



**ADRIANA SILVA CALDAS**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS E  
RESISTÊNCIA MECÂNICA DE COMPÓSITOS CERÂMICOS  
INCORPORADOS COM RESÍDUO DE VIDRO FAZENDO  
USO DA ESTATÍSTICA DE WEIBULL**

São Luís  
2018

**ADRIANA SILVA CALDAS**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS E  
RESISTÊNCIA MECÂNICA DE COMPÓSITOS CERÂMICOS  
INCORPORADOS COM RESÍDUO DE VIDRO FAZENDO  
USO DA ESTATÍSTICA DE WEIBULL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como parte dos requisitos para obtenção do  
diploma de Graduação em Engenharia  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Denilson Moreira Santos

São Luís  
2018

Silva Caldas, Adriana.

Avaliação das Propriedades Tecnológicas e Resistência Mecânica de Compósitos Cerâmicos Incorporados com Resíduo de Vidro Fazendo Uso da Estatística de Weibull / Adriana Silva Caldas. - 2018.

55 f.

Orientador(a): Denilson Moreira Santos.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, Universidade Federal do Maranhão, 2018.

1. Argila. 2. Materiais. 3. Vidro. I. Moreira Santos, Denilson. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. DENILSON MOREIRA SANTOS  
Orientador DEDET/CCET/UFMA

---

Prof. Dr. WENDELL FERREIRA DE LA SALLES  
DETEQI/CCET/UFMA

---

Prof. Dr. AUDIRENE AMORIM SANTANA  
COEQ/CCET/UFMA

**18 de dezembro de 2018**

**DADOS CURRICULARES****Adriana Silva Caldas**

**NASCIMENTO** 08/10/1994 – SÃO LUÍS / MA

**FILIAÇÃO** Paulo Silva Caldas  
Alzerina Ferreira da Silva

**2013/2018** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais Paulo e Alzerina, que sempre acreditaram no poder transformador da educação e aos meus irmãos Fabíola, Ana e Renê.

.

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós, que em sua infinita bondade sempre trouxe a perseverança e a fé necessárias para seguir em frente.

À minha família, em especial meus pais, responsáveis por toda minha educação, sabedoria, princípios, ensinamentos e valores.

Ao meu orientador, Prof. Denilson Moreira Santos, pela orientação e auxílio.

Aos Professores, Audirene Amorim Santana e Wendell Ferreira de La Salles, que gentilmente aceitaram o convite de participarem da banca examinadora. A vocês, meu muito obrigada!

Agradeço também, aos demais professores do curso de Engenharia Química e do Departamento de Tecnologia, por todo aprendizado. Em especial ao professor Jaiver Efen Jaimes Figueiroa, por todos os conselhos, direcionamentos e apoio que foram fundamentais na concretização desse sonho.

Às minhas amigas/irmãs Danielle e Daniela, que me acompanharam por toda a vida acadêmica e foram fundamentais ao longo dessa jornada. Amo vocês!

Ao meu amigo Presley Xavier, meu sincero muito obrigada por toda amizade, companheirismo e apoio nos momentos bons e difíceis.

Aos demais parceiros durante essa jornada: Thaís, Vanessa e Bruno. Em especial, a Ancelmo Queiroz, a quem tenho imenso amor, carinho e admiração. Obrigada por todo apoio e companheirismo que foram fundamentais nos últimos meses; e Thiago Sousa, com quem, no último ano, compartilhei os momentos mais difíceis, mas de grande crescimento pessoal e profissional que levarei por toda a vida. Vou sempre lembrar de vocês com muito carinho!

“Quanto mais conscientes do que somos, fazemos e podemos, muito mais próximos estaremos da realização para qual fomos projetados...”

*Pe. Fábio de Melo*

CALDAS, Adriana Silva. **Avaliação das propriedades tecnológicas e resistência mecânica de compósitos cerâmicos incorporados com resíduos de vidro fazendo uso da estatística de Weibull**. 2018. 55f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

## RESUMO

A destinação final adequada dos resíduos sólidos urbanos é um dos maiores problemas da sociedade moderna. Atualmente, a indústria cerâmica, que utiliza argila como matéria-prima principal, é um dos setores que emprega como alternativa viável a aplicação e incorporação de diversos resíduos como forma de minimizar os impactos ao meio ambiente, dentre eles, destaca-se o resíduo de vidro. Este estudo busca verificar a viabilidade do aproveitamento de rejeitos de vidro oriundos de uma vidraçaria local incorporando-os a argila. Avaliou-se as propriedades tecnológicas dos corpos de prova em cinco composições contendo: 0, 5, 10 e 15% de vidro e tratados termicamente a 850, 900 e 950°C. Observou-se que a adição diminui a absorção de água e porosidade aparente enquanto que a retração linear e tensão de ruptura aumentam. Estes comportamentos podem ser explicados em termos da quantidade de óxidos fundentes do vidro adicionado e da quantidade da dispersão das partículas de pó de vidro na argila. A microestrutura das cerâmicas foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. A estatística de Weibull foi usada para analisar a reprodutibilidade e confiabilidade do ensaio de resistência mecânica. Os resultados mostraram que a condição de sinterização mais favorável foi de 950°C, na qual obteve-se módulo de Weibull igual a 14 e os valores de  $R^2$  obtidos foram maiores que 0,8544, indicando que os dados se ajustam a uma distribuição de Weibull. A adição de resíduo de pó de vidro mostrou ser um eficiente fundente, pois além de acelerar o processo de densificação durante a queima do produto cerâmico permite sua incorporação em massas cerâmicas, principalmente, para produtos com baixa função estrutural.

**Palavras-chave:** Argila. Vidro. Materiais.

CALDAS, A. S. **Evaluation of the technological properties and mechanical strength of ceramic composites incorporated with glass residue making use of Weibull's statistics.** 2018. 55f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

### **ABSTRACT**

Final disposal proper of urban solids waste is one of the major problems of modern society. Currently, the ceramic industry which uses clay as the main raw material, is one of the sectors that uses as a viable alternative the application and incorporation of several wastes as a way of minimizing the impacts to the environment, among them, the residue of glass. This study aims to verify the feasibility of using glass wasted from a local glazing incorporating them to clay. The technological properties of the test specimens were evaluated in five compositions containing: 0, 5, 10 and 15% glass and heat treated at 850, 900 and 950 ° C. It has been observed that addition decreases water absorption and apparent porosity while linear retraction and tensile stress increase. These behaviors can be explained in terms of the amount of melting oxides of the glass added and the amount of the dispersion of the glass powder particles in the clay. The microstructure of the ceramics was analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The Weibull's statistic was used to analyze the reproducibility and reliability of the mechanical strength test. The results showed that the most favorable sintering condition was 950 ° C, in which Weibull's modulus was equal to 14 and the  $R^2$  values obtained were greater than 0.8544, indicating that the data fit a distribution of Weibull. The addition of glass powder residue proved to be an efficient flux, since in addition to accelerate the densification process during the burning of the ceramic product, it allows its incorporation in ceramic masses, mainly for products with low structural function.

**Keywords:** Clay. Glass. Material.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Quartzo.....	08
<b>Figura 2:</b> Feldspato Potássico.....	09
<b>Figura 3:</b> Difratoograma de raios-X da argila virgem (AV) e incorporada com 15% de vidro com tratamento térmico a 950°C.....	19
<b>Figura 4:</b> Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura nas composições de (a) 0% de vidro, (b) 5% de vidro, (c) 10% de vidro e (d) 15% de vidro, queimados a 950°C.....	20
<b>Figura 5:</b> Imagem de trinca na região de fratura do material obtida em MEV.....	21
<b>Figura 6:</b> Termograma da argila virgem (AV).....	23
<b>Figura 7:</b> Gráfico de absorção de água das composições com 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850, 900 e 950 °C.....	24
<b>Figura 8:</b> Gráfico de absorção de água das composições com 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850, 900 e 950 °C.....	25
<b>Figura 9:</b> Gráfico de densidade aparente nas composições com 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850; 900 e 950 °C.....	26
<b>Figura 10:</b> Gráfico de porosidade aparente das composições com 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850; 900 e 950 °C.....	28
<b>Figura 11:</b> Gráfico de perda ao fogo das composições de três séries de argila tradicional.....	29
<b>Figura 12:</b> Gráfico de retração linear pós queima das composições de três séries de argila tradicional.....	30
<b>Figura 13:</b> Gráfico de ruptura a flexão das composições de três com 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850; 900 e 950 °C.....	31
<b>Figura 14:</b> Ajuste Linear para determinação do módulo de Weibull.....	33

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Composições a serem investigadas.....	14
<b>Tabela 2:</b> Temperaturas de queima no processo de sinterização.....	15
<b>Tabela 3:</b> Absorção de Água das matérias-primas após queima.....	24
<b>Tabela 4:</b> Porosidade Aparente das matérias-primas após queima.....	27
<b>Tabela 5:</b> Perda ao fogo das matérias primas.....	28
<b>Tabela 6:</b> Módulos e Coeficientes de Determinação Weibull.....	32

***LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS***

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
AA	Absorção de Água
PA	Porosidade Aparente
DA	Densidade Aparente
TRF	Tensão de Ruptura à Flexão em 3 Pontos
PF	Perda ao Fogo
RL	Retração Linear
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Regulamentadora Brasileira
DTA	Análise Termo Diferencial
ATG	Análise Termo Gravimétrica
CP	Corpo de Prova

## SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	DADOS CURRICULARES.....	iii
	DEDICATÓRIA.....	iv
	AGRADECIMENTOS.....	v
	EPÍGRAFE.....	vi
	RESUMO.....	vii
	ABSTRACT.....	viii
	LISTA DE FIGURAS.....	ix
	LISTA DE TABELAS.....	x
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xi
	SUMÁRIO.....	xii
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>03</b>
2.1	Objetivos gerais.....	03
2.2	Objetivos específicos.....	03
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>04</b>
3.1	Argilas.....	04
3.2	Processamento Cerâmico.....	05
3.2.1	MATÉRIA-PRIMA.....	05
3.2.2	BRITAGEM.....	05
3.2.3	MOAGEM.....	05
3.2.4	PRENSAGEM.....	05
3.2.5	SECAGEM.....	06
3.2.6	SINTERIZAÇÃO.....	06
3.3	Quartzo.....	07
3.4	Feldspato.....	08
3.5	Inertes.....	09
3.6	Resíduos industriais.....	09
3.7	Reaproveitamento e Incorporação de Resíduos	10

3.7.1	RESÍDUOS DE VIDRO	10
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>12</b>
4.1	Material.....	12
4.1.1	ARGILA.....	12
4.1.2	VIDRO.....	12
4.1.3	VASELINA INDUSTRIAL.....	12
4.2	Instrumentos/equipamentos/software utilizados.....	12
4.3	Análises, métodos e procedimentos experimentais.....	13
4.3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	13
4.4	Análises Térmicas.....	13
4.5	Corpos de prova.....	14
4.5.1	FORMULAÇÃO.....	14
4.5.2	MOLDAGEM.....	14
4.5.3	SECAGEM.....	14
4.5.4	SINTERIZAÇÃO.....	15
4.6	Determinação das propriedades tecnológicas.....	15
4.6.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA).....	15
4.6.2	DENSIDADE APARENTE (DA).....	16
4.6.3	POROSIDADE APARENTE (PA).....	16
4.6.4	PERDA AO FOGO (PF).....	17
4.6.5	RETRAÇÃO LINEAR (RL).....	17
4.7	Estatística de weibull.....	18
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>20</b>
5.1	Difração de raios X (DRX).....	20
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
5.2.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA SUPERFÍCIE DE FRATURA....	21
5.3	Comportamento térmico das matérias-primas.....	23
5.4	Propriedades Tecnológicas.....	25
5.4.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA).....	25
5.4.2	DENSIDADE APARENTE (DA).....	27
5.4.3	POROSIDADE APARENTE (PA).....	28
5.4.4	PERDA AO FOGO (PF).....	29

5.4.5	RETRAÇÃO LINEAR (RL).....	31
5.4.6	MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO.....	33
5.5	Estatística de Weibull.....	34
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>36</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>37</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades industriais concorre para o aumento da quantidade gerada de resíduos sólidos, o que tem agravado o desafio a ser enfrentado pelas indústrias de descartar, dispor e tratar de forma sistemática, econômica e ambientalmente adequada os resíduos gerados nas suas atividades (GROENNER, 2007). A reciclagem e o reaproveitamento de resíduos têm se tornado uma preocupação mundial muito relevante nos últimos anos, visto que, a destinação adequada dos resíduos sólidos urbanos é um dos maiores problemas da sociedade moderna. Novos conceitos e soluções têm sido estudados dentro de uma visão de sustentabilidade e comprometimento com a questão ambiental (CALDAS, 2012).

Para Reis (2007) a utilização de matérias-primas alternativas vem ao encontro dos interesses de muitas indústrias que buscam um destino ecologicamente correto para seus subprodutos industriais. Atualmente, a indústria cerâmica, que utiliza argila como matéria-prima principal, é um dos setores que utiliza como alternativa viável a aplicação e incorporação de diversos resíduos como forma de minimizar os impactos ao meio ambiente, além de reaproveitá-los como matéria-prima em substituição a outros materiais. Dentre eles, destaca-se o resíduo de vidro.

Os produtos de vidro são, em princípio, totalmente reaproveitáveis seja através de reutilização, como o reenvasamento de garrafas, seja pela sua reciclagem para a fabricação de novos produtos de vidro. Contudo, enormes quantidades de vidro são dispostos em aterros, sem o desejável reaproveitamento. Sendo assim, torna-se necessário encontrar alternativas tecnológicas viáveis que permitam a reciclagem destes vidros de forma econômica e ecológica.

Os vidros são constituídos por silicatos não cristalinos que também contêm outros óxidos em sua composição, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os quais influenciam em suas propriedades (CALLISTER, 1999). Quando incorporado em misturas cerâmicas, a massa padrão tende a enriquecer-se de compostos fundentes, que são importantes na sinterização das peças e formulação dos produtos, acelerando o processo de densificação durante a queima e diminuindo a energia necessária para a sua fundição.

Os materiais cerâmicos apresentam uma série de defeitos que podem atuar como elementos concentradores de tensões e que determinam os pontos onde se inicia a fratura do produto. Por isso, não só fraturam com facilidade, como também tendem a apresentar uma variação grande e imprevisível na resistência mecânica.

A resistência mecânica de um produto depende de sua microestrutura e, principalmente, da distribuição e tamanho dos defeitos presentes. Como esta distribuição é quase sempre aleatória, a resistência avaliada experimentalmente apresenta uma dispersão. Para obter a resistência mecânica experimentalmente não é suficiente apresentar somente o valor médio, mas é essencial levar em consideração a dispersão dos resultados (GOUVÊA, 2002).

Isso leva à necessidade de empregar análise estatística em vista de sua utilização em design e fabricação.

Entre outras distribuições, a estatística de Weibull tem uma forte base teórica e tem sido usada nos últimos anos para estimar tanto a distribuição quanto a confiabilidade dos dados de fratura de materiais frágeis.

Sendo assim, o presente trabalho visa estudar as propriedades tecnológicas da argila tradicional oriunda do município de Rosário-MA, incorporada com diferentes proporções de pó de vidro, além de avaliar sua resistência mecânica, medida em termos de flexão três pontos através da estatística de Weibull.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a resistência mecânica de compósitos cerâmicos com resíduos de vidro fazendo uso da estatística de Weibull, bem como analisar suas propriedades tecnológicas e superfícies de fratura visando demonstrar a viabilidade de aplicação dos mesmos em produtos alternativos e contribuindo, assim, para a prática do desenvolvimento sustentável.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar mecânica e fisicamente os corpos cerâmicos por meio de ensaios de densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente, perda ao fogo e retração linear;
- Analisar área de fratura mediante utilização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar ensaios de flexão três pontos em compósitos de cerâmica com resíduos de vidro;
- Aplicar o método estatístico desenvolvido por Weibull na quantificação da resistência mecânica dos compósitos cerâmicos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Argilas

As argilas formaram-se na crosta terrestre pela desintegração de rochas ígneas sob a ação incessante dos agentes atmosféricos. Sua origem mais comum são os feldspatos, minerais existentes nos granitos e pórfiros. No entanto, a argila pode-se formar igualmente a partir de gnaisses e micaxistos (PETRUCCI, 1995).

Segundo Santos (1989) argila é definida como sendo um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade, apresentando partículas de diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

De forma geral, o termo argila não tem significado genético: é usado para os materiais que são o resultado do intemperismo (modificações de caráter físico (degradação) e químico (decomposição) que as rochas sofrem), da ação hidrotérmica ou se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (MELLO, 2011; ABREU, 1973; SANTOS, 1989).

Do ponto de vista químico, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Todas as argilas são constituídas basicamente por partículas cristalinas bastante pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Quimicamente, argilominerais, são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, além de apresentar, na maioria das vezes, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. As argilas também contêm outros materiais e minerais, tais como "matéria orgânica", sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, além de minerais não-cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989).

As principais razões para utilização da argila com matéria-prima na fabricação de produtos cerâmicos são: a) plasticidade; b) resistência mecânica após queima adequada, para uma série de aplicações; c) aplicação de técnicas de processamento simples; e d) disponibilidade em grandes quantidades.

A argila é o principal componente da matéria-prima da cerâmica estrutural, participando da composição da massa cerâmica como matéria-prima específica, acessória ou alternativa. Formada por grande quantidade de material amorfo, predominando o cristalizado, a argila não é um mineral, mas sim um agregado de minerais e substâncias coloidais (GOMES, 1988).

A maioria das aplicações da argila situam-se no domínio da cerâmica, onde suas propriedades básicas são a plasticidade e o endurecimento quando queimada. A argila pode ser trabalhada facilmente e, após a queima, a forma escolhida permanece e o objeto torna-se resistente, térmica e mecanicamente (GOMES, 1986).

## **3.2 Processamento Cerâmico**

### **3.2.1 MATÉRIA-PRIMA**

A matéria-prima utilizada é basicamente a argila comum; a massa resultante pode ser denominada simples ou natural, sendo composta por matéria orgânica, impurezas e minerais de ferro.

### **3.2.2 BRITAGEM**

Usada quando a argila se encontra seca e dura. Sua função é quebrar a argila em grãos menores, preparando-a para fases posteriores.

### **3.2.3 MOAGEM**

Reduz o tamanho dos grânulos de argila, de forma a homogeneizar a granulometria das partículas.

Sabe-se que características como tamanho de partículas e distribuição de tamanho de partículas de uma matéria-prima da massa cerâmica influenciam a etapa de densificação e na microestrutura do corpo cerâmico (VILLANOVA; BERGMANN, 2010).

Na indústria cerâmica é bastante utilizado o moinho de bolas, ou moinho Alsing, tanto na moagem de pastas, seco ou a úmido e o processo pode ser contínuo ou intermitente, embora o mais comum na indústria cerâmica seja a moagem descontínua e a úmido (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

### **3.2.4 PRENSAGEM**

A conformação transforma a massa em corpos definidos, consolidados e apresentando uma particular geometria e estrutura. A seleção do processo de conformação por extrusão ou

prensagem para um produto específico depende do tamanho, da forma e das tolerâncias adicionais do produto desejado (PEDROTI *et al.*, 2011).

### 3.2.5 SECAGEM

A secagem consiste na eliminação da água por evaporação presente nos interstícios que preenchem os poros das partículas e entre as partículas da massa cerâmica (VIEIRA; MONTEIRO, 2004).

Segundo Van Vlack (1973), a água depositada entre as partículas das peças cerâmicas deve ser eliminada na etapa de secagem, pois no início da etapa de queima essa água provoca fissuras indesejáveis nos produtos. Quanto maior for o teor de umidade numa peça, maior será sua retração.

Para Beltran *et al.*, (1995) a água de conformação pode ser dividida em dois tipos: o primeiro é denominado de água intersticial. O segundo é denominado de água livre ou água de plasticidade. A água intersticial está relacionada com a água necessária para preencher os poros das partículas. Já a água de plasticidade localiza-se entre as partículas argilosas, separando-as e facilitando a trabalhabilidade no processo de conformação. É este último tipo de água que é responsável pela retração das peças.

Sendo assim, os defeitos mais comuns provocados pela retração são: deformações, empenamentos e fissuras (CARDOSO, 1995).

### 3.2.6 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é o ponto de integração máxima dos minerais da argila durante a queima. Ultrapassando este estágio os blocos cerâmicos entram em desintegração e se fundem, derretendo e se tornando uma pasta.

Segundo Van Vlack (1984), o princípio da queima consiste na redução dos poros entre as partículas e uma simultânea contração do bloco, combinada com o aumento da união e da resistência de ligações químicas entre partículas adjacentes quando aquecidas em altas temperaturas.

A sinterização é a etapa que exige o maior controle no processamento cerâmico, pois ocorrem diversas reações de caráter físico e químico e transformações físicas na massa. O controle destas reações torna-se importante para evitar defeitos como trincas e contrações diferenciais no produto. Assim, uma forma de minimizar estes problemas é ajustar o ciclo de

queima compatível com alguns fenômenos que ocorrem durante a sinterização, tais como: eliminação de matéria orgânica e expansão do quartzo (300 a 600°C), liberação de gases CO<sub>2</sub> e reações químicas (870 a 900°C) e acima de 1000°C a formação de fase líquida.

Destas reações, a expansão do quartzo é responsável por causar defeitos como as trincas ou microtrincas no produto acabado. Este quando aquecido a 573°C, sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo  $\alpha$  (baixa temperatura) para quartzo  $\beta$  (alta temperatura), acompanhado de aumento de volume de suas partículas. Esta transformação gera tensões internas no produto que poderão ser aliviadas pela formação das fases vítreas em temperatura acima de 900°C (ZAUBERAS; RIELLAS 2001).

A formação da fase vítrea é originada pelos feldspatos de potássio (microclima) e sódio (albita), que em temperaturas elevadas formarão fase líquida de baixa viscosidade que ocuparão os espaços vazios entre as partículas mais refratárias, tornando os produtos mais densos após queima (BORBA, 1996; MELCHIADES, 1996).

### 3.3 Quartzo

O quartzo é um mineral formado por óxidos de silício, que possui grandes cristais transparentes e bem formados (Figura 1). O quartzo pode ser natural (extraído da natureza) ou cultivado (produzido a partir do crescimento hidrotérmico da indústria). O quartzo na indústria é utilizado em função da quantidade de impurezas e de algumas normas específicas que cada segmento de indústria requer (PRADO, 2014).

Por apresentar um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado. Também é utilizado como o principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto. Quando aquecido a 573 °C, sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo  $\alpha$  (baixa temperatura) para quartzo  $\beta$  (alta temperatura), acompanhada de aumento de volume de suas partículas. Esta transformação gera tensões internas no produto que poderá ser aliviada pela formação das fases vítrea em temperaturas acima de 900°C (ZAUBERAS; RIELLA, 2001).

**Figura 1:** Quartzo.



Fonte: Microel (2015).

### **3.4 Feldspato**

Segundo Ramos (2001) o nome feldspato (Figura 2) tem origem no alemão feld (campo) e spath (pedra). São os minerais mais difundidos nas rochas eruptivas, das quais constituem cerca de 60%, além do que, estão presentes como constituintes mineralógicos essenciais em quase todas as rochas eruptivas (BIFFI, 2002).

Constituem o grupo de minerais mais abundante na crosta terrestre e engloba uma série de silicatos de alumínio, contendo proporções variadas de potássio, sódio, cálcio e ocasionalmente bário. Os pegmatitos têm sido a principal fonte de feldspato, devido a presença de grandes cristais, pureza e abundância (COELHO et al., 2000).

Desempenham o papel de fundentes proporcionando as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação que mais contribuem para a diminuição da porosidade do produto cerâmico conferindo-lhes as propriedades desejadas (RODRIGUEZ; PIANARO; TORRES, 2004).

A importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com sua capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. Este líquido formado tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, dependendo de sua viscosidade, eliminando assim a porosidade (RIELLA; FRANJNDLICH; DURAZZO, 2002).

**Figura 2:** Feldspato.



Fonte: Dembsky (2008).

### 3.5 Inertes

Os inertes, fundamentalmente o quartzo, quartzito ou areia feldspática, atuam na redução da retração da queima e regula a relação  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , importante parâmetro para a formação da mulita (fase aluminosilicato,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). A reatividade do quartzo livre com relação aos óxidos presentes na massa depende da sua granulometria e do ciclo de queima utilizado (RESTREPO; DINGER, 2003).

A dissolução do quartzo residual na fase líquida é de grande importância no controle da viscosidade da fase líquida. A sílica aumenta a viscosidade da fase líquida, aumentando a tenacidade desta fase. A taxa de dissolução é fortemente influenciada pelo diâmetro da partícula (HANDBOOK OF CERAMICS, 1979).

Durante muito tempo este material foi utilizado unicamente devido a sua abundância e baixo custo. Porém, hoje já se sabe da sua influência em diversas propriedades nas peças cerâmicas, destacando-se: resistência mecânica, retração, estabilidade dimensional a temperaturas elevadas e outras (QUEIROZ, 2009).

### 3.6 Resíduos Industriais

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, e muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, principalmente graças a dois fatores de extrema importância: a) o acúmulo de matérias primas e insumos, que envolve sérios riscos de

contaminação por transporte e disposição inadequada; e b) ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica a geração de resíduos (DURAN; KUBOTA; PELEGRINI, 2000).

Em função deste panorama, muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais (HEATLEY, 1995).

Infelizmente, a aplicabilidade destes tipos de sistemas está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam em tecnologias evolutivas e ainda indisponíveis universalmente. Assim, o estudo de novas alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica.

### **3.7 Reaproveitamento e Incorporação de resíduos**

O aproveitamento dos rejeitos industriais para uso como materiais alternativos não é novo e tem dado certo em vários países do Primeiro Mundo, sendo três as principais razões que motivam os países a reciclarem seus rejeitos industriais; primeiro, o esgotamento das reservas de matérias-primas confiáveis; segundo, o crescente volume de resíduos sólidos, que põem em risco a saúde pública, ocupam o espaço e degradam os recursos naturais e, terceiro, a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pelas altas do petróleo (MENEZES, 2002).

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica como uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Ademais, é uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação da oferta de matérias-primas, e a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (WENDER; BALDO, 1998).

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica, energética etc. que,

independentemente de sua origem, têm utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica, enquanto praticamente todos os tipos de resíduos urbanos podem ser incorporados nas formulações cerâmicas após tratamento adequado.

### 3.7.1 RESÍDUOS DE VIDRO

Segundo a ABIVIDRO (Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro), o Brasil produz atualmente cerca de 2130000 t de vidro, onde 42% correspondem a embalagens, tais como: garrafas, frascos e potes, etc., enquanto os demais, em princípio, deveriam ser utilizados apenas uma única vez, como as embalagens de bebidas alcoólicas, cosméticos, produtos químicos, etc. Sendo assim, na prática, enormes quantidades são descartadas em aterros ou locais impróprios. Portanto, uma das alternativas para o resíduo de vidro é incorporá-lo como matéria-prima na massa de materiais cerâmicos (GODINHO *et al.*, 2004).

O pó de vidro é um resíduo industrial inerte, mas se levado aos rios pode aumentar o pH e a turbidez das águas. Este resíduo quando incorporado em misturas cerâmicas tem um bom potencial como um novo fundente para substituição do tradicional feldspato, e torna possível a obtenção de uma fase vítrea durante a queima do grês porcelanato. Considerando as similaridades entre o resíduo de vidro e feldspato sódico, composições foram reformuladas, substituindo o feldspato sódico por vidro. Os efeitos devidos aos usos destes resíduos foram investigados em experimentos de laboratório e discutidos em termos de comportamento de queima e propriedades mecânicas do material (RIBEIRO; LUZ, 2008).

A aceitação destes resíduos na massa cerâmica se deve a uma quantidade elevada dos teores de óxidos considerados fundentes, responsáveis pela densificação da estrutura durante a queima. Em outro estudo, resíduo de vidro com carbonato de cálcio foram incorporados a uma massa cerâmica para a fabricação de azulejos (GODINHO, 2004, apud GODINHO *et al.*, 2006).

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Material**

#### **4.1.1 ARGILA**

As amostras de argila foram coletadas no município de Rosário-MA onde receberam tratamento prévio de remoção de impurezas e, em seguida, expostas ao sol e ao vento para secagem preliminar.

O produto desta secagem resultou em um material sólido em forma de torrões, o qual foi triturado em pilão metálico e, em seguida, peneirado a 60 mesh para ajuste granulométrico.

#### **4.1.2 VIDRO**

Os resíduos de vidro utilizados para a obtenção do material em pó empregado experimentalmente foram provenientes de rejeitos de uma vidraçaria local. Os resíduos foram triturados em pilão metálico, peneirados em peneiras de 60 mesh e segregados para posterior preparação dos corpos de prova.

#### **4.1.3 VASELINA INDUSTRIAL**

Utilizou-se vaselina industrial para auxiliar no processo de remoção do corpo de prova do molde metálico após etapa de prensagem.

### **4.2 Instrumentos/equipamentos/software utilizados**

Os equipamentos utilizados foram: balança semi-analítica (modelo BL320H, Shimadzu, Japão); estufa elétrica (modelo Solab SL-110); forno elétrico (modelo Linn Elektro Therm CC405); máquina de ensaios flexão três pontos (modelo biopdi); Prensa Hidráulica (modelo MARCON-60); Difratorômetro de raios-X (modelo Brucker/ advanced); Microscópio Eletrônico de Varredura ( modelo TM3030, HITACHI); paquímetro (modelo Vis, Polônia); molde metálico; peneira 60 mesh.

### **4.3 Análises, métodos e procedimentos experimentais**

#### **4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E ANÁLISE MICROESTRUTURAL**

##### *4.3.1.1 Difração De Raios X*

A composição mineralógica qualitativa foi obtida por meio de difração de raios X (DRX), em amostras da argila virgem (AV) e tratada termicamente a 950°C na composição de 15% de vidro, a fim de verificar o comportamento da mesma na ausência e presença da máxima concentração de vidro proposta. Utilizou-se o equipamento BRUCKER/ D8 ADVANCED, pertencente à Central Analítica de Materiais (CEMAT/PPGF-UFMA).

##### *4.3.1.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)*

A microestrutura das cerâmicas queimadas selecionadas foi analisada por MEV, onde observou-se a região de fratura dos corpos de prova nas composições de 0, 5, 10 e 15% de vidro.

### **4.4 Análises Térmicas**

O comportamento térmico das matérias-primas (100mg) foi estudado por análise térmico diferencial (DTA) e termogravimétrica (ATG) no intervalo de 10-1000°C usando hélio como gás de arraste a uma taxa de aquecimento de 5°C/min da temperatura ambiente até 1000°C.

### **4.5 Corpos de prova**

#### **4.5.1 FORMULAÇÃO**

Foram elaboradas quatro composições com mistura de argila e pó de vidro, conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1:** Composições investigadas.

<b>Matéria prima</b>	<b>Composição (%)</b>			
Argila	100	95	90	85
Vidro	0	5	10	15

Fonte: Próprio Autor (2018).

#### 4.5.2 MOLDAGEM

Para a compactação de cada corpo de prova foram utilizados 80g de cada mistura de argila e vidro previamente preparadas. Nesta etapa, à mistura destinada ao preparo de cada concentração, adicionou-se 10% de água em peso a fim de melhorar a consistência dos corpos de prova. Em seguida, homogeneizou-se a mistura com auxílio de espátula metálica e peneirou-se em peneira de 60 mesh visando ajuste granulométrico.

Os corpos de prova foram produzidos com a utilização de molde metálico parafusado. Utilizou-se vaselina industrial líquida em todo o seu interior para auxiliar na retirada das amostras após prensagem. A conformação deu-se por prensagem uniaxial com pressão de compactação de 40 Mpa por 30 segundos.

Produziu-se 120 corpos de prova, 30 de cada composição, com dimensões em torno de 80mm de comprimento, 42mm de largura e espessura levemente variável (11,3 a 11,4 mm).

#### 4.5.3 SECAGEM

Os corpos de prova foram levados à secagem em estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, suas dimensões foram medidas com auxílio de um paquímetro analógico para a realização do ensaio de retração linear após secagem, conforme descrito no item 5.4.5.

#### 4.5.4 SINTERIZAÇÃO

Os corpos de prova foram submetidos a três temperaturas de queima: 850°C, 900°C e 950°C, conforme mostra a Tabela 2.

**Tabela 2:** Temperaturas de queima no processo de sinterização.

Temperatura (°C)	Quantidade	Composição vidro (%)
850	10	0
		5
		10
		15
900	10	0
		5
		10
		15
950	10	0
		5
		10
		15

Fonte: Próprio Autor (2018).

## 4.6 Determinação das propriedades tecnológicas

### 4.6.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

Para a realização do ensaio de absorção de água, primeiramente, faz-se secagem em estufa a  $105 \pm 5$  °C e posterior determinação da massa seca ( $m_s$ ) dos corpos de provas por meio de pesagens em intervalos de 1h até peso constante.

Em seguida, para a determinação da massa úmida ( $m_u$ ), os corpos de prova foram colocados em recipientes de dimensões apropriadas preenchidos com água à temperatura ambiente, em volume suficiente para mantê-los totalmente imersos, no qual permaneceram por 24h até estarem aptos para a obtenção da massa úmida ( $m_u$ ). Tal procedimento foi desenvolvido como modificação ao descrito pela norma NBR 13818/1997.

A absorção de água foi expressa pela Equação 1:

$$AA = \frac{(m_u - m_s)}{m_u} \cdot 100 \quad (1)$$

onde:

$AA$  = Absorção de água (%);

$m_u$  = Massa úmida (g);

$m_s$  = Massa seca (g).

#### 4.6.2 DENSIDADE APARENTE (DA)

O procedimento para a realização deste ensaio foi baseado na norma ASTM C373-88 (2006), que expressa a razão entre a massa e o volume dos corpos após a sinterização. A densidade aparente foi expressa pela Equação 2:

$$DA = \frac{m_q}{v_q} \quad (2)$$

onde:

$DA$  = Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$m_q$  = Massa pós queima (g);

$v_q$  = Volume pós queima ( $\text{cm}^3$ ).

#### 4.6.3 POROSIDADE APARENTE (PA)

A porosidade aparente foi determinada conforme Equação 3. Para obtenção da massa imersa ( $m_i$ ), deixou-se os corpos de prova totalmente imersos em recipientes com água a temperatura ambiente por 10s e determinou-se suas respectivas massas.

$$PA = \frac{(m_u - m_s)}{m_u - m_i} \cdot 100 \quad (3)$$

onde:

$PA$  = Porosidade aparente (%);

$m_u$  = Massa úmida (g);

$m_s$  = Massa seca (g);

$m_i$  = Massa imersa (g).

#### 4.6.4 PERDA AO FOGO (PF)

Não há uma norma específica para a identificação da perda ao fogo. Baseou-se então no que a literatura normalmente apresenta (SANTOS, 1975; GOUVEIA, 2008; GUIMARÃES, 2015), conforme Equação 4:

$$PF = \frac{(m_s - m_q)}{m_q} \cdot 100 \quad (4)$$

onde:

$PF$  = Perda ao fogo (%);

$m_s$  = Massa seca (g);

$m_q$  = Massa pós-queima (g).

#### 4.6.5 RETRAÇÃO LINEAR

O comprimento dos corpos de prova foi medido após a moldagem, secagem em estufa e após sinterização. A Equação 5 foi utilizada para determinação da retração linear de secagem e queima.

$$R_{Li} = \frac{(L_i - L_f)}{L_i} \cdot 100 \quad (5)$$

onde:

$R_{Li}$  = Retração Linear;

$L_i$  = Comprimento do corpo de prova antes da secagem (110°C);

$L_f$  = Comprimento do corpo de prova após sinterização.

#### 4.6.6 TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO EM 3 PONTOS (TRF)

Para os ensaios de resistência foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos, com capacidade máxima de 60KN. A distância entre os apoios foi de 40mm. A velocidade de ensaio foi de 1mm/min.

O módulo de ruptura a flexão foi expresso pela Equação 6:

$$M = \frac{(3 \cdot P \cdot L)}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (6)$$

onde:

$M$  = Módulo de ruptura à flexão (MPa);

$P$  = Carga aplicada (N);

$L$  = Distância entre os apoios (mm);

$b$  = Largura do corpo de prova (mm);

$d$  = Espessura do corpo de prova (mm).

#### 4.7 Estatística de Weibull

Os dados experimentais de tensão de ruptura à flexão dos 120 corpos de prova confeccionados foram tratados estatisticamente por meio da estatística de Weibull. Os parâmetros importantes da distribuição de Weibull (tensão característica ( $\delta_0$ ) e módulo de Weibull ( $m$ )) foram estimados através de um método proposto por Askeland (2008).

Segundo Askeland (2008), a probabilidade de falhas, a tensão média aplicada e a tensão característica do material se relacionam segundo a expressão da Equação 7:

$$1 - P(X) = e^{-\left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^m} \cdot 100 \quad (7)$$

Aplicando logaritmo duas vezes chega-se a:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) \right] = \ln \left( \frac{\delta}{\delta_0} \right)^m \quad (8)$$

Sendo plotado  $\ln \left( \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) \right) \times \ln(\delta)$  obtém-se o módulo de Weibull ( $m$ ) com declividade da curva. Pode-se encontrar a probabilidade de falhas  $F$  dos CP por um método proposto por Wilks (1942), onde  $F = \left( \frac{i}{n+1} \right)$  quando  $\delta = \delta_0$ .

$F = 1 - \left( \frac{1}{e} \right) = 63\%$ . Se o Coeficiente de Determinação  $R^2_{0,05} > 0,8544$ , conclui-se que os dados se ajustam a uma distribuição de Weibull.

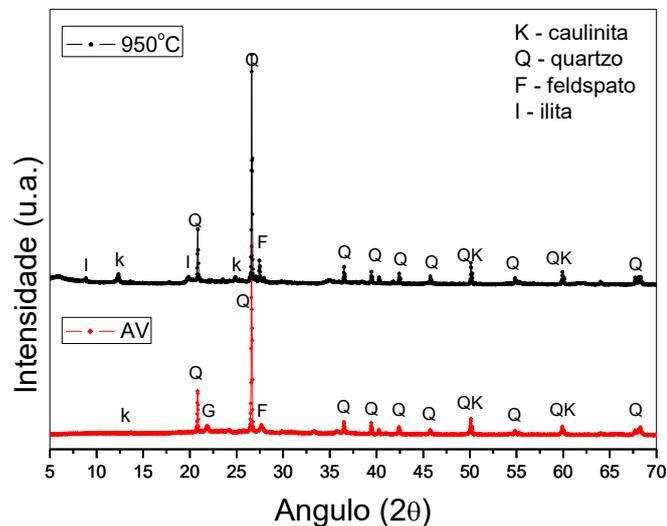
Utilizou-se o software Origin 8.0 para construção dos gráficos e análises de regressão linear.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 3 apresenta o difratograma de raios-X da argila utilizada. É possível constatar a predominância das fases minerais Quartzo, Caulinita, Feldspato e Ilita.

**Figura 3:** Difratograma de raios-X da argila virgem (AV) e incorporada com 15% de vidro com tratamento térmico a 950°C.



Fonte: O próprio autor (2018).

Nos limites de detecção da difração de raios X, não são evidentes mudança significativa de intensidade dos picos existentes que pudessem caracterizar uma reação entre a argila e o vidro adicionado.

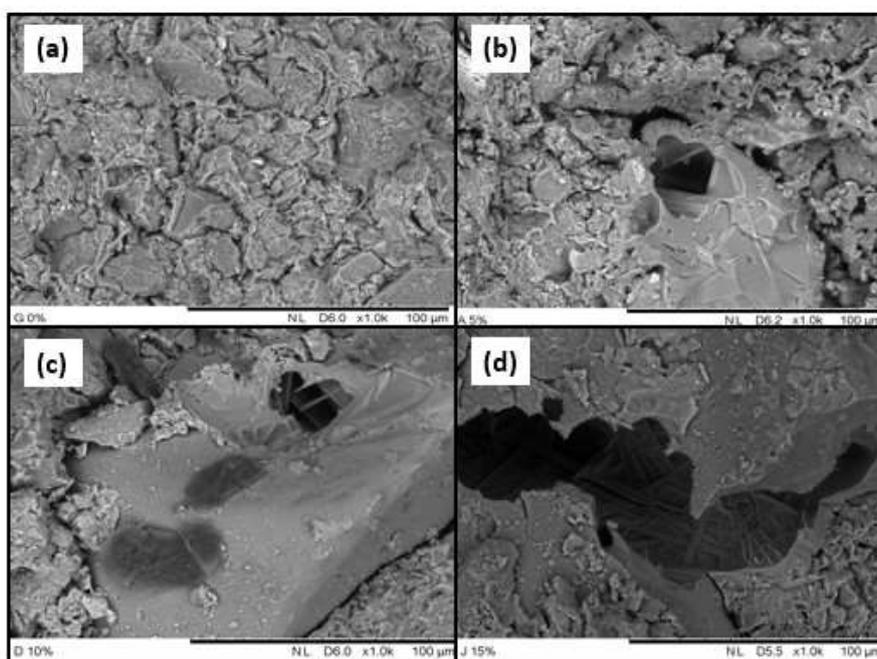
Observa-se o surgimento de picos de ilita após tratamento a 950°C. Estes resultados estão de acordo com o exposto por (SCAPIN, 2003) no qual afirma que o grupo ilita forma-se pelo desgaste de silicatos (Principalmente feldspato), alteração de outros minerais argilosos, degradação da muscovita, saturação por potássio e aquecimentos acima de 550°C.

## 5.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

### 5.2.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

A micrografia das superfícies de fratura pode ser observada conforme Figura 4.

**Figura 4:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura nas composições de (a) 0% de vidro, (b) 5% de vidro, (c) 10% de vidro e (d) 15% de vidro, queimados a 950°C (Temperatura de maior densificação do material).



Fonte: Próprio Autor (2018).

A microscopia eletrônica de varredura permite observar a rugosidade das cerâmicas, evidenciando também os defeitos.

O quartzo é um mineral naturalmente encontrado nas argilas. Embora tenha efeito benéfico para o processamento da cerâmica, geralmente ocorre também um comprometimento da resistência mecânica devido à sua transformação alotrópica a ~ 573 °C (FAENZA, 1993).

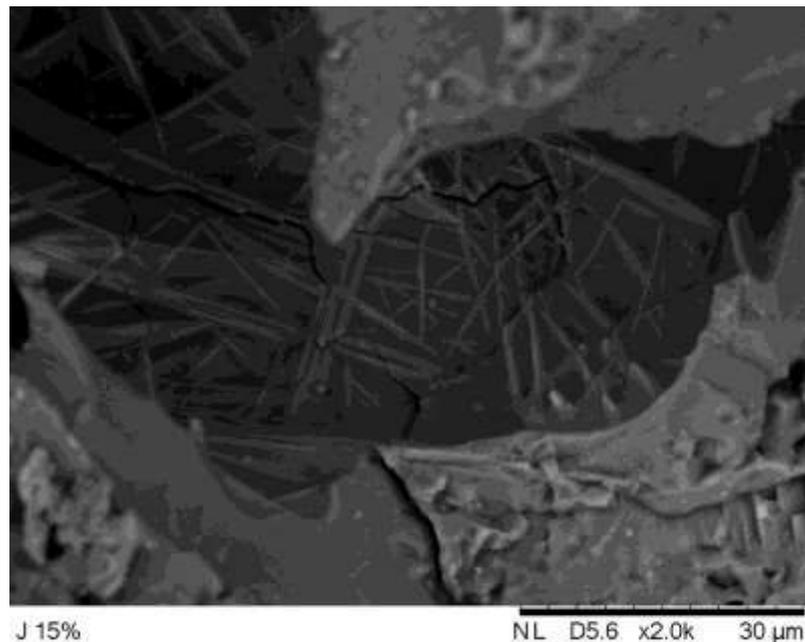
Quando aquecido a ~ 573 °C sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo  $\alpha$  (baixa temperatura) para quartzo  $\beta$  (alta temperatura), acompanhado de aumento de volume de suas partículas. Durante a queima da cerâmica, a 573°C, há um aumento de volume do produto devido à transformação do quartzo, gerando tensões internas na peça (RIELLA & ZAUBERAS, 2001).

Segundo Riellas & Zauberas (2001) a porosidade e o desenvolvimento das fases vítreas em temperaturas superiores a 900°C permitem o alívio destas tensões geradas pela variação de volume.

Sendo assim, de acordo com a Figura 4, pôde-se observar que o aumento da incorporação de vidro à massa cerâmica foi acompanhado por uma maior disponibilidade de fundentes, elevando gradualmente a quantidade de fase vítrea e reduzindo a porosidade aberta a um mínimo propiciando a densificação da peça. O quartzo que não se dissolveu na queima encontrou-se praticamente envolto por uma matriz de fases vítreas e cristalinas.

Pode-se visualizar, ainda, de acordo com a Figura 5, o surgimento de trincas resultantes das tensões internas no material que possivelmente se formaram em consequência da diferença de expansão térmica entre o quartzo e a matriz durante o resfriamento.

**Figura 5:** Imagem de trinca na região de fratura do material obtida em MEV.



Fonte: Próprio Autor (2018).

### 5.3 Comportamento térmico das matérias-primas

Os termogramas das Figuras 6 e 7 mostram as curvas DSC e ATG simultâneas para o material puro e incorporado com 10% de vidro, respectivamente e queimados na faixa de temperatura 10-1000°C.

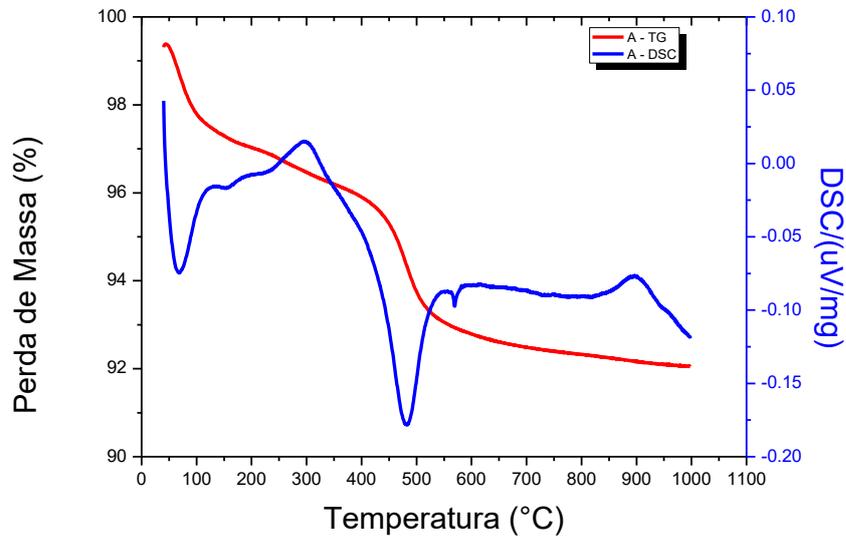
Na Figura 6 é possível identificar que a argila pura apresentou uma perda de massa que se deu em três estágios com transformações endotérmicas que podem ser observadas na curva DSC: o primeiro entre, aproximadamente, 48-300°C com máximo na curva DTA em torno de 55°C. Nesta faixa, a curva ATG também apresenta decaimento, evidenciando uma queda de massa devido à perda de água de umidade e início da liberação da água adsorvida nas partículas da argila.

A segunda perda ocorre entre, aproximadamente, 300- 540°C, com pico endotérmico a aproximadamente torno de 475°C, referente à eliminação de água estrutural, de substâncias orgânicas e à desoxidrilação de pequenas quantidades de ilita presente no material.

A última perda corresponde a desoxidrilação (perda de água estrutural) da caulinita cujo máximo se observa na curva DTA a 550°C, indicando a destruição da estrutura cristalina da caulinita (amorfização) com formação de metacaulinita (caulinita carente de grupos OH). Neste processo endotérmico, há a reorganização do alumínio de coordenação octaédrica na caulinita para o alumínio de coordenação tetraédrica a metacaulinita (BRAGANÇA, 2002).

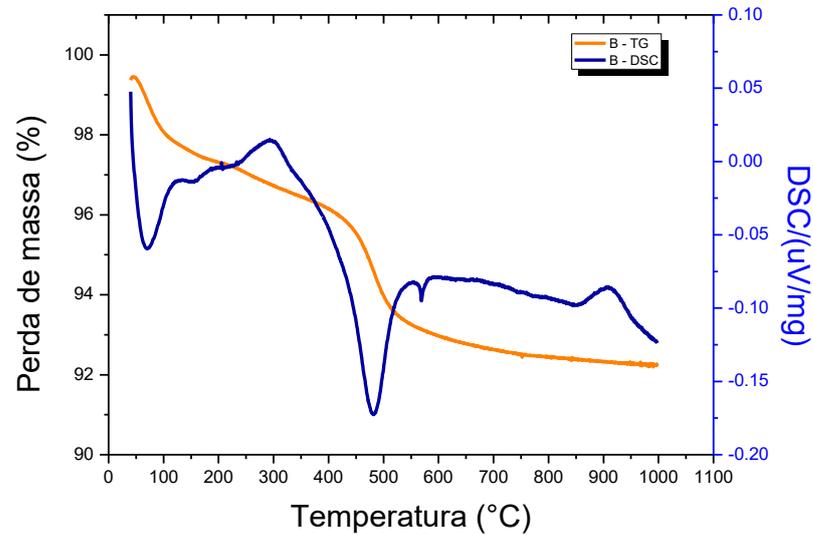
Ainda, observam-se dois efeitos exotérmicos de pouca intensidade: um a aproximadamente 300°C, associado a provável decomposição de matéria orgânica e outra banda a 900°C, a qual está relacionada com a nucleação da mulita (SANTOS, 2013).

**Figura 6:** Termograma da argila virgem (AV)



Fonte: Próprio Autor (2018).

Finalmente, na Figura 7 o gráfico apresenta comportamento semelhante ao da Figura 6, com picos endotérmicos por volta da mesma faixa de temperatura, porém, com perda de massa levemente reduzida. Tal fato está de acordo com o comportamento do material analisando-se em termos de perda ao fogo, uma vez que esta revelou perdas superiores para o material puro em comparação ao mesmo incorporado com 10% de vidro, o que, provavelmente, é resultante de perdas de água e matéria orgânica durante o processo.

**Figura 7:** Termograma da argila incorporada com 15% de vidro.

Fonte: Próprio Autor (2018).

## 5.4 Propriedades Tecnológicas

### 5.4.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para a Absorção de Água das matérias-primas a diferentes temperaturas de queima.

**Tabela 3:** Absorção de Água das matérias-primas após queima.

ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)				
T(°C)	PERCENTUAL DE VIDRO (%)			
	0%	5%	10%	15%
850	8,194582	8,123851	8,805916	7,612259
900	8,378909	8,025438	7,845686	7,319226
950	7,478266	7,710767	7,161517	6,254263

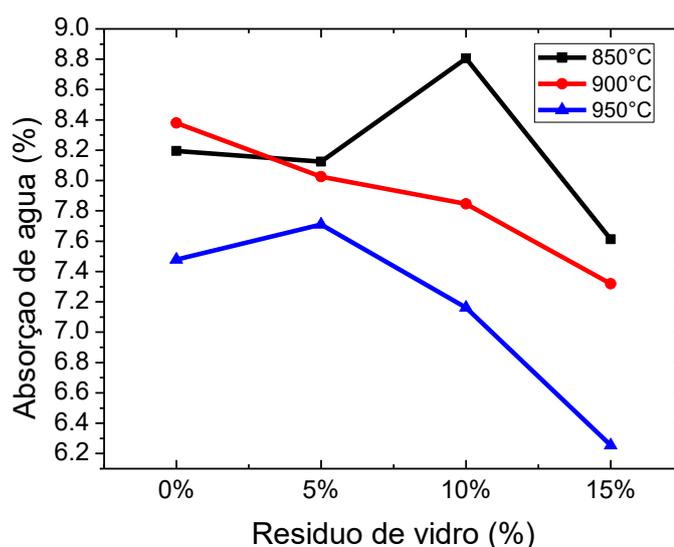
Fonte: Próprio Autor (2018).

Nota-se que o aumento da temperatura acarreta uma redução da absorção de água das cerâmicas nas composições de 5%, 10% e 15% de vidro. Com relação ao efeito da incorporação de vidro à argila, foi possível observar uma tendência de decréscimo de AA, sobretudo, na temperatura de 950°C.

Este resultado evidencia um comportamento esperado para o material uma vez que, segundo Vieira *et al.* (2004) o grau de AA tende a diminuir com o aumento da temperatura e incorporação de vidro. Tal fato está associado à ação fundente do vidro com a formação de fase líquida, preenchendo os poros e densificando o corpo cerâmico devido ao fenômeno da sinterização. Portanto, trata-se de uma indicação de que a quantidade de fase líquida formada contribui para reduzir a porosidade.

A Figura 8 ilustra o comportamento da absorção de água de todos os corpos de prova nas três séries de temperaturas.

**Figura 8:** Gráfico de absorção de água das composições com 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850, 900 e 950 °C.



Fonte: Próprio Autor (2018).

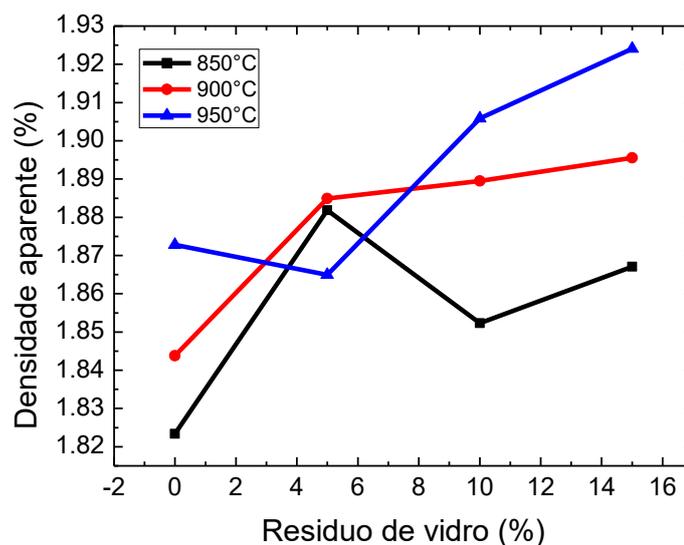
Ainda, para Souza *et al.* (2008) a absorção de água exerce influência em outras propriedades, como a resistência mecânica à flexão. Os referidos autores descrevem que a relação entre estas duas propriedades é inversamente proporcional, ou seja, quanto menor for o índice de absorção de água, mais resistente será a cerâmica.

Sendo assim, às matérias-primas incorporadas com vidro da série 950°C, sugere-se uma maior resistência mecânica se comparada às demais séries analisadas (850°C e 900°C).

#### 5.4.2 DENSIDADE APARENTE (DA)

A Figura 9 apresenta a variação de densidade aparente.

**Figura 9:** Gráfico de densidade aparente nas composições de 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850, 900 e 950 °C.



Fonte: Próprio Autor (2018).

De acordo com o gráfico, com exceção dos pontos indicativos de composição a 5% de vidro, a densidade aparente é crescente com o aumento de temperatura e incorporação de pó de vidro. Tal comportamento é ratificado por Tallini (2009) no qual reporta que tal acréscimo é esperado por ser decorrente do aumento de fase líquida no interior da amostra e consequente fechamento dos poros.

Além disso, a densidade aparente é inversamente proporcional à porosidade, conforme Jung *et al.* (2012). Tal fato reflete na resistência mecânica, uma vez que esta é inversamente proporcional à porosidade. Logo, diretamente proporcional à densidade (GUIMARÃES, 2015).

Sendo assim, de acordo com os resultados obtidos, do ponto de vista de resistência mecânica, aqueles que apresentam melhores comportamentos foram os corpos de prova tratados termicamente a 950°C na composição de 15% de vidro.

### 5.4.3 POROSIDADE APARENTE (PA)

A porosidade aparente dá a relação entre o volume ocupado pelos poros abertos pelo volume total ocupado pelo sólido. Ela segue, portanto, um comportamento semelhante ao de absorção de água, que representa o aumento de peso do material úmido em relação ao seco. Assim, tal qual a AA, a porosidade aparente dos corpos de prova apresentou, de forma geral, diminuição com aumento de temperatura e incorporação de vidro, onde menores valores de porosidade foram observados na série a 950°C e 15% de vidro em sua composição devido a densificação do material. Os dados estão apresentados na Tabela 4.

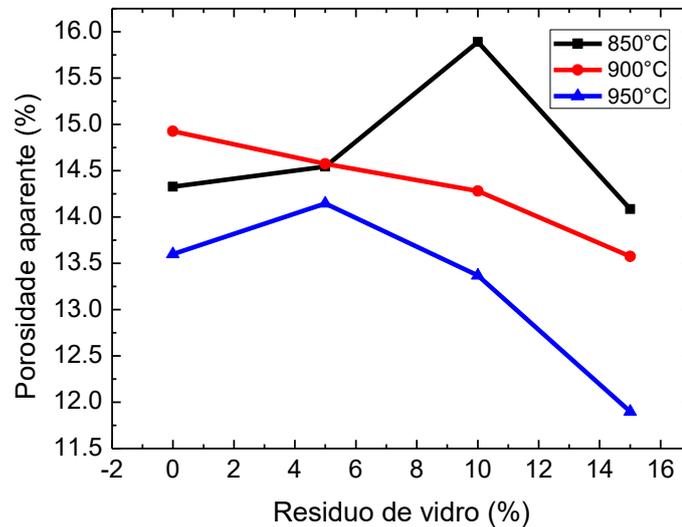
**Tabela 4:** Porosidade Aparente das matérias-primas após queima.

T(°C)	POROSIDADE APARENTE (PA)			
	PERCENTUAL DE VIDRO (%)			
	0%	5%	10%	15%
850	14,32562	14,54284	15,88982	14,08405
900	14,92582	14,57486	14,28113	13,57363
950	13,59819	14,14631	13,3671	11,89858

Fonte: Próprio Autor (2018).

Na Figura 10 pode ser visto que os resultados corroboram com os dados de AA e DA, pois maiores valores de porosidade indicam maior espaço dentro do corpo cerâmico que pode ser ocupado pela água.

**Figura 10:** Gráfico de porosidade aparente das composições com 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850; 900 e 950 °C.



Fonte: Próprio Autor (2018).

Segundo Fonseca *et al.* (2016), os poros atuam como concentradores de tensão e são a principal causa dos defeitos dos produtos cerâmicos, uma vez que facilitam o início das trincas e com isso, uma possível fratura. Além disso, a porosidade atua negativamente em diversas propriedades mecânicas como: módulo de elasticidade/cisalhamento/volumétrico; resistência à flexão, tenacidade à fratura, dureza entre outras.

#### 5.4.4 PERDA AO FOGO (PF)

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para Perda ao Fogo das matérias-primas a diferentes temperaturas de queima.

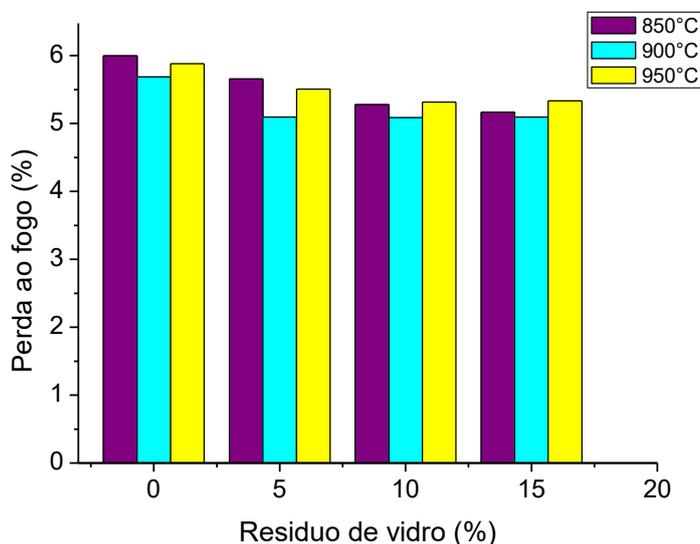
**Tabela 5:** Perda ao fogo das matérias-primas.

T(°C)	PERDA AO FOGO (PF)			
	PERCENTUAL DE VIDRO (%)			
	0%	5%	10%	15%
850	5,996562	5,654417	5,276594	5,165993
900	5,685679	5,095721	5,085033	5,093607
950	5,880123	5,505581	5,314447	5,334146

Fonte: Próprio Autor (2018).

Na Figura 11, o gráfico ilustrou o comportamento dos corpos de prova com adição de resíduos em relação a percentuais de perda de fogo.

**Figura 11:** Gráfico de perda ao fogo das composições de três séries de argila tradicional.



Fonte: Próprio autor (2018).

A série a 950°C apresentou oscilações quanto aos valores de perda ao fogo, sendo mínima a 10% de vidro e apresentando valor máximo a 0% de vidro em sua composição. Para a série a 900°C a perda ao fogo máxima foi a 0% de vidro e mínima a 5% de vidro em sua composição.

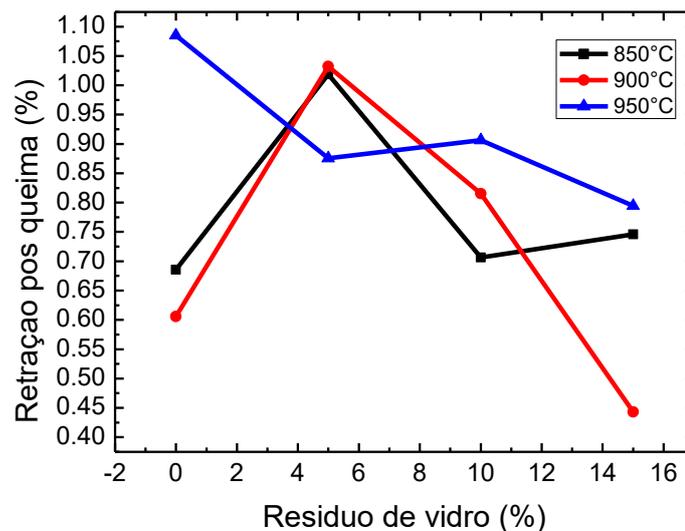
Já a série a 850°C apresentou diminuição da perda ao fogo à medida em que incorporou-se resíduo à composição do corpo de prova. Segundo Guimarães (2015), à medida que o resíduo é adicionado, maior é a perda de matéria orgânica presente no material, implicando em menor presença desta. Para Santos (1975), há a eliminação da quantidade de substâncias voláteis e matéria orgânica presente na composição, durante a sinterização.

Sendo assim, as maiores perdas ao fogo indicaram maior quantidade de água e matéria orgânica eliminadas durante a queima. Logo, é desejável que a perda destas substâncias seja pequena, pois assim a diferença dimensional antes e depois da queima será igualmente menor. Portanto, a série a 900°C apresentou melhor comportamento.

#### 5.4.5 RETRAÇÃO LINEAR (RL)

Segundo Guimarães (2015) a sinterização promove a redução dimensional por conta da diminuição dos espaços existentes entre as moléculas, havendo, pois, redução de poros. Portanto, sua importância reside numa previsão mais aproximada possível das dimensões finais dos produtos. Fora a busca do controle da qualidade das peças, este ensaio possibilita identificar composições que possuem maior probabilidade de surgimento de trincas e imperfeições, normalmente encontrados em corpos cerâmicos que tem elevados valores de RL. O gráfico da Figura 12 a seguir mostra o comportamento dos corpos de prova após processo de queima.

**Figura 12:** Gráfico de retração linear pós queima das composições de três séries de argila tradicional.



Fonte: Próprio autor (2018).

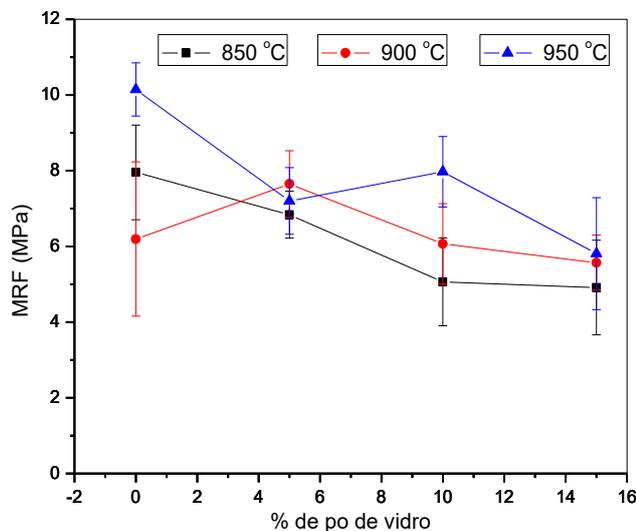
Segundo Storion *et al.* (2016) as medidas de retração linear permitem verificar a influência clara do teor de sólidos presentes, uma vez que quanto maior o teor de sólidos, menor a retração, já que há menos espaços vazios devido à maior presença de argila. Quanto menor a temperatura de queima, menor a retração da amostra.

Porém, graficamente não observou-se tal comportamento em relação ao aumento de temperatura e incremento de resíduo de vidro. Sendo assim, resultados satisfatórios foram obtidos na série a 900°C, nas composições de 5%, 10% e 15% de vidro.

#### 5.4.6 MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO (MRF)

A Figura 13 mostra o comportamento dos corpos de prova após ensaios de flexão três pontos.

**Figura 13:** Gráfico de ruptura a flexão das composições de três com 0; 5; 10 e 15% de pó de vidro, tratadas termicamente a 850; 900 e 950 °C.



Fonte: Próprio autor (2018).

É possível observar que com o aumento da temperatura de queima há um incremento da resistência mecânica das cerâmicas. Para a composição de 5% de vidro queimada a 900°C, notou-se um aumento de resistência mecânica em relação à queima a 950°C. Tal comportamento pode ser devido à segregação do vidro em determinadas regiões, enfraquecendo a cerâmica.

De modo geral, os resultados indicam uma tendência de elevação da resistência a flexão para temperaturas mais elevadas. Este comportamento pode estar relacionado com a maior sinterização da matéria devido ao aumento da temperatura, o que causa uma maior densificação e coesão das partículas, e as propriedades mecânicas apresentam uma melhora significativa. Logo, quanto mais lento for o ciclo de queima e maior a temperatura utilizada, maior será a

formação da fase líquida, resultando em um melhor produto acabado. Porém, cabe salientar que tais medidas tornam a produção mais lenta e onerosa.

Os valores reportados acima serão aplicados na determinação do módulo de Weibull, que, por sua vez, fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto.

### 5.5 Estatística de Weibull

A Tabela 6 mostra os resultados do módulo de Weibull ( $m$ ) e do coeficiente de correlação ( $R$ ), para os corpos-de-prova sinterizados em 850, 900 e 950 °C. Pode-se notar que, de forma geral, não houve uma tendência de aumento do módulo de Weibull com aumento da temperatura de sinterização. Tal fato pode ser decorrente de regiões não homogêneas de mistura de vidro e argila no corpo de prova, o que gerou defeitos atuantes como concentradores de tensão, responsáveis pelo aparecimento de poros e trincas. Porém, o aumento de temperatura proporcionou a formação de fase vítrea que minimizou a quantidade de defeitos e aumentou, assim, a resistência, o que pode ser corroborado por valores de módulos de Weibull mais elevados conforme Figura 14.

**Tabela 6:** Módulos e Coeficientes de Determinação de Weibull.

% PV	Temperatura de Queima					
	850°C		900°C		950°C	
	$m$	$R^2$	$m$	$R^2$	$m$	$R^2$
0	6,17	0,9700	2,91	0,9632	14,17	0,9728
5	10,5	0,9638	7,55	0,8723	7,93	0,9587
10	4,25	0,9504	9,42	0,8890	7,91	0,9143
15	3,44	0,9336	7,48	0,8931	3,20	0,8962

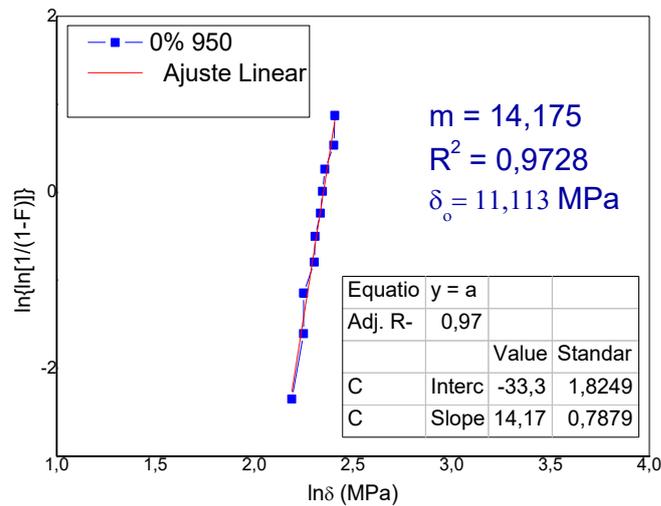
Fonte: Próprio autor (2018).

De acordo com Menegazzo *et. al.* (2002), quanto maior é o valor do módulo de Weibull ( $m$ ) menor é a dispersão dos dados de tensão de ruptura a flexão.

Ainda, pode ser observado também que os valores de  $R^2$  obtidos foram maiores que  $R_{0,05}^2 = 0,8544$ , conforme Figura 14. Isto é importante, pois segundo o método proposto por

Wilks (1942), se o Coeficiente de Determinação  $R^2_{0,05} > 0,8544$ , conclui-se que os dados se ajustam a uma distribuição de Weibull.

**Figura 14:** Ajuste Linear para determinação do módulo de Weibull.



Fonte: Próprio autor (2018).

Sendo assim, obteve-se a apresentação de um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica dos corpos-de-prova analisados e encontrou-se valores de  $m$  na faixa  $3 < m < 15$ , característico dos materiais cerâmicos tradicionais.

## 6 CONCLUSÃO

A partir da avaliação das propriedades tecnológicas apresentadas, os resultados indicam uma tendência de elevação da resistência à flexão para temperaturas mais elevadas, devido a maior densificação e formação de fase vítrea.

O comportamento térmico do resíduo na massa cerâmica não produziu grandes alterações, todos os processos endotérmicos e exotérmicos foram mantidos idênticos das matérias-primas base.

A estatística de Weibull contribuiu com uma importante representação de um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica dos corpos de prova analisados, uma vez que os coeficientes de correlação obtidos indicaram que os dados se ajustam a uma distribuição de Weibull. Encontrou-se valor do módulo de Weibull na faixa  $3 < m < 15$ , característico dos materiais cerâmicos tradicionais, (para materiais metálicos  $m$  fica próximo a 100).

Por fim, os resultados demonstram perfeitamente a viabilidade da incorporação do PV na massa cerâmica, principalmente, para produtos com baixa função estrutural.

## REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13816. Placas cerâmicas para revestimento** – Terminologia. Rio de Janeiro, 1997a.

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. 2. ed. São Paulo: Ed Edgard Blücher, 1973.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. CENGAGE Learning, Rio de Janeiro, pp. 190-196, 2008.

ASTM C373-88: **Standart Test Method for Water Absortion, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**. West Conshohocken: ASTM International, 2006.

BIFFI, G. **O grés porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3º ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 262p., 2002.

BORBA, C. D. D. *et al.* **Estudo de matérias-primas fundentes**. Cerâmica Industrial, v. 1, n.1, p.34-39, Mar/Abr. 1996.

BRAGANÇA, S. **Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas**. Porto Alegre: 2002. 212 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CALDAS, T.C. **Reciclagem de resíduo de vidro plano em cerâmica vermelha**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

CALLISTER, W. D. J. (1999). **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª Ed., Rio de Janeiro, LTC.

COELHO, J. M., SUSLICK, S. B., SOUZA, M. C. A. F. **Uma Abordagem sobre a Indústria do Feldspato no Brasil**. Revista Cerâmica Industrial, vol. 5, n. 1, p. 37-42, jan/fev, 2000.

DEMBSKY J. Rocks. Disponível em: <http://www.dembsky.net/rocks/>. Acesso em 15 de novembro de 2018.

DURAN, N.; KUBOTA, T, L.; **Pelegrini, R. Novas Tendências Para O Tratamento De Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas.** Química Nova, v.4, n. 1, Jan/Fev., 2000.

GODINHO, K.O; SILVA, A.G. P.; HOLANDA, J.N.F. **Efeito da granulometria e da dispersão de adições de pó de vidro sobre as propriedades de corpos de cerâmica vermelha queimado** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu- PR, Brasil, 2006.

GODINHO, K.O. **Incorporação de Vidro em Cerâmica Vermelha.** Dissertação. Universidade Federal do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes-RJ, 2004.

GOUVÊA, D. *et al.* **Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito.** Cerâmica Industrial, v. 7, n.1, Jan/ Fev., 2002.

GOUVEIA, D; CARVALHO, J. C; ANDRADE, A. M; MENEGAZZO, A.P.M. **Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito.** Cerâmica Industrial. v.7, n. 1, Jan/Fev, 2000.

GOUVEIA, F. P. **Efeito da incorporação de chamote (resíduo cerâmico queimado) em massas cerâmicas para a fabricação de blocos de vedação para o Distrito Federal – DF. Um estudo experimental.** Brasília: 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília, Brasília.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbernkian, 1988.

GROENNER, P.E.M. **Reaproveitamento do resíduo de fabricação de consumíveis para soldagem em tijolos de cerâmica vermelha.** (Dissertação) Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte-MG, 76 p., 2007.

GUIMARÃES, K. L. M. **Análise da adição de ossos bovinos e rochas ornamentais em massa cerâmica branca para a utilização em processos de conformação.** São Luís: 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Programa de Pós-Graduação em Design. Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

HANDBOOK OF CERAMICS (1979). **"Ceramics onographs"**. Verlag Shmidt Gmbh Freiburg I, Brg.

HEATLEY, W. R.; BARFIELD, W. M.; Tappi Journal 1995, 78, 197.

MELLO, I.S. **Argila de ocorrência de Alto Diamantino – MT utilizada para adsorção de cádmio: estudos cinéticos e termodinâmicos.** 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

MENEZES, R.R.; FERREIRA, A. G.; FERREIRA, H. **O estado da arte sobre o uso de resíduos O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativ como matérias-primas cerâmicas alternativas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, p.303-313, 2002.

PEDROTI, L. G. *et al.* **Desenvolvimento de massa cerâmica para blocos queimados e prensados.** Cerâmica Industrial, v. 16, n. 1, p. 25-30, Jan/ Fev., 2011.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de Construção.** 10.1 ed. São Paulo: Globo, 435p., 1995.

PRADO, A. D. **Efeito da Incorporação de Resíduo Industrial (Chamote, Mármore e Granito) para Produção de Revestimento Cerâmico.** 2014. 62 F. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto Federal do Maranhão, São Luís, 2014.

QUEIROZ, L. F. T. **Efeito Da Quantidade De Areia Quartzosa No Processamento, Microestrutura E Propriedades Da Cerâmica Vermelha Para Telhas.** Rio de Janeiro: 2009. 85 f. Dissertação ( Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro.

RAMOS, L. J. Feldspato. **Balanco Mineral Brasileiro 2001.** Disponível em <http://wvvn.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancominera12001/feldspato.pdf>. Acesso em 15 de Novembro de 2018.

REIS, J. P. **Incorporação de resíduos industriais em massa cerâmica usada na fabricação de tijolos.** Joinville: 2007. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville.

RESTREPO, J.J.; DINGER, D.R., (2003). **“Controle da deformação pirolítica em massas de porcelanas triaxiais usando uma análise dilatométrica”.** Cerâmica Industrial.v.8, n. 4,p. 37-48.

RIBEIRO, S.; LUZ, A.P. **Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato.** Revista Matéria, v. 13, n. 1, pp. 96 – 103, 2008.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. **Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis em Massas Cerâmicas**. Cerâmica Industrial, v. 7, n. 23 Maio/ Jun, 2002.

RIELLA, H. G., FRANJNDLICH, C., DURAZZO, M. **Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas**. Revista Cerâmica Industrial, vol. 7, n. 3, p. 33-35, mai/jun, 2002.

RODRIGUEZ, A. M. *et al.* **Propriedades de Matérias-Primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato**. Cerâmica Industrial, v.9, n. 1, Jan/Fev., 2004.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher,1975.

SANTOS, P. DE S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Ed Edgard Blücher,1989.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol. 1, ed. São Paulo: Edgar Blücher, 408p., 1989.

SANTOS, L. **Desenvolvimento de cerâmica vermelha com incorporação de cinzas de carvão e filito**. Marabá: 2013. 52 f. Trabalho de conclusão de curso. Faculdade de Engenharia de Materiais.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaio em Argilominerais**. São Paulo: 2003. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Autarquia Associada a Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

TALLINI, V. M. **Desenvolvimento De Novos Materiais Cerâmicos A Partir De Lodo De Estações De Tratamento De Água, Microesferas De Vidro De Jateamento, Sais De Neutralização De Ácidos De Baterias E Areia De Fundição**. Curitiba:2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

VILLANOVA, D.L; BERGMANN, C. P. **Influência da variação granulométrica das matérias-primas nas propriedades tecnológicas em corpos cerâmicos a base de cinza pesada de carvão mineral e vidro sodo-cálcico**. Cerâmica Industrial. V. 15, n. 2, p. 16- 2 mar/Abr., 2010.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciências e tecnologia dos materiais**. Tradução de Edson Monteiro. Rio de Janeiro: Elsevier, 1984. 566p.

WENDER, A.A.; BALDO, B.B. **O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico** - Parte II. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.3, n.1-2, p.34-36, 1998. Yalçin, N.; Servinç, V.; Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramics International*, Oxford, v.26, p.485-493, 2000.

WILKS, S. S. Determination of sample size for setting limits. *The analns of Mathematical Statistics*, n. 12, pp.91-96.

ZAUBERAS, R.T.; RIELLA, H, G. **Defeitos de Queima Causados pelo Quartzos em Monoporosas**. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2, p. 40-45 mar/ abr., 2001.