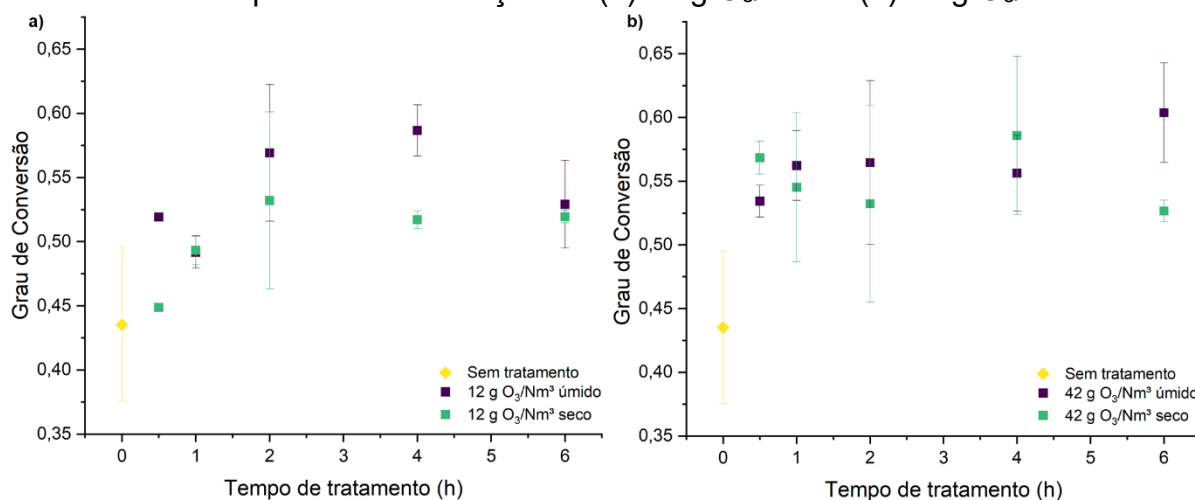
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

O tratamento com ozônio promove um aumento no grau de conversão do coração negro, o qual é intensificado com uma atmosfera rica em oxigênio. Para as concentrações de 12 g O₃/Nm³ e 24 g O₃/Nm³, o grau de conversão médio passou de 52% ± 5% e 52% ± 5%, com 1% de oxigênio, para 67% ± 8% e 67% ± 11% em uma atmosfera com 21% de oxigênio, respectivamente. Para as concentrações maiores, o grau de conversão médio alterou-se de 54% ± 6% para 72% ± 13% e de 59% ± 9% para 77% ± 13% para as concentrações de 42 g O₃/Nm³ e 64 g O₃/Nm³, respectivamente. Com isso, obteve-se que o aumento no conteúdo de oxigênio na atmosfera de queima resultou em um aumento de cerca de 30% no grau de conversão médio do coração negro para as amostras tratadas com ozônio.

4.4.2.4 Influência da umidade inicial da amostra

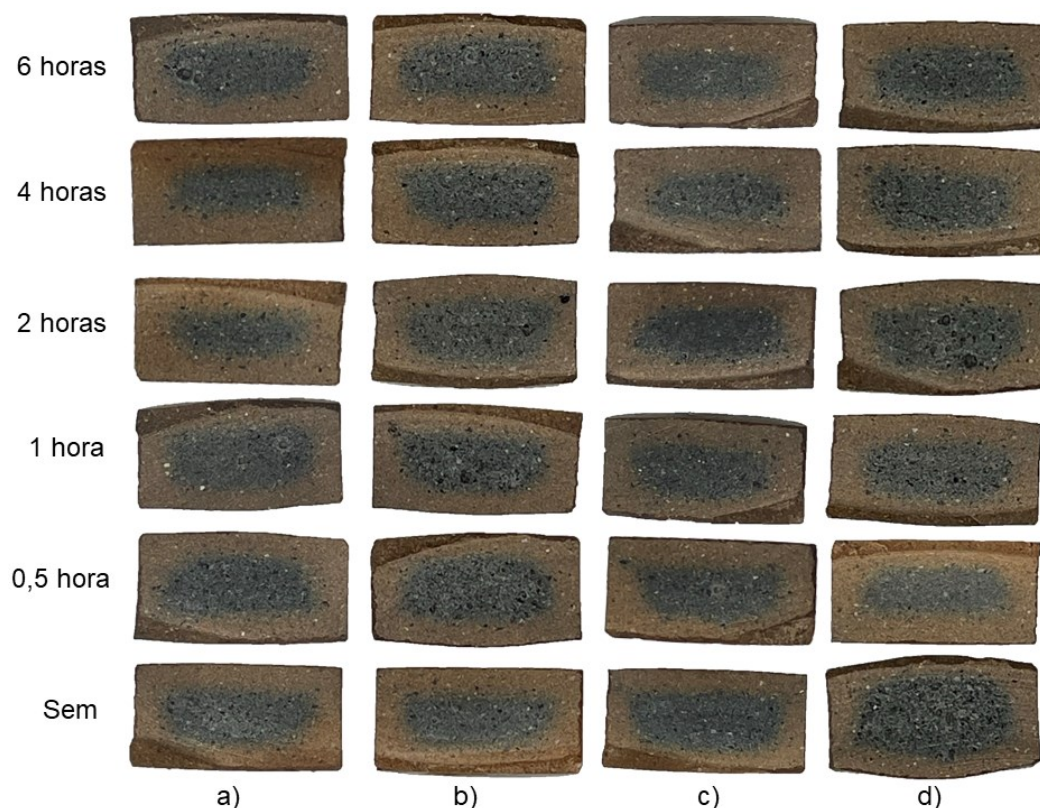
De acordo com os estudos realizados para a remediação de solos contaminados, o teor de umidade inicial do solo teria influência no processo de ozonização. A água poderia atuar bloqueando o contato do ozônio com a matéria orgânica, reduzindo sua decomposição, ou também promover a decomposição catalítica do ozônio, liberando radicais hidroxila, favorecendo a oxidação da matéria orgânica (Choi *et al.*, 2002; Gomes, 2015; Wang *et al.*, 2014; Caniani *et al.*, 2021). Conforme pode ser visto pela Figura 27, para o tratamento com 12 g O₃/Nm³ (gráfico a) os maiores graus de conversão foram atingidos para a amostra com umidade, média de 52% ± 5% de conversão. Para a concentração de 42 g O₃/Nm³ (gráfico b), as amostras secas e úmidas apresentaram graus de conversão médios similares, entre 53% ± 5% e 54% ± 6%, respectivamente. A Figura 28 mostra a variação da área de coração negro em função da umidade.

Figura 27 – Variação do grau de conversão do coração negro, para uma atmosfera de 1% de O₂ e taxa de aquecimento de 10 °C/min, em função da umidade inicial da amostra para a concentração de (a) 12 g O₃/Nm³ e (b) 42 g O₃/Nm³



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Figura 28 – Variação da área de coração negro, para uma atmosfera de 1% de O_2 e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em função da umidade inicial sendo (a) $12\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$ úmido, (b) $12\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$ seco, (c) $42\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$ úmido e (d) $42\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$ e seco



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Devido à similaridade e à variabilidade dos resultados, para determinar se a umidade realmente interferiu no processo de ozonização, foi realizado uma análise de variância (ANOVA) para comparar os resultados obtidos com e sem umidade para cada uma das concentrações. O nível de significância adotado foi de $p < 0,05$. Como resultado, obteve-se que as variações existentes não são em decorrência do teor de umidade. Logo, a umidade inicial da amostra não influencia no processo de ozonização da matéria orgânica presente na matéria-prima cerâmica.

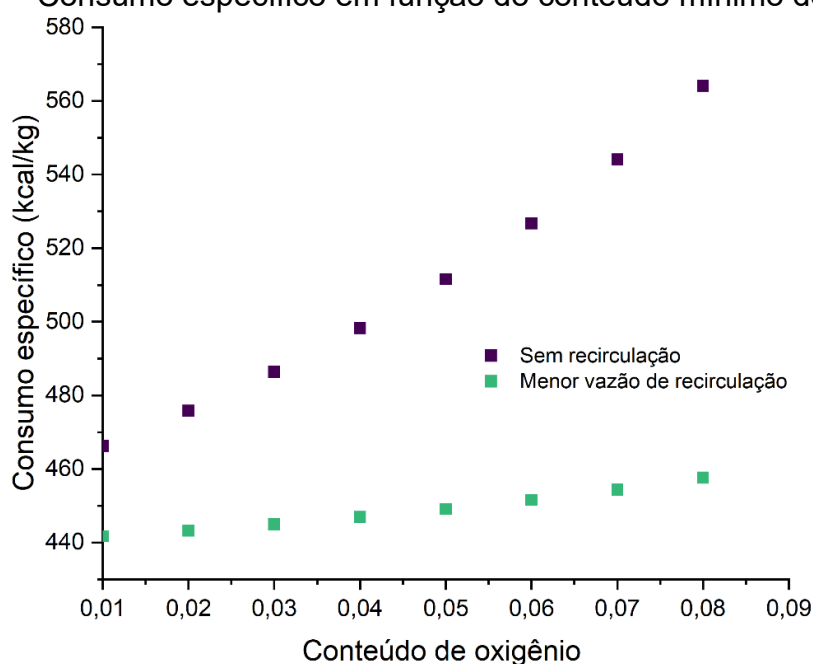
4.5 ESTIMATIVA DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

Pelas equações expostas no tópico 3.2.2.11, obteve-se que a potência requerida para manter o forno em estado estacionário, com a recirculação do ar de resfriamento, foi de 3220 kW , em concordância com o resultado obtido por Mezquita *et al.* (2014). Com isso, o consumo específico resultou em 458 kcal/kg . Caso não houvesse a recirculação, para manter o teor mínimo de oxigênio de 8% seria

necessária uma potência de 3968 kW, o que resultaria em um consumo específico de 564 kcal/kg. Dessa forma, a recirculação promove um aumento na eficiência energética de 19%. O reaproveitamento da energia existente no ar de resfriamento é uma prática que proporciona o aumento da eficiência energética não apenas dos fornos cerâmicos como também dos secadores. Cerca de 40% do calor que sai com o ar de resfriamento pode ser recuperado e utilizado nos queimadores dos fornos ou nos secadores (Nasseti, 2010).

Com o tratamento da matéria-prima com ozônio, é possível reduzir o teor mínimo de oxigênio. Com isso, uma menor vazão de ar de resfriamento precisaria ser recirculada, resultando em um menor consumo específico. Essa vazão excedente do ar de resfriamento poderia ser direcionada para o secador. Visto que o consumo específico de um secador da rota via seca é em média de 159,5 kcal/kg (Alves; Melchiades; Boschi, 2007), a redução no consumo seria entre 25% a 60% neste equipamento. A Figura 28 demonstra como o consumo específico varia em função do teor mínimo de oxigênio no forno e de uma menor vazão de recirculação. De acordo com a Figura 29, se o teor mínimo for reduzido pela metade, ou seja, se for de 4%, o consumo específico sem recirculação reduz aproximadamente 12%, atingindo o valor de 498 kcal/kg. Caso se optasse pela operação do forno em atmosfera escassa de oxigênio, contendo apenas 1%, esse aumento na eficiência energética seria de 17%.

Figura 29 – Consumo específico em função do conteúdo mínimo de oxigênio

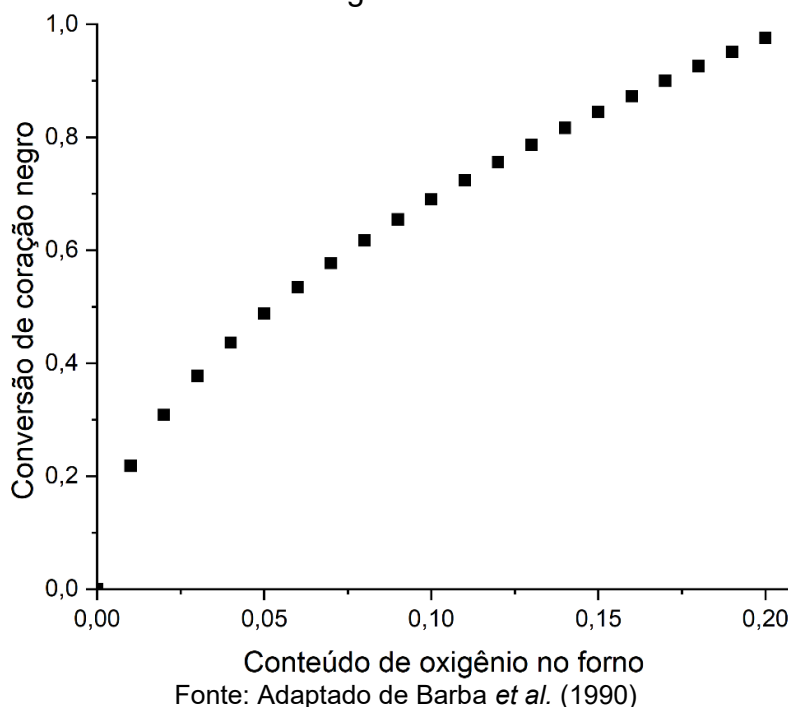


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A economia direta no consumo de gás natural no forno se dá por meio da diminuição da potência necessária para aquecer uma menor vazão de ar de resfriamento. Dessa forma, para um teor mínimo de oxigênio de 4% a economia será de 2%. Aumentando para 3% em uma atmosfera com 1% de oxigênio. Dessa maneira, a potência requerida para aquecer o ar de resfriamento passaria de 122 kW para 46 kW, para um teor mínimo de 4%, e para 10 kW para 1% de oxigênio. Caso não houvessem perdas de calor, isso resultaria, respectivamente, em um aproveitamento de 10 kcal/kg de produto e 15 kcal/kg de produto no secador.

Porém, o grau de conversão do coração negro depende de um teor mínimo de oxigênio. Barba *et al.* (1990) demonstra como o grau de conversão do coração negro ocorre em função do conteúdo de oxigênio no forno por meio da Equação 10, cujo perfil é apresentado na Figura 30. Pelo gráfico, é possível observar que não há um comportamento linear entre o grau de conversão do coração negro e o conteúdo de oxigênio. Para uma matéria-prima sem tratamento e com o conteúdo mínimo de 8% de oxigênio na atmosfera de queima, o grau de conversão do coração negro estimado seria de 62%, para 4% esse valor seria de 44% e para 1% seria de 22%.

Figura 30 – Variação do grau de conversão do coração negro em função do conteúdo de oxigênio no forno cerâmico



Contudo, conforme demonstrado pela Figura 22, o mesmo grau de conversão estimado por Barba *et al.* (1990) com 8% de oxigênio é atingido no presente estudo

com uma atmosfera contendo apenas 1% de oxigênio. Nesse caso, o resultado foi alcançado por meio do tratamento da matéria-prima cerâmica com a concentração de 64 g O₃/Nm³ durante 4 horas de exposição. Com este exemplo é possível compreender quão significativo é o processo de ozonização da matéria orgânica no grau de conversão do coração negro.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, demonstrou-se a possibilidade de aumento da eficiência energética em fornos cerâmicos, indiretamente viabilizado por meio do processo de ozonização da matéria-orgânica presente em matérias-primas cerâmicas. O aumento na eficiência energética está vinculado à possibilidade de redução do teor mínimo de oxigênio durante a queima, com menor tendência de formação de coração negro.

A metodologia proposta para reduzir a formação de coração negro consistiu na ozonização da matéria-prima, na forma de pó, nas concentrações de 12 g O₃/Nm³, 24 g O₃/Nm³, 42 g O₃/Nm³ e 64 g O₃/Nm³, durante 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h e 6 h. Os resultados de caracterização das amostras demonstraram que o tratamento com ozônio, independentemente da concentração, não modificou a composição mineralógica e nem os parâmetros texturais do pó. No entanto, a ozonização modifica o potencial ζ da suspensão, decorrente da quebra das moléculas de ácido húmico e formação de compostos oxigenados, os quais modificam o arranjo das cargas e dos dipolos quando formada uma suspensão com o pó tratado. Por conta disso, pode haver a aglomeração das partículas. Entretanto, como o processo ocorre por via seca, essa modificação não irá afetar a produção desses produtos cerâmicos. As propriedades dos corpos-de-prova à seco, tais como densidade aparente e resistência mecânica à tração por compressão diametral, não são afetadas pelo tratamento com ozônio. No diagrama de gresificação, o tratamento com ozônio desloca a temperatura de máxima densificação, sem afetar a temperatura de mínima absorção de água. Esse efeito positivo é justificado devido à redução no teor de carbono residual obtido com o tratamento com ozônio.

A redução na formação de coração negro devido exclusivamente ao tratamento com ozônio é devido a dois fatores principais: (1) redução no teor de carbono total no material e (2) aumento no teor de carbono volátil, que não necessita de oxigênio para ser eliminado da peça. Basicamente, o ozônio apresenta maior

atividade sobre o carbono associado aos ácidos húmicos presentes no material. As condições de tratamento empregadas não foram suficientes para eliminar 100% do carbono não associado aos carbonatos. De modo que as condições de tratamento térmico continuaram exercendo papel importante no controle final quanto ao aparecimento deste defeito.

Além disso, determinou-se o teor de carbono total por análise elementar. Porém, os valores absolutos dos teores de carbono estavam no limite da variabilidade da técnica. Por esse motivo, determinou-se o grau de conversão por meio da medida da espessura de coração negro em relação a espessura da peça utilizando diferentes métodos de queima. Para as amostras sem tratamento, o grau de conversão inicial foi de $44\% \pm 6\%$ para o primeiro método e $52\% \pm 10\%$ para o segundo. No primeiro, a atmosfera continha 1% de O_2 e a taxa de aquecimento era de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, o que proporcionou graus de conversão médios de $52\% \pm 5\%$, $52\% \pm 5\%$, $54\% \pm 6\%$ e $59\% \pm 9\%$ para as concentrações de $12\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$, $24\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$, $42\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$ e $64\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$, respectivamente. Assim, ficou demonstrado que, quanto maior a concentração utilizada, maior o grau de conversão. O tempo de duração do tratamento também aumenta o grau de conversão. No entanto, após 1 hora de tratamento, houve uma estabilização nos graus de conversão, indicando que 1% O_2 pode não ser suficiente para proporcionar um grau de conversão total de coração negro, mesmo com a oxidação avançada da matéria orgânica.

Com uma taxa de aquecimento mais lenta, $5\text{ }^\circ\text{C/min}$, há mais tempo para que o oxigênio possa se difundir, reagir e que os gases sejam liberados antes da sinterização. Dessa maneira, o grau de conversão aumentou 38% e 35% para as concentrações de $12\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$ e $64\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$. No segundo método, com uma atmosfera com 21% de O_2 , o grau de conversão médio foi de $67\% \pm 8\%$ para $12\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$, $67\% \pm 11\%$ para $24\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$, $72\% \pm 13\%$ para $42\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$ e $77\% \pm 13\%$ para $64\text{ g } O_3/\text{Nm}^3$. Esse aumento ocorre porque há mais oxigênio disponível para oxidar a matéria orgânica residual do tratamento com ozônio.

As estimativas de eficiência energética devem levar em consideração não apenas a redução do consumo de gás natural, mas também o consumo energético da ozonização e o custo associado na geração de ozônio. A geração de ozônio ocorre por meio de energia elétrica e o consumo de energia é dependente da potência do gerador de ozônio e do tempo de tratamento. Para que esse processo tenha maior probabilidade de ser implementado, o custo dessa etapa não poderia exceder 10

R\$/tonelada (≈ 2 US\$/tonelada) de matéria-prima. Dessa maneira, a correta escolha da concentração de ozônio e tempo de exposição são parâmetros muito significativos.

Por fim, os resultados alcançados demonstram que é possível modificar o teor mínimo de oxigênio no forno, mediante a oxidação avançada da matéria-prima cerâmica, podendo-se obter uma redução no consumo de gás natural. A modificação do teor mínimo pela diminuição da recirculação do ar de resfriamento promove tanto um aumento na eficiência energética do forno quanto do secador, pois parte do calor pode ser redirecionado para esse equipamento. Logo, a ozonização da matéria-prima cerâmica apresenta-se como uma solução para os problemas de coração negro, possibilitando a utilização de argilas que na atualidade são impraticáveis pelo processo tradicional, e uma aliada na busca por um processo eficiente energeticamente.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados deste estudo, elencam-se as seguintes sugestões para a continuidade do trabalho:

- Determinar a cinética da reação entre o ozônio e a matéria-prima cerâmica por meio da quantificação do teor de carbono orgânico;
- Propor um modelo matemático que descreva o grau de conversão do coração negro em função do teor de carbono orgânico da matéria-prima;
- Realizar o estudo cinético do grau de conversão do coração negro em função do tratamento com o ozônio considerando diferentes atmosferas de queima, temperaturas de queima, taxas de aquecimento, espessuras de peça, pressões de compactação e teores de Fe_2O_3 e matéria orgânica;
- Desenvolver o processo em escala piloto para aplicação na fabricação de produtos cerâmicos;
- Realizar a simulação fenomenológica do processo de ozonização da matéria-prima e da redução do teor de oxigênio no forno cerâmico;
- Realizar uma análise de viabilidade econômica do processo de ozonização e sua influência no custo de produção do material

cerâmico. Além disso, comparar os custos do processo de ozonização com os custos associados à utilização de uma atmosfera altamente oxidante para a redução/eliminação da formação de coração negro.

REFERÊNCIAS

ABCeram. Associação Brasileira de Cerâmica. **Informações Técnicas – Definição e Classificação**, 2023a. Disponível em: <https://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>. Acesso em: 14 ago. 2023.

ABCeram. Associação Brasileira de Cerâmica. **Cerâmica Vermelha**, 2023b. Disponível em: https://abceram.org.br/ceramica-vermelha_. Acesso em: 14 ago. 2023.

ABDRAKHIMOV, V. Z.; ABDRAKHIMOVA, E. C. Formation of the black core in high-speed firing of floor tiles. **Glass and Ceramics**, 1999, v. 56, p. 263-265. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02681509>. Acesso em: 01 dez. 2022.

ABREU, Y. V. D. **Estudo comparativo da eficiência energética da indústria da cerâmica de revestimento via úmida no Brasil e na Espanha**. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/Busca/Download?codigoArquivo=474581>. Acesso em: 22 ago. 2023.

ALBARO, J. L. A. *et al.* Estudio de la compactación de soportes cerámicos (bizcochos) de pavimento y revestimiento II. Influencia de la presión y humedad de prensado. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 22, n. 1, 1983. Disponível em: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7923370>. Acesso em: 14 dez. 2023.

ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Levantamento Inicial do Consumo de Energias Térmica e Elétrica na Indústria Brasileira de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 1/2, 2007. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876572d7f8c9d6e028b470e/pdf/ci-12-1-2-5876572d7f8c9d6e028b470e.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2024.

ANFACER. Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres. **Indústrias cerâmicas poderão ser afetadas devido ao preço do gás**, 2022. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/noticias/industrias-ceramicas-poderao-ser-afetadas-devido-ao-preco-do-gas>. Acesso em: 25 nov. 2022.

ANFACER. Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres. **Números do Setor Cerâmico**, 2023. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/setor-ceramico/numeros-do-setor>. Acesso em: 14 ago. 2023.

AREIAS, I. O. R. *et al.* Incorporação de lodo da estação de tratamento de esgoto (ETE) em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, n. 63, p. 343 – 349, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633672004> . Acesso em: 08 jan. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15310: Componentes cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7222: Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 13006: Placas cerâmicas – Definições, classificação, características e marcação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

BARBA, A. *et al.* **Oxidacion del “corazon negro” durante la coccion de piezas ceramicas**. Congresso mundial de la calidad de las baldosas ceramicas – Qualicer, 1. Castellón de la Plana, Espanha, p. 181 – 208, 1990. Disponível em: <https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9003012s.pdf>. Acesso em: 31 out. 2023.

BARRACHINA, E. *et al.* Ceramic porcelain stoneware production with Spanish clays purified by means of the removal of iron compounds and organic matter using physical methods. **Applied Clay Science**, v. 143, 2017, p. 258-264. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.024>. Acesso em: 30 nov. 2022.

BECKER, E. **Utilização de caulim ativado em substituição a argila *ball clay* em engobe de revestimento cerâmico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2014. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/3472/1/Ederson%20Becker.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2023.

CAMBOIM, L. F.; NASCIMENTO, F. A.; CALVACANTI, A. P. Construção de um protótipo gerador de ozônio de baixo custo. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 1, p. 171-187, 2019. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/rber/article/view/54195>. Acesso em: 28 ago. 2023.

CANIANI, D. *et al.* Effect of site-specific conditions and operating parameters on the removal efficiency of petroleum-originating pollutants by using ozonation. **Science of the Total Environment**, v. 800, n. 149393, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149393>. Acesso em: 19 out. 2023.

CARGNIN, M. **Aplicação do método da média no volume na modelagem e simulação de decomposições de argilominerais e carbonato de cálcio durante a etapa de queima de revestimentos cerâmicos porosos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/182907/349694.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 18 ago. 2023.

CASTÁN, S. F. **Análisis energético y exergético del proceso de cocción de composiciones cerámicas**. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Universitat Jaume I de Castellón, Castellón, 2016. Disponível em: <https://www.tdx.cat/handle/10803/669019>. Acesso em: 15 ago. 2023.

CAVA, S. S. **Otimização do processo de queima de revestimentos cerâmicos por meio do controle da atmosfera do forno**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-22082015-113227/publico/SergiodaSilvaCavaM.pdf>. Acesso em: 31 out. 2023

CAVA, S. S. *et al.* Influência da cinética de oxidação no controle da atmosfera de fornos de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132000000200002>. Acesso em: 31 out. 2023.

CHOI, H. *et al.* Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 57, p. 81-98, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00219-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00219-4). Acesso em: 18 out. 2023.

CIACCO, E. F. S.; ROCHA, J. R.; COUTINHO, A. R. The energy consumption in the ceramic tile industry in Brazil. **Applied Thermal Engineering**, v. 113, 2017, p. 1283 – 1289. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.068>. Acesso em: 18 ago. 2023.

CLEAVES, H. J. Decarboxylation. In: Gargaud, M., *et al.* **Encyclopedia of Astrobiology**. Springer, Berlin, Heidelberg. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-642-27833-4_397-5. Acesso em: 15 jan. 2024.

CONCEIÇÃO, E. S. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-04112011-150732/publico/Dissertacao_Edilene_de_Souza_Conceicao.pdf. Acesso em: 24 jan. 2023.

CONCEIÇÃO, C. G. D. **Estudo comparativo entre aquecimento ultrarrápido e convencional na queima de porcelanato**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/129638/329552.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 07 dez. 2023.

CONSERVA, L. R. D. S. **Deformação piropiástica em porcelanatos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8624?show=full>. Acesso em: 15 ago. 2023.

CONSERVA, L. R. D. S. *et al.* Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles: Wet vs. dry processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 333-342, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.015>. Acesso em: 15 dez. 2023.

CRUZ, R. C. D. **Comportamento reológico de suspensões de misturas de pós cerâmicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/76450/223820.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 jan. 2024.

DAL BÓ, M. **Estudo de tensões residuais e defeitos microestruturais gerados no resfriamento de compósito de matriz vítrea com partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/99296>. Acesso em: 14 dez. 2023.

DAMIANI, J. C. *et al.* Coração negro em revestimentos cerâmicos: principais causas e possíveis soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, 2001. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876570b7f8c9d6e028b4641>. Acesso em: 31 out. 2023

DAROLT, R. D. Influência da distribuição de tamanho de partículas sobre a piroplasticidade em porcelanato técnico em função do procedimento de moagem. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 3, 2011. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/587657477f8c9d6e028b47a9>. Acesso em: 15 dez. 2023.

DAROLT, R. D. **Estudo do efeito da moagem de alta energia no comportamento mecânico de porcelanato**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/7080/1/RADAMEZ%20DAR%C3%93S%20DAROLT.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2023.

DELAVI, D. G. G.; DE NONI Jr., A.; HOTZA, D. Área superficial específica e capacidade de troca catiônica como parâmetros para avaliar e prever o consumo de defloculante e viscosidade de barbotina. **Cerâmica Industrial**, v. 24, n. 2, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2019.008>. Acesso em: 08 jan. 2024.

DE NONI Jr., A. **Modelagem matemática aplicada ao controle dimensional de placas cerâmicas de monoqueima processadas por via úmida**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102056>. Acesso em: 16 ago. 2023.

DUTRA, R. P. S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível

em:

https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/12870/1/EfeitoVelocidadeAquecimento_Dutra_2007.pdf. Acesso em: 27 jan. 2023.

ELYSEU, F. **Desenvolvimento de cerâmica vermelha por monoqueima rápida a partir de massas compostas por argilominerais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2014. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/handle/1/2452>. Acesso em: 05 jan. 2024.

FERRER, S. *et al.* Estimation of the heat of Reaction in traditional ceramic compositions. **Applied Clay Science**, v. 108, 2015, p. 28-39. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.019>. Acesso em: 30 nov. 2022.

FERRER, S. *et al.* Beyond the energy balance: Exergy analysis of an industrial roller klin firing porcelain tiles. **Applied Thermal Engineering**, v. 150, 2019, p. 1002-1015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.01.052>. Acesso em: 23 nov. 2022.

GAZULLA, M. F. *et al.* Design of a methodology to monitor the organic matter in industrial ceramic wastewaters and sewages. **Environmental Technology & Innovation**, v. 12, p. 211-218, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.09.003>. Acesso em: 13 set. 2023.

GOBATO, R.; FEDRIGO, D. F. G.; GOBATO, A. LOT-G3: Lâmpada de plasma, ozonizador e transmissor CW. **Ciência e Natura**, v. 38, n. 1, 2016. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/4675/467546196048.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2024.

GOMES, T. C. D. A. Matéria Orgânica. In: SEMINÁRIO CODA DE NUTRIÇÃO VEGETAL, 1., 2002, Petrolina. **Anais** [...] Petrolina: CODA, 2002. p. 75-94. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/203133/1/seminario-de-nutricao-vegetal-pag-75-94.pdf>. Acesso em: 17 out. 2023.

GOMES, T. **Estudo da injeção de ozônio em pilhas de estéreis de mineração de carvão e urânio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/160575?show=full>. Acesso em: 28 ago. 2023.

GOMES, T. *et al.* Acceleration of acid mine drainage generation with ozone and hydrogen peroxide: Kinetic leach column test and oxidant propagation modeling. **Minerals Engineering**, v. 175, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107282>. Acesso em: 13 dez. 2022.

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

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061811001000>. Acesso em: 31 out. 2023.

GUIMARÃES, C. A. D. O. **Avaliação do ciclo de queima nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2017. Disponível em: https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Disserta%C3%A7%C3%A3o_CarlosAOGuimaraes.pdf. Acesso em: 18 ago. 2023.

HENRIQUES Jr., M. F.; DANTAS, F.; SCHAEFFER, R. Potential for reduction of CO₂ emissions and a low-carbon scenario for the Brazilian industrial sector. **Energy Policy**, v. 38, p. 1946-1961, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.11.076>. Acesso em: 06 set. 2023.

HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, n. 283-284, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69131997000400002>. Acesso em: 15 dez. 2023.

HSU, I-Y; MASTEN, S. J. Modeling transport of gaseous ozone in unsaturated soils. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 6, p. 546-554, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:6\(546\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:6(546)). Acesso em: 18 out. 2023.

IBGE. **Tabela 6449 – Empresas e outras organizações, pessoal ocupado total, pessoal ocupado assalariado, salários e outras remunerações, por seção, divisão, grupo e classe da classificação de atividades (CNAE 2.0)**, 2021a. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6449#resultado>. Acesso em: 14 ago. 2023.

IBGE. **Tabela 7752 – Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais, segundo as classes de atividades e os produtos - Prodlists Indústria 2016 e 2019**, 2021b. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/7752#resultado>. Acesso em: 14 ago. 2023.

JAHN, T. G.; DADAM, A. P.; NICOLAU, V. P. Estudo da eficiência energética de forno a rolos. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 50. 2006, Blumenau, **Anais**. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/50/artigos/50cbc-6-12.pdf. Acesso em: 21 ago. 2023.

JERIDI, K. *et al.* The use of Dynamic Evolved Gas Analysis (DEGA) to resolve ceramic defects. **Applied Clay Science**, 2014, v. 87, p. 292-297. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.021>. Acesso em: 01 de dez. 2022.

KARA-SAL, B. K. *et al.* Effect of organic substances in clay rocks on formation of a black core in ceramics. **Glass and Ceramics**, 2008, v. 65, n. 3, p. 84 -87. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10717-008-9021-6>. Acesso em: 06 dez. 2023.

KIM, J.; CHOI, H. Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH-contaminated unsaturated soils. **Journal of Contaminant Hydology**, v. 55, p. 261-285, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00196-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00196-6). Acesso em: 18 out. 2023.

KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102317>. Acesso em: 13 dez. 2023.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. John Wiley & Sons, 1999, 3. ed.

LIMA, M. J. A.; FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Aplicações e implicações do ozônio na indústria, ambiente e saúde. **Quim. Nova**, v. 44, n. 9, 2021, p. 1151-1158. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170759>. Acesso em: 09 dez. 2022.

LOPES JUNIOR, G. D. S. **Determinação das propriedades físicas e mecânicas de um compósito cerâmico reforçado com produtos da combustão do carvão mineral**. Monografia (Bacharelado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011. Disponível em: <https://www.repositoriobib.ufc.br/000020/00002039.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2023.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100032>. Acesso em: 15 dez. 2022.

MALVERN PANALYTICAL. **Potencial Zeta**. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/measurement-type/zeta-potential>. Acesso em: 26 ago. 2023.

MARITAN, L. *et al.* Influence of firing conditions on ceramic products: experimental study on clay rich in organic matter. **Applied Clay Science**, v. 31, 2006, p. 1-15. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.007>. Acesso em: 16 dez. 2022.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. A calcimetria como ferramenta para o controle de “bitola” em massas de revestimentos cerâmicos fabricados por via seca. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 1, 2006. Disponível em: <https://ceramicaindustrial.org.br/article/587657277f8c9d6e028b46e6>. Acesso em: 25 ago. 2023.

MELCHIADES, F. G. **Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanatos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/684?show=full>. Acesso em: 23 jan. 2023

MELCHIADES, F. G. *et al.* **Viabilidade da Fabricação de Porcelanatos Via Seca a Partir de Massas de Cor de Queima Clara. Parte I: Condições de Moagem e Homogeneização da Massa.** *Cerâmica Industrial*, v. 17, n. 4, 2012. Disponível em: <https://ceramicaindustrial.org.br/journal/ci/article/5876574d7f8c9d6e028b47cb>. Acesso em: 08 jan. 2024.

MENEGAZZO, A. P. M. **Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato.** Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Ana%20Paula%20Margarido%20Menegazzo_D.pdf. Acesso em: 31 jan. 2023.

MEZQUITA, A. *et al.* Energy saving in ceramic tile klins: Cooling gas heat recovery. **Applied Thermal Engineering**, v. 65, 2014, p. 102-110. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.01.002>. Acesso em: 24 nov. 2022.

MEZQUITA, A. *et al.* How to reduce energy and water consumption in the preparation of raw materials for ceramic tile manufacturing: Dry versus wet route. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, 2017, p. 1566-1570. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.082>. Acesso em: 24 nov. 2022.

MIUR, A. S. C. *et al.* Humic Acid degradation by the ozonation process: parameters effect and comparison of ozonation method. **Earth and Environmental Science**, v. 596, 2020. Disponível em: doi:10.1088/1755-1315/596/1/012044. Acesso em: 24 nov. 2022.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing.** Gulf Professional Publishing, 2019. ISBN: 978-0-12-815817-3.

MONFORT, E. *et al.* Brasil x Espanha: Consumo de energia térmica e emissões de CO₂ envolvidos na fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 4, 2011. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/587657487f8c9d6e028b47ac>. Acesso em: 18 ago. 2023.

MORAES, M. L. V. N. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/12877/1/AproveitamentoRes%c3%aduoBeneficiamento_Moraes_2007.pdf. Acesso em: 25 jan. 2023.

NASSETTI, G. Como melhorar a eficiência energética na indústria de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 1, 2010. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876573f7f8c9d6e028b4775>. Acesso em: 15 já. 2023.

OLIVEIRA, E. A. D. **Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de**

raios-X. Dissertação (Mestrado em Metrologia para Qualidade e Inovação) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18799/18799_6.PDF. Acesso em: 24 ago. 2023.

OLIVEIRA, J. D. N. D. **Avaliação de massa cerâmica com adição de resíduos industriais para uso em cerâmica vermelha.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. Disponível em: https://repositorio.ifes.edu.br/bitstream/handle/123456789/329/DISSERTA%c3%87%c3%83O_Avalia%c3%a7%c3%a3o_massa_cer%c3%a2mica_adic%c3%a7%c3%a3o_res%c3%adduos_industriais.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 11 dez. 2023.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos.** 2. Ed. Florianópolis: Ed. da UFSC, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/187929>. Acesso em: 23 nov. 2022.

OLIVEIRA, M. C. *et al.* Review on Energy efficiency progresses, technologies and strategies in the ceramic sector focusing on waste heat recovery. **Energies**, 2020, v. 13. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/22/6096>. Acesso em: 21 ago. 2023.

PASKOCIMAS, C. A. *et al.* Method for reducing defects in ceramic tile production. EP1083397B1.

PERES, F. **Valor de p, nível de significância e testes uni vs. bicaudais.** 2021. Disponível em: <https://fernandafperes.com.br/blog/valor-de-p-calculo/>. Acesso em: 12 dez. 2023.

PINHEIRO, A. S. **Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima a gás natural.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/15578>. Acesso em: 12 set. 2023.

PINTER JUNIOR, J. **Estudo da variação dimensional de porcelanato esmaltado de grande formato.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/215817/PCEM0552-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Acesso em: 27 jan. 2023.

PISSATO, E. **Gestão da mineração de areia no município de Guarulhos: aproveitamento de resíduos finos em cerâmica vermelha.** Tese (Doutorado em Engenharia de Minas e de Petróleo) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-10092009-173027/pt-br.php>. Acesso em: 11 dez. 2023.

PRADO, C. M. D. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe.**

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011. Disponível em: https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/6126/1/CAROLINA_MANGIERI_OLIVEIRA_PRADO.pdf. Acesso em: 31 ago. 2023.

PAVLOVETS, A. Y.; PAVLOVA, I. A.; FARAFONTOVA, E. P. Bochkarihinskoe clay as raw material to building ceramics production. **IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.**, v. 972, 2020. Disponível em: 10.1088/1757-899x/972/1/012045. Acesso em: 31 out. 2023.

REED, J. S. **Principles of ceramic processing**. 2 ed. New York: Wiley-Interscience, 1995.

RODRIGUEZ, A. M. *et al.* Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 1, 2004. Disponível em: <https://ceramicaindustrial.org.br/article/5876571d7f8c9d6e028b46ab/pdf/ci-9-1-5876571d7f8c9d6e028b46ab.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2023.

SACMI-IMOLA. Defeitos de revestimentos cerâmicos como uma consequência de regulação errada do forno. **Cerâmica Industrial**, v. 2, 1997. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/587656fc7f8c9d6e028b45e4/pdf/ci-2-1-2-587656fc7f8c9d6e028b45e4.pdf>. Acesso em: 12 set. 2023.

SALLA, J. S. **Nanopartículas de óxido de manganês e alumínio aplicadas como catalisadores na ozonização de ácidos húmicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/178983>. Acesso em: 16 dez. 2022.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. *et al.* Modelamento do proceso de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132002000400009>. Acesso em: 08 dez. 2023.

SANTANA, L. N. L. *et al.* Influência da composição e da taxa de aquecimento na formação do coração negro em peças obtidas com massas da cerâmica vermelha. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 55. 2011, Porto de Galinhas, **Anais**. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/55/PDF/03-005.pdf. Acesso em: 31 out. 2023.

SANTOS, C. M. F. D. **Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/122735>. Acesso em: 05 jan. 2024.

SANTOS, P. D. S. Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1975. 1 v.

SANTOS, K. M. C. *et al.* Natural gas dehydration by adsorption using MOFs and silicas: A review. **Separation and Purification Technology**, 2021, v. 276, n.

119409. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119409>. Acesso em: 25 nov. 2022.

SCARATTI, G. **Óxidos de metais de transição aplicados como catalisadores da ozonização de efluente simulado de refinaria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/135491/334835.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 09 dez. 2022.

SCHNITZER, M. Chapter 1 humic substances: chemistry and reactions. **Developments in Soil Science**, v. 8, p. 1-64, 1978. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70016-3](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70016-3). Acesso em: 19 out. 2023.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, v. 24, p. 435-442, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000400008>. Acesso em: 12 set. 2023.

SEBASTIÃO, R. B.; FERNANDES, P.; NANDI, V. S. Melhoria da eficiência energética de um forno cerâmico através da troca de queimadores. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 3, 2013. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/587657517f8c9d6e028b47e4/pdf/ci-18-3-587657517f8c9d6e028b47e4.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2022.

SETZ, L. F. G.; SILVA, A. C. D. **O processamento cerâmico sem mistério**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2022.

SILVA, J. G. D. **Reologia e microestrutura na estabilização de suspensões concentradas de Al_2O_3** . Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Belo Horizonte, 2003. Disponível em: https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/3088/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_ReologiaMicroestruturaEstabiliza%C3%A7%C3%A3o.PDF. Acesso em: 15 dez. 2023.

SILVA, R. A. D.; DINIZ, V. D. S. **Efeitos da temperatura no comportamento mecânico de matérias-primas utilizadas na produção de cerâmicas de revestimento em indústria do Cabo de Santo Agostinho – PE**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, 2021. Disponível em: <https://repository.ufrpe.br/handle/123456789/2712>. Acesso em: 08 fev. 2024.

SILVA, R. R. **Método de otimização global hibridizado com inteligência artificial para a reprodução de cores em revestimentos cerâmicos impressos a jato de tinta**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/247622/PENQ0978-T.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 20 mar. 2024.

SOUZA, R. M.; MONTEDOA, O. R. K. Melhoria de qualidade e redução de custo de produção com a reformulação de massa de porcelanato técnico. **Cerâmica Industrial**, v. 22, p. 12-18, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2017.028>. Acesso em: 23 jan. 2023.

SOUZA, T. C. **Estudo de matérias-primas fundentes alternativas ao feldspato na fabricação de produtos cerâmicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2020. Disponível em: http://bdtd.unifal-mg.edu.br:8080/bitstream/tede/1743/5/Dissertacao_TaynaCunhaSouza_2020_PPG_CEM.pdf. Acesso em: 24 jan. 2023.

TOLEDO, R. *et al.* Gas release during clay firing and evolution of ceramic properties. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 151-157, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.06.001>. Acesso em: 06 dez. 2023.

VALDIVIA, M. J. A. **Conversor ressonante para geração de ozônio aplicado à água de processos de higienização industrial, com controle digital**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/181188>. Acesso em: 28 ago. 2023.

VAN GELUWE, S.; BRAEKEN, L.; VAN DER BRUGGEN, B. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review. **Water Research**, v. 45, p. 3551-3570, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.016>. Acesso em: 29 ago. 2023.

VARGAS, D. D. T. **Desenvolvimento de modelo de gestão da qualidade de produto e processo produtivo de placas cerâmicas**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-14072021-141456/publico/2007VargasDesenvolvimento.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2023.

VASIĆ, M. V. *et al.* What is the most relevant method for water absorption determination in ceramic tiles produced by illitic-kaolinitic clays? The mystery behind the gresification diagram. **Cerâmica y Vidrio**, v. 61, p. 241-251, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.11.006>. Acesso em: 08 dez. 2023.

VERGNHANINI FILHO, R. **Uso eficiente do gás natural na indústria cerâmica: ciclo 2007/2008**. São Paulo: IPT, 2018. 3p. Disponível em: https://www.ipt.br/unidades_de_negocios/EN/artigos_tecnicos/1744-uso_eficiente_do_gas_natural_na_industria_ceramica:_ciclo_2007_2008.htm. Acesso em: 24 nov. 2022.

VIEIRA, A. W. **Comparação entre métodos para determinação da absorção de água em placas cerâmicas de revestimento – porcelanato**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/5199/1/ANGELA%20WATERKEMPER%20VIEIRA.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2023.

VIEIRA, A. W. **Análise do ciclo de vida de revestimento cerâmico**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2022.

VIEIRA, C. M. F.; TEIXEIRA, S. S.; MONTEIRO, S. N. Efeito da temperatura de queima nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha contendo chamote. **Cerâmica**, v. 55, p. 332-336, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000300014> . Acesso em: 14 dez. 2023.

WANG, T. C. *et al.* Transport characteristics of gas phase ozone in soil during soil remediation by pulsed discharge plasma. **Vacuum**, v. 101, p. 86-91, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.07.020>. Acesso em: 04 jan. 2023.

WANG, J.; ZHANG, X.; LI, G. Effects of ozonation on soil organic matter of contaminated soil containing residual oil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 12, p. 117-127, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0439-z>. Acesso em: 04 jan. 2023.

WESTERHOFF, P. *et al.* Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. *Water Research*, v. 33, n. 10, p. 2265-2276, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00447-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00447-3). Acesso em: 19 out. 2023.

ZHONG, X.; CUI, C.; YU, S. Formation of aldehydes and carboxylic acids in humic acid ozonation. **Water Air Soil Pollut**, v. 228, n. 229, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3418-1>. Acesso em: 19 out. 2023.