

INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE VIDRO PLANO EM CERÂMICA VERMELHA

[\[ver artigo online\]](#)Juan Peixoto Barroco Magalhães ¹

RESUMO

O presente trabalho visa a avaliar a influência de diferentes teores de resíduo nas propriedades físicas e mecânicas de uma composição típica de cerâmica vermelha em substituição à areia, utilizando o resíduo proveniente da primeira etapa de fabricação de vidros, os quais posteriormente sofrerão a têmpera. Corpos de prova cerâmicos foram preparados com incorporações de 0 e 20% de resíduo. As amostras foram obtidas por extrusão, secas e queimadas em 800, 900, 1000°C em forno de laboratório. Foram realizadas análises das matérias-primas, dentre as quais se podem destacar as térmicas, morfológicas, físicas e químicas, e posteriormente foram realizados testes nas peças cerâmicas queimadas. As propriedades obtidas de queima foram a densidade aparente a seco, densidade relativa, absorção de água, retração linear a seco, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão. Os resultados obtidos demonstraram que tanto o aumento do teor de vidro quanto o aumento da temperatura influenciaram positivamente nas propriedades estudadas, além de que o vidro atuou de modo a reduzir a temperatura adequada de queima. O resíduo de vidro plano é, portanto, um elemento fundente altamente recomendado para o setor de cerâmica vermelha, pois pode ser incorporado em quantidades de até 20% sem efeitos negativos nas propriedades, otimizando a quantidade de resíduo, além de atuar positivamente nas propriedades estudadas, reduzindo custos energéticos e de matéria prima.

Palavras-chave: Cerâmica Vermelha, Resíduo de Vidro Plano, Argila.

INCORPORATION OF FLAT GLASS' WASTE IN RED CERAMICS

ABSTRACT

The present work aims to evaluate the influence of different residue incorporations on the physical and mechanical properties of a typical red ceramic composition, replacing the sand, by using the residue from the first stage of tempered glass manufacturing. Ceramic specimens were prepared with incorporations of 0 and 20% of flat glass waste. The samples were obtained by extrusion, dried and fired at 800, 900, 1000 ° C in a laboratory oven. Analyzes of the raw materials were performed, among which the thermal, morphological, physical and chemical can be highlighted. Tests on the fired ceramic specimens were also performed. The firing properties obtained were the dry bulk density, relative density, water absorption, dry linear shrinkage, linear firing shrinkage and flexural strength. The results showed that both the increase of the glass content and the increase of temperature had a positive influence on the studied properties. Furthermore, it confirmed that the glass waste acted in order to lower the proper firing temperature. Flat glass waste is therefore a highly recommended fluxing element for the red ceramic industry, as it can be incorporated in quantities as significant as 20% without major negative effects on the properties, therefore optimizing the amount of waste used and acting positively on the properties studied, reducing energy and raw material costs.

Keywords: Red Ceramic, Flat Glass Waste, Clay.

¹ Engenheiro Metalúrgico e de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). Campos dos Goytacazes-RJ.
E-mail:juan13peixoto@hotmail.com



INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a geração de resíduos sólidos pelas indústrias do país vem sendo um assunto de destaque nos veículos de informação, devido principalmente ao aumento do número de problemas associados a esses resíduos. Esse aumento tem como justificativa:

- Aumento populacional e o conseqüente aumento da produção de resíduos;
- Urbanização: o aumento do número de habitantes nas grandes cidades resulta em geração de mais resíduos, além de uma redução dos locais disponíveis para disposição desses.
- Periculosidade dos resíduos gerados;
- Industrialização: com o avanço das indústrias, empresas estão aumentando a capacidade produtiva, gerando diariamente uma maior quantidade de resíduos;
- O aumento da geração de resíduos aumenta a sua disposição em locais inadequados, como lixões, agravando a situação ambiental.

Diante do exposto, torna-se necessário encontrar meios de se reaproveitar os resíduos, visando a uma compensação desse aumento dos problemas. Uma alternativa seria a incorporação desses na indústria de cerâmica vermelha, devido principalmente a diversidade de funções que os resíduos podem exercer nesses tipos de materiais, que apresentam natureza predominante plástica, em especial as provenientes de Campos dos Goytacazes (VIEIRA, 2011).

Alguns resíduos, por exemplo, atuam de modo a introduzir elementos não plásticos, ou inertes, ao material, enquanto outros têm como função a redução do gasto energético da etapa de queima. Essa atuação pode ser direta, através do fornecimento de energia por reações exotérmicas, ou indireta, através da redução da temperatura de fusão do material cerâmico. Uma grande quantidade de autores (CALDAS, 2012; CARVALHO, 2015; BUSCH, 2016) já estudaram esse tipo de reaproveitamento.

Um resíduo importante a ser considerado seria o de vidro. No Brasil, todos os produtos feitos com vidros correspondem em média a 3% dos resíduos urbanos, e cerca de 47% das embalagens de vidro foram recicladas em 2011 no país, somando 470 mil toneladas ao ano. Além disso, o resíduo é 100% reciclável, ou seja, pode ser reciclado de forma infinita (ABIVIDROS, 2019). No entanto, quando esse é descartado erroneamente no meio ambiente, ele pode ser muito prejudicial por alguns motivos, dentre os quais se pode destacar o fato de não ser biodegradável, e na maioria dos casos, possuir alto poder cortante.

Para o projeto em questão, pretendeu-se utilizar resíduo do processo de fabricação de vidros temperados como elemento fundente em cerâmica vermelha, sendo o resíduo retirado da etapa inicial de fabricação, ou seja, do corte do vidro plano.

Isso seria vantajoso tanto por um aspecto ambiental, pois evitaria o descarte em locais inadequados, quanto economicamente, devido tanto a substituição de matéria prima para a incorporação do resíduo, sendo esta a areia clara, quanto pela natureza fundente do vidro, que ajudaria a reduzir a temperatura de queima ideal para a obtenção do produto final.

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 MATÉRIAS-PRIMAS

A principal matéria prima do subsetor de cerâmica vermelha é a argila. Ela é um material natural composto por partículas extremamente pequenas de um ou mais argilomineral, sendo os argilominerais constituídos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo conter elementos alcalinos - sódio, potássio - e alcalinos terrosos - cálcio, magnésio. Além disso, apresentam outros elementos, minerais ou não, como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais.

A principal característica da argila é a sua capacidade de ser conformada plasticamente quando em contato com água, sendo as partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 2 μm (os argilominerais) as responsáveis por essa propriedade. Isso é esperado, pois essas apresentam maior área específica, conseqüentemente apresentando maiores alterações nas propriedades de capacidade de troca catiônica e de hidratação (GUERRA, 2009).

O termo plasticidade está diretamente relacionado com o comportamento desenvolvido pelo material quando esse se deforma permanentemente após a aplicação de uma força sem se romper, e mantém esta forma após a remoção da força. Isto é fundamental no processamento da cerâmica vermelha, em que a massa necessita apresentar resistência suficiente para permanecer na forma desejada após a conformação das peças, pois a falta dela pode ser danoso nos processos não automatizados, enquanto que, se excessivamente plástica, causa trincas de secagem (MÁS, 2005).

Essa resistência é denominada resistência a verde. Outras propriedades igualmente importantes são o tipo e porcentagem de argilominerais; índice de umidade; presença de outras substâncias; tamanho e forma das partículas e capacidade e troca de íons.

Além da argila, podem-se destacar outros componentes primordiais à massa cerâmica, como fundentes e materiais “inertes”, como o quartzo. Ainda que os três exerçam funções no decorrer de todo o processo produtivo, os plásticos são cruciais

na fase de conformação, enquanto os não plásticos (fundentes e inertes) contribuem especialmente durante o processamento térmico, otimizando propriedades como absorção de água e resistência mecânica (GUIMARÃES, 2017).

Os materiais não plásticos podem ser divididos em inertes, fundentes e formadores de fases cristalinas. Os fundentes atuam diretamente na redução de temperatura do composto, através da formação de um eutético, (ponto de menor temperatura de fusão do sistema) melhorando com isso propriedades como absorção de água e resistência mecânica, além de estabilizar as fases amorfas dos argilominerais decompostos.

Os formadores de fase cristalina se decompõem durante a queima formando óxidos e o dióxido de carbono. Posteriormente, os óxidos reagem com o quartzo e o feldspato (com pequeno tamanho de partícula) com a sílica e alumina, procedentes da decomposição dos minerais argilosos, formando fases cristalinas (GUIMARÃES, 2017).

1.2 RESÍDUOS EM CERÂMICA VERMELHA

A indústria da cerâmica vermelha é uma grande recicladora de resíduos dos mais variados tipos, devido principalmente às características físico-químicas das matérias-primas e às particularidades do processamento cerâmico.

Além disso, pode-se conseguir vantagens através da economia de matérias-primas de elevada qualidade, da diversificação da oferta de matérias-primas, muito importante para a formulação da cerâmica, e da redução do consumo de energia e, conseqüentemente, redução de custos.

Em algumas situações, mais especificamente quando o resíduo é fornecido sem custos ao responsável pelo processamento, ou quando o gerador do resíduo fornece alguma contribuição financeira para o processador, o único requisito costuma ser que a qualidade do produto permaneça inalterada.

Já em situações em que o gerador de resíduo receba alguma quantia, costumam-se esperar melhoras nas propriedades ou redução significativa da energia empregada no processamento das matérias primas (VIEIRA, 2011).

Segundo a nova classificação proposta por Vieira (2009), no que tange à influência nas propriedades tecnológicas e no processamento dos produtos finais, os resíduos podem ser classificados da seguinte forma:

- **Resíduos Combustíveis:** Apresentam um teor de carbonáceo, que por sua vez podem contribuir energeticamente para a etapa de sinterização do processo. Podem-se citar alguns exemplos: resíduos da indústria de papel, como o lodo primário proveniente da planta de tratamento de efluentes, e resíduos oleosos, como os derivados resultantes das etapas de extração, transporte e refino.
- **Resíduos fundentes:** Apresentam teores de elementos alcalinos e alcalinos terrosos o suficiente para contribuir para a formação de fase líquida que resultam em menores temperaturas de sinterização. Exemplos seriam o resíduo de vidro e cinzas fundentes.
- **Resíduos que afetam as propriedades:** Possuem substâncias capazes de modificar o comportamento cerâmico e não podem ser incluídas nas duas primeiras categorias. Exemplos seriam as cinzas não fundentes e escórias de refino de aço.

1.3 VIDROS EM CERÂMICA VERMELHA

Segundo a classificação de Vieira e Monteiro (2009), os vidros são considerados resíduos fundentes, sendo, portanto, utilizados para a redução da temperatura de início de formação de fase líquida do conjunto cerâmico, o que por sua vez tem como efeito direto a redução da temperatura de queima.

Esses resíduos são muitas vezes considerados para a indústria cerâmica por dois grandes motivos, sendo o primeiro deles a abundância da quantidade descartada em lixões e aterros sanitários, ainda que grande parte seja reciclada.

Isso pode ser explicado pela grande dificuldade de reciclagem desse resíduo, devido a sua composição química, e também à contaminação provocada por outros resíduos quando misturados com o vidro, o que pode resultar em defeitos na etapa de processamento, exigindo, portanto, um processo não convencional (CALDAS, 2012).

Outra razão seria a compatibilidade estrutural da argila e do vidro sodo cálcico comum (VIEIRA, 2009). A seguir, serão destacados alguns trabalhos que estudaram a incorporação de vidro em cerâmica vermelha:

Vieira *et al* (2016) estudaram a influência da incorporação de resíduo de lâmpada fluorescente, em forma de pó, nas propriedades físicas e mecânicas de cerâmica vermelha produzida em escala industrial. A proporção empregada foi de 30%.

Como resultado, o resíduo atuou de modo a reduzir em 35,1% a absorção de água das telhas, além de conseguir um incremento de 91,2% na carga de ruptura de flexão, provando que houve melhoras significativas nessas propriedades. Os resultados se encontram na tabela 1:

Tabela 1: Propriedades obtidas por Vieira *et al* (2016)

| Propriedade | Telha sem resíduo | Telha com 30% de resíduo | Limite recomendável/ admissível pela norma |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------|---|
| Retração linear de secagem (%) | 1,9 ± 0,5 | 1,8 ± 0,3 | 4 a 6 |
| Retração linear de queima (%) | 2,3 ± 0,7 | 2,2 ± 0,4 | 1 |
| Absorção de água (%) | 24,1 ± 0,5 | 15,7 ± 0,9 | < 20 |
| Carga de ruptura à flexão (N) | 712 ± 203 | 1361 ± 278 | > 1000 |

Fonte: Vieira *et al* (2016)

Godinho *et al* (2005) estudou a influência da incorporação de três diferentes tipos de vidro, sendo eles o vidro plano de janela, vidro de embalagem e vidro de tubo de TV a cores, a uma massa cerâmica usada na fabricação de telhas, em composições de 6%, 13% e 20%, queimadas a 900, 975 e 1050°C.

Investigou-se a influência do tipo de vidro, da quantidade adicionada e do tamanho de partícula em algumas propriedades, sendo elas a resistência a flexão, a absorção de água e a retração linear de queima.

Os resultados mostraram que a retração de queima e a tensão de ruptura à flexão aumentam com a elevação da temperatura de queima e a quantidade de vidro adicionado, não importando o tipo de vidro, e que a absorção de água tem comportamento inverso.

Verificou-se também que quanto menor o tamanho das partículas, maior a resistência à flexão e a retração linear, assim como menor a absorção de água, pois

partículas grandes geram concentrações locais de líquido no material após a sinterização, portanto é de se esperar também a existência de locais com carência em líquidos, resultando em pontos de baixa sinterização que atuam como elos fracos do material. Pôde-se concluir que os rejeitos de vidro têm potencial para serem utilizados como matéria-prima alternativa na fabricação de produtos cerâmicos.

Caldas (2012) estudou a influência da incorporação com resíduo de vidro plano sodo cálcico na produção de cerâmica vermelha. Foram utilizadas 5 proporções, sendo elas 0, 5, 10, 20, 30 e 40% em peso de resíduo, sendo as temperaturas de queima 850°C, 950°C e 1050°C.

Foram avaliadas propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova queimados, dentre as quais se podem destacar a absorção de água, a resistência a flexão, retração linear e densidade bulk. Concluiu-se que o vidro adicionado até um teor de 20% aumentou significativamente a resistência a flexão, e atuou de modo inverso na absorção de água, ou seja, teve a propriedade reduzida.

Constatou-se também que o vidro adicionado até 30% não modificou de modo significativo a retração linear, tendo somente a proporção de 20% com essa propriedade reduzida. Constatou-se também que a temperatura de queima com as melhores propriedades foi a de 1050°C, ou seja, a maior temperatura empregada, o que era esperado devido a maior sinterização, o que reduz a quantidade de porosidade aberta, reduzindo a absorção de água e melhorando a resistência a flexão.

Busch (2016) estudou a influência da incorporação de resíduo de lapidação de vidro sodo cálcico nas propriedades das cerâmicas vermelhas, cuja matéria prima principal é a argila caulínica branca proveniente de Silva Jardim, RJ. As proporções utilizadas de resíduo foram de 0, 10, 20 e 30%, e as temperatura de queima 850, 900, 950, 1000 e 1050°C.

Dentre as propriedades investigadas, podem-se destacar a absorção de água, retração linear, resistência a flexão, sua dispersão pelo método de weibull e plasticidade da massa. Constatou-se que o resíduo influenciou de modo positivo as propriedades até uma concentração de 10%, sendo a temperatura de 1050°C a que resultou nas melhores propriedades, além de uma plasticidade dentro da faixa de extrusão ótima.

Em concentrações maiores, ou seja, 20% e 30% foi observado na análise morfológica que o material apresentou falhas resultantes do excesso de vidro, o que teve um impacto negativo nas propriedades físicas e mecânicas investigadas.

Além disso, em temperaturas inferiores, ou seja, 850 e 900°C, não houve grande melhoria nas propriedades, o que somente foi verificado acima de 950°C, onde se teve um aumento na resistência a flexão e na retração linear, além de redução da absorção de água e otimização da morfologia das partículas do vidro.

Com isso, constatou-se que o resíduo proveniente da etapa de lapidação do vidro tinha bom potencial para uso em cerâmica vermelha e era uma alternativa para minimizar os problemas ambientais causados por esse resíduo ao meio ambiente.

2 METODOLOGIA

Para esse trabalho, foi coletado vidro plano durante o processo de fabricação convencional, da empresa New Temper, de Rio das Ostras, Rio de Janeiro, duas variações de argila (Carolinho e Cinza) e areia proveniente da Arte Cerâmica Sardinha, de Campos dos Goytacazes-RJ, sendo esses componentes obtidos na cerâmica muito usados na forma de massa argilosa para a fabricação de tijolos e blocos cerâmicos.

O resíduo a ser estudado é proveniente do processo de fabricação de vidros temperados da New Temper, sendo este coletado na forma de cacos de tamanhos variados. Segundo o fornecedor, aproximadamente 80% dos cacos coletados na empresa são provenientes da etapa inicial de fabricação, ou seja, das etapas de corte do vidro plano, e 20% está relacionada com defeitos no forno de têmpera.

A matéria prima utilizada pela empresa é o vidro plano sodo cálcico proveniente da companhia CEBRACE, sendo esse composto majoritariamente por sílica, óxidos de sódio e cálcio, portanto é de se esperar que o resíduo apresente composição similar.

A matéria prima fornecida pela CEBRACE (vidro plano sodo cálcico) foi produzida segundo o método Pilkington, o qual é padrão mundial para a fabricação de vidro plano de alta qualidade. Neste processo, as matérias-primas são misturadas e fundidas no forno.

O vidro fundido, que se encontra a aproximadamente 1600°C, é continuamente derramado num tanque de estanho liquefeito, quimicamente controlado. Ele flutua no estanho, espalhando-se uniformemente. A espessura é controlada pela velocidade da chapa de vidro que se solidifica à medida que continua avançando. Após a etapa de recozimento e o resfriamento controlado, o vidro apresenta superfícies polidas e paralelas (CEBRACE, 2019).

Posteriormente, já nas dimensões apropriadas, o vidro plano sodo cálcico é submetido ao forno horizontal de têmpera da fornecedora, sendo inicialmente submetido a altas temperaturas, geralmente na faixa entre as temperaturas de recozimento superior e de amolecimento (em torno de 700°C), e é posteriormente resfriada rapidamente com jatos de ar.

Ambos os processos de aquecimento e resfriamento são realizados de maneira uniforme, de modo a se evitar defeitos de fabricação. Segundo estimativa do fornecedor, em média 300 kg deste resíduo são produzidos diariamente, o que é equivalente a, aproximadamente, 9 toneladas por mês.

As matérias primas foram submetidas à etapa de beneficiamento, onde inicialmente se retirou a umidade residual em estufa de laboratório da marca QUIMIS modelo Q314M a 110°C, e posteriormente foram destorroadas e cominuídas mecanicamente utilizando o triturador de mandíbula e moinho de bolas, respectivamente, sendo o moinho de bolas somente utilizado para o vidro plano, devido a necessidade de uma granulometria mais fina.

Os equipamentos se encontram no laboratório de materiais avançados da UENF (LAMAV-UENF). Após isso foram obtidas as granulometrias especificadas por peneiramento, sendo para o vidro plano o passante em 100 *mesh* (0,149 mm), e para as argilas e a areia o passante em 10 *mesh* (2 mm).

2.1 CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias primas foram submetidas a ensaios de modo a se determinar as suas características químicas. Para isso, foi usada a análise por fluorescência de raios X (FRX).

2.2 FORMULAÇÃO DA MASSA CERÂMICA

Os três componentes obtidos na cerâmica, a argila Carolinho, argila Cinza e areia, se encontram na proporção de 1:3:1 (proporção típica utilizada pela cerâmica), ou seja, 20%, 60% e 20% respectivamente. O trabalho visa incorporar o vidro plano em substituição somente à areia, nos percentuais descritos na tabela 1:

Tabela 2: Formulações preparadas, variando-se teores de areia e vidro

| Massas | Carolinho | Cinza | Vidro | Areia |
|--------|-----------|-------|-------|-------|
| M0 | 20% | 60% | 0% | 20% |
| M20 | 20% | 60% | 20% | 0% |

Fonte: Próprio autor (2021)

As massas foram então secas em estufa por 24 horas, homogeneizadas, e posteriormente umedecidas para a fabricação dos corpos de prova cerâmicos.

2.3 PROCESSAMENTO DOS CORPOS DE PROVA

Foram confeccionados 156 corpos de prova, sendo 13 de cada lote, correspondendo a três temperaturas distintas de queima (800°C, 900°C, 1000°C) e a duas composições mencionadas, ou seja, M0 e M20. Além desses, foram fabricados 4 lotes de 10 corpos de prova correspondentes às duas composições utilizadas, os quais tiveram as suas resistências a flexão a seco determinadas.

O método de conformação empregado foi a extrusão. Posteriormente, os corpos de prova foram resfriados ao ar livre, colocados por 24h em estufa a 110°C, e depois tiveram as suas propriedades mecânicas consolidadas pela queima em forno laboratorial tipo Mufla da Maitec modelo FL 1300, a 800°C, 900°C e 1000°C.

Na queima, empregou-se uma taxa de aquecimento de 3°C/min até atingir a temperatura de queima, onde permaneceu por 240 min. O resfriamento foi por convecção natural.

2.4 TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO

O ensaio de flexão é na maioria dos casos o preferido para a determinação de propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos em relação ao ensaio de tração, devido principalmente a dificuldade de se usinar corpos de prova específicos para tração e a dificuldade de se fixar os cerâmicos na máquina do ensaio (CALLISTER, 2008). O parâmetro de maior importância é a tensão de ruptura a flexão, cujo ensaio foi realizado no equipamento universal da EMIC com capacidade máxima de 30 KN, utilizando uma taxa de 5N/s. Ela foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Pela análise realizada, nota-se uma grande similaridade entre as argilas Cinza e a Carolinho no que tange à composição. Além disso, os dois compostos majoritários em ambas são a sílica e a alumina, respectivamente, que podem formar argilominerais ou existir em forma livre. A tabela 3 apresenta as composições químicas das matérias-primas analisadas:

Tabela 3: Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso)

| Óxidos | Argila Cinza | Argila Carolinho | Resíduo | Areia |
|--------------------------------|-----------------|---------------------|---------|-------|
| SiO ₂ | 47,04 | 49,34 | 72,58 | 81,1 |
| Al ₂ O ₃ | 32,56 | 30,71 | 1,826 | 11,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,48 | 3,66 | 0,546 | 1,20 |
| TiO ₂ | 1,29 | 1,21 | - | 0,47 |
| K ₂ O | 1,01 | 0,99 | 0,557 | 1,5 |
| MgO | 0,55 | 0,61 | 3,13 | 0,62 |
| Na ₂ O | 0,34 | 0,24 | 7,26 | 0,84 |
| CaO | 0,24 | 0,22 | 15,64 | 0,51 |
| P ₂ O ₅ | 0,10 | 0,10 | - | <0,1 |

| | | | | |
|--------------|-------|-------|------|------|
| MnO | <0,05 | <0,05 | - | |
| SO3 | - | - | 0,46 | <0,1 |
| ZrO2 | - | - | 0,02 | |
| SrO | - | - | 0,06 | |
| Er2O3 | - | - | 0,14 | |
| PF | 13,39 | 12,91 | - | 1,7 |

Fonte: Próprio autor (2021)

No entanto, notam-se diferenças com relação às quantidades de sílica e alumina, e também da razão entre esses dois compostos. Quanto mais próxima de 1,18 for essa razão, maior o teor dos compostos associado à caulinita, que é um argilomineral, e conseqüentemente mais plástico é o composto, devido a 1,18 ser o valor da caulinita teórica (MONTEIRO *et al*, 2004).

Para a argila cinza, essa razão é de 1,44, e para a carolinho é de 1,61, logo a cinza é considerada a mais caulínica. Além disso, a sílica livre também pode ser proveniente de quartzo (CARVALHO, 2015), que é um composto refratário de grande importância nas cerâmicas, pois evita retração linear excessiva.

Como a argila cinza apresenta um maior teor de caulinita, conseqüentemente tem um teor de quartzo reduzido em relação à argila carolinho, sofrendo uma maior retração linear de queima. A alumina livre pode estar também presente no mineral mica, além de outros minerais (CARVALHO, 2015).

Além disso, quanto maior o teor de argilominerais na argila, maior a perda ao fogo. Esse parâmetro está relacionado com a eliminação de água de constituição dos argilominerais e hidróxidos (desidroxilação), umidade residual, além de matéria orgânica.

Conseqüentemente, quanto maior o valor deste parâmetro, maior a retração linear de queima. A argila cinza apresentou uma PF maior que a carolinho, 13,39% e 12,91%, respectivamente, o que é esperado, pois ela é mais plástica.

Nota-se também um baixo teor de óxidos fundentes nas argilas, ou seja, Na₂O e K₂O, sendo o teor de Na₂O menor em ambas (0,24% e 0,34% para a carolinho e

cinza, respectivamente) em comparação com o teor de K_2O (0,99% e 1,01% para a carolinho e cinza, respectivamente). O que é esperado, pois as argilas provenientes de Campos dos Goytacazes apresentam um baixo teor de óxidos fundentes (MONTEIRO *et al*, 2004).

Esses compostos são importantes por terem baixas temperaturas de fusão, promovendo com isso uma rápida formação de fase líquida em relação aos demais componentes, preenchendo, conseqüentemente, porosidades do material e aumentando propriedades mecânicas. Esse é o princípio da sinterização por fase líquida, de muita importância para as cerâmicas por ser a principal forma de consolidação do material.

É importante considerar o teor encontrado de Fe_2O_3 nas argilas, sendo este composto o responsável pela coloração avermelhada das argilas após a etapa de queima. Para a argila carolinho, esse teor foi de 3,66%, e para a cinza, o valor encontrado foi de 3,48% (MONTEIRO E VIEIRA, 2009).

A areia apresenta um teor significativo de SiO_2 , sendo este proveniente do quartzo. A razão entre o teor de sílica e de alumina, cujo valor foi de 6,85%, mostra que o material é não plástico, considerando que o valor para a caulinita teórica é de 1,18%. Isso tem como consequência uma baixa perda ao fogo, o que é comprovado pela análise (valor de 1,7%). Além disso, a areia atua como material inerte, devido a excessiva quantidade de quartzo, o que atua de modo a reduzir retração de queima devido a estabilidade dimensional proporcionada pelo composto (QUEIROZ, 2010).

O resíduo de vidro plano, por sua vez, apresentou um resultado coerente, pois segundo a fornecedora do vidro, os elementos majoritários deveriam ser SiO_2 , Na_2O e CaO em um vidro do tipo sodo-cálcico, o que de fato se verificou, pois os compostos foram encontrados em grandes concentrações, de respectivamente 72,58%, 15,64% e 7,26%.

A elevada concentração desse (Na_2O) é essencial para o trabalho devido às suas propriedades como modificador de rede, pois tende a adicionar oxigênios não pontantes à rede, o que reduz a temperatura de fusão.

As concentrações intermediárias de CaO seriam ideais, pois baixas concentrações reduzem a solubilidade do composto, enquanto a cristalização do vidro

é favorecida em grandes concentrações (BABISK, 2009). Além disso, uma alta concentração de SiO₂ (77,85%) é adequada, devido a este ser o principal formador da rede dos vidros sodo cálcicos, e responsável por grandes partes de suas propriedades como estabilidade química, baixa dilatação térmica e boa transmitância (BABISK, 2009).

3.2 ENSAIO DE FLEXÃO

Pode-se notar a influência positiva da temperatura e da concentração de vidro na resistência a flexão das peças cerâmicas. A massa M0 queimada a 800°C apresentou ($2,5 \pm 0,3$) MPa, enquanto a massa com o maior teor de vidro incorporado queimada na maior temperatura estudada (M20 a 1000°C) apresentou um valor aproximadamente 8x maior ($19,8 \pm 1,1$ MPa). A principal explicação é que, com o aumento de ambos os parâmetros, reduz-se a quantidade de porosidade, que influencia negativamente a resistência a flexão (dependência por um fator exponencial negativo).

A primeira razão seria que, com o aumento da porosidade (nesse caso, entende-se porosidade como sendo a porosidade aberta), ocorre uma redução da área exposta a tensão aplicada, o que faz com que o material seja submetido a valores de tensões maiores que os previstos pela teoria.

Outro fator seria a atuação dos poros como concentrações de tensão, ou seja, atuam de modo a amplificar a tensão real em relação a teórica. Basicamente, aumentando-se a quantidade de vidro incorporado, aumentar-se-ia a quantidade de óxidos fundentes disponíveis no sistema, que com o aumento de temperatura, atuariam de modo a ajudar a intensificar o efeito de sinterização do sistema (que já ocorre naturalmente com o aumento de temperatura), portanto ambos atuariam no fechamento de poros.

Procurou-se estudar também como o vidro atuaria no aumento da resistência a flexão em temperaturas nas quais os óxidos fundentes não teriam influência, ou seja, em temperaturas em que esses óxidos não preencheriam a porosidade do material por fluxo viscoso.

Para isso, corpos de prova secos foram submetidos ao ensaio, e foi verificado que houve um aumento de aproximadamente 53% na resistência a flexão com a incorporação de 20% vidro (massa M20 em relação à M0). Uma provável razão seria a densidade aparente a seco superior da massa M20. Portanto, é de se esperar que de modo a se otimizar a resistência a flexão de um cerâmico, deve-se ter um máximo empacotamento das partículas, alta concentração de óxidos fundentes além de elevadas temperaturas.

Segundo Santos (1989), os valores ideais de resistência a flexão para tijolos de alvenaria, tijolos furados e telhas são de, respectivamente, 2, 5,5 e 6,5 MPa. Todos os corpos de prova queimados são ideais para serem aplicados como tijolos de alvenaria. Além disso, nota-se que as massas M20 são ideais para todas as aplicações, incluindo as peças queimadas na menor temperatura estudada, ou seja, 800°C.

Observa-se também uma elevada dispersão dos valores de resistência a flexão. Isso ocorre devido a dependência da resistência com os tamanhos dos poros no material, pois segundo a teoria da mecânica a fratura em estado plano, a fratura do material cerâmico irá ocorrer caso alguma trinca atinja um tamanho máximo admissível.

Portanto, é de se esperar que quanto maior a probabilidade de existência de um defeito crítico, menor a resistência a flexão do corpo cerâmico. Como o controle da distribuição, quantidade e tamanho dos poros é relativamente complexa na etapa de processamento, a alta dispersão da propriedade mecânica é justificada. Os resultados do ensaio de flexão estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Resultados do ensaio de resistência a flexão de 3 pontos para as peças queimadas

| | M0 | M20 |
|---------------|-----------|------------|
| seco | 1,9 ± 0,2 | 2,9 ± 0,2 |
| 800°C | 2,5 ± 0,3 | 9,7 ± 0,3 |
| 900°C | 4,3 ± 0,2 | 12,0 ± 1,2 |
| 1000°C | 5,5 ± 0,3 | 19,8 ± 1,1 |

Fonte: Próprio autor (2021)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O vidro plano se mostrou um resíduo fundente promissor, pois conseguiu adequar os índices de resistência a flexão da matéria prima argilosa aos limites aceitos pelas normas utilizadas. Com a incorporação máxima de vidro no trabalho (20%), e utilizando a menor temperatura de queima (800°C), foi possível atender às normas de absorção de água para blocos na forma de tijolos e telhas, as quais exigem índices máximos de 25% e 20%, respectivamente. Além disso, a M20 queimada a 800°C atendeu a norma de resistência à flexão para tijolos de alvenaria, furados e telhas (2, 5,5 e 6,5 MPa, respectivamente) enquanto a massa argilosa só se adequou a norma para telhas de alvenaria. Com isso, consegue-se minimizar a quantidade de resíduo descartada, além de trazer uma economia através da utilização de uma temperatura de queima relativamente baixa. É importante destacar também que a massa M20 queimada na menor temperatura de queima, ou seja, 800°C, apresentou melhores propriedades que aquela queimada a 1000°C, utilizando-se a massa argilosa original. Isso mostra a eficiência do vidro como elemento fundente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. **ANP divulga anuário estatístico de 2016**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/3138-anp-divulga-anuario-estatistico-2016>> Acesso em: 11 de junho de 2018.

BASTOS, S. L.; SOUZA, S. D. C. **Aplicação do modelo ECD para análise do mercado e dos índices CR e HH para avaliação do nível de concentração no segmento de papéis 'Tissue' no Brasil**. In: Anais do XXXVI Encontro Nacional de Engenharia De Produção, , 2016.

CARMINATTI, J. G. O., RONALDO & NICOLA, MATHEUS L. **Análise Da Capacidade Produtiva E Dos Índices De Concentração, Dispersão E Variação Da Indústria De Biodiesel No Brasil**, 2008.

CASAROTTO F; N.E.; CASTRO; J.E;FIOD NETO, M. & CASAROTTO, R. **Redes de pequenas empresas: as vantagens competitivas na cadeia de valor**". Anais do Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 1998.

FERRAZ, J. C.; KUPFER, D.; HAGUENAUER, L. **Made in Brazil: desafios competitivos para a indústria**. Rio de Janeiro: Campus, 1997.

MACHO, M. **El coeficiente de Gini**. Disponível em: <<https://ztfnews.wordpress.com/2014/05/23/el-coeficiente-de-gini/>> Acesso em: 10 de junho de 2018.

MARION FILHO, J. PASCOAL; CORTE, D. F. VITOR. **As estratégias das indústrias de farinha de trigo e de massas alimentícias do rio grande do sul**. UNISUL-PPGA/Estratégia e Negócios, 2011.

PETROBRAS. **Orçamento de Investimento**. Disponível em: <<http://transparencia.petrobras.com.br/despesas/orcamento-investimento>> Acesso em: 10 de junho de 2018.

RIBEIRO, A. C. S.; SANTOS, B. S. S.; SOUZA, S. D. C. **Análise Da Concorrência e Concentração de Mercado na Indústria de Refino de Petróleo no Sudeste do Brasil**. In: Anais do XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. 2013

SILVA, C. C. E; BASTOS, L. S ; SOUZA, S. D. C. **Aplicação do modelo CED adaptado para análise da capacitação, estratégias e desempenho no mercado nacional de 'Tissue', enegep, 2017.**

SILVA, D. JULIANO. **Técnicas para medir concentração de mercado de mídia: modo de usar**. XVIII Congresso de Ciências da Comunicação na região Nordeste, 2016.

SOARES, P. M. **A indústria de petróleo no Brasil: Avaliação histórica da concepção da empresa Petrobrás**. 2012.

SZKLO, ALEXANDRE. **Desafios e oportunidades tecnológicas para o refino de petróleo: O caso de uma refinaria no Brasil**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.