



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

HERBET ALVES DE OLIVEIRA

AValiação de ARGILAS INDUSTRIAIS FORMULADAS COM
RESÍDUO DE VIDRO NA PRODUÇÃO DE AGREGADO
SINTÉTICO

SÃO CRISTÓVÃO – SE
OUTUBRO DE 2017

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

O48a	<p>Oliveira, Herbet Alves de</p> <p>Avaliação de argilas industriais formuladas com resíduo de vidro na produção de agregado sintético / Herbet Alves de Oliveira; orientador Zélia Soares Macedo. – São Cristóvão, 2017. f. : il.</p> <p>Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.</p> <p>1. Engenharia de materiais. 2. Argila - Indústria. 3. Agregados (Materiais de construção). 4. Resíduos de vidro - Reaproveitamento. I. Macedo, Zélia Soares, orient. II. Título</p> <p>CDU: 620.1</p>
------	---

HERBET ALVES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE ARGILAS INDUSTRIAIS FORMULADAS COM
RESÍDUO DE VIDRO NA PRODUÇÃO DE AGREGADO
SINTÉTICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Zélia Soares Macedo

**SÃO CRISTÓVÃO – SE
OUTUBRO DE 2017**

AVALIAÇÃO DE ARGILAS INDUSTRIAIS FORMULADAS COM RESÍDUO DE VIDRO NA PRODUÇÃO DE AGREGADO SINTÉTICO

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

BANCA EXAMINADORA

Angela Teresa Costa

Iara de Fátima Gimenez

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

SÃO CRISTÓVÃO – SE
OUTUBRO DE 2017

Louvido seja o nome de Deus para todo o sempre; a sabedoria e o poder a Ele pertencem. Ele muda as épocas e as estações; destrona reis e os estabelece. Dá sabedoria aos sábios e conhecimento aos que sabem discernir. Revela coisas profundas e ocultas; conhece o que jaz nas trevas, e com Ele mora a Luz (Dan 2:20-22).

DEDICATÓRIA

A Deus, pois Ele foi o responsável por eu chegar até aqui. A minha esposa Tita, incentivadora em todos os momentos. As minhas filhas Shevine, Ingrid e Pâmella, que foram sempre fonte de inspiração. Á minha orientadora, que acreditou em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Universidade Federal de Sergipe pela oportunidade de concluir este projeto.

À minha orientadora, prof^a Dr^a Zélia Soares Macedo, sempre exigente, segura e que me fez crescer verdadeiramente como pesquisador.

Ao prof. Dr. Mário Ernesto, um profissional dinâmico e competente.

Aos colegas do NUPEG Maria, Suelen, a secretária Cláudia sempre à disposição.

Aos professores do P²CEM, em especial à prof^a Dr^a Rosane Betânio Oliveira, sempre disposta no auxílio e orientação na operação dos equipamentos.

À cerâmica Escurial, de Nossa Sra do Socorro, e Bom Jesus, de Itabaianinha pelas amostras cedidas de argilas para a realização do trabalho.

Ao Dr. Cochiran, técnico do Departamento de Física e colega de grupo, pelas orientações e, sobretudo, na ajuda com equipamentos utilizados na caracterização das matérias-primas.

A Damon e Camila, sempre prestativos, não sei como agradecer.

A Geane e Josemberg, meus colegas de todos os momentos.

Agradeço a disponibilidade dos Laboratórios do Departamento de Física, onde utilizei o DRX e FRX.

Agradeço à prof^a Dra Zélia Soares Macedo, que disponibilizou o Lab do NUPEG sobretudo onde utilizei o dilatômetro, forno para queima dos corpos de prova, densímetro, tensiômetro e prensa para conformação de corpos de prova.

Agradeço ao prof. Dr. Mario Ernesto Valerio pelas imagens no Lab CMNANO.

Agradeço ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da UFS pela disponibilidade do DTA/TG, MEV, prensa para conformação dos corpos de prova, estufa e demais equipamentos necessários para a caracterização de corpos de prova.

Ao prof. Dr. Edilson de Jesus, do Departamento de Engenharia Química, pelo incentivo e, sobretudo pela colaboração nos ensaios, capacidade de troca de cátions, matéria orgânica e durabilidade.

Aos meus Pastores Marcos e Cláudia Andrade por sempre orarem por mim.

A Deus, por tudo.

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AValiação DE ARGILAS INDUSTRIAIS FORMULADAS COM RESÍDUO DE VIDRO NA PRODUÇÃO DE AGREGADO SINTÉTICO

Herbet Alves de Oliveira

Outubro / 2017

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Zélia Soares Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar tecnologicamente cinco argilas utilizadas em setores de cerâmica no Brasil. Sua potencialidade para produzir agregado sintético de argila calcinada para substituir britas na produção de concreto foi avaliada. As argilas foram caracterizadas por ensaios de granulometria, índice de plasticidade, difração de raios X, análise térmica diferencial e gravimétrica, análise dilatométrica, fluorescência de raios X, teor de matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, área específica. Corpos de prova foram produzidos por prensagem uniaxial a 30 MPa, em formato retangular (60x20x12 mm³) e cilíndrico (20 de altura e 20 mm de diâmetro) e queimados a 1100°C. Foi observado que as argilas 1-PIN, 2-IN e 4-MA foram as que apresentaram melhores resultados de absorção de água, resistência a compressão e massa específica aparente devido à faixa de óxidos fundentes apresentados (4,5 a 5,9%), perda ao fogo entre (3,8 e 8,8%) e baixo índice de matéria orgânica (< 3,4%).

Os corpos das formulações cerâmicas sem e com incorporação de 5,10 e 20% de resíduo de vidro de embalagem, foram queimados e posteriormente caracterizados. Foi observado que, após queima a 1100°C todas as formulações apresentaram parâmetros de resistência mecânica a compressão, absorção de água e massa específica comparáveis aos da brita, com excessão da massa contendo 20% de resíduo que apresentou os mesmos resultados quando queimados a 1000°C, contribuindo para redução da temperatura de queima e o impacto ambiental provocado pelo resíduo descartado.

Palavras chave: argila, agregado sintético, vidro e reciclagem

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

EVALUATION OF INDUSTRIAL CLAYS FORMULATED WITH GLASS WASTE IN THE PRODUCTION OF SYNTHETIC AGGREGATE

Herbet Alves de Oliveira

October / 2017

Advisor: Prof^a. Dr^a. Zélia Soares Macedo

Department: Materials Science and Engineering

The present work has the objective to characterize technologically five clays used in ceramics sectors in Brazil. Its potential to produce synthetic aggregate of calcined clay to replace brittle in concrete production was evaluated. The clays were characterized by granulometry, plasticity index, X - ray diffraction, differential thermal and gravimetric analysis, dilatometric analysis, X - ray fluorescence, organic matter content, cation exchange capacity, specific area. Test specimens were produced by uniaxial pressing at 30 MPa in a rectangular (60x20x12 mm³) and cylindrical (20 in height and 20 mm in diameter) and fired at 1100°C. It was observed that 1-PIN, 2-IN and 4 -MA were the ones that presented better results of water absorption, compressive strength and apparent specific mass due to the range of flux oxides presented (4.5 to 5.9%), fire loss between (3.8 and 8.8 %) and low organic matter content (<3.4%). The specimens of the ceramic formulations without and with incorporation of 5,10 and 20% of packaging glass waste were fired and subsequently characterized. It was observed that, after fired at 1100°C, all the formulations presented parameters of mechanical resistance to compression, water absorption and specific mass comparable to those of the gravel, with the exception of the mass containing 20% of waste that presented the same results when fired at 1000°C, contributing to reduce the fired temperature and reduce the environmental impact.

Keywords: clay, synthetic aggregate, glass and recycling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação de agregados por densidade aparente.....	7
Figura 2: Fluxograma do processo de produção de agregados por extrusão.....	8
Figura 3: Estrutura cristalina de uma caulinita.....	14
Figura 4: Estrutura cristalina de uma montmorilonita.....	14
Figura 5: Estrutura cristalina de uma ilita.....	15
Figura 6: Estrutura cristalina de uma clorita.....	15
Figura 7: Análise térmica diferencial da caulinita.....	17
Figura 8: Análise térmica diferencial da montmorilonita.....	17
Figura 9: Estrutura cristalina da calcita.....	18
Figura 10: Estrutura cristalina do quartzo.....	20
Figura 11: Análise dilatométrica do quartzo.....	20
Figura 12: Rede de silicatos que compõem o vidro.....	26
Figura 13: Procedimento de ensaio para caracterização das argilas.....	31
Figura 14: Mapa do estado de Sergipe e Alagoas contemplando a localização dos depósitos de argila.....	32
Figura 15: Curva de queima adotada para as argilas.....	38
Figura 16: Diagramas ternários da composição das massas.....	40
Figura 17: Padrão de difratometria de raios X da argilas 1-PIN.....	46
Figura 18: Padrões de difração de raios X da amostra 1-PIN seca, glicolada e calcinada mostrando o deslocamento do pico da montmorilonita na amostra calcinada e glicolada.....	46
Figura 19: Padrões de difração de raios X da amostra 2-IN seca, glicolada e calcinada mostrando o deslocamento do pico da montmorilonita.....	47
Figura 20: Padrões de difração de raios X da argila 3-PIR.....	47
Figura 21: Padrões de difração de raios X da argila 4-MA.....	47
Figura 22: Padrões de difração de raios X da argila 5-VER.....	48
Figura 23: Análise térmica diferencial (DTA) das matérias-primas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	50
Figura 24: Curvas de termogravimetria (TG) das amostras realizadas a taxas de aquecimento de 10 °C/min.....	51
Figura 25: Curvas dilatométricas das matérias-primas realizadas a taxa de	

aquecimento de 10 °C/min	52
Figura 26: Densidade como uma função da temperatura de sinterização, calculada a partir da relação com a retração linear nas medidas de dilatométrica.....	53
Figura 27: Diagrama de Holtz e Kovacs das argilas investigadas.....	54
Figura 28: Faixa granulométrica em que se produz agregado sintético	55
Figura 29: Taxa de secagem em função do tempo de permanência dentro do secador.....	59
Figura 30: Absorção de água em função da temperatura.....	61
Figura 31: Tensão de ruptura à compressão em função da temperatura.....	61
Figura 32 Massa específica aparente das argilas após queima.....	62
Figura 33: Retração de queima das argilas em função da temperatura de queima.....	62
Figura 34: Padrão de DRX da formulação B queimada a 1100 °C.....	65
Figura 35: Padrão de DRX da formulação E queimada a 1100 °C.....	65
Figura 36: Retração total das massas em função da temperatura.....	67
Figura 37: Absorção de água em função da temperatura.....	67
Figura 38: Massa específica aparente das massas queimadas em função da temperatura.....	68
Figura 39: Tensão de ruptura a compressão em função da temperatura.....	68
Figura 40 Micrografias da superfície da formulação B sinterizada a 1100 °C.....	69
Figura 41: Micrografias da superfície da formulação E sinterizada a 1100 °C.....	69
Figura 42: Fotografia dos corpos de prova da massa E queimada a 1100 °C.....	70
Figura 43: Gráfico de Pareto de relação resíduo e temperatura.....	72
Figura 44: Correlação entre dados observados e encontrados.....	72
Figura 45: Diagrama ternário da composição das formulações.....	74
Figura 46: Padrão de difratometria de raios X da massa contendo resíduo.....	75
Figura 47: Análise térmica diferencial (DTA) formulações com resíduo incorporado.....	76
Figura 48: Análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (TG) das massas com resíduo sob taxa de aquecimento de 10 °C /min.....	76
Figura 49: Análise térmica diferencial (DTA) e (TG) do resíduo de vidro a taxa de 10°C/min.....	77
Figura 50: Dilatação térmica linear das massas com resíduo incorporado	78

Figura 51: Curva de evolução da densidade das massas em função da temperatura	78
Figura 52: Primeira derivada da curva de dilatação das massas com resíduo.....	79
Figura 53: Isotermas das massas com resíduo.....	80
Figura 54: Classificação da argila de acordo com índice de plasticidade.....	81
Figura 55: Absorção de água, resistência a compressão e massa específica.....	82
Figura 56: Tensão de ruptura a flexão.....	83
Figura 57: Massa específica aparente das massas com resíduo incorporado.....	83
Figura 58: Padrão de DRX das massas contendo resíduo.....	84
Figura 59: Densidade aparente de agregados em função da composição química....	85
Figura 60 Barras de concreto para medida da expansão	86
Figura 61: Microscopia eletrônica de varredura da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 870 °C com aumento de 500 X.....,,.....	87
Figura 62: Microscopia eletrônica da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 1020 °C com aumento de 500 X.....	87
Figura 63: Microscopia eletrônica da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 870 °C com aumento de 1000 X.....	87
Figura 64 Microscopia eletrônica da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 1020 °C com aumento de 1000 X.....	88
Figura 65: Microscopia eletrônica da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 870 °C com aumento de 5000 X.....	88
Figura 66: Microscopia eletrônica da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 1020 °C com aumento de 5000 X.....	88
Figura 67: Imagem de microscopia óptica mostrando a porosidade do agregado contendo 20% de resíduo de vidro.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações de britas para produção de concreto.....	1
Tabela2:Subgrupos de argilominerais.....	16
Tabela 3: CTC dos principais argilominerais	23
Tabela 4: Composição do vidro	26
Tabela 5: Modelos matemáticos de secagem utilizados	41
Tabela 6: Especificação de materiais para ensaio de expansão.....	42
Tabela 7: Análise semiquantificação de fases cristalinas	48
Tabela 8: Composição química das amostras de argilas	49
Tabela 9: Caracterização física das argilas.....	53
Tabela 10: Parâmetros de produção de cerâmica por prensagem.....	57
Tabela 11: Caracterização tecnológica dos corpos de prova.....	58
Tabela 12: Caracterização tecnológica das argilas a verde.....	59
Tabela 13: Retração de queima das argilas.....	60
Tabela 14: Absorção de água das argilas	60
Tabela 15: Resistência mecânica à compressão das argilas.....	60
Tabela 16: Formulações de massa com resíduo incorporado.....	63
Tabela 17: Análise química das formulações de massa	64
Tabela 18: Retração de queima das formulações de massa.....	66
Tabela 19: Absorção de massa das formulações	66
Tabela 20: Resistência mecânica a compressão das formulações das massas.....	66
Tabela 21: Propriedades tecnológicas das massas.....	69
Tabela 22: Absorção de água das massas com resíduo incorporado	71
Tabela 23: Fatores de nível utilizados em planejamento fatorial.....	71
Tabela 24: Composição química das massas contendo resíduo.....	73
Tabela 25:Fases cristalinas massa padrão.....	75
Tabela 26: Propriedades físicas das massas	81
Tabela 27: Resistência mecânica com respectivos desvios.....	82
Tabela 28: Resultados da absorção de água com respectivos desvios.....	82
Tabela 29: Ensaio de durabilidade.....	85
Tabela 30: Medida de expansão em prisma de concreto.....	86

LISTA DE SIGLAS

- ACI** *American Concrete Institute*
- AA** Absorção de água
- ABNT** Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANFACER** Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica
- ANOVA** *Analysis of Variance*
- ASTM** American Society for Testing Materials
- C_i** comprimento inicial
- C_f** comprimento final
- CTC** Capacidade de troca de cátions
- DRX** Difração de raios X
- DTA** Análise térmica diferencial
- DTG** Primeira derivada da curva de termogravimetria
- EP** Expansão por prensagem
- FRX** Fluorescência de raios X
- ICSD** *Inorganic Crystal Structure Database*
- IP** Índice de Plasticidade
- JCPDS** *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- LL** Limite de Liquidez
- LP** Limite de Plasticidade
- ME** Massa específica
- Meaq** Massa específica aparente queimado
- MEV** Microscópio Eletrônico de Varredura
- MO** Matéria orgânica
- NBR** Norma brasileira
- RAA** Reação álcali agregado
- R_t** Retração linear
- TG** Termogravimetria
- T_q** Temperatura de queima
- TRC** Tensão de ruptura à compressão
- TRF** Tensão de ruptura à flexão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Agregados para concreto e pavimentação.....	5
3.2 Agregado leve sintético.....	6
3.3 Propriedades dos agregados sintéticos.....	9
3.3.1 Resistência mecânica à compressão.....	9
3.3.2 Forma e textura.....	10
3.3.3 Porosidade, AA e Mea.....	10
3.4 Durabilidade do agregado.....	10
3.5 Utilização dos agregados sintéticos em concreto.....	12
3.6 Vantagens e desvantagens de uso do agregado sintético.....	12
3.7 Matérias-primas utilizadas no segmento de cerâmica tradicional.....	13
3.7.1 Argilas.....	13
3.7.1.1 Caulinita.....	13
3.7.1.2 Montmorilonita	14
3.7.1.3 Ilita.....	14
3.7.1.4 Clorita.....	15
3.7.1.5 Ação do calor sobre as argilas.....	16
3.7.1.6 Impurezas mais comuns nas argilas.....	17
3.7.1.7 Propriedades físicas das argilas.....	21
3.7.1.7.1 Plasticidade.....	21
3.7.1.7.2 Secagem de materiais cerâmicos.....	22
3.7.1.7.3 Capacidade de troca de cátions.....	23
3.7.1.7.4 Composição química das argilas.....	24
3.7.2 Resíduos.....	24
3.7.2. 1 Vidro de embalagem.....	25
3.8 Processo de conformação por prensagem.....	26
3.9 Processo de queima e sinterização.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31

4.1 Coleta das amostras.....	32
4.2 Ensaio de caracterização de argilas	32
4.2.1 Preparação de amostras.....	32
4.2.2 Distribuição do tamanho de partículas	33
4.2.3 Análises químicas por FRX	33
4.2.4 Índices de plasticidade.....	33
4.2.5 Perda ao fogo.	33
4.2.6 Capacidade de troca de cátions.....	34
4.2.7 Matéria orgânica	34
4.2.8 Análise térmica diferencial e gravimétrica DTA-TG das argilas.....	34
4.2.9 Caracterização mineralógica.....	34
4.2.10 Análise dilatométrica.....	35
4.2.11 Medidas de massa específica aparente por meio do dilatômetro.....	35
4.2.12 Higroscopicidade.....	35
4.2.13 Massa específica.....	36
4.3 Conformação de corpos de prova e ensaios tecnológicos.....	36
4.3.1 Tensão de ruptura à flexão após secagem.....	36
4.3.2 Retração de secagem.....	37
4.3.3 Massa específica dos corpos de prova a verde e queimados.....	37
4.4 Ensaio tecnológicos após queima das argilas.....	37
4.4.1 Absorção de água (AA), massa específica (Meaq).....	38
4.4.2 Tensão de ruptura à flexão (TRF) e tensão de ruptura à compressão (TRC)....	38
4.5 Preparação de massas.....	39
4.6 Análise estatística.....	40
4.7 Curva de secagem.....	41
4.8 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
4.9 Planejamento fatorial.....	42
4.10 Durabilidade de agregados.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Apresentação.....	44
5.2 Caracterização física, química e estrutural das argilas.....	45
5.2.1 Difractometria de raios X das argilas.....	45
5.2.2 Análise química.....	48

5.2.3	Análise térmica diferencial e gravimétrica.....	49
5.2.4	Análise dilatométrica.....	51
5.3	Ensaio tecnológicos das argilas a secas.....	53
5.3.1	Índice de plasticidade.....	53
5.3.2	Distribuição granulométrica.....	55
5.3.3	Área específica, CTC e higroscopicidade e matéria orgânica.....	56
5.3.4	Massa específica.....	56
5.3.5	Caracterização tecnológica dos corpos de prova prensados.....	56
5.3.6	Expansão por prensagem.....	57
5.3.7	Retração de secagem.....	57
5.3.8	Resistência mecânica à flexão após secagem e massa específica.....	57
5.3.9	Taxa de secagem.....	58
5.4	Caracterização tecnológica das argilas após queima.....	59
5.4.1	Absorção de água (AA), Tensão ruptura à compressão (TRC) e Massa específica (Meq).....	60
5.4.2	Retração de queima.....	62
5.5	Análise química das massas formuladas.....	63
5.6	Difratometria de raios X das massas formuladas.....	64
5.7	Caracterização tecnológica das massas após queima.....	65
5.8	Análise de imagem das massas MEV.....	69
5.9	Análise fatorial das massas com resíduo incorporado.....	71
5.10	Análise química das massas contendo resíduo incorporado.....	73
5.11	DRX das massas sem resíduo.....	74
5.12	Análise térmica diferencial e gravimétrica das massas contendo resíduo.....	76
5.13	Análise dilatométrica das massas com resíduo incorporado.....	77
5.14	Características tecnológicas das massas com resíduo incorporado.....	80
5.15	Características tecnológicas das massas com resíduo após queima.....	81
5.16	Difratometria de raios X das massas com resíduo incorporado.....	84
5.17	Durabilidade de agregados.....	85
5.18	Microscopia eletrônica de varredura de massas com resíduo incorporado.....	86
6	CONCLUSÕES.....	90
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	91
8	REFERÊNCIAS.....	92

1.INTRODUÇÃO

O Brasil consome cerca de 300 milhões de ton/ano de brita na fabricação de concreto e pavimentação (ANEPAC, 2011). A brita nem sempre está à disposição para uso, devido à falta de jazidas (SILVA, 2013). Uma alternativa para sua substituição pode ser o uso de agregado sintético de argila calcinada (COSTA, 2012; SANTIS et al., 2013, 2015). O agregado sintético de argila pode ser classificado em agregado leve e agregado pesado. Os agregados leves de argila expandida apresentam massa específica aparente que varia de 650 a 2000 kg/m³ e têm ampla aplicação na fabricação de concreto e pavimentação, oferecendo inúmeras vantagens, mas a principal é sua baixa densidade, que reduz o peso da estrutura (CABRAL et al, 2008; ROSSIGNOLO, 2011; SILVA, 2013). O agregado sintético pesado apresenta massa específica aparente maior do que 2000 kg/m³, sendo que para substituir totalmente a brita deverá apresentar massa específica e resistência mecânica à compressão elevadas e baixa absorção de água conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações de britas para produção de concreto

<i>Tipo</i>	<i>Me (kg/m³)</i>	<i>AA (%)</i>	<i>TRC (MPa)</i>
Gnaiss	2750 a 2900	0,2 a 2,0	180 a 250
Granito	2600 a 3000	0,2 a 0,4	160 a 240

Fonte: (Isaia, 2005) Me-massa específica; TRC- Tensão ruptura à compressão; AA- absorção de água

Na literatura, existem poucos relatos que abordam a utilização de agregado sintético calcinado pesado, ou seja, cuja massa específica aparente seja maior do que 2000 kg/m³ em substituição a britas para usos diversos. O trabalho mais recente na tentativa de produzir um agregado com propriedades similares a brita, foi de Santis (2015) que produziu agregado sintético de argila cuja massa específica aparente chegou ao máximo de 1970 kg/m³, portanto, agregado considerado leve e obteve absorção de água cerca de 20%, muito aquém da especificação de uma brita.

As argilas para produção de agregado sintético leve são argilas sedimentares, de boa plasticidade e que sinterizam na faixa de temperatura de 1000 a 1300°C. Adicionalmente, nessas argilas devem ainda estar presentes na sua composição elementos para causar expansão, normalmente de elevada perda ao fogo como matéria orgânica ou aditivos como óleo que aumentam a sua porosidade e reduzem a massa específica, tornando-as mais leves (CABRAL et al., 2008; ROSSIGNOLO, 2006;

SANTOS, 1989; SANTIS, 2015). Já os agregados de argila calcinados pesados, utilizam-se de matérias-primas que se enquadram nas características das utilizadas nos setores de cerâmica tradicional, cujas reservas no Brasil são grandes. Neste segmento, destaca-se a indústria de revestimento cerâmico e cerâmica vermelha. São argilas essencialmente ilíticas, de elevada plasticidade, ricas em álcalis e ferro, isentas de elementos expansivos (SANTOS, 1989).

No ano 2015, o segmento de revestimento cerâmico no Brasil, representado por 92 empresas, ocupou o segundo lugar mundial no consumo de revestimentos com 816,3 milhões de metros quadrados (ANFACER, 2017). Adicionalmente, o segmento de cerâmica vermelha, que é formado por cerca de 6900 estabelecimentos fabris, registrou reservas de argilas capazes de fornecer cerca de 5,3 bilhões de toneladas (ANICER, 2015).

Diversos resíduos têm sido pesquisados para melhorar as propriedades do agregado de argila. Pesquisadores têm se empenhado na pesquisa de reaproveitamento de resíduos, como Volland (2014), que reaproveitou lama de resíduo da produção de britas como fonte de óxidos fundentes. Costas (2014) e Kalirajan (2016), estudaram o reaproveitamento de vidros com o fim de reduzir a temperatura de queima. Podemos destacar ainda Soltan et al.(2016), que reaproveitou resíduos de granito descartados no seu processo de beneficiamento.

O processamento de resíduos industriais é um tema importante não só do ponto de vista da redução da poluição ambiental perigosa, mas também devido à potencialidade para reaproveitamento (JINSHAN, 2014). Segundo a ABRELP (2012), só no Brasil, são geradas 1.332.827 t/ano de resíduos de vidro de embalagem, correspondentes a 2% dos resíduos urbanos, dos quais 20% do total são descartados em lixo comum. O vidro de embalagem possui composição química à base de SiO_2 , Na_2O e CaO , sendo por isso reaproveitável na produção de cimento, concretos e argamassas, além de poder ser reciclado no próprio processo produtivo do vidro (OMER 2008; SHAYANA, 2004). Pesquisadores têm investigado o uso do vidro em formulações cerâmicas com a finalidade de reduzir a temperatura de queima e melhorar suas propriedades, como a resistência mecânica (ANDREOLA et al., 2010, 2016; DONDI, et al.,2016).

O principal desafio na utilização do vidro é ajustar os parâmetros de produção, de modo a evitar a deformação sem a completa densificação da peça, o que é bastante comum devido à baixa viscosidade obtida, sobretudo, devido ao enriquecimento da

formulação pelos íons alcalinos (ANDREOLA et al., 2010, 2016; BOLTAKOV et al., 2016).

O vidro de embalagem oferece uma oportunidade de reciclagem no segmento de agregados, sobretudo devido aos óxidos de sódio e cálcio que podem ser introduzidos na formulação cerâmica, que favorecem a redução da temperatura de queima, promovendo economia de energia (ANDREOLA et al., 2010, 2016).

Assim, a produção de um novo agregado, com propriedades similares à brita, poderá contribuir para além da sua substituição, abrir espaço para avaliação do desempenho do produto na construção civil.

O agregado sintético é pouco difundido no Brasil, sobretudo em Sergipe, em face dos elevados custos de aquisição e transporte, já que é produzido somente em São Paulo. Espera-se, com esse estudo, motivar a instalação de uma unidade produtiva de agregado na região.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal obter agregado sintético com argilas procedentes do segmento cerâmico dos estados de Sergipe e Alagoas, formuladas com resíduo de vidro de embalagem, visando oferecer uma alternativa de utilização onde a brita convencional não está disponível.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as argilas por meio de ensaios físicos, químicos, térmicos e estruturais;
- Formular massas com argilas e resíduo de vidro de embalagem;
- Analisar as propriedades dos agregados sintéticos obtidos por meio de ensaios tecnológicos: absorção de água, resistência mecânica a compressão, massa específica aparente, difratometria de raios X, análise química por fluorescência de raios X FRX, microscopia eletrônica de varredura e durabilidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Agregados para concreto e pavimentação

Agregados são materiais particulados, incoesivos e de baixa atividade química, cujas partículas cobrem uma extensa gama de tamanhos. Eles podem ser classificados segundo a origem, as dimensões das partículas e ao seu peso específico aparente. Segundo a origem, os agregados classificam-se como naturais e industrializados. Segundo as dimensões das partículas, os agregados usados na tecnologia do concreto são divididos em miúdos ou graúdos. Conforme a densidade aparente, eles podem ser classificados em leves ou pesados (BAUER, 2011).

A norma NBR 7211:ABNT 2009 define agregados graúdos ou britas quando os grãos ficam retidos na peneira com abertura de malha 4,8 mm. Os agregados graúdos ou britas apresentam massa específica aparente entre 2400 e 3000 kg/m³, enquanto os agregados sintéticos de argila calcinados produzem agregados na faixa de 450 a 1900 kg/m³. Os agregados podem ser classificados como pesados, quando a massa específica aparente forem maior do que 2000 Kg/m³ e leves os que apresentam massa específica menor do que 2000 Kg/m³ (BAUER, 2011). Proporcionalmente, em concretos convencionais produzidos com brita sua massa específica aparente varia entre 2000 kg/m³ e 2800 kg/m³ e os concretos produzidos com agregado leve apresentam uma massa específica com valor abaixo de 2000 kg/m³.

O termo “agregado” é empregado no Brasil para identificar os insumos minerais para construção civil. São minerais que apresentam formato irregular e granulometria diversificada para atender a um empacotamento adequado para se obter a resistência mecânica desejada, quando misturado ao cimento e a água. A brita nem sempre é viável devido à distância a que pode estar do consumidor final. Há regiões onde os recursos disponíveis estão distantes. Por exemplo, na região de Manaus/AM, rochas para brita não são encontradas, sendo então utilizado o seixo rolado (SILVA, 2013). Na Bacia do Paraná, como é geologicamente conhecida boa parte da região Sul e Sudeste do país, afloramentos de rocha para britagem são difíceis de encontrar, havendo necessidade de transportar a brita por distâncias superiores a 100 km. Além disso, restrições quanto à exploração podem ser observadas devido a regiões de preservação ambiental ou de difícil acesso, como a cidade do Rio de Janeiro (SALVADOR, 2009).

A princípio, qualquer rocha pode ser britada e usada na construção civil. Entretanto, para uso em concreto e em pavimento asfáltico, base e sub-base, lastro de ferrovia e na produção de peças de cimento, algumas características indesejáveis podem impedir seu uso, embora possam ser usadas em aterros, contenção de encostas e erosão ou manutenção de estradas de terra. As rochas mais comumente usadas na produção de brita são granito, gnaiss, basalto, diabásio, calcário e dolomito. No Brasil, cerca de 90% da brita produzida vêm de granito/gnaiss, 10% de calcário/dolomito e 5% de basalto/diabásio (BAUER, 2011). A mineração de rocha para brita não traz graves danos ambientais, se comparada com a extração de minerais metálicos. Os agregados têm um vasto campo de aplicação na indústria da construção civil desde a fabricação de concreto e argamassa como para lastro de ferrovia, controle de erosão, drenagem e filtros além de proteção para taludes entre outros (ALMEIDA, 2012).

3.2 Agregado leve sintético

Pode ser definido como um conjunto de grãos naturais processados ou manufaturados que apresentam diferentes tamanhos. Sua sinterização é feita entre 1 100 e 1350 °C, e as matérias-primas podem ser naturais, como vermiculita, argila, ardósia, folhelhos ou resíduos. Essas matérias-primas, em geral, contêm de 7 a 8% de Fe_2O_3 , Al_2O_3 em proporção inferior a 25%, apresenta cerca de 1-3% de carbonatos; podem ainda estar presentes os sulfatos e matéria orgânica, além de apresentar pH superior a 5 (GOMES, 1988; SANTOS, 1989).

Os agregados sintéticos são produzidos através de argilas ou são subproduto de resíduos que normalmente geram um produto com peso específico inferior ao da pedra britada, tornando-o leve. A norma DNER-EM 230/94, referente ao agregado sintético para aplicação em estradas, preconiza que esses materiais devem apresentar densidade aparente entre 560 e 880 kg/m^3 . Bauer (2011) classifica ainda que um bom agregado deve ter elevada resistência mecânica, baixa porosidade e forma irregular, o qual pode influenciar no consumo de cimento e água e, conseqüentemente, na resistência mecânica. Os agregados leves podem ser obtidos pelo processo de queima em forno rotativo apresentando como resultado granulometria variada, formato arredondado regular e estrutura interna formada por uma massa esponjosa, envolto por uma camada com baixa permeabilidade, que diminui significativamente a absorção de água. Já os agregados produzidos pelo processo em queima intermitente, apresentam altos valores

de absorção de água e formato irregular, necessitando de britagem para atender a todas as graduações granulométricas (ROSSIGNOLO, 2006). Os agregados sintéticos são recomendados para substituir britas com o fim de reduzir o peso da estrutura e pode ser utilizado como isolamento acústico (ROSSIGNOLO, 2011). A resistência mecânica à compressão, massa específica e porosidade são as propriedades principais para classificar um agregado de qualidade (ROSSIGNOLO 2006, GOLIAS, 2013). Na Figura 1, é apresentada a classificação dos agregados (ROSSIGNOLO, 2011).

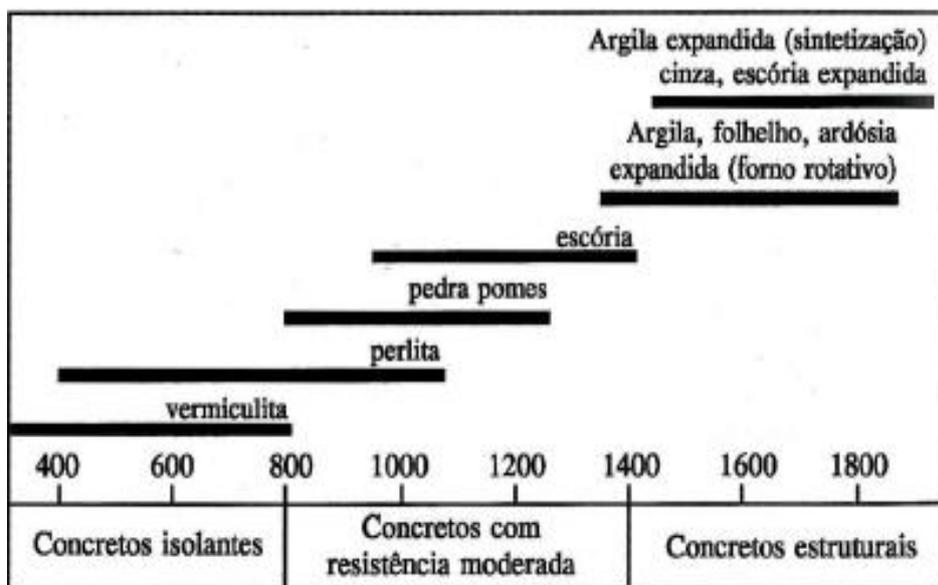


Figura 1: Classificação de agregados por densidade aparente (Rossignolo, 2011)

O fluxograma representativo do processo de produção industrial de agregados sintéticos leves é mostrado na Figura 2. Nesse processo, as matérias-primas são desagregadas, umidificadas com 25 até 30% de água, conformadas por extrusão e calcinadas em fornos rotativos ou fornos intermitentes em temperaturas que oscilam entre 1100 e 1350 °C, podendo a massa específica aparente obtida oscilar de 650 kg/m³ a 900 kg/m³ (MORAVIA et al., 2006). No processo de produção por extrusão, após umidificação da argila, a mistura segue para a fase da moagem ou redução dos granulados, o qual é realizado por meio de laminadores, cuja abertura oscila de 1 a 3 mm. Na produção de agregados leves, é ainda adicionado eventualmente, aditivo para promover a expansão, enquanto na produção de agregado pesado o aditivo não se faz necessário (SANTOS, 1989). As matérias-primas mais utilizadas para produção do agregado sintético são argilas. Moreno (2008) e Rossignolo (2011), em seus estudos para a aplicação de argila na produção de agregado sintético calcinado na região de

Santa Gertrudes (SP), verificou que a granulometria de entrada no forno influi significativamente na densidade aparente e resistência mecânica do produto final.

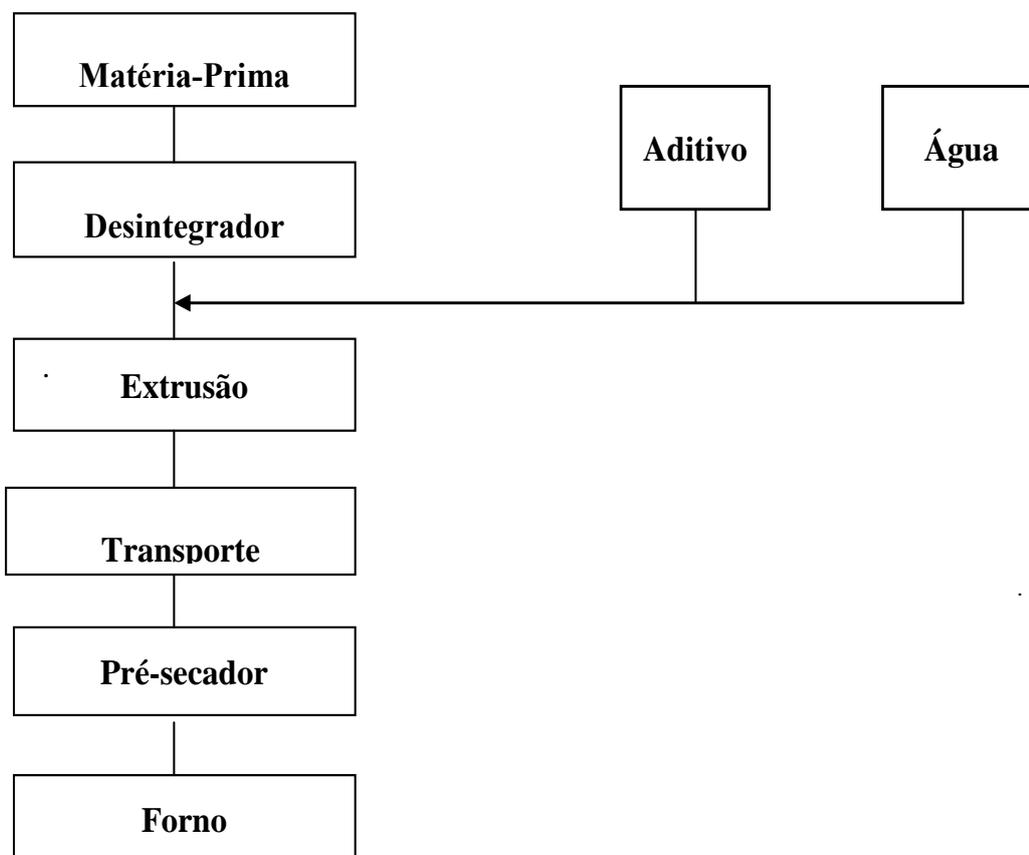


Figura 2: Fluxograma do processo de produção de agregados sintéticos por extrusão (CHEN, 1998; BOGAS, 2013).

As argilas de granulometria mais fina favorecem a compactação, aumentando a resistência mecânica de modo geral. na produção de concreto leve (CABRAL et al. 2008).

Além das argilas, resíduos são reaproveitados na produção de agregado sintético como rochas graníticas que são descartadas no processo de serragem e foram testadas na produção de agregados leves para produção de concreto de alta performance. Foi observado que as rochas podem ser fonte de fundentes sobretudo pela presença do feldspato em sua formulação, que fornece os óxidos de sódio e potássio (BOUSSEN, 2016).

Pesquisadores têm se empenhado na inertização de resíduos sólidos na queima de materiais cerâmicos, sobretudo na produção de agregados sintéticos a partir de

argilas, como lodo de esgoto e sedimentos de rio. Os efeitos da temperatura de queima, tendem a inertizar os resíduos (CHO, 2011).

Uma dificuldade encontrada na aplicação do agregado leve é que, quando umedecido para concretagem, a água fica temporariamente no interior dos poros. Estudos mostraram que ocorre redução significativa da retração além das deformações por fluência (LOPES, 2011; MORÁVIA et al., 2006).

O concreto leve já foi produzido também com incorporação de casca de arroz e palha de bambu e encontraram os mesmos resultados de retração realizados com argilas calcinadas (KAWABATA, 2008).

No entanto, todos os trabalhos foram direcionados para a produção pelo processo de extrusão, que utiliza 20 a 30% de umidade na conformação e, em nenhuma pesquisa, foi abordado o processo via a seco cujo processo de conformação foi por prensagem, cuja umidade de preparação das argilas é em torno de 8% economizando energia no processo de secagem e queima.

Santis et al. (2013, 2015) produziu concreto a partir de argilas utilizadas no setor de cerâmica do estado de São Paulo, com o fim de substituir a brita, e os resultados de resistência mecânica (35 MPa), absorção de água (20%) e massa específica (1975 kg/m³) foram inferiores a especificação da brita conforme mostrado na Tabela 1.

3.3 Propriedades dos agregados sintéticos

3.3.1 Resistência mecânica à compressão

A resistência mecânica à compressão é a propriedade mais importante de um agregado, ou seja, ela tem que ser suficientemente grande para suportar a carga da estrutura solicitante (CINEXPAN, 2015; ROSSIGNOLO, 2011). A resistência elevada do agregado dependerá das propriedades das argilas, bem como a presença de óxidos alcalinos, acompanhados de SiO₂ e Al₂O₃ suficientes para formar fase vítrea após queima, bem como das condições de queima: temperatura e tempo de permanência na maior temperatura (SANTOS, 1989). Segundo Chandra (2002), a resistência mecânica tem relação direta com a porosidade dos agregados; quanto maior a porosidade, menor a resistência. Por sua vez, a porosidade tem relação com o tamanho do poro e este tem mais influência na redução da resistência do que propriamente devido à quantidade de poros. Para um mesmo volume de poros, os agregados com poros maiores apresentaram menor resistência mecânica. Os resultados de resistência encontrados na literatura são

muitos baixos, 10 a 40 MPa quando comparados com a brita, que oscila de 160 a 300 MPa. Tang (2011) produziu agregados de argila com resistência de 7 a 13,5 MPa.. Mais recentemente, Santis (2016) produziu agregados com resistência em torno de 39 MPa.

3.3.2 Forma e textura

A forma do agregado depende de seu processo produtivo e das matérias-primas utilizadas na sua produção. Normalmente, sua forma é arredondada, cúbica ou irregular. Os agregados produzidos pelo processo de extrusão apresentam formas irregulares e são muito porosas, o que contribui para facilitar a aderência entre a pasta de cimento e o agregado, mas comprometem a resistência da pasta de concreto por causa da baixa resistência do agregado, além de aumentar de 30 a 100 kg/m³ o consumo de cimento. Para avaliar o tamanho e a forma do agregado, a NBR 7809 especifica metodologia denominada índice de forma, (ROSSIGNOLO, 2011).

3.3.3 Porosidade, absorção de água e massa específica.

A absorção de água dos agregados e sua porosidade aparente interferem significativamente nas propriedades dos concretos no estado fresco e no processo de hidratação do cimento. Em alguns casos, quando o agregado apresenta valores muito elevados de absorção de água, faz-se necessária uma pré-saturação do agregado antes da sua utilização; caso contrário, o agregado absorverá parte da água, afetando a fluidez do concreto (ROSSIGNOLO, 2006; GOLIAS, 2013). Além disso, a alta absorção de água dos agregados afeta desfavoravelmente as propriedades do concreto no estado endurecido, causando aumento da retração por secagem e redução da massa específica. Por outro lado, melhora a aderência na zona de transição entre a argamassa e o agregado (ROSSIGNOLO,2011; KOHNO et al., 1999).

Uma dificuldade encontrada é que, ao adicionar água ao concreto, parte dela entra nos poros e acaba dificultando o desenvolvimento da resistência mecânica após cura. Para solucionar esse problema, mantém-se o agregado imerso em água pelo menos uma hora antes de ser utilizado (COSTA, 2012; WEISS, 2012).

3.4 Durabilidade do Agregado

Entre os fenômenos mais importantes que afetam a durabilidade de um concreto, está a reação álcali agregado (RAA), uma patologia que acomete estruturas de concreto

quando expostas a ambientes de elevada umidade (SHONG, 2008). Os primeiros estudos sobre a existência do RAA foram discutidos por Stanton (1940), identificando a RAA como um processo deletério. Segundo ele, a reação provocava eflorescência branca e esta causava fissurações no concreto. Os agregados utilizados na produção de concreto possuem sílica em sua composição, os quais podem ser atacados pela solução alcalina elevando o pH do meio. Durante a reação, ocorre a formação de um gel higroscópico, que absorve água, aumentando o volume causador das fissurações. A RAA é uma reação química que ocorre entre os álcalis presentes na solução dos poros do concreto com algumas fases constituintes dos agregados. A reação mais conhecida é de álcali-sílica, em que os produtos formados ocupam maior volume, gerando tensões que provocam o rompimento da estrutura do concreto. Esta reação poderá ocorrer quando o agregado apresenta sílica mal cristalizada na forma de tridimita, cristobalita, opala, calcedônia, ou na forma vítrea (LU *et al.*, 2006; ALMEIDA, 2012).

A durabilidade do agregado pode ser medida de forma indireta em concretos e é afetada por uma série de fatores, dentre eles: a qualidade da água que percola no concreto, a composição química dos agregados, além da porosidade do próprio concreto.

Entre as reações mais importantes, pode-se citar:

Reação álcali-silicato: é um tipo de reação em que participam os álcalis e alguns tipos de silicatos presentes em certas rochas, tais como ardósias, filitos, xistos, gnaisse, quartzitos e outros. Figueroa (2007) afirma que a reação álcali agregado não ocorre em minerais bem cristalizados, apenas em fases amorfas, devido à estrutura desordenada e área de contato.

Reação álcali-sílica: ocorre de forma lenta, em fases da rocha microcristalinas, e amorfas. No momento da hidratação do cimento, ocorre formação de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio. À medida que a hidratação do cimento prossegue, a solução vai se tornando cada vez mais alcalina em função da presença do NaOH adicionado. Os íons hidroxila reagem com a sílica presente na superfície do agregado formando ligações do tipo silanol (Si-OH) (SHON, 2008).

A reação química pode ser descrita em três passos distintos, que são: i) a dissolução da sílica, presente na estrutura dos agregados, pelo ataque das hidroxilas (OH⁻); ii) equilíbrio de cargas do sistema pelos cátions alcalinos (K⁺ e/ou Na⁺) presentes na solução dos poros; iii) combinação dos produtos com o hidróxido de cálcio

(SHON, 2008). A estrutura dos agregados pode ser fraca ou fortemente cristalizada. Caso a primeira premissa ocorra, o íon hidroxila (OH) presente na solução dos poros do concreto, penetra na estrutura do agregado rompendo algumas das ligações siloxano (Si-O-Si) e formando algumas ligações silanol (Si-OH).

Um dos métodos utilizados para determinação da durabilidade são: método de prisma de concreto – ABNT NBR 15577-06. É um método de ensaio de longa duração que representa melhor as condições para avaliação da reação álcali-agregados. A solução de NaOH é adicionada na água de amassamento, aumentando a concentração dos álcalis da mistura, respeitando o limite especificado. Além dos prismas permanecerem saturados a uma temperatura de 38 °C, em recipientes especiais, os corpos de prova não podem ter contato direto com a água nem paredes do recipiente. As expansões são limitadas por uma taxa de 0,04%, ou seja, para expansões inferiores a 0,04%, os agregados são considerados inócuos.

A durabilidade do agregado pode ser medida em concretos e é afetada por uma série de fatores, dentre eles: a qualidade da água que percola no concreto, a composição química dos agregados, além da porosidade do próprio concreto.

O mecanismo das reações começa por um processo físico, seguido do processo químico. Tais processos dependem das condições favoráveis, como, por exemplo: a existência de uma quantidade mínima de álcalis, a presença de água interna e/ou externa, bem como a existência de um agregado reativo. Ainda fatores ambientais como presença de água e sais diversos que podem influir cineticamente no processamento da reação ao longo do tempo (FIGUERÔA, 2007).

3.5 Utilização dos agregados sintéticos leves em concreto

Em concreto, adiciona-se o agregado leve com o fim de reduzir a massa específica, o que possibilita reduzir as dimensões e resistência das fundações que dão suporte à estrutura (ROSSIGNOLO, 2011). Como consequência, o custo final da obra é reduzido.

3.6 Vantagens e desvantagens do agregado sintético

Em relação às vantagens de utilizar agregados sintéticos leves em concretos, pode ser mencionada menor carga sobre as estruturas das edificações, por causa da

redução da massa. Como resultado, essas estruturas podem ter dimensões reduzidas. Proporcionalmente, o agregado sintético pesado será uma alternativa na substituição da brita em locais em que ela não está disponível, mantendo-se as mesmas propriedades da brita convencional. Pode-se ainda obter melhor isolamento térmico com ambos os tipos de agregado, comparando-se com os concretos convencionais, sobretudo pela possibilidade de redução drástica da porosidade e ainda maior possibilidade de utilização de resíduos industriais na produção dos agregados (MORAVIA, 2006).

Como desvantagem, pode-se citar o maior consumo do teor de cimento nos concretos leves, o que representa um custo maior do produto bruto (ROSSIGNOLO, 2011).

3.7 Matérias-primas utilizadas no segmento de cerâmica tradicional na fabricação de agregados

3.7.1 Argilas

São silicatos de alumínio hidratados de estrutura cristalina, dispostos em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes, cujas partículas geralmente se apresentam abaixo de 2 μm . São materiais que, em contato com água, tornam-se plásticos, característica fundamental para a conformação de produtos cerâmicos. As argilas são misturas de vários argilominerais como: caulinita, illita, montmorilonita e clorita, podendo ou não conter impurezas (SANTOS, 1989; GOMES, 1988).

3.7.1.1 Caulinita

A caulinita mostrada na Figura 3a, apresenta a estrutura cristalina constituída de Si, Al, O e H e a Figura 3b apresenta uma estrutura dioctaédrica, que consta de uma capa tetraédrica enlaçada por uma capa octaédrica. As caulinitas puras normalmente apresentam baixa plasticidade e por isso tem limitado a sua utilização no processo de conformação.

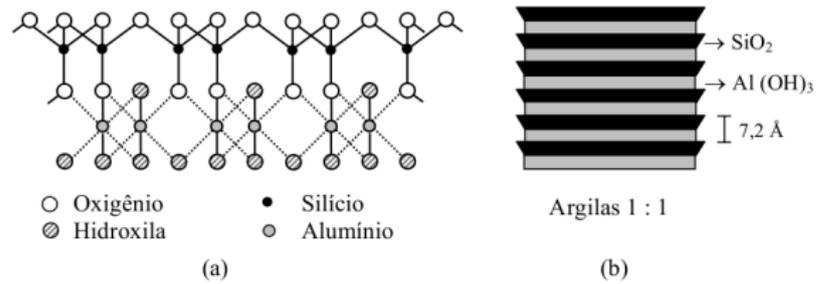


Figura 3: estrutura de uma caulinita (Santos, 1989).

3.7.1.2 Montmorilonita

As montmorilonitas são um conjunto ou família de minerais argilosos, cuja estrutura é constituída por Si,Al,O, conforme apresentado na Figura 4a e compostos por folhas de silicatos do tipo dioctaédricos e trioctaédricos vide Figura 4b. A característica mais destacável desses minerais é a sua capacidade para absorver moléculas de água (BARBA, 1997; SANTOS, 1989). Possui 80% dos cátions trocáveis nas galerias e 20% nas superfícies laterais. A modificação das argilas do tipo montmorilonita vem despertando interesse científico e tecnológico por proporcionar melhorias significativas, quando incorporadas em materiais poliméricos puros e compósitos convencionais. O processo de modificação das argilas ocorre, preferencialmente, pela troca iônica dos cátions trocáveis da sua estrutura cristalina.

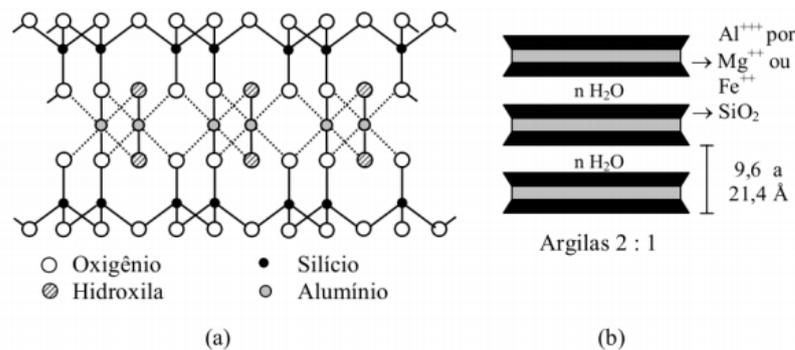


Figura 4: Estrutura cristalina de uma argila montmorilonítica (Barba, 1997).

3.7.1.3 Iilitas

A unidade estrutural básica das iilitas é a mesma das montmorilonitas. Apenas nas iilitas, os átomos de silício das camadas de sílica são substituídos parcialmente por alumínio conforme apresentado na Figura 5a. Há, portanto, valências livres nas camadas limítrofes das unidades estruturais, que são neutralizadas por cátions de K, dispostos entre as unidades superpostas. O esquema estrutural das iilitas está representado na

Figura 5b. O cátion K é o que melhor se adapta às malhas hexagonais dos planos de oxigênio das camadas de tetraedros de sílica e não é deslocado por outros cátions. A capacidade de adsorção de água e de permuta catiônica é devida, apenas, às ligações quebradas das extremidades das camadas. O diâmetro médio das ilitas varia entre 0,1 e 0,3 micrôn. Quando, nas ilitas, a substituição do silício das camadas de tetraedros por alumínio for pequena, as ligações entre as unidades estruturais proporcionadas pelos cátions K podem ser deficientes e permitirão a entrada de água. Quando isso ocorre, as propriedades das ilitas se aproximam das propriedades das montmorilonitas (GOMES, 1988).

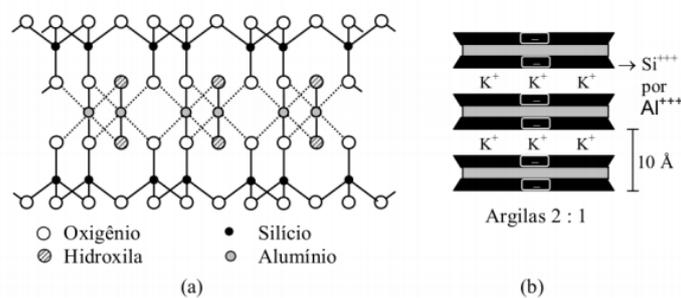


Figura 5: estrutura cristalina de uma illita (Barba, 1997)

3.7.1.4 Cloritas

As cloritas são minerais constituídos por quatro capas de silicatos de alumínio e magnésio hidratados, contendo Fe(II) e Fe(III) conforme apresentado na Figura 6 .A illita apresenta cores variadas conforme Figura 6b e estrutura tetragonal conforme apresentado na Figura 6c.

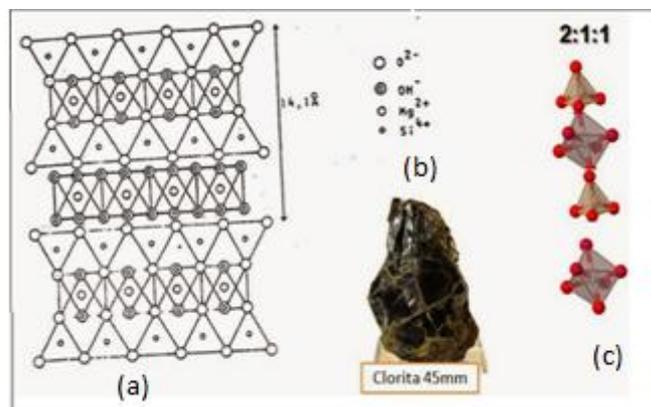


Figura 6: Estrutura cristalina de uma clorita (Barba, 1997).

Os argilominerais mais comuns são os interstratificados, que são classificados por subgrupo e espécie mineralógica; vide classificação mais comum na Tabela 2.

Tabela 2: Sub-grupos de argilominerais (BARBA, 1997).

Subgrupo	Espécie química	Minerais mais comuns
Caulim $X_n(Y_2O_5)(OH)_4$	Caulinita	Nacrita $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ DiKita $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ Livesita $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ Halloysita $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
Mica $X_B(Y_2O_5)$	Montmorilonitas	Montmorillonitas $(Al_{1,51}Fe_{0,07}Mg_{0,60})Al_{0,28}Si_{3,72}O_{10}$ Beidelita $(Al_{1,46}Fe_{0,50}Mg_{0,08})Al_{0,36}Si_{3,64}O_{10}(OH)_2Na_{0,40}$ Nontronita $_{1,67}Mg_{0,33}(Si_4O_{10})(OH)_2Na_{0,33}$ e $Fe_{2,22}(AlSi_3O_{10})(OH)_2Na_{0,33}$ Hectorita $Mg_{2,67}Li_{0,33}(Si_4O_{10})(F,OH)_2Na_{0,33}$ Saponita $Mg_3(Al_{0,33}Si_{3,67})O_{10}(OH)_2Na_{0,33}$
	Illitas	Grande variedade de minerais
Cloritas $X_{2n}(Y_2O_5)_2(OH)_2$	Cloritas	Clorita $[Mg_2(Al,Fe(III)(OH)_6)][Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$

3.7.1.5 Ação do calor sobre argilas

Segundo Cizeron (1979) e Mackenzie (1959), quando uma matéria-prima cerâmica é submetida à ação de calor, experimenta variações volumétricas, normalmente permanentes e irreversíveis, que podem ser classificadas como: oxidação de matéria orgânica, decomposição de compostos que contém oxigênio, tais como sulfatos, carbonatos, desidroxilação do mineral argiloso, cristalização ao aumentar a temperatura e formação de fase vítrea.

Caulinita: na Figura 7, são apresentadas as reações mais comuns dos argilominerais do tipo caulinita por meio da análise térmica diferencial (CIZERON, 1979; MACKENZIE, 1959). A caulinita apresenta geralmente pico endotérmico entre 560 e 590 °C, referente à eliminação de hidroxilas da água de constituição presente nas argilas, e pico exotérmico entre 980 e 1000 °C, devido à formação de mulita. Podem ser representados pelas reações (1) e (2).



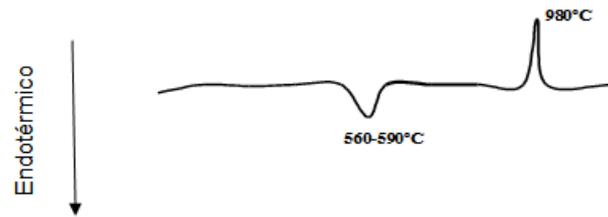


Figura 7: Análise térmica diferencial de uma argila caulinítica (Makenzie, 1959).

Montmorilonita: na Figura 8, é apresentada a análise térmica diferencial de uma montmorilonita que apresenta um pico endotérmico a cerca de 100 a 200 °C devido a perda de água adsorvida. A 700° C é observado outro pico endotérmico decorrente da eliminação dos grupos de hidroxilas. Adicionalmente, pode ocorrer a 850 °C o aparecimento de um pequeno pico endotérmico devido à perda da cristalinidade da montmorilonita (MACKENZIE, 1959).



Figura 8: Análise térmica diferencial de uma argila montmorilonitica (Mackenzie, 1959).

Ilitas: as ilitas são materiais argilosos que se assemelham com as micas. As ilitas se diferenciam das micas por apresentarem menos silício substituído por alumínio, contêm mais água e têm uma parte do potássio substituído pelo cálcio e magnésio. Estes minerais contêm normalmente grande quantidade de impurezas, sendo difícil definir sua composição exata.

3.7.1.6 Impurezas mais comuns presentes nas argilas

Calcitas: Conforme apresentado na Figura 9, são cristais de estrutura hexagonal-R (HURLBUT, 1974). Pode ser encontrada na forma pura ou contendo impurezas de

magnésio, ferro, manganês em substituição ao cálcio. A calcita de fórmula molecular CaCO_3 ocorre como mineral secundário nas rochas ígneas, como produto da decomposição de silicatos.

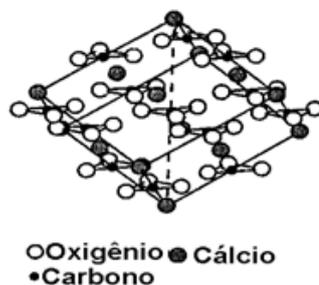
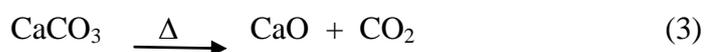


Figura 9: Estrutura cristalina de uma calcita (Hurlbut, 1974).

Os carbonatos de cálcio ou magnésio podem apresentar-se como grãos grossos ou pequenos nas argilas normalmente como acessórios. Os carbonatos de cálcio dissociam entre 680 e 750 °C, sendo resultantes da transformação do CaCO_3 em CaO e liberação de gás CO_2 (RAHAMAN, 2003; GUNASERAKAN, 2007; CARDIANO *et al.*, 2008; ZAMUDIO *et al.*, 2011). Assim sendo, a utilização de argilas calcárias demanda controle, tanto na formulação, quanto na queima, para evitar os efeitos prejudiciais da calcita, como a baixa densidade e alta porosidade. Segundo Enrique (1998), o tamanho da partícula de CaCO_3 deve ser inferior a 125 μm , pois, em tamanhos maiores, o CaO resultante da dissociação dos carbonatos quando calcinado a 900 °C, não reage com a sílica (SiO_2) presente nas argilas e feldspatos que deveriam formar as fases pseudowollastonita e wollastonita ou anortita, podendo dar lugar ao Ca(OH)_2 formado pela hidratação do CaO , quando a peça entra em contato com a umidade do ar, gerando problemas de expansão, vide reações (3 e 4):



Barba (1997) estudou formulações utilizando CaCO_3 em massas de cerâmicas e comprovou que o CaCO_3 induz ao aumento da absorção de água e redução da retração linear. No entanto, à temperaturas elevadas podem destruir as fases formadas, gerando novamente a fase vítrea de baixa viscosidade.

Matéria orgânica: a matéria orgânica pode ser definida como restos de folhas de árvores que se misturaram às argilas e formaram um composto de cor negra com a presença de ácidos húmicos (SANTOS, 1989). O teor de matéria orgânica deve ser inferior a 0,3%, para produção de cerâmica de ciclo rápido, pois pode-se formar o coração negro (BARBA, 1997). Trata-se de um defeito que se apresenta como um núcleo negro no interior das peças cerâmicas que, em certas ocasiões, pode gerar inchamentos e deformações das peças já queimadas. Em agregados sintéticos leves, a matéria orgânica é fundamental para promover expansão e, conseqüentemente, a redução da densidade; no entanto, é indesejável para agregados sintéticos de argila pesados, já que a meta é produzir produtos densificados (SANTOS, 1989). No fenômeno do coração negro, trata-se talvez de carbono residual contido na matéria orgânica que se decompôs durante a queima entre 300 e 500 °C. Acredita-se que a presença de Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 nas argilas ao ser submetido a uma queima redutora, poderá reduzi-lo a FeO na temperatura de 800 °C.

Para reduzir ou eliminar o coração negro, é conveniente: diminuir o teor da matéria-prima que contém a matéria orgânica, reduzir a densidade de compactação na fase da prensagem; aumentar a permanência na zona de pré-aquecimento do forno a fim de garantir as reações de oxidação, ou ainda, aumentar a quantidade de materiais inertes como quartzo, que poderiam aumentar a permeabilidade do corpo cerâmico (MAICA, 1997).

Quartzo: são cristais comumente prismáticos, conforme mostrado na Figura 10, com as faces do prisma estriadas horizontalmente; sua fórmula estrutural é SiO_2 (MACKENZIE, 1959). O quartzo é um composto químico de alta pureza, com propriedades físicas constantes. Segundo Barzaghi (1983) e Novaes (1999), as principais funções do quartzo em materiais cerâmicos são: reduzir a plasticidade, facilitando a permeabilidade para a saída de gases durante a fase de secagem e queima; diminuir a retração de secagem e queima; aumentar o coeficiente de dilatação térmica; reduzir a resistência mecânica após secagem e queima; auxiliar na formação de eutéticos com conseqüente formação de fase líquida que contribui para obter-se a resistência mecânica e porosidade desejada.

O quartzo deve apresentar granulometria fina, já que grãos muito grossos dificultam a moagem, necessitando de maior tempo para redução da granulometria. Os polimorfismos do quartzo são bem conhecidos: quartzo, cristobalita e tridimita, todos formados por cadeias de SiO_4 .

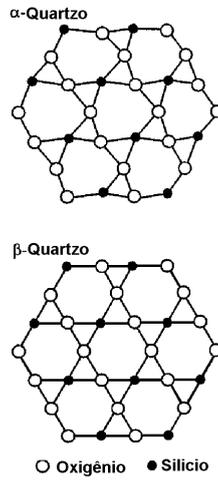


Figura 10: Estrutura cristalina do quartzo (Mackenzie, 1959).

O quartzo, na forma α , experimenta variações volumétricas rápidas e reversíveis. De acordo com a Figura 11, a 573 °C, o quartzo aumenta de volume e passa para a forma β durante o aquecimento, retornando à forma original durante o resfriamento a 564 °C. Essa transformação alotrópica deve ser realizada com cuidado para evitar trincas no produto cerâmico.

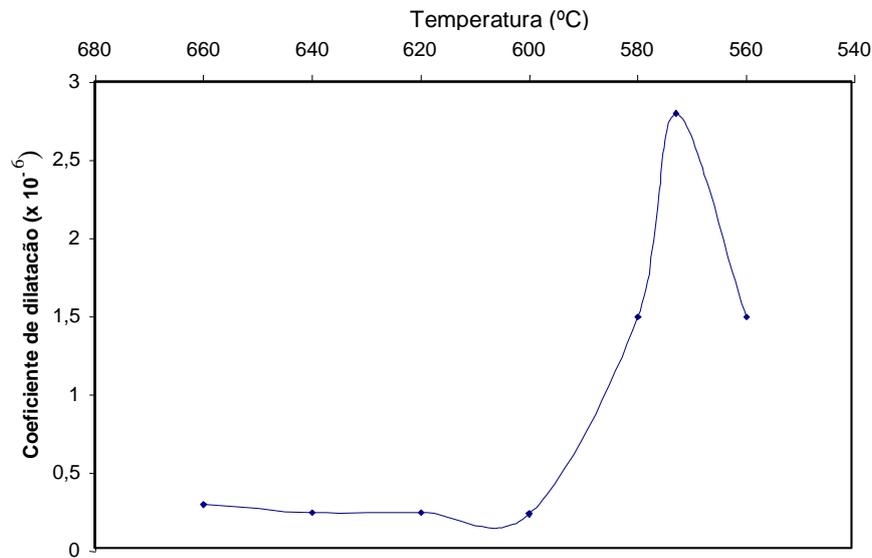


Figura 11: Análise dilatométrica mostrando a mudança da forma alotrópica do quartzo de α para β

O quartzo pode aparecer em matérias-primas como contaminantes. Os inertes, fundamentalmente o quartzo, quartzito ou areia feldspática, atuam na redução da retração da queima e regulam a relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, importante parâmetro para a formação da mulita (fase alumínio silicato, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A reatividade do quartzo

livre com relação aos óxidos presentes na massa depende da sua granulometria e do ciclo de queima utilizado (RESTREPO & DINGER, 2008).

Feldspato: são silicatos de alumínio contendo potássio, sódio e cálcio e, raramente, bário. Podem pertencer aos sistemas monoclinico ou triclinico. Por sua composição química, formam três grupos principais: os feldspatos potássicos, os feldspatos sódio-cálcicos e os feldspatos bários. Matéria-prima não plástica, atua como fundente e reage com a sílica e alumina presentes nas outras matérias-primas, auxiliando na formação de fases vítreas, conferindo resistência mecânica após queima e reduzindo a absorção de água. Os feldspatos são conhecidos segundo o teor de óxidos alcalinos. Os feldspatos comerciais apresentam a seguinte faixa de composição química: SiO_2 63-77%, Al_2O_3 13-22%, K_2O 0,1-15%, Na_2O 0,1-11%, outros (CaO , Fe_2O_3) máx. 0,2%. Os feldspatos estão presentes nas argilas na forma de moscovita ou na forma de illita, que fornece os óxidos de Na_2O e K_2O . Os feldspatos geralmente não apresentam variações significativas até a sua fusão, ao serem observadas em ensaios de DTA. O feldspato puro pode apresentar uma linha reta até o início da sinterização (MAHMOUD, 2017).

Hematita: o ferro pode estar presente nas argilas nas formas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$) e limonita (uma mistura de óxidos de ferro e hidróxidos de natureza fracamente cristalina), ou simplesmente como íons Fe^{3+} na estrutura da argila. Em estruturas do grupo da illita, os íons Fe^{3+} podem substituir parcialmente os íons Al^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura (MACKENZIE, 1959). O Fe_2O_3 é formado durante a sinterização em condições de oxidação a partir das reações dos minerais de ferro presentes nas argilas, conferindo uma cor avermelhada característica para os materiais cerâmicos (BOUSSEN, 2016).

3.7.1.7 Propriedades físicas das argilas

3.7.1.7.1 Plasticidade

A principal característica das argilas é a plasticidade, que é definida como “a propriedade de um material que permite que ele seja repetidamente deformado sem ruptura quando submetido a uma força suficiente para provocar a deformação, o que lhe permite manter a sua forma após a força aplicada ser removida (DOMENECH,

1994). Ela está relacionada com a morfologia das partículas, composição mineralógica, distribuição do tamanho das partículas, presença de sais solúveis e ainda, a presença de matéria orgânica (ANDRADE, 2011). A plasticidade ótima é aquela mínima necessária para que o processo de conformação se realize, não gerando problemas posteriores como deformações, baixa resistência mecânica das peças verdes ou secas (DOMENECH, 1994). O índice de plasticidade (IP) pode ser classificado como baixo quando $IP < 7\%$; média plasticidade cujos resultados oscilam entre 7 e 15% e altamente plástica quando $IP > 15\%$ (MAESTRELLI et al. 2013). A plasticidade elevada pode induzir a uma elevada retração por secagem, bem como promover trincas nas peças na faixa de temperatura onde ocorre a desgaseificação da matéria orgânica. O IP ideal para prensagem deve ficar entre 15 e 30% (QUAHABI, 2014).

3.7.1.7.2 Secagem de materiais cerâmicos

Após a etapa de conformação, as peças são secas em estufa ou ao ar livre. O objetivo da secagem é a eliminação da água utilizada na etapa de conformação necessária para a obtenção de uma massa plástica. A eliminação da água ocorre por evaporação através do aporte de calor efetuado mediante uma corrente de ar, sendo que a peça cerâmica vem sempre acompanhada de retração (NORTON, 1975). Por sua vez, esta água, denominada de água de conformação, pode ser dividida em dois tipos: o primeiro tipo é denominado de água intersticial. A água intersticial está relacionada com a água necessária para preencher os poros das partículas. O segundo tipo é denominado de água livre ou água de plasticidade (BELTRAN, 1995). O tempo necessário para secagem e a taxa de retração variam para diferentes tipos de argila (SLEVIM, 2002). A definição de parâmetros de secagem, aliada ao conhecimento das características tecnológicas das argilas, é fundamental para programar uma curva de secagem que evite danos microestruturais nas peças. Na indústria cerâmica, existe uma grande dificuldade de eleger argilas que permitam uma secagem acelerada. Para avaliar o comportamento durante a secagem, são utilizados a curva de Bigot e o diagrama de Sherwood (VIEIRA, 2003). O conhecimento dessas curvas auxilia no estabelecimento de um ciclo de secagem seguro isentos de trincas e empeno. A projeção de uma curva de secagem permite aperfeiçoar o tempo necessário para retirada segura da água, de forma que as peças não apresentem defeitos nem permaneçam secando por tempos demasiadamente longos, o que implicaria aumento de custo. A retração de secagem é a propriedade mais

importante para controle da secagem e está relacionada com o IP, a presença de minerais inertes na formulação, e ainda com a higroscopicidade ou capacidade de a argila absorver água quando exposta a uma atmosfera com umidade relativa controlada. Para conformação com umidades baixas (< 8%), quanto maior o Índice de plasticidade IP, mais difícil é a secagem (MESEGUER, 2010). Para reduzir o impacto da elevada plasticidade, deve-se adicionar desplastificantes que reduzem o grau de compactação das argilas, reduzindo pontos de descontinuidade entre as partículas, facilitando a saída de água (PRACIDELLI, 1997). Por sua vez, existem argilas que além de apresentarem elevada plasticidade, são higroscópicas, ou seja, absorvem água quando expostas a temperatura ambiente.

O ensaio de higroscopicidade mede, aproximadamente, a umidade que uma argila pode absorver em equilíbrio num ambiente saturado de vapor d'água à temperatura ambiente. Os caulins apresentam, nessas condições, higroscopicidade entre 5% e 10%, enquanto argilas esmectíticas podem atingir 30% de umidade higroscópica chegando a apresentar valores superiores a 50% se o cátion intercalado for sódio (SANTOS, 1989).

3.7.1.7.3 Capacidade de troca de cátions - CTC

Outra propriedade da argila é a capacidade de troca de cátions CTC, que consiste na capacidade de a argila reagir química e reversivelmente com cátions de outros elementos pelo fato de apresentarem cargas negativas em sua superfície externa ou devido à presença de ligações pendentes em sua estrutura (SANTOS, 1989). Este fato influi diretamente na plasticidade da argila: quanto maior o CTC, maior a plasticidade de uma argila (SANTOS, 1989). Grim (1962) definiu um quadro de CTC dos principais argilominerais conforme está na Tabela 3.

Tabela 3: CTC dos principais argilominerais

Argilomineral	meq/100 g
Caulinita	3-15
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Montmorilonita	80-150

Fonte: Grim (1962)

3.7.1.7.4 Composição química das argilas

A SiO_2 pode estar presente nos materiais argilosos na forma combinada com outros óxidos, formando fases cristalinas, ou na forma livre como acessório. A Al_2O_3 é um indicativo da presença de maior percentual de minerais argilosos, o que pode justificar o aumento do Índice de Plasticidade dos solos ou, ainda, quanto maior o seu índice, maior a refratariedade da argila. O Fe_2O_3 em teores acima de 5% indica que a argila é fundente e poderá apresentar cor avermelhada antes e após queima (CABRAL, 2008; SANTOS, 1989). Os álcalis $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ são elementos fundentes que, acima de 3% poderão sinterizar em temperaturas mais baixas (SANTOS, 1989). O CaO, fornecido pelos carbonatos, é um material fundente, mas pode ter sua ação comprometida devido a perda ao fogo decorrente da dissociação do CO_2 , o que normalmente prejudica a sinterização das argilas devido aos poros gerados.

A composição química de uma argila para produção de agregado sintético deve atender à seguinte faixa: (%) de SiO_2 de 50 a 65, (%) Al_2O_3 de 16 a 20, (%) CaO de 1 a 4, (%) Fe_2O_3 de 5 a 9, (%) MgO de 1,5 a 3,5 (CABRAL, 2008).

3.7.2 Resíduos

Uma grande variedade de resíduos vem sendo utilizada em substituição aos materiais convencionais de cerâmica, com o fim de reduzir os custos de processamento, bem como os impactos ambientais devido ao descarte desses resíduos. No processo de produção de agregado sintético, é valorizado o reaproveitamento de resíduos de diversos segmentos. Volland, (2014) estudou o reaproveitamento de lama descartada do processo de produção de britas devido a presença de óxidos fundentes. Christogerou (2009) estudou o reaproveitamento de resíduo do processo de produção de bórax com o fim de reaproveitar o boro como fonte de fundentes. Alguns resíduos foram utilizados para serem inertizados como lama galvânica, lama de esgoto (MORAVIA, 2006; CABRAL, 2008; BUI, 2013; BERNHARD, 2014). Costas (2014) e Kalirajan (2016) estudaram o reaproveitamento de vidro com o fim de reaproveitar o Na_2O e CaO como fonte de fundentes.

Os vidros são exemplos de materiais que são reciclados na indústria de cimento, argamassa, cerâmica, mas que ainda têm espaço para serem reaproveitados em outros segmentos, abrindo assim um amplo campo para o desenvolvimento de novos produtos, com características físicas e mecânicas dentro das normas (ÂNGULO, 2015).

Segundo a ABRELP (2012), só no Brasil são geradas 1.332.827 t/ano de resíduos de vidro, correspondente a 2% dos resíduos urbanos, sendo que 20% do total são descartados em lixo comum. O vidro de embalagem possui composição química à base de SiO_2 , Na_2O e CaO sendo por isso reaproveitável na produção de cimento, concretos e argamassas, além de poder ser reciclado no próprio processo produtivo do vidro (OMER, 2008; SHAYANA, 2004).

A reciclagem traz ainda os seguintes benefícios: contribui para diminuir a poluição do solo, água e ar; melhora a limpeza da cidade e a qualidade de vida da população; prolonga a vida útil de aterros sanitários; melhora a produção de compostos orgânicos; gera empregos para a população não qualificada; gera receita com a comercialização dos recicláveis; estimula a concorrência, uma vez que produtos gerados a partir dos reciclados são comercializados em paralelo àqueles gerados a partir de matérias-primas naturais.

3.7.2.1 Vidros de embalagem

O vidro mais usual para produção de embalagens é conhecido como soda cal, constituído basicamente de quartzo (SiO_2), soda (NaOH) e CaCO_3 (NORTON, 2013). É uma substância inorgânica, homogênea e amorfa, obtida através do resfriamento de uma massa proveniente de uma mistura de matérias-primas à base de sílica fundida e resfriada. Suas principais qualidades são a transparência e a dureza. O vidro distingue-se de outros materiais por várias características: não é poroso nem absorvente, é ótimo isolador, possui baixo índice de dilatação. A fabricação do vidro pode ser dividida em três partes principais: fusão, moldagem e têmpera (SALMANG, 1962). A composição dos vidros sódio-cálcicos está dentro de uma faixa estreita de composição. Eles contêm, normalmente, entre 8 e 12% em peso de óxido de cálcio e de 12 a 17% de óxido de sódio, podendo-se compensar o sódio com potássio e o cálcio com magnésio. Baixos teores de óxido de cálcio ou alto teor de óxidos alcalinos resultam em vidros com baixa estabilidade química (AKERMAN, 2013). A Tabela 4 mostra diferentes composições de vidros sódio-cálcicos.

Pesquisadores têm utilizado o vidro de embalagem soda cal em formulações cerâmicas, com a finalidade de reduzir a temperatura de queima em função da capacidade do vidro de formar fases vítreas em temperaturas baixas. Andreola (2016) e Ling (2016) utilizaram o vidro soda cal na produção de diversos materiais cerâmicos e

obtiveram redução da absorção de água, além da redução do custo de produção em função da economia de matéria-prima

Tabela 4: Composição de vidros soda cal de embalagem

Componentes	Akerman	Abividro
SiO ₂	72	74
Al ₂ O ₃	2	2
Na ₂ O	12,5	12
CaO	11	9
MgO	1,5	2
K ₂ O	1	1
Outros	-	0,1

Fonte: Akerman (2013).

Costas (2015) e Phonphuak (2016) utilizaram resíduos de vidro em massas de cerâmica vermelha e obtiveram baixa absorção de água e elevada resistência mecânica, apenas com 10% incorporados numa mistura de argilas para produção de tijolos. Vidros silicatos, assim como os minerais, são compostos por moléculas ligadas por redes conectadas tridimensionalmente. A unidade básica da sílica é o tetraedro de silício-oxigênio, vide Figura 12.

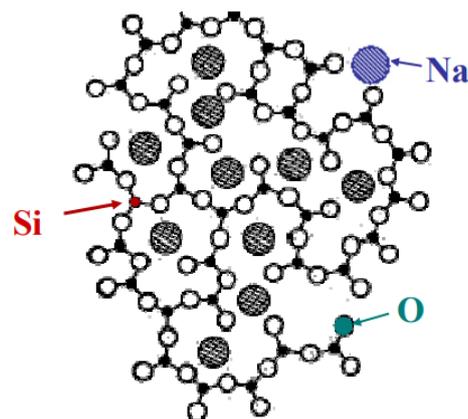


Figura 12: Estrutura do silicato que compõe um vidro (AKERMAN, 2013).

3.8 Processo de conformação por prensagem

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado contido no interior de um molde rígido, através da aplicação de pressão. A

operação compreende três etapas: de preenchimento da cavidade do molde, compactação da massa e extração da peça. Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional. Os objetivos da operação de prensagem são: obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, bem como contribuir na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas. Para garantir o sucesso da prensagem e, por sua vez, a produção de peças cerâmicas, a preparação adequada da massa é fundamental. A preparação tem por objetivos: proporcionar uma mistura íntima e homogênea das matérias-primas para garantir uma fluidez homogênea, apresente elevada densidade de preenchimento para que a expulsão do ar na fase de compactação seja mínima. Estes dois primeiros requisitos implicam que a massa deverá ser constituída por grânulos de geometria esférica, ou aproximadamente esférica, de tamanho superior a 60 µm, e textura o mais lisa possível. As características dos grânulos, tais como resistência mecânica e plasticidade devem ser adequadas. Os grânulos devem ser suficientemente moles e deformáveis, para que, durante a fase de compactação, em pressões moderadas, se deformem plasticamente, facilitando o deslizamento das partículas que o compõem. A densidade do produto após conformação pode variar de 1,90 a 2,15 g/cm³ (AMOROS, 2000; RICHERSON, 2006).

3.9 Processo de queima e sinterização

Uma etapa importante na fabricação da maioria dos produtos cerâmicos é a queima, cuja finalidade é densificar formando uma massa coerente pela sinterização. A sinterização, que nos produtos porosos é identificada por formação de fases cristalinas e em produtos gresificados por fusão e formação de fase vítrea, traz alterações bastante significativas ao produto cerâmico, como redução da área específica total, redução do volume aparente total e aumento na resistência mecânica (SCHNEIDER, 1972; KINGERY, 1967).

A queima é a fase do ciclo produtivo destinada a conferir e tornar definitivas e estáveis no tempo todas as propriedades e os requisitos técnicos do produto acabado. A queima de agregados de argilas é realizada na faixa de temperatura de 1100 a 1300 °C. Nesta fase, os seguintes ensaios são realizados para caracterizar o produto final: retração

de queima (%), perda ao fogo (%), resistência mecânica à flexão em três pontos e compressão (MPa), absorção de água (%), porosidade aparente (%) e massa específica aparente (kg/m^3).

A retração de queima é a variação em porcentagem entre as dimensões após secagem e após queima. Sabe-se que uma composição deve ter a menor variação possível de retração frente a variações de temperatura o que pode ser observado através das curvas de gresificação. A perda ao fogo elevada é um indicativo da quantidade de gases que estão sendo eliminados durante a queima, podendo dificultar as reações. Amoros (1998) recomenda que a perda ao fogo deve ser inferior a 6%.

A resistência mecânica à compressão após queima do agregado deverá atender às especificações de uma brita 160 a 300 MPa (ISAIA, 2005). Proporcionalmente, a absorção de água deverá oscilar de 0,2 a 2%, e a massa específica aparente de 2200 a 2900 kg/m^3 .

O processo de queima ocorre em três etapas: calcinação, a qual inclui perda de orgânicos e eliminação dos gases de decomposição e oxidação, sinterização e resfriamento (REED, 1995). Entre essas etapas, a sinterização é a mais importante, pois, através dela, ocorre uma série de transformações em função dos materiais precursores e o desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e coalescência dos grãos, promovendo a densificação e o fechamento dos poros.

A sinterização pode ser considerada como o processo através do qual um conjunto de partículas, compactadas sob pressão ou simplesmente confinadas em um recipiente, são tratadas termicamente em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, promovendo uma mudança na microestrutura do compacto por meio de um ou mais mecanismos de transporte (CASTRO, 2013).

O processo de sinterização completo ocorre em três estágios: o inicial, no qual ocorre o arredondamento das partículas, a formação dos pescoços e dos contornos, com pouco crescimento de grãos, significativa redução na área superficial livre e na porosidade; o intermediário, em que se verifica acentuado crescimento de grãos e fechamento de poros, acompanhado de densificação; e o estágio final, caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação (CASTRO, 2013).

Sinterização é o fenômeno decorrente da tendência que têm os sistemas particulados de diminuir sua energia livre. É um processo espontâneo, porém, é acelerado pelo aumento da temperatura. Este aumento da densidade é um efeito da

diminuição da energia do sistema, porém isto não ocorrerá necessariamente. Há sistemas que sinterizam sem aumento de densidade. São inúmeros os sistemas que sofrem sinterização, bem como são diversos os processos que levam à sinterização. Entretanto, ao se aquecer um conjunto de partículas, elas podem sinterizar devido a uma força motora, que impele o sistema à sinterização.

Existem vários tipos de sinterização; os estágios seguem os seguintes mecanismos de transporte: difusão na rede, difusão no contorno de grãos, difusão de superfície, transporte de gases e fluxo viscoso. Na sinterização de fase líquida, ocorre sua presença na estrutura sinterizante. Os sistemas que sinterizam desta forma são constituídos por, no mínimo, duas fases diferentes. A fase líquida tem origem na fusão de uma dessas fases ou como consequência da reação entre duas ou mais fases. Tão logo o líquido seja formado, ele começa a agir, produzindo sinterização. Deve ser salientado que a sinterização é considerada encerrada quando a estrutura está completamente densa.

Em geral, quando uma determinada massa sólida se transforma em líquido, há expansão do volume. Antes da formação da fase líquida, a estrutura era constituída pela fração sólida, incluindo-se aí a massa que será transformada em líquido, e por um espaço vazio, que é a porosidade do corpo. A fase líquida ocupará, então, o espaço que antes era ocupada pela fração sólida que lhe deu origem e um pouco do volume da porosidade, devido à expansão mencionada. Vê-se, portanto, que a formação do líquido não é, em si, a responsável pela densificação da estrutura. No entanto, a formação do líquido já é responsável pelo aumento da resistência mecânica da estrutura. É o comportamento do líquido que vai determinar se ocorrerá densificação (ou mesmo expansão da estrutura) e qual a intensidade do aumento da resistência mecânica. O aumento da resistência ocorre porque a fase líquida adere às partículas sólidas e, quando solidifica, tem-se uma fase que cimenta as partículas que permaneceram sólidas. A ação do líquido será determinada pela molhabilidade que o líquido possui com a fase sólida. A molhabilidade pode ser entendida como a capacidade que uma fase líquida tem de molhar um sólido (ZENG, 2003).

A teoria estabelece uma relação clara entre a fonte de material e a densidade do compacto. Se o material estiver se movendo do limite do grão ou volume para o pescoço, deve-se obter alta densificação durante sinterização (eliminação de poros). Se o material estiver se movendo da superfície para o pescoço, a densificação será limitada. A explicação é dada com base na distância entre as partículas do centro. Por outro lado,

se o material está sendo removido da superfície da partícula para o pescoço, a área do pescoço aumenta, ocorre um alongamento de partículas e não a abordagem de centros, resultando em baixa densificação (CASTRO, 2013; ZENG, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para produção de agregado sintético em escala de laboratório pela rota via seca, foram testadas cinco amostras de argilas regionais, sendo três delas utilizadas nos segmentos de produção de tijolos e duas do processo de fabricação de revestimento cerâmico. Foram selecionados vidros reciclados de embalagem do tipo soda cal que foram incorporados na massa. Os procedimentos de ensaio estão sintetizados na Figura 13.

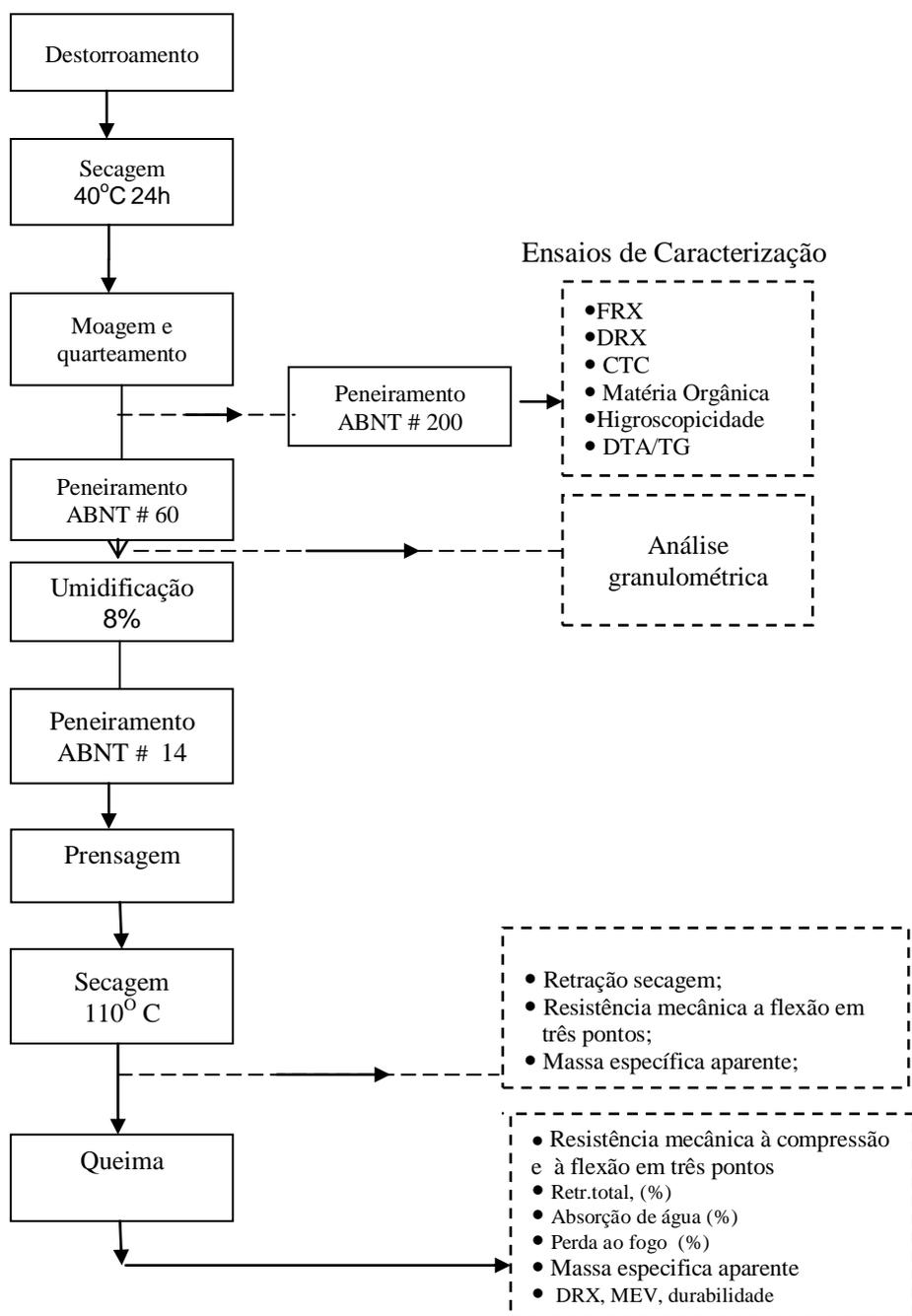


Figura 13: Procedimentos de ensaios para caracterização do agregado sintético

4.1 Coleta das amostras

As procedências das argilas investigadas neste trabalho são localizadas na Figura 14. São provenientes de quatro jazidas localizadas no estado de Sergipe e uma em Alagoas, região Nordeste do Brasil. As argilas são conhecidas como Pinheiro (1-PIN) situada no município de Laranjeiras (SE) cujas coordenadas geográficas são Latitude: 10° 48'12" Sul e Longitude: 37°10'11" Oeste. A argila, Igreja Nova (2-IN), situada no município de Igreja Nova (AL), de Latitude: 30°8'20", Longitude: 10°7'13" Sul, 36°39'39" Oeste. As argilas Pirangi (3-PIR), Morro Alto (4-MA) e Vermelha (5-VER), localizadas no município de Itabaianinha (SE), de Latitude: 11°16' 27" Sul, Longitude: 37°47'20" Oeste, possuindo cada uma formação geológica própria.

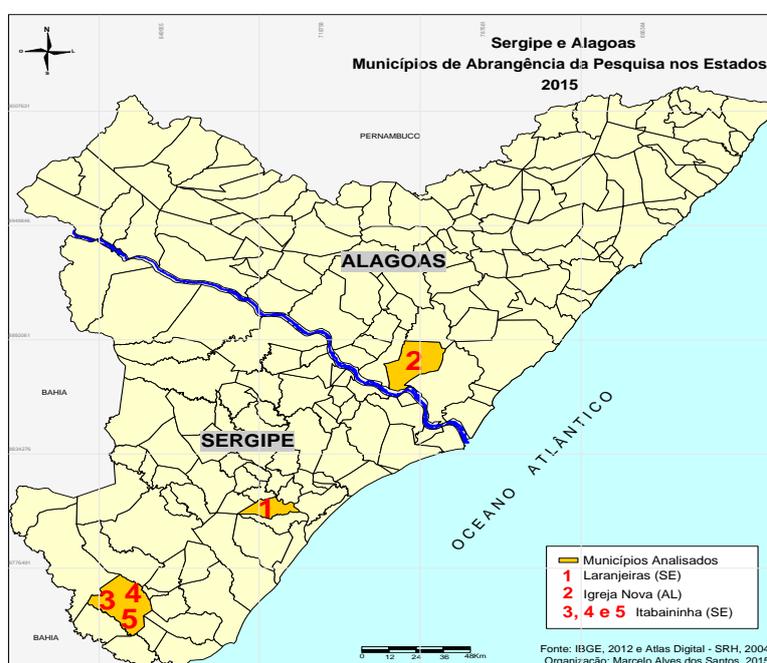


Figura 14: Região do mapa dos estados de Sergipe e Alagoas contemplando localização dos depósitos de argila.

4.2 Ensaios de caracterização das argilas

4.2.1 Preparação das amostras

Foram coletados cerca de 50 kg de cada amostra dos depósitos de forma representativa. As amostras foram secas ao ar e, depois, em estufa a temperaturas de $(40 \pm 10) ^\circ\text{C}$ por 48 h. Em seguida sofreram redução granulométrica por meio de moinho de martelo com abertura de grelha de 2 mm e quarteadas. Uma amostra foi separada de cada argila e passada em peneira ABNT #200 (0,074 mm) para realização de ensaios de

caracterização e em peneira ABNT#60 (0,25mm) para ensaios tecnológicos (AMOROS, 1998).

4.2.2 Distribuição do tamanho de partículas

O método do peneiramento, seguido de sedimentação, foi utilizado para determinação da distribuição de tamanhos das partículas, em conformidade com a norma NBR 7181 (2016) e ASTM D422-63 (1998).

4.2.3 Análise química por FRX

Os percentuais dos óxidos constituintes das amostras de argilas foram determinados através de medidas semiquantitativas pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). As medidas foram realizadas em vácuo, em um equipamento da marca Bruker, modelo S4 Pioneer, utilizando amostras com massa em torno de 10 g, que foram prensadas no formato de corpos cilíndricos com diâmetro 20 mm e espessura de 3 mm, aproximadamente. Para a análise do resíduo de vidro, foi utilizado ácido bórico na mistura cerca de 50%.

4.2.4 Índice de Plasticidade (IP)

Os limites de liquidez (LL) e de plasticidade (LP) foram obtidos de acordo com a ASTM D4318-2010, NBR7180:84 e NBR 6459:16. O índice de plasticidade (IP) é o resultado da diferença aritmética entre os limites de liquidez e plasticidade, segundo a Eq. (A).

$$IP = LL - LP \quad (A)$$

4.2.5 Perda ao fogo

A perda de massa em porcentagem foi determinada pela diferença de peso entre as temperaturas de 100 e 1000 °C de cada amostra queimada em forno com patamar de 2 h (MAHMOUDI, 2017).

4.2.6 Capacidade de troca de cátions CTC

A troca iônica foi determinada pelo método do azul de metileno, de acordo com a norma ASTM 837-1992. A partir desse resultado, foi possível determinar a área específica BET pela equação Eq. (B).

$$\text{BET} = \text{CTC} \times 7,85 \quad (\text{B})$$

4.2.7 Matéria orgânica

O teor de matéria orgânica foi determinado por meio do processo de calcinação a 440°C. A matéria orgânica pode influenciar no aumento da plasticidade das argilas, favorecendo a compactação, dificultando a eliminação da água livre, bem como a desidroxilação, podendo gerar deformações nas peças. O teor de matéria orgânica foi determinado segundo a norma a ASTM D 2974.

4.2.8 Análise térmica diferencial e gravimétrica DTA-TG

Os eventos térmicos apresentados pela amostra no intervalo de temperaturas entre 25 e 1200 °C foram registrados em medidas simultâneas de DTA e TG. As medidas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT 2960. As amostras foram medidas em cadinho de platina, sob fluxo de ar sintético com vazão de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.9 Caracterização mineralógica

A difração de raios X é uma técnica que permite determinar a estrutura cristalina do material, além de quantificar as fases cristalinas presentes, a perfeição e a orientação dos cristais que compõem o material. Esta técnica consiste na detecção de um feixe de raios X difratado após incidir sobre o material. Quando os átomos estão regularmente espaçados em uma rede cristalina e a radiação incidente tem a mesma ordem de grandeza deste espaçamento, ocorrerá a difração dessa radiação, sendo as interações construtivas descritas pela lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$ em que n: número inteiro de comprimento de onda, λ : comprimento de onda da radiação incidente, d: espaçamento interplanar, θ : ângulo de incidência da radiação (PADILHA, 1985).

A difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases cristalinas de acordo com os padrões obtidos no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), e os percentuais de fases da composição mineralógica foram estimados através do *software Match! versão Demo*. Os padrões de difração foram obtidos com um equipamento Rigaku D-MAX 100 usando radiação Cu K_{α1} (λ=1,5418 Å) em modo de varredura contínua, em intervalo angular de 5 a 70° com velocidade de varredura de 1°/min. Para confirmação da fase montmorilonita, uma amostra da argila 1-PIN foi saturada com etileno glicol com o fim de observar o deslocamento da distância interplanar, calculado utilizando a lei de Bragg, $n\lambda=2d\sin\theta$, sendo utilizado o intervalo de varredura de 2 a 15°, bem como outras duas amostras foram calcinadas a 550° C por duas horas (BOUSSEN, 2015).

4.2.10 Análise dilatométrica

As medidas dilatométricas foram realizadas para verificar as alterações dimensionais de expansão e retração térmica e o processo de densificação de amostras compactadas em um molde cilíndrico de 12 x 6 mm de dimensão. Foi utilizado um dilatômetro da marca Netzsch DIL 402PC com fluxo ar sintético e vazão de 130 mL/min variando da temperatura ambiente até 1200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.11 Medidas de massa específica aparente por meio do dilatômetro

O processo de densificação foi determinado como uma função da temperatura de queima até 1200 °C a partir da relação com a retração linear obtida nos ensaios de dilatometria (Eq. C), no qual se considera que a contração é isotrópica (RAHAMAN, 2003). Na fórmula ρ_0 é densidade inicial, tomando-se a massa e as medidas do corpo de prova antes do ensaio e $\Delta L/L_0$ são tomadas no experimento. Os resultados expressos foram a média de três medidas.

$$\rho = \rho_0 / (1 - \Delta L / L_0)^3 \quad (C)$$

4.2.12 Higroscopicidade

Este ensaio foi realizado dispondo cerca de 50 g de argila passada na peneira #60, espalhada em um vidro de relógio e colocado em sala com umidade relativa de

cerca de 80% durante 7 dias. A higroscopicidade é medida pela (Eq. (D)), em que P_i é o peso da amostra seca, e P_f o peso da amostra exposta a umidade.

$$H = (P_f - P_i) / P_i * 100 \quad (D)$$

4.2.13 Massa específica

A massa medida representativa da densidade real foi determinada utilizando picnômetro de hélio, modelo AccuPyc II 1340 da Micromeritics.

4.3 Conformação dos corpos de prova e ensaios tecnológicos das argilas

As argilas foram granuladas com umidade de cerca de 8% e passadas na peneira ABNT 14 (1,0 mm) para ajuste de granulometria. Foram conformados corpos de prova retangulares com dimensões de (62 x 50 x 12) mm³ e outros cilíndricos com dimensões (20 x 20) mm³ em uma prensa manual com pressão uniaxial de compactação de 30 MPa.

Os corpos de prova prensados foram todos eles identificados, medidos com paquímetro analógico com precisão de 0,05 mm e pesados em balança eletrônica da marca DIGIMET, modelo KN-500, com precisão de 0,01 g para determinação da retração linear de secagem (RLs), retração total (Rtq) e massa específica aparente (Mea).

Os corpos de prova de argilas e das formulações de massas foram secos inicialmente ao ar livre por 24 h e depois em estufa a (100±5 °C), até peso constante.

Todos os corpos de prova foram colocados em dessecador para resfriamento, e em seguida foram medidos, pesados, seguindo os mesmos critérios dos corpos de prova a verde (AMOROS, 1998).

4.3.1 Tensão de ruptura à flexão em tres pontos após secagem

A tensão de ruptura à flexão (TRF) foi realizada com os corpos de prova já secos em estufa e foi obtida em tensiômetro da marca Shimadzu, modelo kN 500 com velocidade de aplicação de carga de 1 mm/min, seguindo a norma ASTM C-634, cujos resultados podem ser expressos pela Eq. (E), em que P é a carga aplicada em (N), L é a distância entre apoios igual a 45 mm (a) espessura (mm) e (b) a largura (mm).

$$TRF = 3PL / 2a^2b \quad (E)$$

4.3.2 Retração de secagem

A retração em porcentagem foi determinada pelas medidas do corpo de prova determinadas com paquímetro de resolução 0,05 mm antes e após a secagem, utilizando a fórmula Eq. (F), em que C_i é o comprimento do corpo de prova antes da secagem (mm), e C_f é o comprimento após secagem (mm) (AMOROS, 1998).

$$RS = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (F)$$

4.3.3 Massa específica aparente dos corpos a verde e queimados

Este ensaio foi realizado conforme procedimento de (Amoros, 1997) equivalente ao método de Arquimedes. A densidade é calculada pela Eq. (G), em que m é a massa do corpo (g), d_{Hg} é a densidade do mercúrio 13,52 g/cm³, e ep é a massa do corpo imerso no mercúrio (g)

$$D_{ap} = \frac{md_{HG}}{ep} \quad (G)$$

4.4 Ensaio tecnológicos após queima

A etapa de queima foi realizada em forno da marca JUNG, modelo LF 0612. As argilas foram queimadas a 900, 1000 e 1100 °C, definidas de acordo com os resultados da análise dilatométrica a uma taxa 10 °C/min, cuja programação é apresentado na Figura 15. Foi programado patamar de 10 min na temperatura de 600 °C com o fim de garantir a dissociação da matéria orgânica e eliminação da água de desidroxilação das argilas. Após 600°C foi estabelecido a taxa de 20°C/min e patamar na maior temperatura de 20 minutos, com o fim de garantir a absorção de água, resistência mecânica e massa específica aparente desejados.

Foram utilizados cinco corpos de prova para cada temperatura de queima e o ensaio foi repetido por três vezes, totalizando quinze corpos de prova em cada etapa.

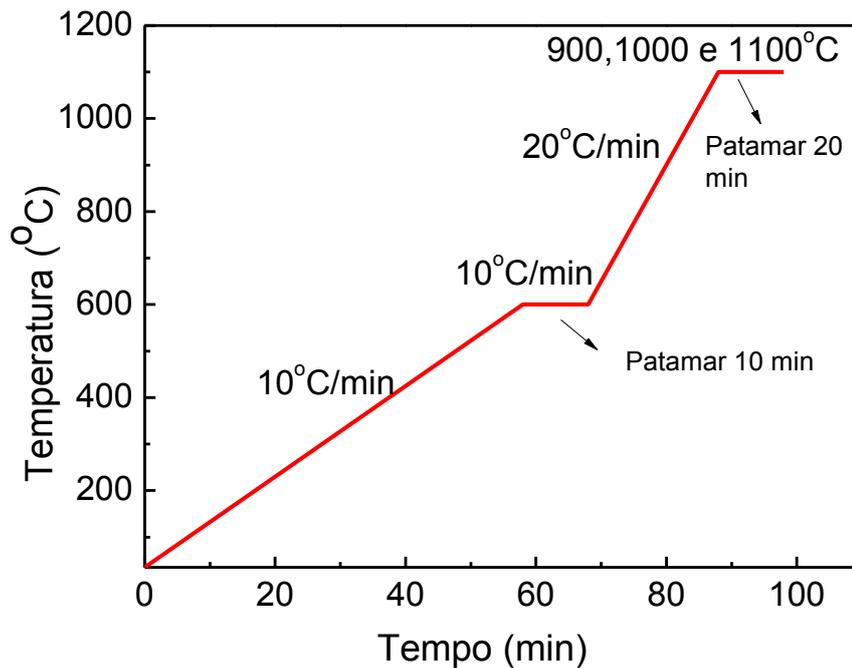


Figura 15: Curva de queima adotada nos ensaios tecnológicos das argilas.

4.4.1 Absorção de água (AA) e massa específica aparente (Meaq)

Os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C. A (AA), (Meaq), foram determinados por meio de ensaios adaptados da norma (ASTM C-20-2005) com imersão em água fervente por duas horas e pesagem seguindo o método hidrostático. Os resultados são expressos percentualmente pela equação (H) em que m_1 é a massa seca, e m_2 a massa saturada. A massa específica foi determinada pela fórmula (I), em que a massa m_3 imersa é representada com, no mínimo, uma casa decimal.

$$A = (m_2 - m_1 / m_1) \cdot 100, \quad (H)$$

$$Meaq = [m_1 / (m_2 - m_3)] m_3, \quad (I)$$

Foi ainda determinada a massa específica aparente (*Meaq*) por imersão em mercúrio pelo método de Arquimedes (AMOROS, 1998).

4.4.2 Tensão de ruptura à flexão e compressão após queima

A tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF) após queima foi obtida em tensiômetro da marca Shimadzu, modelo kN 50, com velocidade de aplicação de carga

de 1 mm/min seguindo a norma ASTM C-634, cujos resultados podem ser expressos pela Eq. (J) em que P é a carga aplicada em (N), L é a distância entre apoios igual a 45 mm (a) espessura e (b) a largura (mm).

$$TRF=3PL/2a^2b \quad (J)$$

A tensão de ruptura à compressão (TRC), após queima, foi obtida em tensiômetro da marca INSTRON, modelo 3385H, com velocidade de aplicação de carga de 1mm/min, utilizando corpos de prova cilíndricos, cujos resultados podem ser expressos pela Eq. (K) em que P é a carga aplicada em N, e A é a área da seção transversal (mm²).

$$TRC = \frac{P}{A} \quad (K)$$

4.5 Preparação de Massas

Após caracterização das argilas, foram preparadas misturas com as argilas baseando-se em misturas binárias e ternárias nas mesmas condições em que as amostras individuais foram preparadas. As misturas binárias foram preparadas calculando-se as proporções dos componentes na mistura final mediante Eq. (L) e Eq. (M), sendo $X_1+X_2=1$ (BARTOLOMEU, 2011).

$$AA_m = X_1.AA_1 + X_2.AA_2 \quad (L)$$

$$AA_m = X_1.AA_1 + (1-X_1).AA_2 \quad (M)$$

A Figura 16 mostra um diagrama ternário de Soltan (2016), adaptado de Riley (1951), com definição de uma região onde se encontra a composição em que ocorre formação de fase líquida suficiente para se atingir a densificação máxima. As formulações que se encontram dentro dessa região dependendo da temperatura de queima poderão experimentar expansão em função de gases que poderão ficar aprisionados (CHIRSTOGEROU,2015).

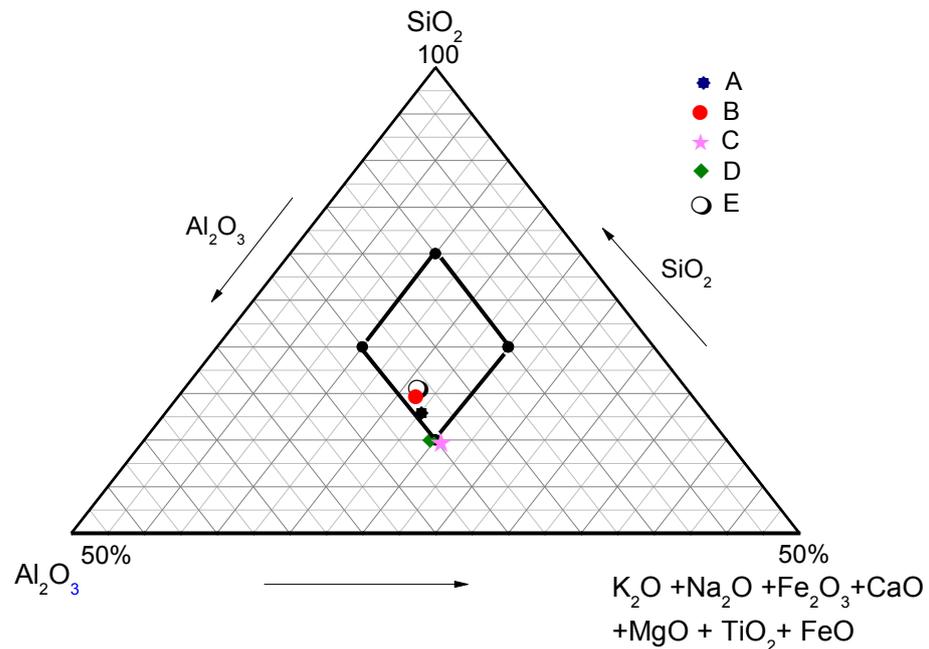


Figura 16: Diagrama ternário da composição das massas (Soltan, 2016).

As formulações de massas foram preparadas seguindo o mesmo procedimento de preparação das argilas, e suas formulações foram elaboradas após análise dos resultados de caracterização das argilas.

4.6 Análise estatística

Os resultados médios e os desvios padroes dos ensaios de laboratório foram analisados através do método estatístico ONE WAY ANOVA, cuja técnica consiste na análise de variância entre os grupos de resultados, utilizando-se índice de significância de 95% ($p < 0,05$) para verificar diferenças significativas. A análise de variância procura comparar a variação resultante de fontes específicas com a variação entre os indivíduos que deveriam ser semelhantes. Em particular, a ANOVA testa se várias populações têm a mesma média comparando o afastamento entre as médias amostrais com a variação existente dentro das amostras. Para esta pesquisa, o aplicativo utilizado foi o programa Microsoft Excel 2010 que se encarregou de determinar os valores de p entre os grupos de materiais nas diferentes condições das amostras (WALPOLE, 2009).

4.7 Curva de secagem

Foi realizada uma análise do comportamento das argilas no processo de secagem com o objetivo de verificar a taxa de secagem a que cada argila pode ser submetida, sem que ocorram trincas e empenos. Adicionalmente, foram testados modelos matemáticos existentes, com o fim de avaliar qual modelo pode ser utilizado para explicar o comportamento das argilas na secagem.

Durante a análise do processo de secagem, as peças prensadas eram mantidas em uma estufa à temperatura de (80 ± 5) °C, tomando-se a cada 30 minutos as medidas do comprimento e da massa. Esta operação foi repetida até atingir peso constante. Com esses dados, foi possível obter a curva da taxa de secagem em função do tempo. No estudo da cinética de secagem, foi determinada, a partir dos dados experimentais, a razão de umidade das peças por meio da Equação (N).

$$RU = \frac{U(t) - U_{eq}}{U(i) - U_{eq}} \quad (N)$$

Nessa equação, RU corresponde à razão de umidade, $U(t)$ é a umidade medida no instante t , U_{eq} é a umidade de equilíbrio, e U_i é a umidade inicial. Os valores experimentais da razão de umidade foram ajustados de acordo com os modelos apresentados na Tabela 5, através de ajustes não lineares, utilizando-se o *software* GAMS (*General Algebraic Modelling System Build*) 23.9.5 com *solver* CONOPT (*Continuous Optimizer*) (BROOKE, 2006).

Tabela 5: Modelos matemáticos de secagem utilizados.

Autores	Equações
Page	$RU = \exp(-k \cdot t^n)$
Henderson e Pabis	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$
Lewis	$RU = \exp(-k \cdot t)$
Midilli	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$

4.8 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens da formulação de massa que apresentaram melhores resultados de caracterização tecnológica, após queima, foram realizadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM-6510LV. Foram utilizadas três amostras, as quais foram cortadas em tamanho ideal para encaixe com auxílio de uma serra de corte com o fim de obter uma

amostra de seção circular de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro e 2,0 cm de altura. As amostras foram embutidas, a frio, em resina. Devido ao grau de precisão necessário para acabamento da amostra, foi necessário realizar lixamento seguido de polimento. O lixamento seguiu-se à sequência de 220, 320, 400, 600 e 800, mudando-se a sequência da inclinação em 90° a cada troca de lixa. Após o lixamento, foi realizado polimento utilizando Al₂O₃ como meio abrasivo de granulometrias 20 e 5 µm. Em seguida, as amostras foram cobertas com ouro (FREITAS, 2009).

4.9 Planejamento fatorial

No planejamento de experimentos foi fixada a umidade de prensagem de 8% que é um padrão utilizado em ensaios de argilas pelo método de prensagem, bem como a pressão de conformação por prensagem, de 30 MPa (AMOROS, 1998). Foi avaliada a influência da temperatura e da porcentagem de resíduo incorporado por meio da absorção de água

4.10 Durabilidade de agregados

Existem vários métodos para avaliação da durabilidade de agregados. O ensaio de expansão acelerada em barras é um dos métodos utilizados de forma a atender à norma ABNT NBR 15577-6 (2008) para determinar a reatividade álcali agregado. O ensaio consiste em submeter à expansão prismas de concreto exposto à umidade. O agregado utilizado deve fazer parte das frações especificadas pela norma apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Especificação de materiais para ensaio de expansão em barras de argamassa

Peneira com abertura de malha (ABNT NBR NM ISO 3310-1)		Proporção individual em massa
Passante (mm)	Retido (mm)	
19,00	12,5	1/3
12,5	9,5	1/3
9,5	4,75	1/3

Foi preparado o concreto com proporção de 70% de agregado da massa do concreto e fator a/c de 0,45. A argamassa foi determinada pela Eq. (O) em que “a” é a quantidade de agregado miúdo e “m” é a soma dos agregados miúdo e graúdos.

$$\text{Arg} = \frac{1+a}{1+m} \cdot 100 \quad (\text{O})$$

Foi adicionado ao cimento NaOH, de forma que se tenha 1,25% de álcalis para promover reações de expansão no concreto. Após produção de mistura por meio de uma argamassadeira, moldaram-se, pelo menos, três corpos de prova os quais devem ser desformados após 24h. Uma vez identificados os corpos de prova, mediu-se o comprimento com resolução mínima de 0,01 mm. Os corpos foram colocados em um recipiente hermeticamente fechado, contendo água. Os corpos de prova foram apoiados em suporte de modo que a água não entrou em contato com os mesmos. Semanalmente tomou-se as medidas do comprimento dos corpos de prova. Os limites de expansão são os seguintes: expansões inferiores a 0,04% após, no mínimo, 60 dias até 1 ano, indicam um comportamento que não causa danos na maior parte dos casos.

Outro método utilizado é o prescrito na DNER–ME 089/94-avaliação da durabilidade em agregados pelo emprego de soluções de sulfato de sódio. O agregado, com granulometria pré-estabelecida foi imerso em solução de Na₂SO₄ pelo tempo mínimo de 16 h, e determinou-se a perda de peso após lavagem com BaCl₂. Repetiu-se este procedimento cinco vezes, e calculou-se a perda. A perda máxima permitida é de 12%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Apresentação:

Nesta seção, os resultados serão divididos em três partes:

I - Caracterização física, química e estrutural das argila a verde, conformação de corpos de prova, queima e caracterização física, química e estrutural. Análise dos resultados por meio da resistência mecânica à flexão em três pontos e compressão, absorção de água e massa específica aparente e comparação com a brita.

II - Uma vez selecionadas as argilas, foram formuladas misturas e conformados corpos de prova para queima e caracterização física, química e estrutural. Os resultados foram analisados e foram selecionadas as formulações cujas propriedades se aproximaram de uma brita.

III - Após definir a formulação ideal, foi adicionado resíduo de vidro de 0 a 20% com o intuito de obter as mesmas propriedades da formulação padrão, porém, em menor temperatura. Nessa seção, são apresentados os resultados de caracterização física, química, estrutural e durabilidade.

I – Caracterização física, química e estrutural das argilas e preparação dos corpos de prova

5.2 – Caracterização física, química e estrutural das argilas

5.2.1 Difractometria de Raios X das argilas – DRX

Nas Figuras 17 a 22 são apresentados os difratogramas de raios X das argilas com as respectivas fichas cristalográficas e na Tabela 7, as porcentagens semiquantitativas identificadas pelo *software Match!*¹. Na Figura 17 é apresentada a argila 1-PIN a qual foi identificado o argilomineral illita que é responsável pela conformação no processo de prensagem, garantindo a densificação dos corpos a verde. A illita fornece ainda os óxidos de Na₂O e K₂O, que são fundentes e favorecem a formação de fase líquida para garantir a sinterização da argila (BOUSSEN, 2016). O argilomineral montmorilonita estando presente, deve ser confirmado por saturação em etileno glicol e calcinação, visto que os picos podem sobrepor a outros dificultando a interpretação.

De acordo com a Figura 18, o argilomineral montmorilonita foi confirmado na argila 1-PIN pela difratometria de raios X em amostras saturadas com etileno glicol, promovendo a expansão das camadas e deslocamento da distância interplanar de $d = 14\text{Å}$ equivalente a 2θ , ou $5,6^\circ$ para $d = 17\text{Å}$, calculado utilizando a lei de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ (QUAHABI, 2015). Adicionalmente, foi realizada calcinação da amostra 1-PIN a 550°C . A esta temperatura ocorreu retração e deslocamento do espaçamento interplanar de 17Å para 10Å (BENNOUR et al., 2015). Ainda no difratograma apresentado na Figura 17, verificou-se a presença de quartzo e o CaCO₃ como acessórios, sendo que o CaCO₃ dificulta a sinterização do agregado sintético de argila devido ao CO₂ liberado na dissociação do CaCO₃ (SOARES, 2012).

1-Match Phase Identification from powder diffraction, disponível em www.crystalimpact.com.match

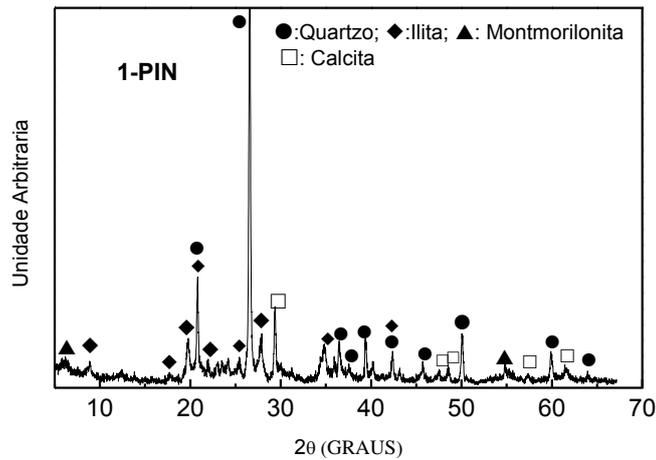


Figura 17: Padrões de difratometria de raios X da argila 1-PIN.

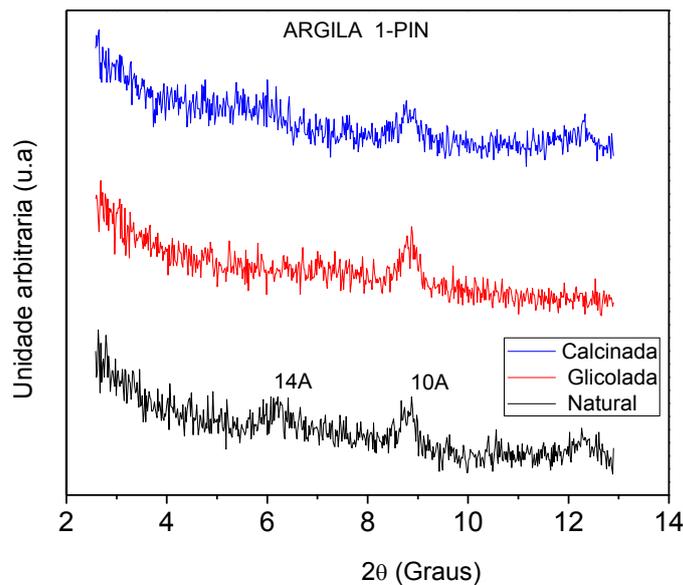


Figura 18: Padrões de difratometria de raios X da argila 1-PIN tratado com com etileno glicol a calcinado

Nas Figuras 19, 20, 21 são apresentadas as difratometrias de raios X das argilas 2-IN, 3PIR, 4-MA. Vale destacar a presença nessas argilas, o argilomineral illita e dos acessórios quartzo e da muscovita que fornece os óxidos fundentes.

Na Figura 22 é apresentada a argila 5-VER, em que foi observado a presença de quartzo e ainda a presença do argilomineral caulinita que normalmente apresenta baixo índice de plasticidade e o acessório goethita que fornece os óxidos de ferro.

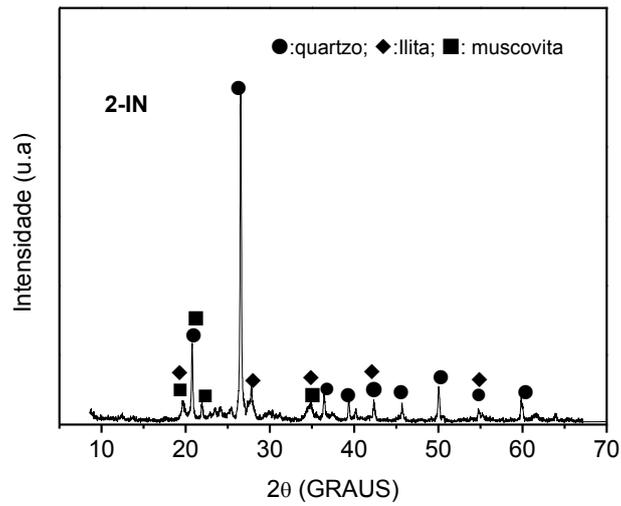


Figura 19: Padrões de difratometria de raios X da argila 2-IN.

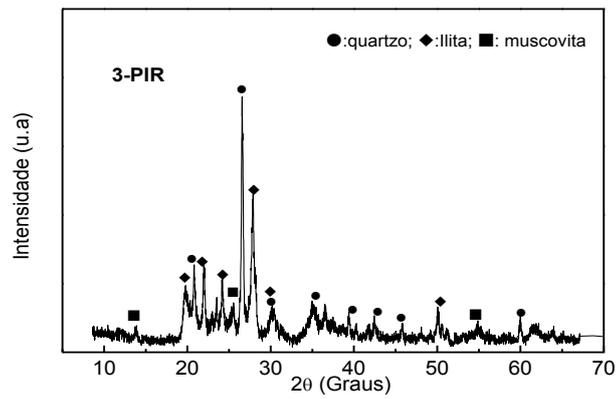


Figura 20: Padrões de difratometria de raios X da argila 3-PIR

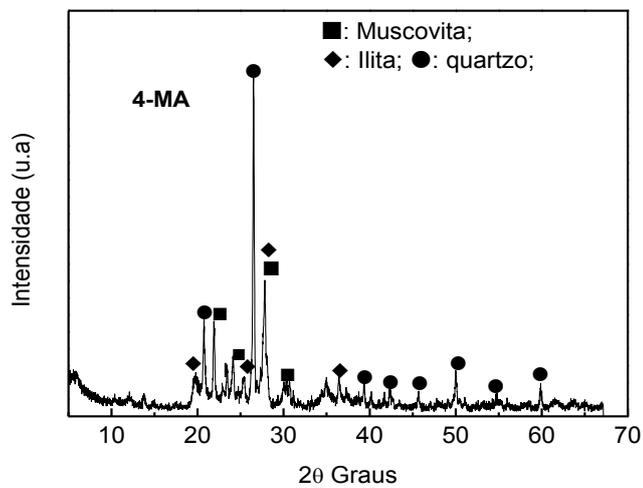


Figura 21: Padrões de difratometria de raios X da argila 4-MA

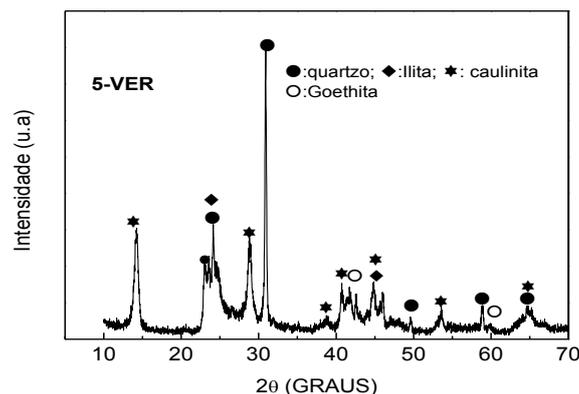


Figura 22: Padrões de difratometria de raios X da argila 5-VER

Tabela 7: Análise semi quantitativa das fases cristalinas (%)

Minerais	1-PIN	2-IN	3-PIR	4-MA	5-VER
Quartzo	60,3	50,1	20,0	30,8	15,6
Ilita	28,3	29,7	35,0	24,7	31,6
Kaolinita	-	-	-	-	46,6
Muscovita	-	20,2	45,0	44,5	-
Montmorilonita	2,0	-	-	-	-
Calcita	9,5	-	-	-	-
Goethita	-	-	-	-	6,2
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

5.2.2 Análise química

A Tabela 8 mostra os resultados da análise química das argilas investigadas. As argilas são constituídas, principalmente, de SiO_2 e Al_2O_3 com elevados teores de Fe_2O_3 , os quais são elementos associados com estruturas de argilominerais, quartzo e feldspatos, típicos de produtos de cerâmica tradicional (MAHMOUDI, 2017). O teor de SiO_2 oscilou de 53,7 a 65,2%, enquanto os teores de Al_2O_3 oscilaram de 16,5 a 17,1%. A relação ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) variou entre valores de 3,25 a 4,26, os quais são mais altos do que os valores clássicos para a caulinita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:1,18) ou para a montmorilonita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 2,36) (BOUSSEN, 2016) indicando que quanto maior este coeficiente, maior é a porcentagem de quartzo livre e minerais acessórios presentes nas argilas, o que pode ser confirmado pelo DRX apresentado na Tabela 7. O teor de óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) tem ação fundente e está de acordo com outros trabalhos (CELIK, 2010;

MONTEIRO, 2004; ZAIED, 2015). A maior porcentagem de óxidos fundentes foi observada na argila 2-IN (5,9%), que favorece a formação de fase líquida no processo de queima em temperaturas mais baixas, contribuindo para a redução de poros e aumentando a densificação dos materiais, ideal para produção de agregado sintético de argilas (ALCÂNTARA, 2008; MAHMOUDI, 2017). Por sua vez, o CaO até 3% tem ação fundente. Acima deste valor, é uma indicação que existem carbonatos que são prejudiciais ao fenômeno de densificação como observado na argila 1-PIN (7%), (ENRIQUE, 1998; MONTEIRO, 2006; GUNASEKARAN, 2007; SOARES, 2012). O teor de Fe_2O_3 foi $> 5\%$ em todas as argilas, sendo um dos responsáveis pela cor vermelha após queima (MAHMOUDI, 2008). Com relação à perda de massa, os maiores resultados encontrados foram 1-PIN (8,8%), ao qual está associada provavelmente, além da eliminação da água adsorvida, a desidroxilação dos argilominerais, queima da matéria orgânica e ao CO_2 formado devido à dissociação do $CaCO_3$, enquanto a argila 3-PIR (10,4%) está associada à grande quantidade de argilominerais apresentada no DRX da Tabela 7 (SOARES, 2012; ZAIED, 2015).

Tabela 8: Análise química das amostras de argilas

Amostra	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Cl	Total	(Na ₂ O +K ₂ O)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
1-PIN	8,8	53,2	16,5	7,0	6,6	3,2	2,7	1,3	-	0,2	99,5	4,5	3,22
2-IN	3,8	64,2	15,3	0,7	5,3	4,3	2,7	1,6	0,9	0,0	98,7	5,9	4,20
3-PIR	10,4	53,7	17,4	2,2	6,8	1,3	1,7	2,7	1	0,0	99,8	4,0	3,08
4-MA	5,1	61,3	16,9	2,4	5,6	1,6	1,6	2,9	0,7	0,0	99,9	4,5	3,62
5-VER	6,7	47,1	27,5	0,1	10,8	0,9	0,5	0,2	0,8	0,0	99,8	1,1	1,73

PF- perda ao fogo

5.2.3 Análise térmica diferencial e gravimétrica

As curvas de DTA/TG das argilas são apresentadas nas Figuras 23 e 24. Foi identificado reação endotérmica com perda de massa e contração entre as temperaturas ambiente até 600 °C, devido à eliminação de água adsorvida nas argilas (1-PIN, 2-IN, 3-PIR, 4-MA), com destaque para a maior perda na argila (3-PIR) que foi de ($\Delta m \pm 10\%$) devido à maior porcentagem de perda ao fogo identificado na análise química da Tabela 8, o que dificulta a sinterização das massas na produção de agregado sintético (ARAB, 2015; GOES, 2014).

Na faixa de temperatura de 400 a 600 °C, foi observada em todas as amostras, perda de massa, como indicado no TG apresentado na Figura 24, devido à

desidroxilação da argila, que consiste na remoção da água estrutural, seguido pela formação de metacaulinita (PTACEK, 2010). Destaca-se a argila 5-VER, que apresentou pico endotérmico a 520 °C. Foi observado pico exotérmico a 580 °C na argila 3-PIR, indicando a dissociação da matéria orgânica (MACKENZIE, 1959; MANOHARAN, 2012). Outra perda de massa considerável ocorre na argila (1-PIN) a cerca de 600 e 750 °C, que corresponde à decomposição térmica do CaCO₃ em CaO com liberação de CO₂, fato que foi confirmado pelo DRX e FRX (CARGNIN, 2011; ZAMUDIO, 2011). Foi observado um pico endotérmico a 720 °C na argila 3-PIR devido provavelmente à dissociação da água da montmorilonita (MACKENZIE, 1959). A partir de 1088 °C, ocorre dissolução do quartzo com formação de fase líquida nas argilas 2-IN, 3-PIR, 4-MA e acima de 1150 °C na argila 1-PIN. Já a argila 5-VER foi observado a sinterização acima de 1200 °C, inviabilizando a utilização dessa argila (MACKENZIE, 1959; LOPES, 2011).

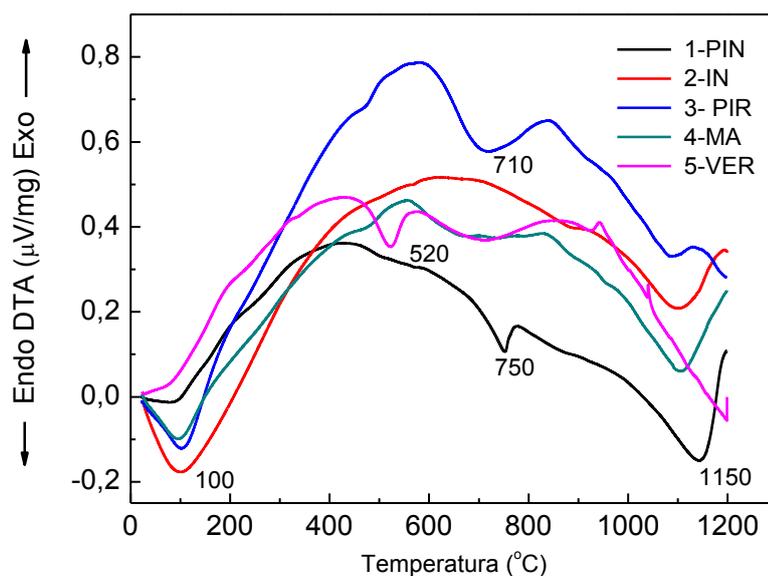


Figura 23: Análise térmica diferencial (DTA) das argilas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.

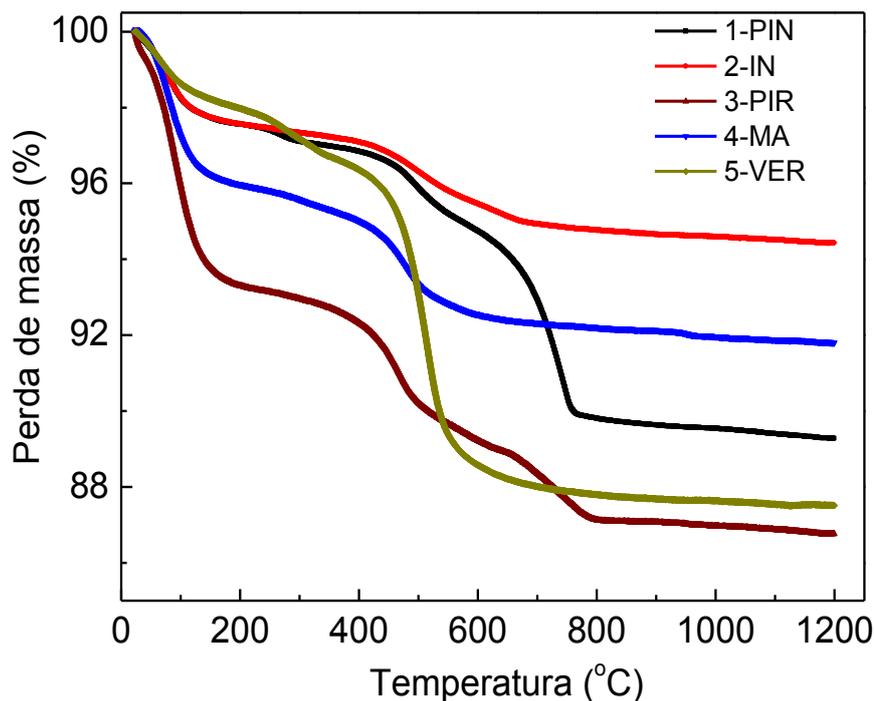


Figura 24: Curvas de termogravimetria (TG) das amostras de argila realizadas a taxas de aquecimento 10 °C/min.

5.2.4 Análise dilatométrica das argilas

As curvas dilatométricas das argilas são apresentadas na Figura 25 e a evolução da densidade na Figura 26. Todas as argilas apresentam expansão com redução da densificação na faixa de temperatura 25 a 800°C, devido à eliminação da água adsorvida, desidroxilação das argilas, e ainda, dissociação de matéria orgânica (MACKENZIE, 1959; ZAIED, 2015). Na temperatura próxima de 573 °C, é observada a transformação alotrópica do quartzo α para β em todas as argilas (MACKENZIE, 1959). Nesta faixa de temperatura, é fundamental o cuidado na queima para evitar trincas nas peças tanto na fase de pré-aquecimento como na fase de resfriamento dos produtos cerâmicos (ARAB, 2015). A aproximadamente 800 °C, foi observado o início da sinterização nas argilas 1-PIN, 2-IN, 3-PIR, com aumento da densificação, seguido de retração devido à formação de fase vítrea. Enquanto nas argilas 4-MA e 5-VER, a sinterização só se inicia respectivamente a 1056 e 900 °C, provavelmente devido à presença de acessórios, como quartzo (LOPES, 2011).

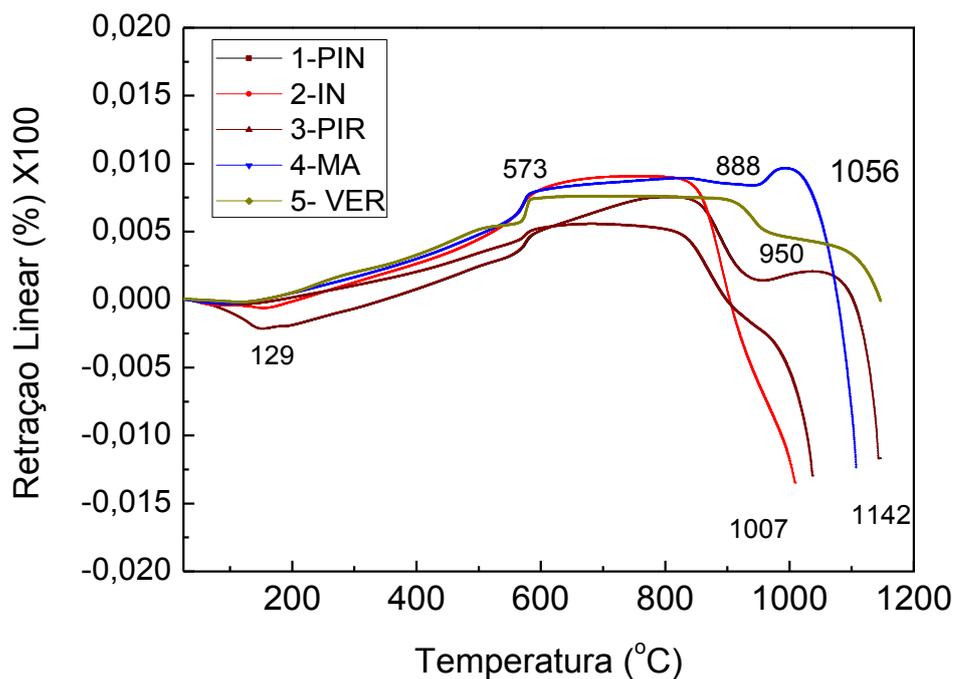


Figura 25: Curvas dilatométricas das argilas realizadas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Na Figura 26, é apresentada a curva dilatométrica das argilas estudadas, em que é percebida a evolução da densidade em função da variação da temperatura. Foi observada, nesta Figura, que, em todas as formulações, à medida que a temperatura foi aumentada, a densidade diminuiu até próximo de 800 °C com exceção da argila 5-VER, cuja densidade diminuiu até cerca de 900 °C. A redução da densidade se deve ao aumento de volume provocado pela expansão decorrente da mudança da forma alotrópica do quartzo α para β a 573 °C e a desidroxilação das argilas a cerca de 600 °C, o que contribuiu para a redução ainda maior da densidade (BENNOUR, 2015). Vale destacar que a densidade máxima foi obtida na temperatura próxima de 1000 °C para todas as argilas, exceto a 5-VER, que ultrapassa 1150°C. Adicionalmente, a temperatura de 1000 °C é uma temperatura de referência para obter as melhores propriedades das argilas. Acima de 1000°C, ocorreu a compactação máxima, dando origem ao fenômeno da expansão devido ao aprisionamento dos gases (DONDI, 2016).

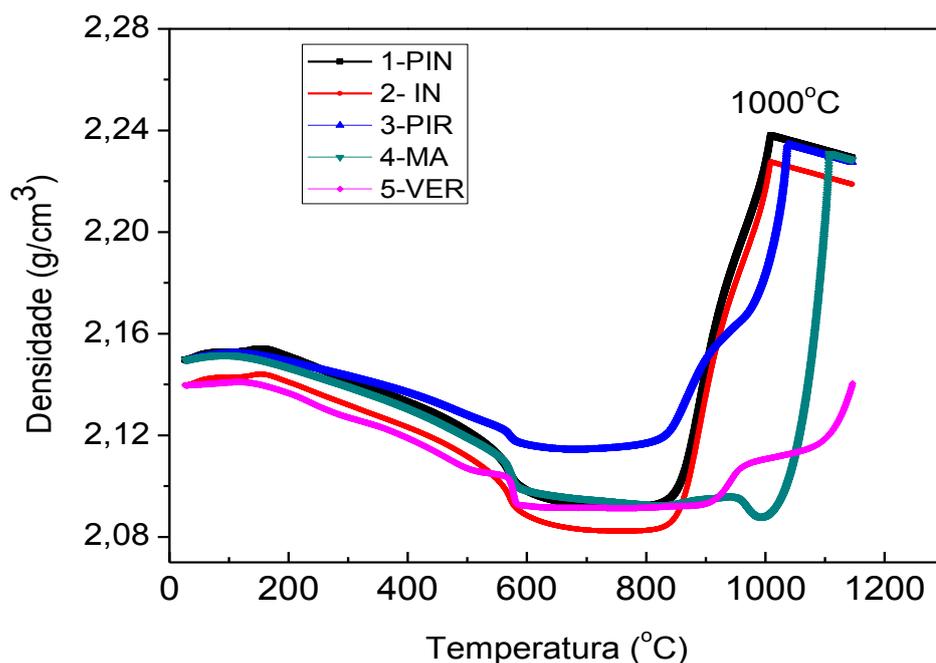


Figura 26: Densidade como uma função da temperatura de sinterização, calculada a partir da relação com a retração linear nas medidas de dilatometria.

5.3 Ensaios tecnológicos das argilas secas

5.3.1 Índice de plasticidade

O Índice de Plasticidade (IP) das argilas é apresentado na Tabela 9. Segundo Maestrelli (2013), materiais que apresentam IP entre 1 e 7% são considerados fracamente plásticos, de 7 a 15% são medianamente plásticos e acima de 15% altamente plásticos. Essas diferenças estão relacionadas com a distribuição do tamanho de partículas, teor de matéria orgânica e ainda do tipo de argilomineral presente.

Tabela 9: Caracterização física das argilas

Amostra	IP (%)	Análise granulométrica			AE (m ² /g)	CTC (meq/100)	MO (%)	ME (g/cm ³)	Hg (%)
		Argila < 2 (µm)	Silte 2-60 (µm)	Areia > 60 (µm)					
1-PIN	15	25,1	66,4	8,5	74,3	9,5±0,1	1,8±0,1	2,744 ±0,006	1,2
2-IN	9	39,7	39,2	21,1	98,6	12,6±0,1	1,4±0,2	2,710±0,003	1,3
3-PIR	33	59,2	32,0	8,5	211,2	26,9±0,1	6,8±0,1	2,553±0,001	4,7
4-MA	16	30,1	39,3	30,6	135,3	17,3±0,1	3,4±0,1	2,520±0,001	2,2
5-VER	7	27,7	36,0	36,6	30,6	3,9±0,1	1,6±0,1	2,832±0,019	0,3

IP - índice de plasticidade; AE- área específica pelo método BET; CTC - capacidade de troca de cátions; MO - matéria orgânica; ME - massa específica; Hg – higroscopicidade.

Alguns autores afirmam que o IP ideal para a produção cerâmica deve oscilar de 10 a 30% (MACEDO, 2009; QUAHABI, 2014). O parâmetro (IP) tem uma aplicação tecnológica importante, uma vez que indica o percentual de umidade necessário para atingir uma condição de conformação seja por prensagem, extrusão ou colagem. Além disso, a elevada plasticidade favorece conformar produtos com elevada resistência mecânica a verde, mas que trazem o inconveniente de apresentar elevada retração de secagem (MAROTTO, 2015).

Os valores de IP na Tabela 9 variaram de 7 a 33%. As argilas 2-IN e 5 VER apresentaram baixo índice de plasticidade devido provavelmente ao elevado teor de quartzo e minerais acessórios como muscovita na argila 2-IN e presença de caulinita além do acessório goethita identificados na Tabela 7 dos difratograma de raios X. As argilas 3-PIR e 4-MA apresentaram alta plasticidade devido provavelmente à sua maior porcentagem de matéria orgânica conforme mostrado na Tabela 9. No entanto, essas argilas podem ser utilizadas no processo de fabricação cerâmica, desde que misturada a outras mais plásticas.

Na Figura 27, é apresentado o diagrama de Holtz e Kovacs, que relaciona o índice de plasticidade com o limite de liquidez. Nessa Figura, observamos que as argilas 1-PIN e 4-MA apresentam média plasticidade, 2-IN e 5-VER baixa plasticidade e 3-PIR alta plasticidade, estando de acordo com outros trabalhos (MAESTRELLI, 2013).

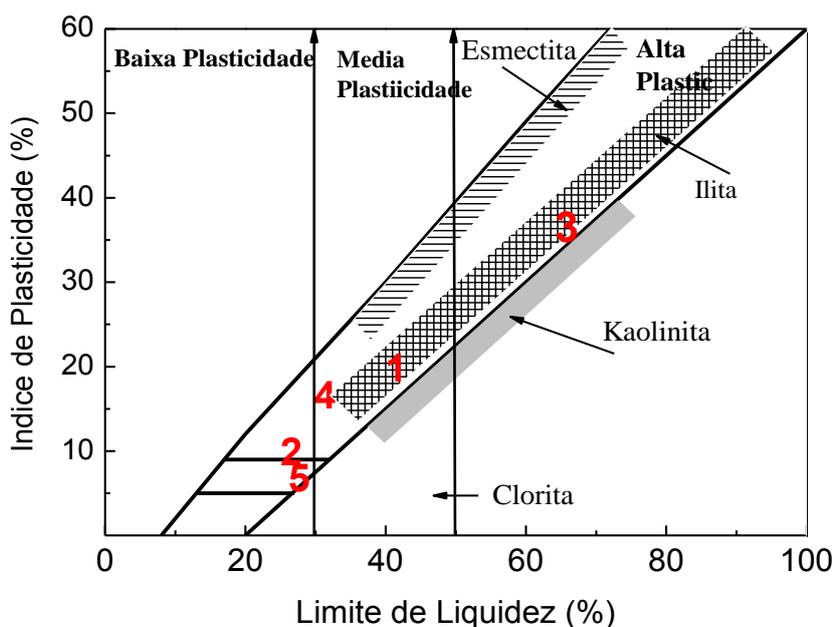


Figura 27: Diagrama de Holtz e Kovacs das argilas investigadas (Bennour, 2015).

5.3.2 Distribuição granulométrica

A Tabela 9 mostra a distribuição granulométrica das argilas e, conforme discutido por Celik (2010) e Zaided (2015), a fração de finos menores que 2 μm confere maior área específica, favorecendo o desenvolvimento da plasticidade, obtendo-se maior resistência mecânica dos corpos conformados a verde e, proporcionalmente, melhora a sinterização e a resistência mecânica após queima. No entanto, os canais internos são reduzidos e podem dificultar a eliminação da água, durante o processo de secagem, conforme apresentado por Macedo (2008). A fração de finos menores que 2 μm da argila 3-PIR (59%) seguido da 2-IN (39%) é considerada alta e favorece as reações cerâmicas e dificultam a secagem.

Na Figura 28, é apresentado um diagrama desenvolvido por Dondi (1998) que tem uma faixa granulométrica de partículas maiores do que 20 μm e menores do que 2 μm para a produção de agregados sintéticos. A fração de finos menor que 2 μm das argilas investigadas está dentro da faixa recomendada por Dondi (2008) de 25 a 55%, exceto a argila 3-PIN, cujo índice de finos é muito alto (59%). As argilas em estudo também atendem à faixa proposta da fração maior do que 20 μm , com exceção das argilas 4-MA e 5-VER, que apresentam elevado índice de partículas grosseiras, sendo necessário realizar moagem prévia antes da utilização (HAMMANI et al. 2015).

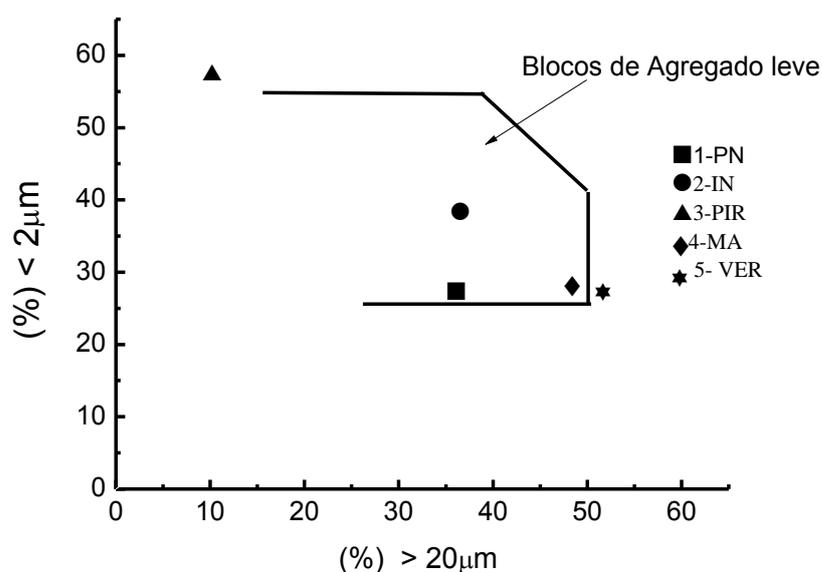


Figura 28: Faixa granulométrica em que se produz agregados sintético (Dondi, 2008).

5.3.3 Área específica, CTC, Higroscopicidade e Matéria orgânica (MO)

As áreas específicas determinadas através do método CTC são também apresentadas na Tabela 9. Os valores observados são compatíveis com os previamente relatados para argilas cauliníticas (10-20), ilíticas (65-100) e montmoriloníticas (50-800) (BOUSSEN, 2016). A argila 3-PIR (211,16 m²/g) apresentou maior resultado de área específica, provavelmente devido à maior porcentagem de matéria orgânica (6,8%), que favorece o aglomeramento das partículas (BOULINGUI, 2016), o que também contribuiu para o elevado CTC (26,9 meq/100). O valor recomendado para o teor de MO em ciclos de queima rápido é da ordem de 0,3% (BARBA, 1997), sob risco de gerar coração negro com consequente deformação após queima.

Todas as argilas apresentaram resultados elevados de matéria orgânica, os quais podem induzir a expansão durante a queima, sobretudo a argila 3-PIR que apresentou maior porcentagem de matéria orgânica (6,8%). A higroscopicidade foi maior na argila 3-PIR (4,7%) e está relacionada com a presença de matéria orgânica. A maior higroscopicidade sugere maior dificuldade na secagem, induzindo trincas no processo. Esta argila foi descartada para queima devido ao elevado índice de trincas apresentado na secagem.

5.3.4 Massa específica (ME)

A argila 5-VER (2,832 g/cm³) apresentou o mais elevado resultado de ME, provavelmente devido à maior porcentagem de acessórios como gohetita presente, conforme mostrado no DRX na Tabela 7 e ao elevado teor de materiais grossos maior do que 60µm (36,6%). De acordo com Boulingui (2015), a presença de matérias inertes e materiais grossos favorecem a desgaseificação na secagem e queima de materiais cerâmicos. A maior porcentagem de materiais grossos na argila 5-VER sugere que deverá sofrer moagem para produção de agregado sintético, pois poderá danificar os moldes de conformação por prensagem.

5.3.5 Caracterização tecnológica dos corpos de prova prensados

O processo escolhido para a conformação de corpos de prova foi o de prensagem uniaxial o qual é comumente utilizado para fabricação de tijolos maciços e revestimento cerâmico. Como não foram localizados, na literatura, parâmetros de prensagem de

agregados, foram utilizados padrões de revestimento cerâmico, sobretudo, da fase de prensagem, vide Tabela 10 (DONDI *et al.*, 2008).

Tabela 10: Parâmetros de produção de cerâmica por prensagem

Variável	Unidade	Média
Expansão por prensagem (EP)	(%)	0,6±0,1
Tensão ruptura à flexão (TRFs)	MPa	2,7±0,7
Retração de secagem (RS)	(%)	0,0±0,2
Densidade após secagem (Meas)	g.cm ⁻³	1,92±0,09

Fonte: Dondi (2008)

5.3.6 Expansão por prensagem (EP)

De acordo com a Tabela 11, todos os dados das argilas exibem baixa EP. Esse comportamento facilita a extração da peça na prensagem evitando trincas no processo de produção de agregado sintético. A elevada expansão está correlacionada à presença de grande quantidade de argilas expansivas, como montmorilonita (SANTOS, 1989).

5.3.7 Retração de Secagem (RS)

A RS foi apresentada na Tabela 11. A RS deve ser a mais baixa possível, menor do que 0,2%, para evitar trincas na secagem e queima. A argila 3-PIR apresentou uma elevada retração de secagem (2,38%) e foram observados fissuras e empeno nas peças após secagem e queima. Isso se deve ao elevado índice de plasticidade (IP) e à alta porcentagem de matéria orgânica (PRACIDELLI, 1997). Esta argila foi descartada para uso e não foi utilizada para formulação de massas.

5.3.8 Resistência mecânica à flexão após secagem (TRFs) e massa específica aparente a verde (Meas)

De acordo com Dondi (2008), a resistência mecânica à flexão para corpos conformados por prensagem de modo geral deve oscilar de (2,7 ± 0,7) MPa. De acordo com a Tabela 11, vale destacar que a resistência mecânica à flexão é extremamente alta na argila 3-PIR (5,8 MPa) e 4-MA(5,2 MPa). Isso se deve ao seu elevado índice de plasticidade, sobretudo devido a grande quantidade de partículas menores do que 2 µm, além da presença de matéria orgânica (PRACIDELLI, 1997). A argila 3-PIR foi

descartada para produção de agregado sintético. Proporcionalmente, a argila 5-VER, a resistência mecânica apresentou-se baixa (1,42 MPa) devido ao baixo índice de plasticidade e ao baixo teor de partículas menores do que 2 μm , mas também devido à elevada quantidade de caulinita que reduz o índice de plasticidade e também foi descartada para produção de agregado sintético (DONDI, 2008).

Tabela 11: Caracterização tecnológica dos corpos conformados por prensagem

Variável	1-PIN	2-IN	3-PIR	4-MA	5-VER
EP (%)	0,48 \pm 0,1	0,58 \pm 0,09	0,23 \pm 0,09	0,22 \pm 0,09	0,65 \pm 0,01
RS (%)	0,36 \pm 0,13	0,22 \pm 0,09	2,38 \pm 0,08	0,20 \pm 0,03	0,08 \pm 0,07
Meas (g.cm ⁻³)	2,21 \pm 0,01	2,16 \pm 0,06	2,15 \pm 0,01	2,32 \pm 0,02	2,31 \pm 0,01
TRF (MPa)	2,57 \pm 0,60	2,09 \pm 0,14	5,8 \pm 0,40	5,2 \pm 0,04	1,42 \pm 0,02

Expansão por prensagem (EP); Retração de secagem (RS); Massa específica aparente após secagem (Meas); Tensão ruptura à flexão em três pontos (TRFs)

5.3.9 Taxa de secagem

O processo de secagem, quando não é realizado em condições adequadas, pode acarretar fissuras e empenamento das peças cerâmicas (VIEIRA, 2003). Basicamente, as fissuras e o empeno são provocados por retrações diferenciais das peças que podem ter várias causas como: taxas diferenciadas de perda de água em diferentes posições de uma peça; distribuição irregular da mistura dentro da peça, resultando numa retração não uniforme; retração anisotrópica devida à orientação das partículas durante a moldagem e, ainda, impedimento mecânico de retração que pode ocorrer em uma região da peça em contato com a superfície na qual ela repousa quando está sendo seca (PRACIDELLI, 1997).

De acordo com a Tabela 12, foi observado que as argilas 3-PIR e 4-MA apresentaram maior densidade de compactação, devido a maior porcentagem de partículas argilosas (< 2 μm), o que favorece a densificação a verde. Proporcionalmente, essas argilas apresentaram menores taxas de secagem, cerca de 2 e 2,5.10⁻³ g/h.m², respectivamente, conforme apresentado na Figura 29. De acordo com Pracidelli (1997), a dificuldade de eliminação da água em argilas plásticas se deve a sua maior resistência mecânica à flexão a verde, dificultando o fluxo de água até a superfície.

Para argilas que têm facilidade de compactação a verde, é necessário misturar com outras com menor densidade de compactação, ou seja, que apresentem maior

quantidade de quartzo ou minerais não argilosos, sob o risco de gerar trincas e empeno (PRACIDELLI, 1997). A argila 3-PIR apresentou trincas nesse ensaio e foi descartada para uso na produção de agregado sintético.

Tabela 12: Características tecnológicas das argilas a verde

Amostra	Densidade (g/cm ³)	(%) Partículas < 2 μm	IP (%)
5-VER	1,86	27,7	6
2-IN	1,98	39,7	9
1-PIN	1,99	25,9	15
4-MA	2,03	29,9	16
3-PIR	2,04	59,2	33

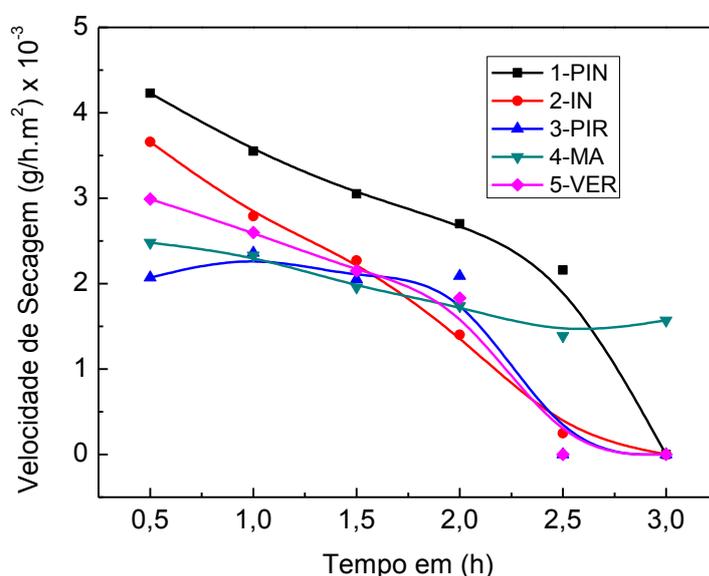


Figura 29: Taxa de secagem em função do tempo de permanência dentro do secador.

5.4 Caracterização tecnológica das argilas após queima

As Tabelas 13 a 15 apresentam a análise dos dados de resistência mecânica, absorção de água e retração de queima das argilas após queima, os quais serão representados pelas Figuras 30,31 e 32 e posteriormente comentados. Os resultados médios e o desvios padrões dos ensaios de laboratório foram analisados através do método estatístico ONE WAY ANOVA, cuja técnica consiste na análise de variância entre os grupos de resultados utilizando-se índice de significância de 95%, cujo valor é usualmente utilizado ($p < 0,05$) para verificar diferenças significativas das amostras estudadas (WALPOLE, 2009). Foi observado que o valor de p ficou muito abaixo de

5%; assim, os dados são considerados significativos e, portanto, pode-se afirmar que a resistência mecânica, absorção de água e retração são alteradas à medida que se aumenta a temperatura. Proporcionalmente, os resultados em que o $p > 5\%$ (*) são considerados não significativos, logo pode-se afirmar que os resultados obtidos são iguais e nenhuma conclusão pode ser expressa.

Tabela 13: Retração de queima (%) com os respectivos desvios.

Argila	900 °C	1000 °C	1100 °C	<i>p</i>
1-PIN	0,1±0,2	0,2±0,1	0,3±0,1	0,036
2-IN	0,7±0,1	2,2±0,3	2,4±0,2	4,5.10 ⁻⁶
4-MA	0,3±0,2	0,4±0,1	0,7±0,3	0,052*
5-VER	0,3±0,1	0,3±0,0	0,4±0,1	0,132*

Tabela 14: Absorção de água das argilas em (%) com os respectivos desvios.

Argila	900 °C	1000 °C	1100 °C	<i>p</i>
1-PIN	14,1±0,8	13,8±0,3	13,2±0,3	0,094*
2-IN	11,9±0,3	10,2±0,5	4,2±0,4	3,4.10 ⁻⁶
4-MA	11,1±0,3	10,4±0,3	8,0±1,6	0,003
5-VER	15,7±0,3	15,1±1,0	14,9±0,6	0,32*

Tabela 15: Resistência mecânica à compressão em (%) com os respectivos desvios.

Argila	900 °C	1000 °C	1100 °C	<i>p</i>
1-PIN	63,5±4,7	65,3±0,9	85,5±4,8	4,7.10 ⁻⁵
2-IN	77,8±2,2	76,0±3,6	181,5±6,4	8,4.10 ⁻¹¹
4-MA	52,5±5,3	57,8±5,4	67,8±6,0	0,011
5-VER	14,7±1,8	15,3±1,7	15,5±0,8	0,37*

5.4.1 Absorção de água (AA), Massa específica aparente (Meaq) e Tensão de ruptura à compressão (TRC)

De acordo com as Figuras 30, 31 e 32, foi observado em todas as argilas que, à medida que se aumentou a temperatura, ocorreu melhora da densificação e, conseqüentemente, obteve-se menor AA, maior Meaq, TRC e Rq. Vale destacar a AA da argila 2-IN (4,2%) e TRC (181,5 MPa), quando queimada a 1100 °C. Estes resultados, se aproximam de uma brita, conforme apresentado na Tabela 1. Esses

resultados obtidos deve-se à maior porcentagem de óxidos fundentes ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) com relação às demais argilas, o que a credencia para ser selecionada para formulação de massa para produção de agregado sintético (BOUSSEN, 2016). A argila 5-VER foi descartada devido aos resultados elevados de AA (15,6%) e baixa TRC (12 MPa) quando queimada a 1100 °C, sendo necessário queimar em temperaturas muito mais elevadas para se obter os resultados esperados. Adicionalmente, as argilas 1-PIN e 4-MA podem ser utilizadas nas formulações de massa. De acordo com as Figuras 30, 31 e 32 existe margem para um pequeno acréscimo da temperatura, ou realizando-se misturas entre elas, em que se pode-se obter resultados de AA, TRC, Meaq e Rt satisfatórios.

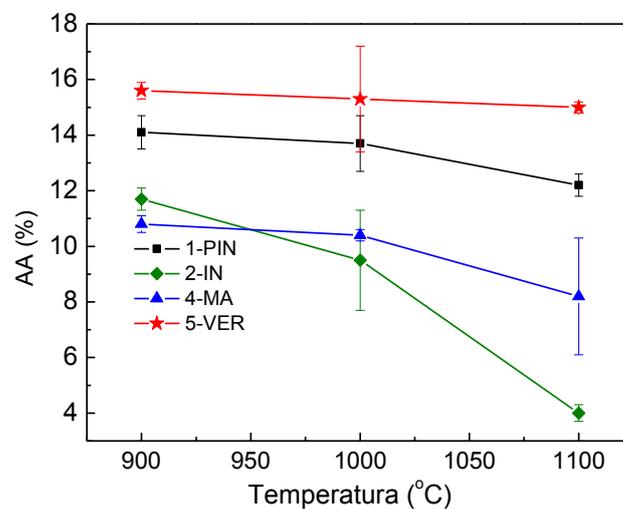


Figura 30: Absorção de água das argilas em função da temperatura.

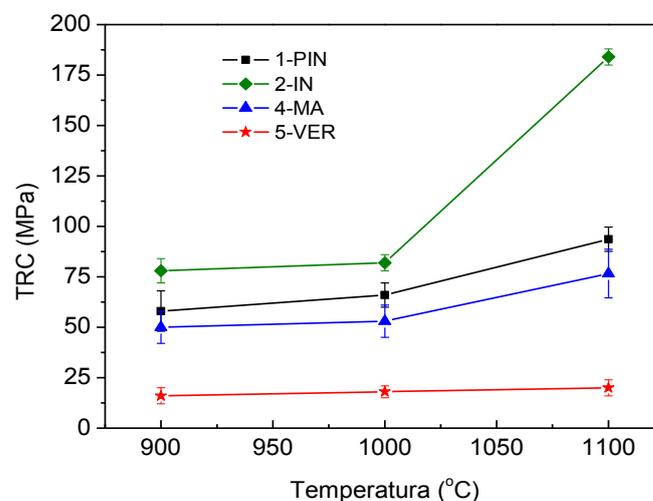


Figura 31: Tensão de ruptura à compressão das argilas (TRC).

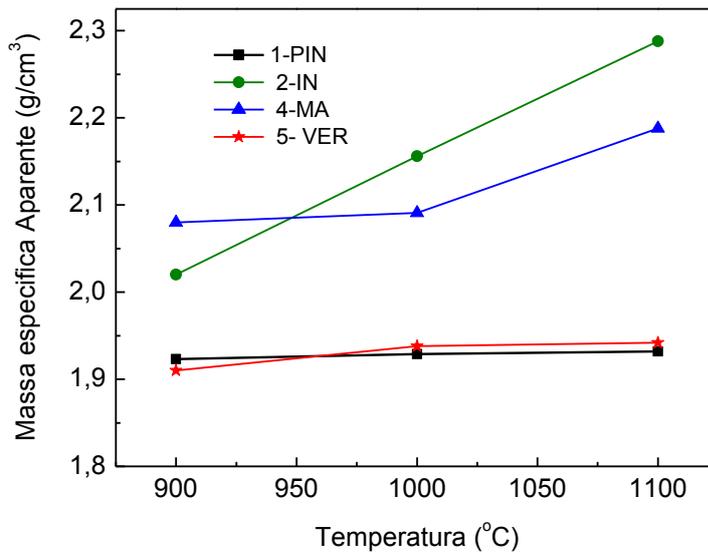


Figura 32: Massa específica aparente das argilas após queima (Meaq).

5.4.2 Retração de queima (Rq) (%)

De acordo com a Figura 33, a maior retração foi identificada na argila 2-IN (2,1%) quando queimada a 1100 °C, em função da maior quantidade de óxidos fundentes presentes, que favoreceu a formação de fase líquida, conforme relatado no trabalho de Boussem (2015). A retração está de acordo com os dados obtidos na análise dilatométrica, conforme apresentado na Figura 25.

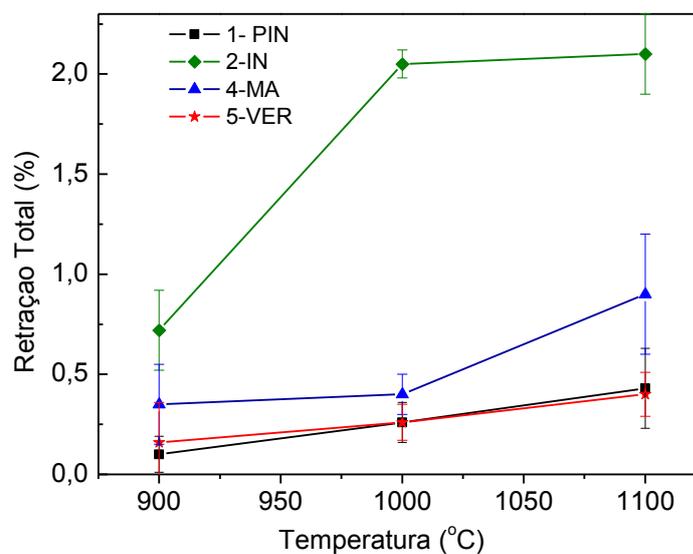


Figura 33: Retração de queima das argilas em função da temperatura de queima.

II- Caracterização das massas formuladas após análise e seleção das argilas

Foram selecionadas as argilas 1-PIN, 2-IN e 4-MA para realizar misturas e formular uma massa que apresente propriedades tecnológicas similares a uma brita, vide Tabela 16. A argila 3-PIR foi descartada devido ao seu elevado índice de plasticidade, que favorecia o surgimento de trincas na secagem e queima; a argila 5-VER foi descartada devido a sua baixa TRC e elevada AA após queima.

O procedimento para elaboração das formulações foi baseado no diagrama de Soltan (2016). A temperatura de referência para queima foi determinada a partir dos ensaios de DTA, constante na Figura 20, em que as argilas 2-PIN e 4-MA apresentam temperatura de sinterização de 1100 °C. Proporcionalmente, a partir da análise dilatométrica, foi observado que a temperatura de sinterização das massas se apresenta em torno de 1000 a 1100 °C, conforme apresentado na Figura 25. Foi, então, estabelecida uma faixa de temperaturas de trabalho de 1080, 1090, 1100 e 1120 °C.

Tabela 16: Formulações de massa (%).

Formulação	1-PIN	2-IN	4-MA
A	50	50	-
B	-	50	50
C	50	-	50
D	60	20	20
E	20	60	20

5.5 Análise química das massas formuladas

Os resultados da análise química das misturas são mostrados na Tabela 17. As massas que apresentaram melhores resultados foram B e E, pois o teor de óxidos fundentes $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (5,2%) foi o maior em relação às demais massas, o que contribuiu para melhorar as propriedades tecnológicas, conforme já comentado em 5.2.2.

Adicionalmente a porcentagem de perda ao fogo nessas duas formulações foram as menores nas formulações B (4,6%) e (E) 5,1%, o que contribuiu para favorecer a sinterização, pois deixou menos poros em relação às demais formulações.

Tabela 17: Análise química das formulações de massa.

(%)	A	B	C	D	E
PF	6,4±0,1	4,6±0,1	6,8±0,1	7,0±0,0	5,1±0,2
SiO ₂	58,4±0,1	62,8±0,1	57,1±0,0	56,7±0,0	61,3±0,1
Al ₂ O ₃	16,3±0,0	17,3±0,0	17,2±0,0	16,6±0,1	16,7±0,2
CaO	3,9±0,1	1,5±0,0	4,8±0,1	4,9±0,1	2,4±0,1
Fe ₂ O ₃	5,9±0,0	5,4±0,1	6,0±0,1	6,1±0,2	5,6±0,2
K ₂ O	3,7±0,1	3,0±0,1	2,4±0,1	3,1±0,2	3,5±0,1
MgO	2,6±0,0	2,0±0,1	2,1±0,1	2,4±0,1	2,5±0,2
Na ₂ O	1,3±0,1	2,2±0,1	2,0±0,0	1,6±0,1	1,7±0,1
SO ₃	0,5±0,1	0,6±0,0	0,4±0,0	0,3±0,1	0,6±0,2
P ₂ O ₅	0,2±0,0	0,2±0,1	0,2±0,1	0,2±0,0	0,2±0,1
Cl	0,2±0,1	0,0±0,1	0,1±0,0	0,2±0,1	0,1±0,2
MnO	0,2±0,0	0,5±0,0	0,3±0,1	0,2	0,2±0,1
TOTAL	99,9	100,1	100,0	100,0	100,1
Na ₂ O +K ₂ O	5,1	5,2	4,4	4,7	5,2

5.6 Difractometria de raios X das massas formuladas

Nas Figuras 34 e 35, são mostrados os difratogramas das formulações natural e das formulações após queima das misturas escolhidas B e E, que são similares a trabalhos anteriores (MACEDO, 2008). Nas formulações B e E na forma natural, estão presentes os argilominerais illita e caulinita, responsáveis pela plasticidade, garantindo a resistência mecânica a verde. Destaca-se a presença de traço de montmorilonita na formulação E, que apresenta elevada retração e dificulta a fase de secagem. Foi, ainda, identificada em todas as formulações, a muscovita, como acessório, que, segundo Mahmoudi (2017), fornece os óxidos fundentes e o quartzo que atua reduzindo a plasticidade e que juntamente com outros óxidos forma a fase líquida. Na formulação E foi identificado ainda o CaCO₃, que possui ação fundente como comentado em 5.2.2.

Após queima, foram identificados quartzo, cristobalita e feldspato na forma de sanidina e destaque para anortita encontrada na formulação E, que é um silicato de cálcio formado a partir do CaO fornecido pelo CaCO₃, a SiO₂ e Al₂O₃, a qual indica que as reações foram completadas (BENNOUR, 2015).

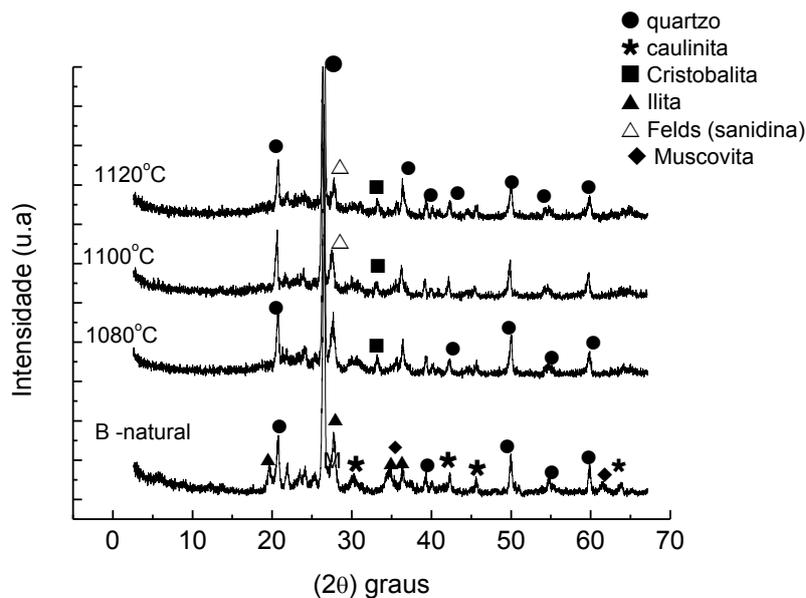


Figura 34: Padrão de difratometria de raios X da formulação B queimada a 1100 °C.

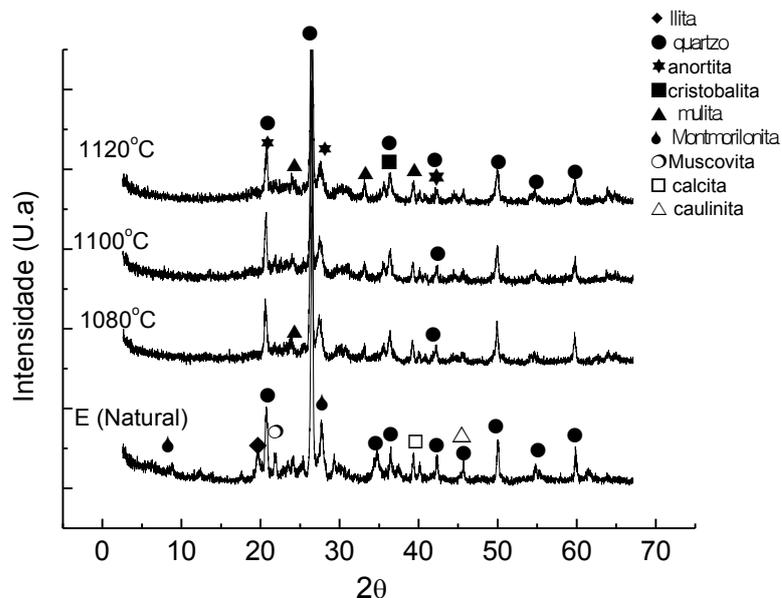


Figura 35: Padrão de difratometria de raios X da formulação E queimada a 1100 °C.

5.7 Caracterização tecnológica das massas após queima

As Tabelas 18 a 20 apresentam a análise dos dados de resistência mecânica, absorção de água e retração de queima das massas, os quais serão representados e comentados pelas Figuras 36 a 39. Os resultados médios e os desvios padrões dos ensaios de laboratório foram analisados através do método estatístico ONE WAY ANOVA, já comentado anteriormente. Todos os resultados foram significativos com $p < 5\%$. Portanto, pode-se afirmar que as variações são coerentes.

Tabela 18: Retração de queima (%) das formulações de massa com os respectivos desvios.

Argila	1080 °C	1090 °C	1100 °C	1120 °C	p
A	1,0±0,3	2,52±0,2	2,8±0,4	3,0±0,3	6,29.10 ⁻⁵
B	2,7±0,3	4,1±0,4	4,7±0,3	4,4±0,1	0,0014
C	0,2±0,1	0,4±0,4	0,9±0,3	1,0±0,2	3,4.10 ⁻⁵
D	0,3±0,1	0,6±0,1	1,3±0,2	1,5±0,2	2,2.10 ⁻⁹
E	2,1±0,2	3,2±0,2	3,9±0,2	3,4±0,3	4,3.10 ⁻⁹

Tabela 19: Absorção de água das formulações de massa em (%) com os respectivos desvios.

Argila	1080 °C	1090 °C	1100 °C	1120 °C	p
A	8,2±0,5	6,2±0,5	4,0±0,4	4,1±0,3	5,2.10 ⁻⁵
B	6,1±0,6	3,9±0,3	2,4±0,3	2,5±0,1	5,2.10 ⁻⁸
C	11,7±0,5	8,9±0,5	7,5±0,3	8,1±0,4	2,75.10 ⁻⁹
D	10,5±0,3	8,8±0,2	7,6±0,4	7,7±0,3	1,29.10 ⁻¹⁰
E	7,8±0,4	4,4±0,3	2,7±0,3	2,9±0,2	2,09.10 ⁻¹⁴

Tabela 20: Resistência mecânica à compressão das formulações de massa em (%) com os respectivos desvios.

Argila	1080 °C	1090 °C	1100 °C	1120 °C	p
A	73,8±3,0	77,2± 2,0	96,4,0±2,0	97,1±0,8	1,3.10 ⁻⁹
B	75,5±1,3	76,5±2,2	246,3±3,3	244,0±3,6	7,7.10 ⁻¹⁹
C	74,5± 3,9	78,9± 3,1	96,4±4,3	100,0±2,5	2,6.10 ⁻⁷
D	73,6±3,1	78,8± 3,3	125,7±3,6	175,5±10,4	3,1.10 ⁻¹¹
E	122,5±6,5	152,5± 6,5	246,5±9,4	236,4±4,8	3,7.10 ⁻¹¹

As Figuras 36 a 39 mostram, respectivamente, os resultados dos ensaios de retração linear (Rq), absorção de água (AA), massa específica (Meaq) e tensão de ruptura à compressão (TRC) das amostras das formulações de massa. As amostras foram queimadas nas temperaturas de 1080, 1090, 1100 e 1120 °C a uma taxa de 10 °C/min mantendo patamar de 20 minutos na maior temperatura conforme programa da Figura 15. De acordo com estas Figuras, os melhores resultados tecnológicos foram obtidos na temperatura próxima de 1100 °C nas formulações B e E, devido à maior porcentagem de óxidos fundentes, aliado a baixa perda ao fogo, conforme visto na Tabela 17.

Os resultados de Rt foram maiores nas formulações B (4,6%) e E(3,5%) conforme apresentados na Figura 36 e proporcionalmente os resultados da AA foram mais baixos em B (2,3%) e E (2,1%), conforme mostrado na Figura 37. Adicionalmente, os maiores resultados de Meaq foram obtidos em B (2290 kg/m³) e E (2310 kg/m³), cerca de 10% a 20% menor do que as britas (2600 a 2900 Kg/m³) e os maiores resultados de TRC em B (236 MPa) e E (246 MPa) bem superiores ao mínimo que uma brita apresenta que é 160MPa vide Figuras 38 e 39.

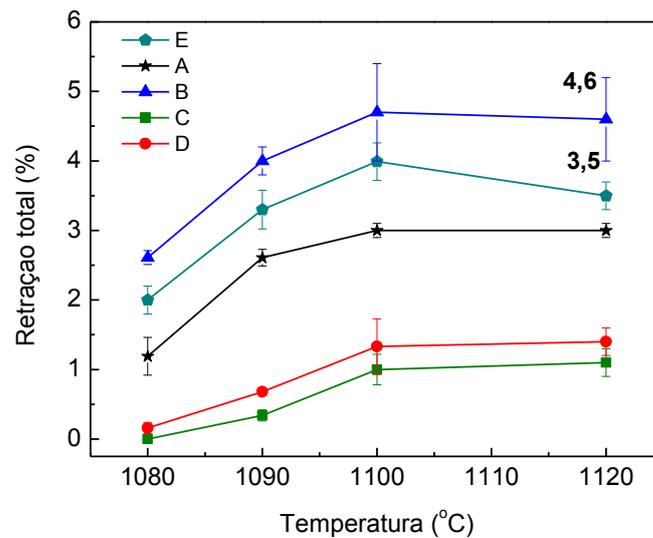


Figura 36: Retração total das massas formuladas em função da temperatura de queima.

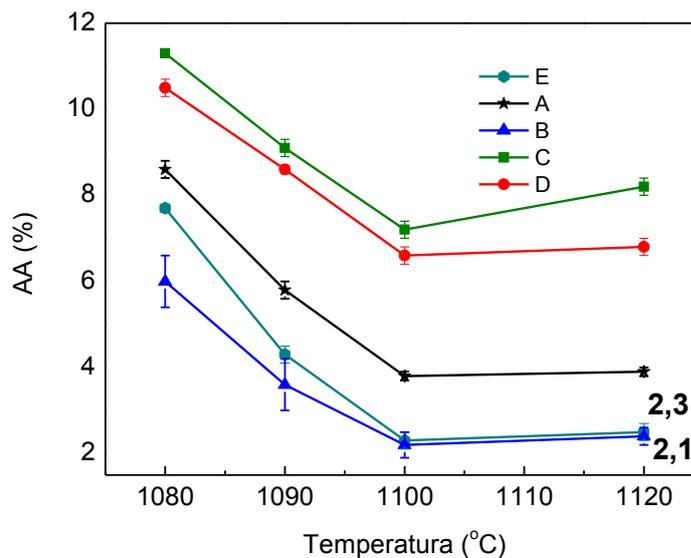


Figura 37: Absorção de água das formulações de massa em função da temperatura de queima.

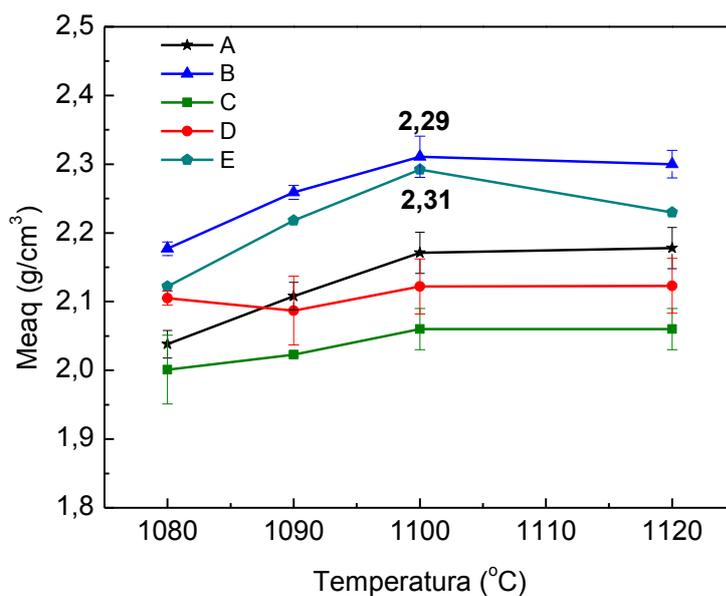


Figura 38: Massa específica aparente das massas queimadas (Meaq) em função da temperatura.

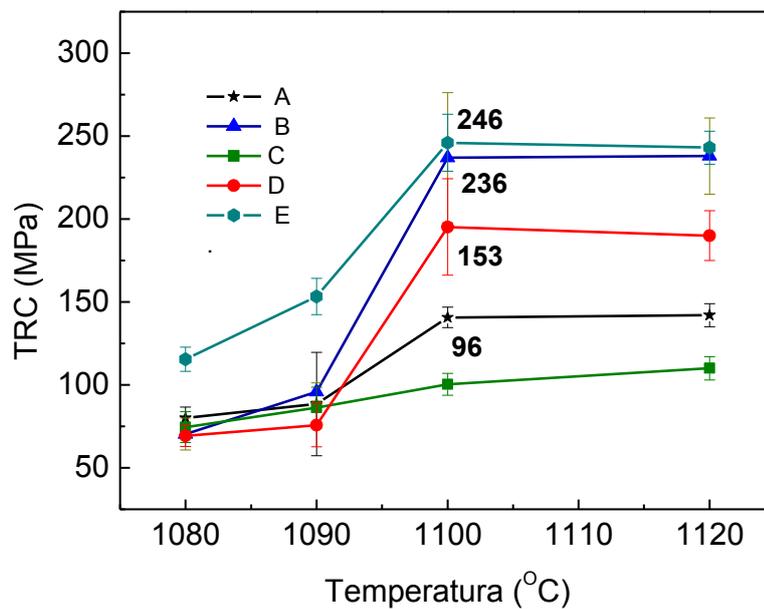


Figura 39: Tensão de ruptura à compressão das formulações de massa em função da temperatura.

A formulação E foi escolhida como agregado devido à pequena melhora de absorção de água e resistência mecânica à compressão, apresentado em relação a formulação B, conforme resumo na Tabela 21.

Tabela 21: Propriedades tecnológicas das formulações de massa selecionadas.

Formulação	Absorção de água (%)	Tensão de ruptura à compressão (MPa)	Massa específica aparente (kg/m ³)
Brita	0 a 2	160 a 250	2600 a 2900
Formulação B	2,3±0,1	236±12	2290±23
Formulação E	2,1±0,1	246±15	2310±12

5.8 Análise de imagens MEV das massas

Nas Figuras 40 e 41, pode-se observar por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura, as superfícies das formulações B e E queimadas a 1100 °C, que apresentaram os melhores resultados de absorção de água e resistência mecânica. Nessas Figuras pode-se observar um maciço decorrente da fase vítrea formada promovendo redução do volume de poros.

Vale destacar que, na massa E, foi observada a presença de poros resultantes da dissociação do CaCO₃ deixados na liberação do CO₂ (ENRIQUE, 1998).

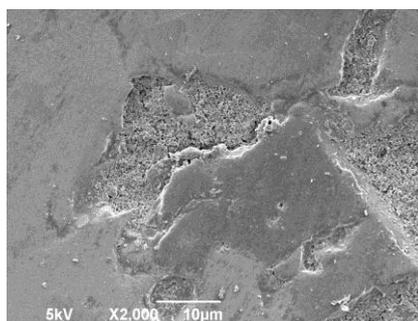


Figura 40: Micrografias da superfície da formulação B sinterizada a 1100 °C.

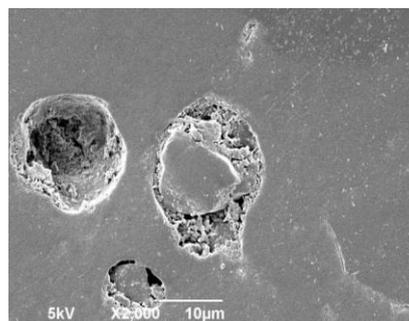


Figura 41 Micrografias da superfície da formulação E sinterizada a 1100 °C.

A Figura 42 apresenta os corpos de prova produzidos de agregado sintético calcinado pelo método de prensagem. Os corpos apresentam formato cilíndrico dimensões bem definidas e superfície áspera o que facilita a aderência do cimento. Para efetiva utilização do agregado sintético será necessário produzir em pelo menos três dimensões com o fim de garantir um empacotamento adequado na produção de concreto.

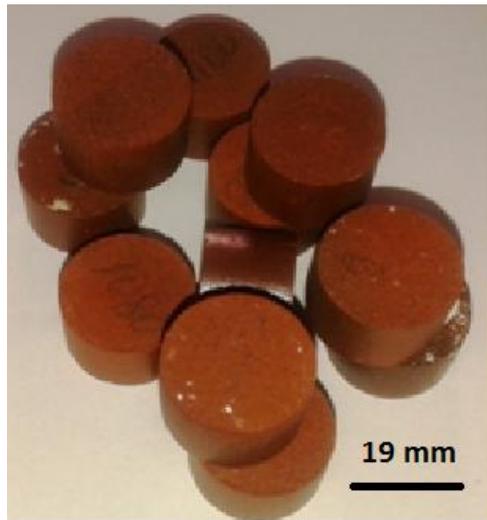


Figura 42: Fotografia dos corpos de prova da mistura E após sinterização a 1100 °C.

III - Caracterização das massas formuladas com resíduo de vidro incorporado

Após seleção da melhor formulação de massa (E), a qual apresentou melhores resultados de TRC, Meaq e AA próximo de uma brita, foram incorporados a ela resíduos de vidro de embalagem com o objetivo de manter as mesmas propriedades, utilizando menor temperatura de queima, reduzindo os custos do processo, bem como contribuindo para redução do impacto ambiental causado pelo vidro de embalagem que é reciclado.

A Tabela 22 apresenta as proporções de matérias-primas em cada formulação investigada no presente trabalho. A mistura padrão não contém resíduos de vidro, enquanto, nas demais, foi incorporado resíduo com o fim de introduzir óxidos fundentes.

Tabela 22: Formulações com resíduo incorporado

Matéria- prima	Padrão	5%	10%	20%
Argila Igreja Nova (2-IN)	60	57	54	48
Argila Pinheiro (1-PIN)	20	19	18	16
Argila Morro Alto (4-MA)	20	19	18	16
Resíduo de vidro (RV)	-	5	10	20

5.9 Análise fatorial das massas com resíduo incorporado

Na Tabela 23 são apresentados os fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial para estudo das formulações de massa com resíduo incorporado. Foram avaliadas a variação da absorção de água em função da temperatura e a porcentagem de resíduo incorporado até o limite de 20% (NETO, 1996).

Tabela 23: Fatores e níveis usados no Planejamento fatorial 2².

Fatores	Nível	
	(-)	(+)
1. Temp. de queima (°C)	950	1000
2. Resíduo incorporado (%)	0	20

Foi observado por meio do gráfico de pareto apresentado na Figura 43, que a medida que a temperatura variou de 950 para 1000 °C e o resíduo foi incorporado de 0 a 20% a absorção diminuiu, o que sugere que o aumento da temperatura favorece à

formação de fase líquida, preenchendo os poros e aumentando a densificação. Proporcionalmente, o resíduo também influi significativamente, já que, na sua composição, existem óxidos fundentes que também favorecem a formação de fase líquida. No entanto, a interação entre resíduo e temperatura não é significativa.

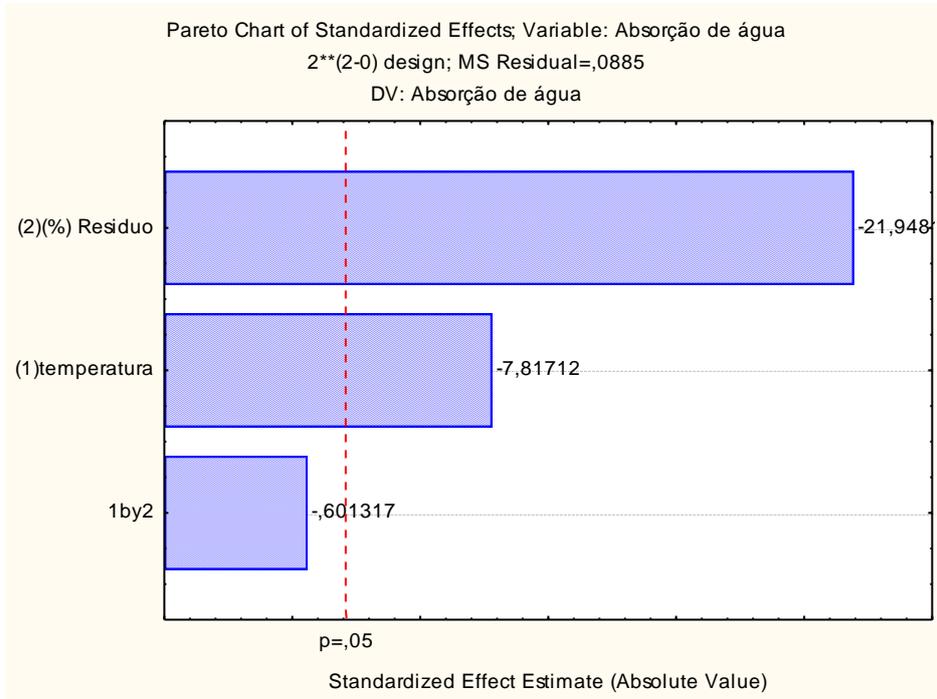


Figura 43: Gráfico de pareto de significância do resíduo, temperatura e a interação entre eles.

Os valores observados na Figura 44 e calculados, estão em concordância com correlação de 0,97139.

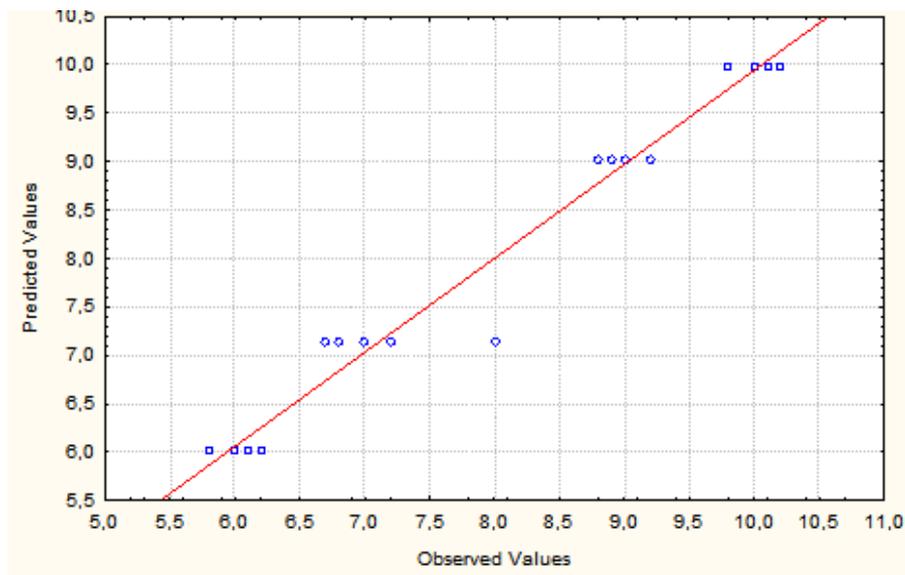


Figura 44: Correlação entre dados observados e dados calculados.

5.10 Análise química das massas com resíduo incorporado

A Tabela 24 apresenta as composições químicas das formulações contendo o resíduo de vidro. As formulações são constituídas principalmente de SiO_2 e Al_2O_3 com elevados teores de Fe_2O_3 , os quais são elementos associados com estruturas de argilominerais, quartzo e feldspatos, típicos de produtos de cerâmica vermelha (ALCÂNTARA, 2008). O teor de SiO_2 oscilou de 58,8 a 59,8%, enquanto os teores de Al_2O_3 oscilaram de 12 a 16,1%. A relação ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) variou entre valores de 3,25 a 4,26 indicando que existe sílica livre na argila, conforme comentado em 5.2.2. A maior porcentagem de óxidos fundentes ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) foi observada na massa contendo 20% de vidro (6,9%), que favorece a formação de fase líquida com consequente redução da temperatura de queima (MONTEIRO, 2004; BOUSSEN, 2016).

Já o elevado teor de CaO observado nas formulações pode ser uma indicação de que existem carbonatos, os quais podem ser prejudiciais ao fenômeno de densificação, mas pode ter ação fundente, já que foi introduzido a partir do vidro que sofreu fusão (GUNASEKARAN, 2007). As massas apresentam porcentagem de Fe_2O_3 acima de 5%, o que confere a cor vermelha após queima, embora alguns autores afirmem que não só Fe_2O_3 é o responsável pela coloração vermelha das argilas (CELIK, 2010; MANOHARAN, 2012).

Tabela 24: Composição química das massas contendo resíduo de vidro.

Óxidos (%)	Vidro	Padrão	5%	10%	20%
PF	5,0±0,1	7,1±0,1	6,2±0,0	7,4±0,1	7,6±0,1
SiO_2	68,8±0,1	59,1±0,0	59,4±0,1	58,9±0,1	59,8±0,1
Al_2O_3	1,9±0,0	16,1±0,1	15,4±0,1	13,8±0,1	12,0±0,1
CaO	15,5±0,1	2,6±0,1	3,1±0,1	4,3±0,1	5,3±0,0
Fe_2O_3	0,2±0,0	6,6±0,1	6,4±0,1	6,0±0,1	5,3±0,1
K_2O	0,4±0,0	3,9±0,2	3,8±0,1	3,3±0,1	2,9±0,1
MgO	0,2±0,1	2,2±0,1	2,2±0,1	2,0±0,2	1,7±0,1
Na_2O	12,9±0,1	1,6±0,0	2,2±0,1	3,1±0,1	4,0±0,1
TiO_2	0,1±0,0	0,8±0,0	0,8±0,0	0,7±0,1	0,6±0,1
P_2O_5	-	0,1±0,1	0,0	0,1	0,1
Cl	-	0,1±0,1	0,0	0,1	0,1
SO_3	0,2±0,1	0,0±0,0	0,0	0,1	0,1
MnO	-	0,1±0,0	0,0	0,0	0,0
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	36,2	3,67	3,86	4,27	4,98
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	13,2	5,5	6,0	6,4	6,9
TOTAL	100,0	100,0	99,5	99,6	100,0

A Figura 45 mostra um diagrama ternário com as composições das formulações estudadas. O diagrama ternário contempla os óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 e os óxidos fundentes (Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , CaO , MgO e TiO_2). Nesse diagrama, está delimitada uma região, definida por Soltan (2015) e Riley (1951), relativa às composições em que ocorre formação de fase líquida suficiente para atingir a densificação máxima. Pode-se observar que todas as formulações estão dentro dessa faixa, indicando que possuem composição química para produzir fase líquida, exceto a formulação contendo 20% de vidro que apresenta porcentagem de fundentes ainda maior.

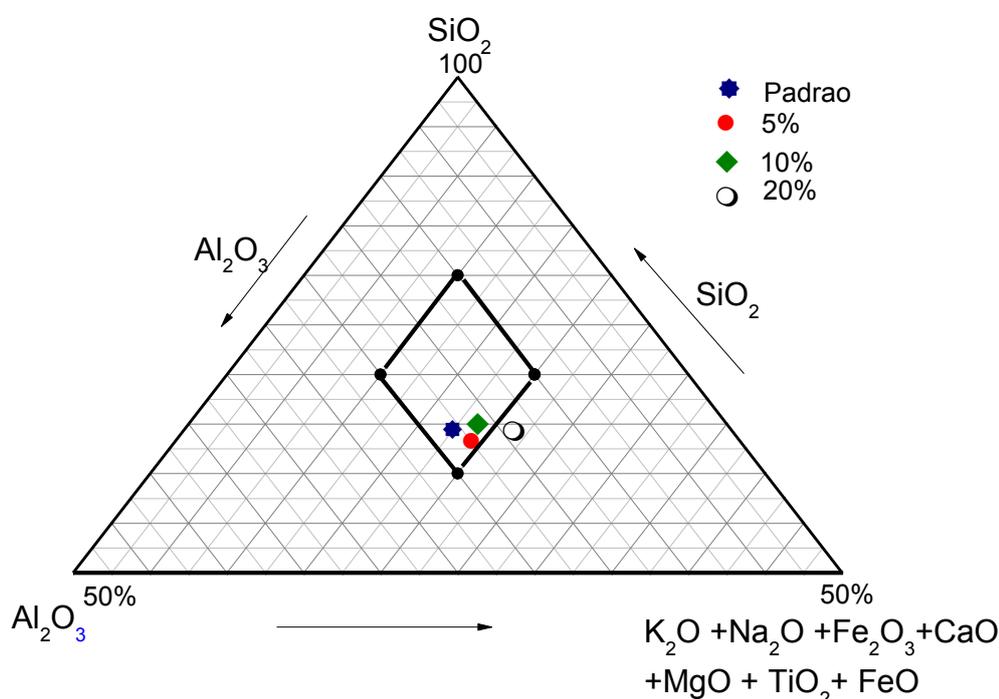


Figura 45: Diagrama ternário da composição das formulações. A figura central em linhas escuras representa a região de composições em que ocorre formação de fase líquida suficiente para atingir a densificação máxima

5.11 Difractometria de raios X das massas padrão sem resíduo

Na Figura 46 e Tabela 25, são apresentados a análise de difratometria de raios X da massa padrão constituída das argilas utilizadas no trabalho, cuja formulação é 60% 2-IN, 20% 1-PIN e 20% 4-MA. A análise de DRX foi realizada em duas amostras. Para isso foi preparado uma suspensão líquida das argilas que foram centrifugadas e separada a fração argilosa presente no sobrenadante. Os demais minerais estavam presentes no soluto. O sobrenadante foi tratado com HCl para eliminar os carbonatos e ainda foi

tratada com H_2O_2 para dissolução da matéria orgânica. Após, as amostras foram secas e analisadas (BOUSSEN, 2016). A mistura apresenta os argilominerais ilita (JCPDS-96.900-9666), que fornece os óxidos de Na_2O e K_2O . Em menor proporção, são observadas as fases esmectita (JCPDS 96901-0959) e caulinita (JCPDS -96900-9235) (ZAIED, 2015). O difratograma apresenta ainda o acessório feldspato na forma de muscovita (JCPDS -96101-1059), que fornecem os óxidos Na_2O e K_2O , além do quartzo (JCPDS - 96.101-1160), que juntamente com os demais óxidos, formam fase vítrea que preencherá os poros, conferindo a densificação da massa após queima (CELIK, 2010). Foi observada ainda a presença da calcita (JCPDS-96.702-0140). Foi realizada também análise difratométrica da amostra após tratamento com etileno glicol e da amostra calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas. As reflexões $d = 7,21\text{ \AA}$ e $3,57\text{ \AA}$ desapareceram após calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$, confirmando a presença da caulinita (CELIK, 2010). Após adição do etileno glicol, o espaçamento basal da esmectita foi deslocado da distância interplanar $14,3\text{ \AA}$ para 17 \AA , calculado utilizando a lei de Bragg, $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, confirmando a presença da esmectita (MAHMOUDI, 2017).

Tabela 25: Fases cristalinas da massa padrão.

Minerais			Fração < 2 μm (argilomineral)		
Quartzo (%)	Calcita (%)	Muscovita (%)	I (%)	K (%)	E (%)
68,7	4,0	27,3	92	6	2

I-ilita K-caulinita E- Esmectita

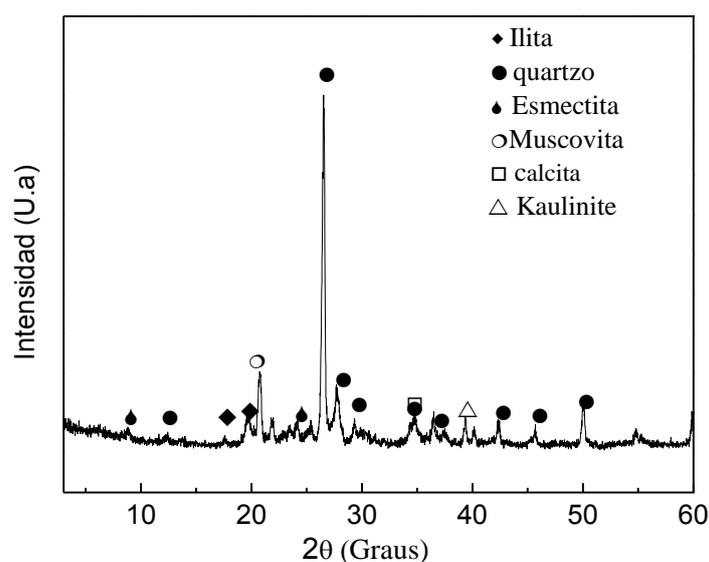


Figura 46: Padrão de difração de raios X da massa padrão natural.

5.12 Análise térmica diferencial e gravimétrica das massas com resíduo incorporado

Na Figura 47, são apresentadas as curvas de DTA das formulações com resíduo incorporado. De acordo com Celik (2010), na temperatura até 700 °C ocorre perda de água adsorvida e hidroxilas, confirmado pela perda de massa na Figura 48 da análise termogravimétrica. Foi observado um pico endotérmico a 1100 °C nas massas padrão e contendo 10% de vidro, decorrente da dissociação do quartzo, formando fase líquida com os óxidos alcalinos.

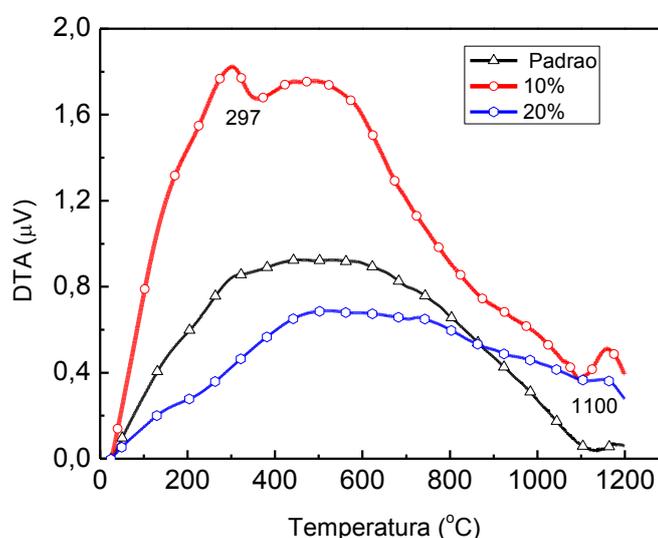


Figura 47: Análise térmica diferencial (DTA) das formulações com resíduo incorporado.

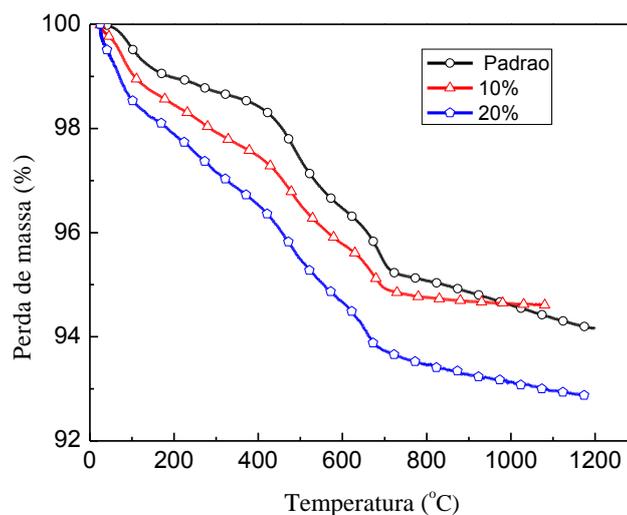


Figura 48: Análise térmica gravimétrica (TG) das formulações de massa com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Na Figura 49, é mostrada a DTA do resíduo do vidro. É observado um pico endotérmico a 490 °C devido a temperatura de cristalização do vidro e outro pico a 950 °C devido à fusão. Como as argilas 2-IN e 4-MA apresentaram o mesmo ponto de fusão (1100 °C), a temperatura de fusão do vidro está atendendo a nossa expectativa, visto que o vidro terá a função de reduzir a temperatura de queima, logo a sua temperatura de fusão deveria ser menor do que das argilas analisadas (ARAUJO, 1997).

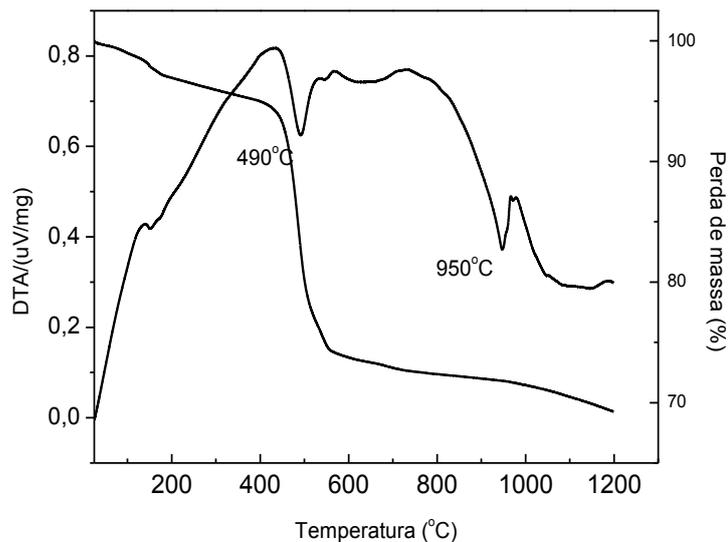


Figura 49: Análise térmica diferencial e gravimétrica do resíduo de vidro.

5.13 Análise dilatométrica das massas com resíduo incorporado

Nas Figuras 50 e 51, são apresentadas a curva dilatométrica das massas com resíduo incorporado, em que mostra a evolução da dilatação e da densidade em função da variação da temperatura na faixa de 25 a 1200 °C respectivamente. Foi observado que, em todas as formulações, à medida que a temperatura foi aumentada, as massas sofreram pequena expansão até cerca de 800 °C, com conseqüente redução da densidade em função da dissociação da matéria orgânica, mudança da forma alotrópica do quartzo α para β a 573 °C, além da dissociação de carbonatos que ocorre a 800 °C. Após 800 °C, inicia-se o processo de sinterização, em que a retração aumenta e, proporcionalmente, a densidade. O aumento da retração e densidade se deve ao acréscimo de óxidos fundentes adicionados que favorecem a formação de fase líquida e preenchimento dos poros garantindo a resistência mecânica e absorção desejados. Foi observado que a massa contendo 20% de resíduo de vidro foi a que apresentou maior

retração e conseqüentemente, maior densidade para produção de agregado sintético(CELIK, 2010; SOLTAN, 2016).

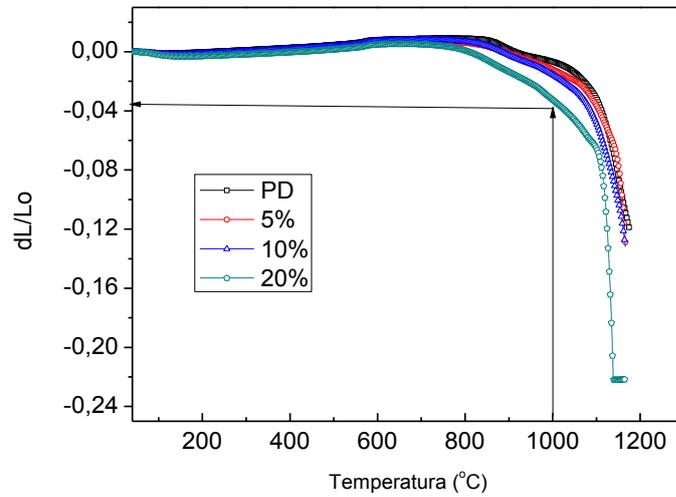


Figura 50: Dilatação térmica linear das massas com resíduo incorporado em função da temperatura.

Nessa formulação, a temperatura ideal para sinterização é reduzida. Após atingir a densidade máxima, ocorreu provavelmente o fenômeno da expansão pelo qual uma parte do material fundido retém os gases devido à decomposição dos minerais, e a densidade tende a diminuir (CHRISTOGEROU, 2014). Outros pesquisadores defendem que a expansão se deve ao Fe^{2+} que sofre redução a Fe^0 devido a falta de oxigênio devido a compactação atingida promovendo expansão (Dondi,2015).

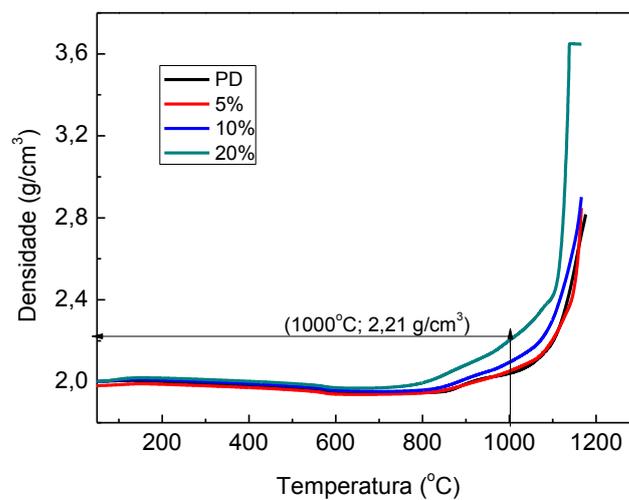


Figura 51: Curva da evolução da densidade em função da temperatura das massas com resíduo incorporado.

Adicionalmente, durante o acréscimo da temperatura, como pode ser observado na Figura 52, que apresenta a primeira derivada da curva de dilatação, foram identificados picos exotérmicos em todas as formulações, a cerca de 573 °C devido a mudança alotrópica do quartzo α para β , outro endotérmico a cerca de 650°C devido desidroxilação das argilas e um pico endotérmico a 880 °C devido a dissociação de carbonatos. Em temperaturas elevadas, foi observado pico endotérmico devido a formação de fase líquida correspondendo à temperatura máxima densificação. As temperaturas correspondem a massa padrão PD (1100°C), 5% (1050°C), 10% (1020°C) e a 20% (910°C). A medida que se acrescentou o resíduo, a temperatura máxima de queima foi reduzindo, por causa da incorporação de óxidos alcalinos (BOUSSEN, 2015; CELIK, 2010).

Assim, o reaproveitamento do resíduo de vidro na faixa de 20% contribuirá para reduzir o consumo energético na queima dos agregados, bem como para reduzir o impacto ambiental causado pelo resíduo de vidro que é descartado no lixo.

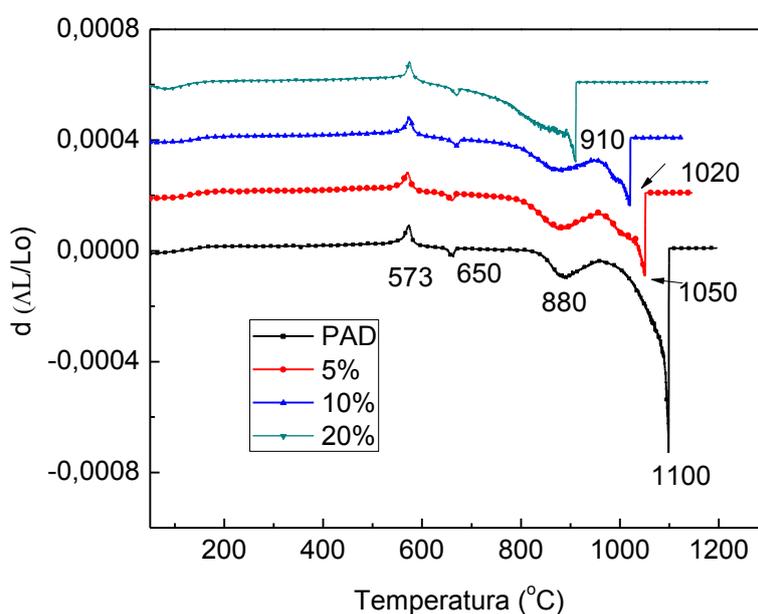


Figura 52: Primeira derivada da curva dilatométrica das massas com resíduo incorporado.

Na Figura 53, são apresentadas as isotermas de queima em que foi fixada a temperatura de queima baseando-se na temperatura máxima de sinterização obtida pela derivada da curva de dilatação, conforme mostrado na Figura 52. Foi observado que as

formulações contendo maior porcentagem de vidro levaram menos tempo para atingir a densidade máxima. Para as amostras com 0%, 10% e 20%, os tempos para obter a densidade máxima foram 250 min, 120min e 90 min, respectivamente. Com isso, é possível queimar as massas em menor temperatura, utilizando menores tempos de patamar e, por sua vez, obter maior densidade de sinterização conforme outros trabalhos (VALERIO, 2004).

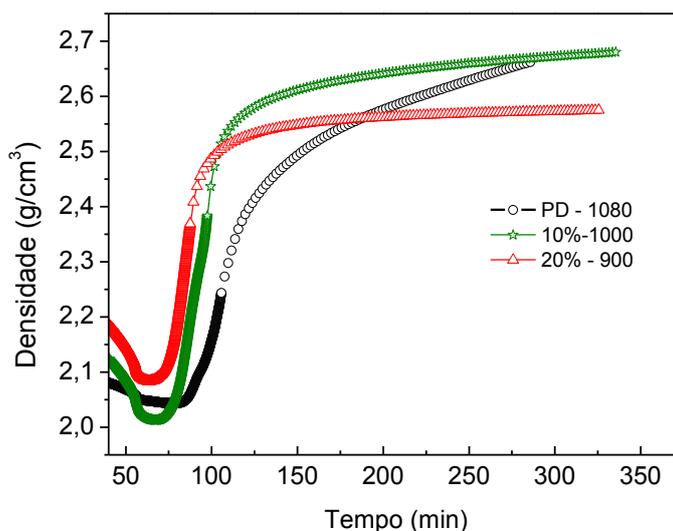


Figura 53: Isotermas das densidades das massas em função da temperatura.

5.14 Caracterização tecnológica das massas com resíduo incorporado a verde

Na Tabela 26, é apresentada a caracterização física das formulações. O índice de plasticidade variou de 12 a 14%, atendendo à faixa recomendada para produção cerâmica, que é de 10 a 30% (QUALIHABI, 2015). À medida que se acrescentou o resíduo, o Índice de Plasticidade, a resistência mecânica a verde e, proporcionalmente, a massa específica aparente a verde diminuíram, visto que o resíduo é inerte e não possui plasticidade. A massa específica do resíduo de vidro é baixo em relação as argilas e à medida que o mesmo foi incorporado nas formulações, a massa específica diminuiu.

De acordo com o diagrama de Holtz e Kovacs (1981), apresentado na Figura 54, as formulações se enquadram em plasticidade moderada. Adicionalmente, à medida que se acrescentou o resíduo de vidro, a capacidade de troca de cátions diminuiu, já que o vidro é inerte.

Tabela 26: Propriedades físicas das massas.

Amostra	IP (%)	TRF (MPa)	Ds (g/cm ³)	Me (g/cm ³)	CTC meq/100
Resíduo vidro	0	-	-	2,5444±0,0010	-
Padrão	14±2	5,9±0,1	2,06±0,04	2,7528± 0,0022	10,88±0,22
5	14±3	5,4±0,2	1,97±0,06	2,7123±0,0026	9,87±0,39
10	13±2	5,0±0,1	2,03±0,04	2,7312±0,0010	8,11±0,45
20	12±2	3,0±0,1	1,86±0,04	2,6640 ±0,0009	7,32±0,45

IP: Índice de plasticidade; TRF: tensão de ruptura à flexão a verde; D_s: densidade após secagem; CTC: capacidade de troca de cátions; Me: Massa específica aparente.

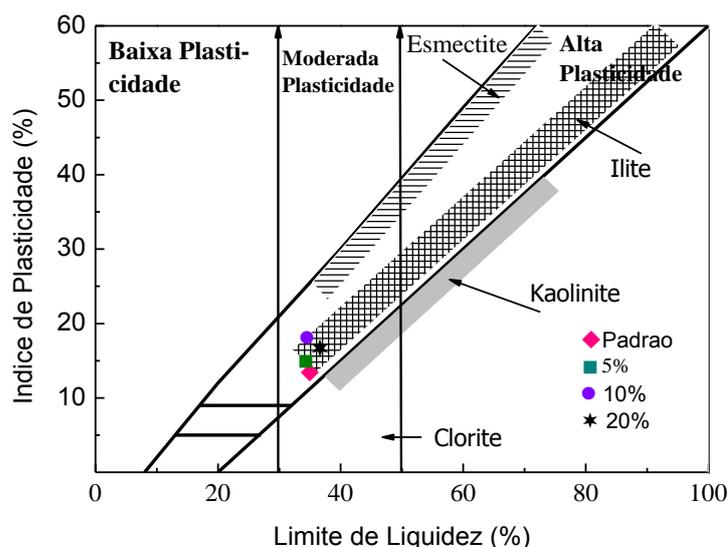


Figura 54: Classificação do índice de plasticidade por meio do diagrama Holtz e Kovacs.

5.15 Caracterização tecnológica após queima das massas contendo resíduo

As Tabelas 27 e 28 apresentam a análise dos dados de resistência mecânica e absorção de água. Os resultados médios e o desvio padrão dos ensaios de laboratório foram analisados através do método estatístico ONE WAY ANOVA (WALPOLE, 2009).

Foi observado que o valor de p foi muito abaixo de 5%; assim, os dados são considerados significativos e, portanto, pode-se afirmar que a resistência mecânica e a absorção de água são alteradas à medida que se aumenta a temperatura, bem como quando se acrescenta o resíduo.

Os resultados obtidos nas Tabelas 27 e 28 serão comentados nas Figuras 55 a 57.

Tabela 27: Resistência mecânica à flexão com os respectivos desvios.

Temperatura (°C)	Padrão	5%	10%	20%	<i>p</i>
870	3,1±0,2	3,6±0,2	4,1±0,4	7,3±0,9	2,5. 10 ⁻⁷
950	11,9±0,3	11,8±0,6	13,6±0,7	24,0±0,7	2,5.10 ⁻⁷
1000	13,06±1,1	13,05±0,9	20,0±1,3	27,6±0,8	1,4. 10 ⁻⁹
1100	21,8±0,8	22,2± 2,6	28,3±2,0	11,1±0,8	3,9.10 ⁻⁵

Tabela 28: Resultados da absorção de água com os respectivos desvios.

Temperatura (°C)	Padrão	5%	10%	20%	<i>p</i>
870	13,4±0.7	13,9±0.6	13,8±0.2	13,5±0.6	0,3098
950	9,9±0,5	9,8±0.6	9,6±0.6	6,8±0.7	4,0.10 ⁻⁸
1000	9,0±0.2	8,7±0.5	7,5±0.4	2,9±0,2	3,5.10 ⁻¹⁸
1100	2,8±0.3	2,3 ±0.3	1,9±0.3	4,8±0.5	3,0.10 ⁻¹²

Nas Figuras 55, 56 e 57, são apresentados os resultados dos ensaios tecnológicos AA, TRF e Meaq queimado nas temperaturas de 870, 950, 1000, 1080 e 1100 °C, definidas pelos ensaios de análise dilatométrica. Em todos os casos, a programação de queima utilizada foi de acordo com a Figura 15.

Na Figura 55, foi observado que, em todas as formulações, que à medida que se aumentou a temperatura e se acrescentou o vidro, a AA diminuiu. Isto se deve ao acréscimo de óxidos fundentes (Na₂O e CaO), que favoreceram a formação de fase líquida que contribuiu para o fechamento dos poros (CELIK, 2010).

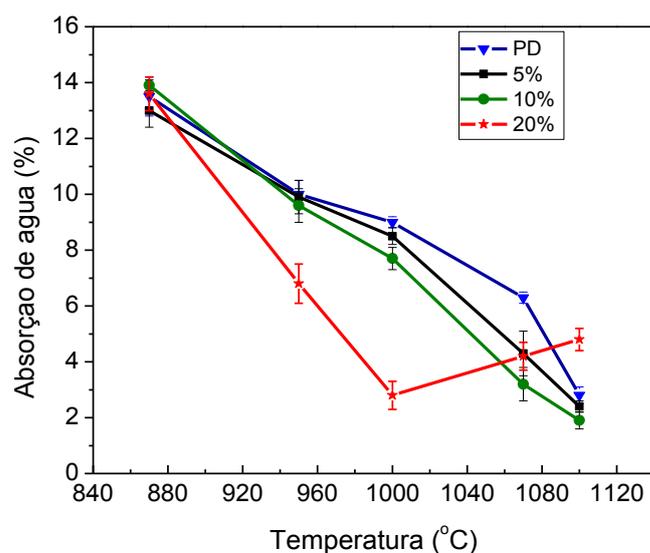


Figura 55: Absorção de água em função da temperatura de queima das massas contendo 0 a 20% de resíduo.

Proporcionalmente, de acordo com as Figuras 56 e 57 a resistência mecânica e a massa específica aparente aumentaram respectivamente. Adicionalmente, a formulação contendo 20% de vidro, quando queimado a 1000 °C, foi a que apresentou os melhores resultados de AA, TRF e Meaq, similares à massa padrão. Porém, a partir de 1000 °C, foi observada expansão conforme já comentado em 5.22.

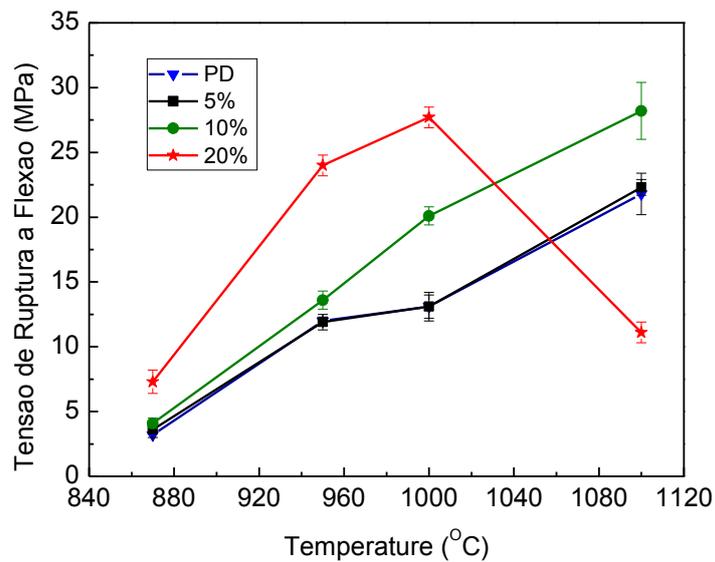


Figura 56: Resistência mecânica a Flexão em três pontos em função da temperatura de queima das massas contendo de 0 a 20% de resíduo.

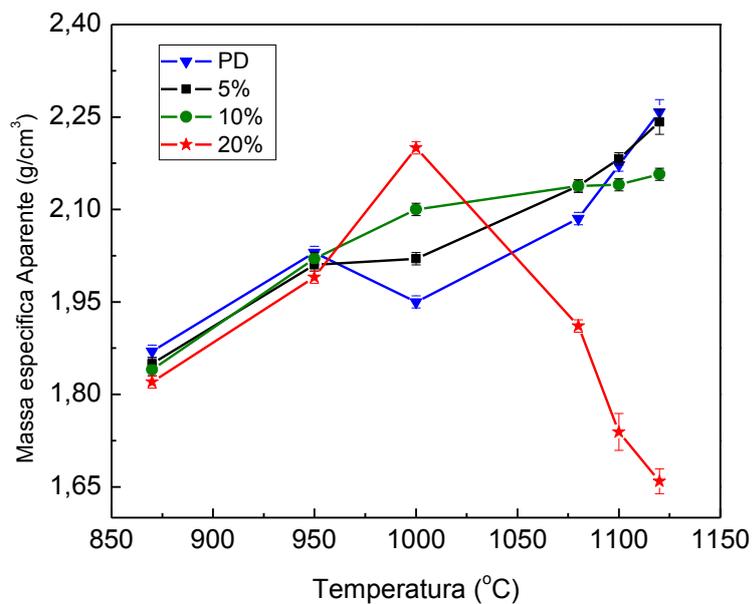


Figura 57: Massa específica aparente das massas contendo de 0 a 20% de resíduo em função da temperatura

5.16 Difratomia de raios X das massas com resíduo

Na Figura 58, é apresentada a difratometria de raios X das massas queimadas na temperatura de 1100 °C. Foi observada a presença em todas as formulações de quartzo (JCPDS 96.900-9667), cristobalita (JCPDS 96.101-0939), fase formada devido a mudança alotrópica da sílica que ocorre em temperaturas elevadas. Foi ainda identificada a anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS 96.900-0363), em função da incorporação do CaO presente na argila 1-PIN e no resíduo de vidro além da hematita (JCPDS 96-901-4881), fase formada devido a presença do ferro (CELIK, 2010; Brito et al., 2015).

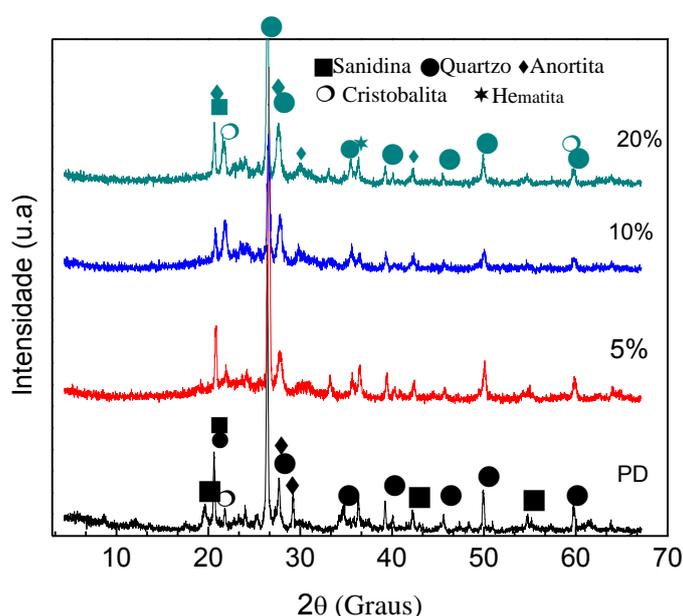


Figura 58: Difratomia de raios X das massas contendo resíduo.

Na Figura 59, é apresentado um gráfico em que Dondi (2016) relacionou agregados sintéticos, que a partir da composição química, definiu uma região limitada por proporções em que na ordenada contempla a porcentagem de SiO_2 e na abscissa a razão entre Al_2O_3 /fluxos, pode-se obter a densidade máxima após queima.

Foram plotadas nesse gráfico as formulações queimadas a 1100° C, e o resultado mostrou que, na formulação contendo 20% de vidro pode-se chegar a densificação máxima e pode ocorrer aprisionamento de gases e por sua vez expansão com aumento da temperatura.

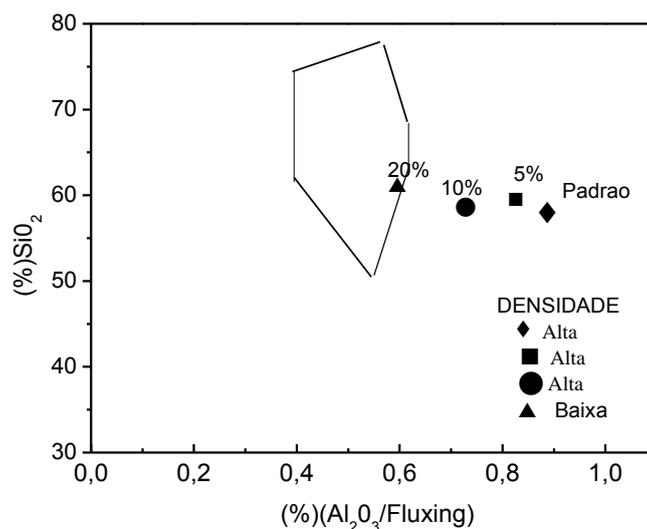


Figura 59: Densidade aparente em função da composição química de agregados (Dondi,2016)

5.17 Durabilidade dos agregados com resíduo incorporado

Na Tabela 29 são apresentados os resultados de durabilidade do agregado contendo 20% de resíduo de vidro. No ensaio imerge-se o agregado em solução de Na_2SO_4 , leva-se à estufa para secagem e promove-se a lavagem com BaCl_2 para em seguida pesar após nova secagem. De acordo com a norma DNER-EM-089/1994, é permitida a perda de massa de até 12% após cinco ciclos de imersão em Na_2SO_4 . O agregado mostrou-se resistente à ação da solução de Na_2SO_4 , sobretudo devido a baixa absorção de água apresentada ($< 2\%$), além da sílica, que supostamente, poderia ser atacada por estar presente na forma de fases cristalinas, como mulita e anortita, as quais são mais difíceis de serem rompidas (FIGUERÔA, 2007).

Tabela 29: Ensaio de durabilidade por imersão em sulfato de sódio.

Amostra	Dimensões (mm)	(%) Perda
1	19 a 9,5	0,1±0,1
2	9,5 a 4,5	0,0±0,0

Na Tabela 30, é apresentado o resultado médio do ensaio de quatro prismas de concreto atacados por NaOH de acordo com ABNT NBR 15577-6 (2008) . Os valores de expansão devem ser $< 0,04\%$ no período de um mês a um ano. Após 90 dias, os valores encontrados ficaram abaixo da especificação, embora tenham demonstrado expansão. Na Figura 60, são apresentadas barras utilizadas no ensaio de medida da

expansão. A norma ASTM C 1260 prescreve os mesmos procedimentos porém é realizada sob aquecimento em estufa para acelerar o processo.

Tabela 30: Medidas de expansão de prismas de concreto.

Amostra	Média (%)	Desvio
1 a 4	0,032	0,007



Figura 60: Barra de concreto para medida de expansão para ensaio de durabilidade

5.18 Microscopia eletrônica de varredura das massas com resíduo incorporado

Nas Figuras 61 a 66, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das massas contendo 20% de vidro, queimadas a 870 e 1020 °C, temperaturas antes de atingir a densificação máxima e quando ocorre a expansão térmica, respectivamente, com aumentos de 500, 1000 e 5000 vezes. Na Figura 61, a massa queimada a 870 °C apresenta claramente, com aumentos de 500, 1000 e 5000X, poros irregulares, enquanto, na Figura 62, para a massa queimada a 1020 °C, foi observado que os poros apresentam formato circular característico de uma bolha decorrente de gases aprisionados, resultado da expansão. Nas Figuras 63 a 66 com aumentos cada vez maiores, pode-se observar a diferença do formato de bolhas nas massas queimadas a 870°C quando os gases ainda não estavam aprisionados e após quando queimados a 1020°C.

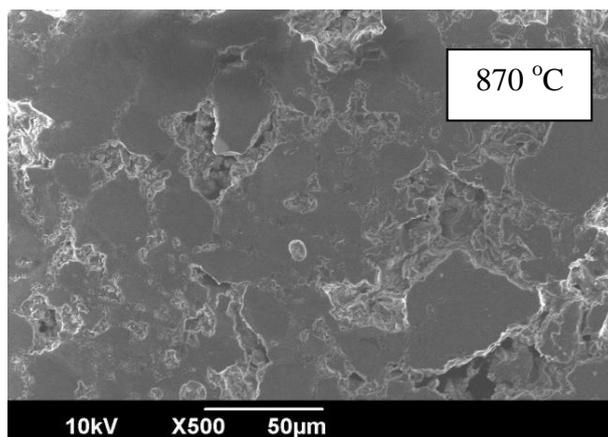


Figura 61: Microscopia eletrônica de varredura da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 870 °C com aumento de 500 X.

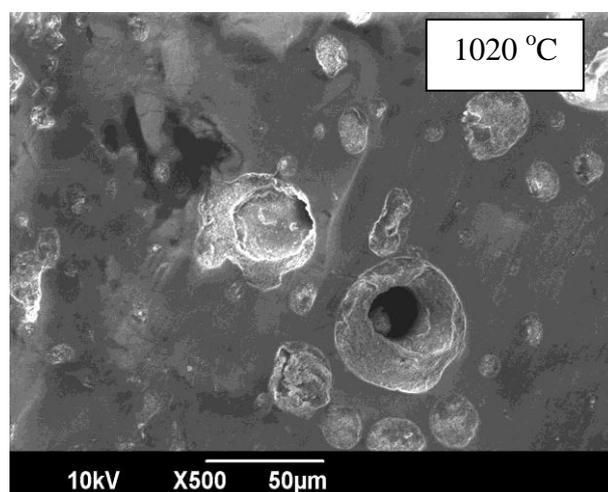


Figura 62: Microscopia eletrônica de varredura da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 1020 °C com aumento de 500 X.

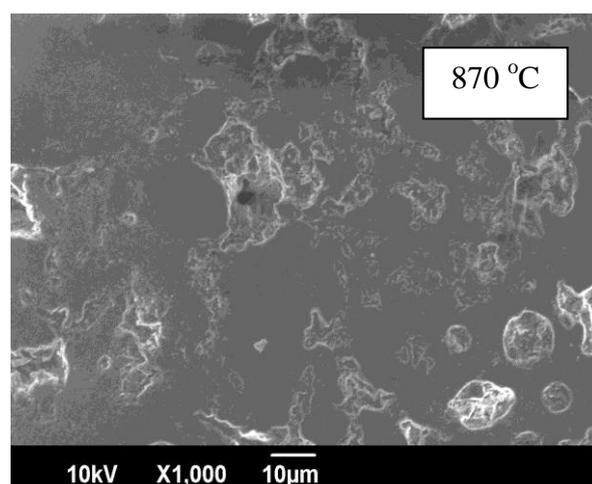


Figura 63: Microscopia eletrônica de varredura da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 870 °C com aumento de 1000 X.

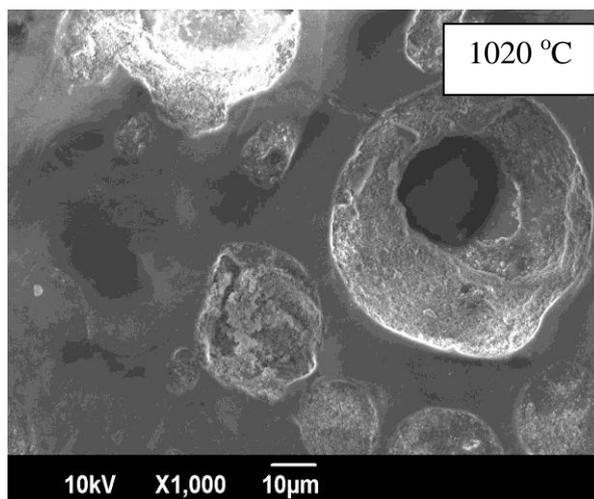


Figura 64: Microscopia eletrônica de varredura da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 1020 °C com aumento de 1000 X.

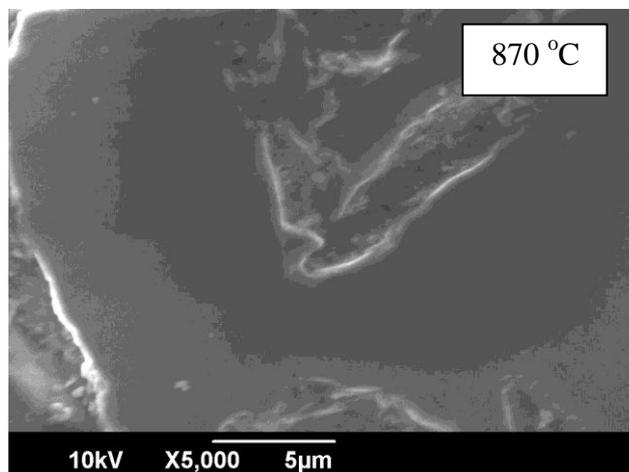


Figura 65: Microscopia eletrônica de varredura da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 870 °C com aumento de 5000 X.

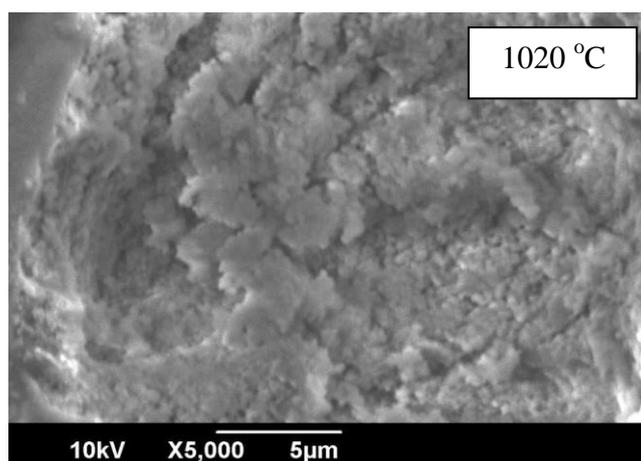


Figura 66: Microscopia eletrônica de varredura da massa contendo 20% de resíduo de vidro queimado a 1020 °C com aumento de 5000 X.

Na Figura 67, é apresentada uma imagem de microscopia óptica com aumento de 400X da amostra, contendo 20% de resíduo de vidro que sofreu expansão. Observam-se os poros deixados pelos gases aprisionados.

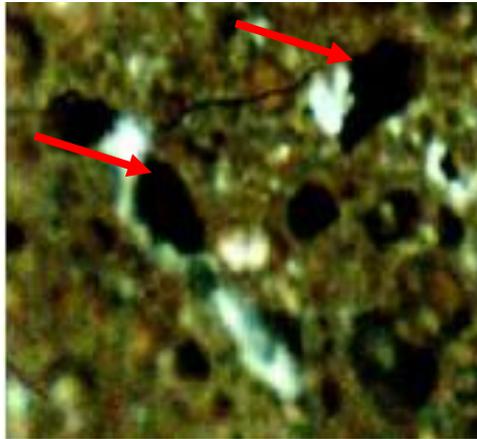


Figura 67: Imagem de microscopia óptica mostrando a porosidade do agregado contendo 20% de resíduo de vidro após expansão.

A massa contendo 20% de resíduo promoveu redução da absorção de água desde que queimado no Máximo a 1000°C. Acima dessa temperatura a densidade máxima foi atingida, mas gases ficam aprisionados e o aquecimento em temperaturas ligeiramente superiores, promovem a expansão.

6.CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que as argilas que apresentaram melhores resultados de propriedades tecnológicas para produção de agregado sintético similares a britas, foram aquelas que quando queimadas na temperatura de 1100°C a uma taxa de 10°C/min apresentaram absorção de água próximo de 2% e resistência mecânica a compressão maior do que 160 MPa. Essas argilas apresentaram teor de óxidos fundentes ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) maior do que 4%, a perda ao fogo entre (3,8 e 6,8%) e de modo geral cuja composição química atendeu a faixa de Cabral (2008) em que a (%) os óxidos SiO_2 de 50 a 65, (%) Al_2O_3 de 16 a 20, (%) CaO de 1 a 4, (%) Fe_2O_3 de 5 a 9 e (%) ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) 3 a 5.

Esse estudo demonstrou que nem todas as argilas são adequadas para atender às especificações de uma brita como resistência mecânica, absorção de água e massa específica, mas a partir de um estudo aprofundado utilizando de técnicas de caracterização como DRX, FRX, DTA/TG, entre outras, é possível, por meio de misturas, e queimando-se em temperaturas adequadas, pode-se obter um produto similar à brita.

Adicionalmente, a reciclagem de resíduos é uma grande oportunidade nesse segmento, sobretudo utilizando materiais fundentes que possam melhorar as propriedades do produto final.

O vidro de embalagem descartado é um resíduo que se apresenta em abundância na natureza e a sua reciclagem e processamento não é difícil de se adequar.

A incorporação de 20% de vidro acrescentou óxidos fundentes o que contribuiu para redução da temperatura de queima de 1100 para 1000°C mantendo as mesmas propriedades tecnológicas.

Oportunamente, testes de desempenho em concreto ou pavimentação devem ser realizados para a efetiva disseminação do produto.

Este projeto abre espaço para uma linha de pesquisa para produção de agregados pesados sintéticos, a partir de argila, que além de fornecer alternativa para disponibilização de um novo produto para construção civil, cria expectativa de criar rotas de produção com ciclos rápidos que podem sem dúvida produzir produtos com preços competitivos com a brita.

7.SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Produzir agregado sintético de argila calcinada pesado e avaliar efetivamente o desempenho na produção de concreto variando-se: a granulometria, o traço e a relação água cimento.

8.REFERÊNCIAS

ABRELP- Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, 2012. Disponível em [http://www.abrelpe.org.br /Panorama/panorama2014.pdf](http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf) Acessado em 10.10.2016.

AKERMAN, M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. CETEV –Centro Técnico de Elaboração do Vidro, 2013. Disponível em <http://www.certeve.ufscar.br/documentos/arquivos/introducao-ao-vidro/>. Acessado em 20.12.2016

ALCÂNTARA, A. C. , M. S. Beltrão, H. A. Oliveira, I. F. Gimenez, L. S. Barreto. 2008, “Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe-Brazil”, *Applied Clay Science*, v.39, pp 160.

ALMEIDA, S.L.M., 2012, *Manual de agregados*. 2ª Edição, Rio de Janeiro, CETEM

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C-20-2005: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C 1260-14-2014: Standard Test Method for Potential alkali reactivity of Agregates (Mortar-Bar Method)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D4318, 2010: Standard test method for Liquid Limit, Plastic limit, and plasticity index of soils.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D 2974-1992: Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Organic Soils;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C-634-2013: Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C-837,1992.-
Standard Test Method for Methylene Blue Index of clay;

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D422 -63- 1998:
Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils;

AMOROS, J.L., SANCHES, G., JAVIER, 1998, *Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas*. 3ª Edição, Madrid, ITC, instituto de tecnologia cerâmica.

AMORÓS, Albero J.L..2000, “A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde”, *Cerâmica Industrial*, 5 (5) Setembro/Outubro.

ANDRADE, F.A., H.A.; Al-QURESHI, 2011, “ Measuring the plasticity of clays: A review”, *Applied Clay Science*,v.51, pp.1–7.

ANDREOLA, F., BARBIERI, L., I.LANCELLOTTI, et al.,2016, “Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies” , *Ceramics International*, v.2, pp.1333–1338.

ANDREOLA, F., BARBIERI, L., BONDIOLI, F., et al., 2010 “ Recycling screen glass into new traditional ceramic materials”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol*, v.7, pp.909–917.

ANEPAC –Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção. Disponível em <http://anepac.org.br/wp/wp-content/uploads/2011/05/>.Acessado em 30.02.2016.

ANFACER- Associação Nacional dos fabricantes de cerâmica para revestimento, louça sanitária e congêneres. Disponível em <http://www.anfacer.org.br/>. Acessado em 02.01.2016.

ÂNGULO, S.C.; ZORDAN, S.E.; JOHN, V.M. Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil. Disponível em: <http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV_CT206_2001.pdf>. Acesso em: 06/01/2015.

ANICER: Associação Nacional de fabricantes de cerâmica vermelha. Disponível em <http://Portal.anicer.com.br/setor/>. Acessado em 10.11.2016

ARAB, P. B., PEJON, O. J., 2015, "Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests", *Applied Clay Science*, 114, pp. 133-138

ARAÚJO, E.B. 1998, "Estudando vidros por meio de Análise térmica diferencial". *Revista Brasileira de Ensino*, v.20, n 3.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7211, Agregados para concreto (2009)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7180, Determinação do limite de liquidez de solos, Rio de Janeiro (1984).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6459, Determinação do limite de plasticidade de solos, Rio de Janeiro (2016).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS -NBR 7181, Determinação do índice de granulometria (2016).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS -NBR 7809 Agregado graúdo, Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro –Método de ensaio (2007)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 15577-6, Agregados, Reatividade álcali agregado, Parte 6: Determinação da expansão em prismas de concreto (2008)

BARBA, A.;1997, "Materias Primas para la Fabricacion de Soportes Baldosas Cerâmica", Instituto de Tecnologia Cerâmica, AICE 1ª ed Castellon Espanha, p.239-255.

BARTOLOMEU, D.; MARGARITA M.; TORRES, M., ROCHA, R.R., 2014, “Efeitos da composição mineralógica e distribuição de partículas na formulação de massa:polo cerâmico de Santa Gertrudes”, *Metalurgia e materiais*,v. 64,nº 1, pp. 63.

BARZAGHI,L.; 1983,“Eflorescência em ladrilhos esmaltados”, *Cerâmica*, v.29, n164 .

BAUER, L.A., Falcão. Materiais de Construção.São Paulo: LTC, 2011. v.1, pp. 65-69;

BELTRAN, V.; FERRANDO, E.; GARCIA, J.; SANCHEZ, E. , 1995 “Extruded Rustic Floor Tile I. Impact of the Composition on the Body’s Behaviour in the Prefiring Process Stages”, *Tile & Brick International*, v.11, n. 3, pp. 169-176.

BENNOUR, A. MAHMOUDI, S.; SRASRA, E. et al.,2015, “Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène Clays (Northwest Tunisia)”, *Applied Clay Science*, v. 115, pp.30-38.

BERNHARD,T,M.; JUSTNES,H.; TELLESBØ, H.; WIIK, K., 2014, “The effect of additives on the properties of lightweight aggregates produced from clay, *Cement & Concrete Composites*, v.53, pp.233–238

BOGAS, A. GOMES, A.2013 “ Compressive behavior and failure modes of structural lightweight aggregate concrete – Characterization and strength prediction”, *Materials and Design*, v.46, pp. 832–84.

BOLTAKOV,N.V.; FASEEVA, G.R., KABIROV, R.R.; et al.,2016, “Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction”, ceramics. *Review of Russian experience for the years*, pp. 2000–2015.

BOULINGUI,J.E. NKOUMBOU C., NOJYA, D., THOMAS, F., YVON J., 2015 “Characterization fo clays from Mezafé and Mengono (Ne-Libreville, Gabon) for potencial uses in fired products”, *Applied Clay Science*, v.115, pp. 132-144.

BOUSSEN, S., , A. BENNOUR, 2016, “ Characteristics and industrial application of the lower cretaceous clay deposits (Buhedma formation), southeast Tunisia: Potential

use for the manufacturing of ceramic tiles and bricks”, *Applied Clay Science*, v. 123, pp. 210-221.

BRITO, I.P.; ALMEIDA, E.P., NEVES G.A et al.,2015, “Avaliação de novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias primas cerâmicas”, *Cerâmica* ,v.61, pp. 391-398.

BROOKE, A., D. Kendrick, A. Meeraus, and R. Raman. GAMS Language Guide. Gams Development Corporation. Washington D,2006

BUI, L. L. A. T. , 2013 “Development of lightweight aggregate from sewage sludge and waste glass powder for concrete”,*Construction and Building Materials*,v. 47, pp.334–339

CABRAL,E. M. ; SÁ, R. J.; VIEIRA; R. K.; et al.;2008 “ Utilização de massas cerâmicas na produção de agregado sintético de argila calcinada para uso em concreto”, *Cerâmica*, 54, pp. 404-410 .

CARDIANO, P., SERGI, S., STEFANO, C., IOPPOLO, et al,2008, “Investigations on ancient mortars from the Basilian monastery of Fragal”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, pp. 477-481.

CARGNIN, M. , S. M. A. G. Souza, A. A. U. Souza, A. J. Noni,2011, “ Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa”, *Cerâmica*, 57, pp. 461.

CASTRO, R.H.R.;BENTHEM, K.V.; “*Sintering Mechanisms of convention nano densification and field assisted processes*”: Springer, USA, 2013.

CELIK, H. 2010, “Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry”, *Applied Clay Science*, 50, pp. 245-254.

CHANDRA, S. BERNTSSON, L.; 2002, “Lightweight aggregate concrete: Science, technology, and applications. Noyes Publications” USA,9, pp.409.

CHEN, S. W.; SCHNEIDER, U. 1998, “Micro hardness and Mechanical Behavior of the Expanded Shale Concrete”, In: KATZ A *et al.* (ed.) *The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites*. Londres: E&FN SPON, pp. 243-250;

CHO, W., 2011, “How-Ji Chen et al. Production of synthetic lightweight aggregate using reservoir sediments for concrete and masonry”, *Cement & Concrete Composites*, v 33, p.292–300.

CINEXPAN, Catálogo informativo de Argila expandida, 2015. Disponível em <http://www.cinexpan.com.br/argila-expandida/concreto-leve-estrutural.html>. Acessado em 23.10.2016;

CIZERON,G.,1979, “ Análise Dilatométrica do comportamento térmico das Argilas”, *Cerâmica*,v.111,pp. 62-66.

CHRISTOGEROU.A. KAVAS,T., 2014, “Synergy of boron containing solid Wastes and fructose for the production of light weight aggregates: microstructure and properties”, *Waste Biomass*, v.5, pp.1453-1461.

CHUANMENG, Y., CUIN, C., 2015, “ Recycling of low-silicon iron tailings in the production of lightweight aggregates. *Ceramics International* , v.41,pp.1213–1221.

COSTAS,A.V.,2014,“Up-Cycling Waste Glass to Minimal Water Adsorption /Absorption Lightweight Aggregate by Rapid Low Temperature Sintering: Optimization by Dual Process-Mixture Response Surface Methodology”, *Environ. Sci. Technol*, v.48, pp.7527–7535.

COSTA, H.; JÚLIO, E.; LOURENÇO, J., 012, “New approach for shrinkage prediction of high strength lightweight aggregate concrete”, *Construction and Building Materials*, vol 35, pp. 84-91 .

DNER-EM-Agregado sintéticos graúdos de argila calcinada 230/1994

DNER-EM-Agregado: avaliação da durabilidade pelo emprego de soluções de sulfato de sólido ou de magnésio 089/1994

DOMENECH, V. SANCHEZ,E.,1994,“Estimacion de la plasticidade de massas cerâmicas mediante la determinacion de la fuerza de indentation”,*Qualicer, Espana*, p. 61-70.

DONDI,M.; Iglesias, C. Dominguez,E.; Guarani, G.;Raimondo, 2008, “M. The effect of Kaolin properties on their behavior in ceramic processing as illustrated by a range of kaolons form the Santa cruz and chubt provinces Patagonia(Argentina)”,*Applied Clay Science*, 40, pp. 143-158

DONDI, M. , CAPPELLETTI, P. , D'AMORE, M.et al., 2016, “ Lightweight aggregates from waste materials: Reappraisal of expansion behavior and prediction schemes for bloating”, *Construction and Building Materials*, v.127, pp.394–409.

ENRIQUE, E. J., 1998, “Decomposición de carbonatos durante la coccion de piezas de revestimiento cerámico vidreado. Relacion com la aparicion de pinchados”, *Qualicer*, pp. 20-32.

FREITAS, M.;PIANARO S.A.; NADAL, F.N. et al, 2009, “Preparação e caracterização de materiais compósitos SiC/caulim/Al via squeeze –casting”, *Cerâmica* v.55,pp.271-280.

FIGUERÔA, J. P.; TIBÉRIO, A.; 2007, “ O ataque da Reação Álcali-agregado sobre as estruturas de Concreto: a descoberta pioneira da ocorrência do problema em fundações de pontes e edifícios na Região Metropolitana do Recife” Recife: Ed. Universitária da UFPE, 228 p.

GOES, J. R., AZEVEDO, T. F., DUTRA, T. X. C., SANTOS, V. B., JUNIOR, J. B. S., BARRETO, L. S., 2014, “Avaliação da potencialidade de argilas da formação geológica Calumbi e Riachuelo em Sergipe para aplicação em revestimento cerâmico”, *Cerâmica*, v.60, pp. 211-217

GOLIAS, M.; WEISS, J.; CASTRO, J.; 2013, “The influence of the initial moisture content of lightweight aggregate on internal curing”, *Construction and Building Materials*, v.35, pp. 52-62.

GOMES, C.F., 1988, “*Argilas o que são e para que servem*”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.

GRIM, R. E., 1962, *Applied Clay Mineralogy*, New York, Ed. Mc-Graw Hill Publ. Company Ltda.

GUNASEKARAN, S., G. ANBALAGAN, 2007, “Thermal decomposition of natural dolomite”, *Bulletin Materials Science*, v.30, pp. 339.

HAMMANI F.B.Z.; ABIDI R.A.; SHIMN.S.; et al.;2015, “Potentiality of clay raw materials form Gram area (Northern Tunisia) in the ceramic industry”, *Applied Clay Science*, v.1,n 9, pp.112-113.

HOLTZ, R.D., KOVACS, W.D., 1981. Kansas geotechnical survey, current research in earth science. Bulletin, Part 3, The Relationship Between Geology and Landslide Hazards of Atchison, Kansas and Vicinity, 244 pp.

HURLBUT, C.J., “*Manual de Mineralogia*”, *Mineralogia descritiva*, EDUSP, São Paulo 1974.

ISAIA, G.C., “*Concreto: ensino, pesquisa e realizações*”, IBRACON, São Paulo, 2005.

JINSHAN, L., ZHANGYANG, L., CHANGHAO, P., XIBAO, L., HONGLIU, J., 2014, “Influence of particle size on sinterability, crystallization kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 148, pp.449–456.

KALIRAJAN, M. , 2016, “Influence of glass waste son the microstructural evolution and crystallization kinetics of glass-ceramic glaze”, *Ceramics International*, v.42,n 16, pp.18724-18730

KAWABATA, Celso Yoshi. Aproveitamento de cinzas de queima de resíduos agroindustriais na produção de composto fibrosos em concreto leve. Tese de Doutorado. USP, 2008.

KINGERY, D.W., Introduction to Ceramics, Ed. John Wiley e Sons, New York , 1967 .

KOHNO, K., OKAMOTO, T. ISIKAWA Y., et al.; 1999, “Effects of artificial lightweight aggregate on autogenous shrinkage of concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 29, pp. 611–614.

LOPES, R. Y., J. S. Rodriguez, S. S. Sueyoshi, 2011, “Determination of the activation energy for densification of porcelain stoneware”, *Journal of Ceramic Processing Research*, v.12, pp. 228

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. 2008, “Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha”, *Cerâmica*, v. 54, n 332, pp. 411-417.

MACKENZIE, C.R., *The differential thermal investigation of clays*, Ed Cambrige, Londres , 1959.

MAESTRELLI, S.C.; ROVERI, C. D.; NUNES A. et al., 2013, “Estudo da caracterização de argilas não plásticas da região de poços de caldas”, *Cerâmica*, v.59, n. 350 , abril/junho.

MANOHARAN, C. 2012, “Characteristics of some clay materials from Tamilnadu, India, and their possible ceramic uses”, *Cerâmica*, v. 58, pp. 412-418

MAHMOUDI, S.; BENNOUR A.; SRASRA, E., ZARGOUNI, F., 2008 , “The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: optimization of ceramic properties”, *Applied Clay Science*, v.42, pp. 125-129.

MAHMOUDI, S.; BENNOUR A.; SRASRA, E., ZARGOUNI, F., 2017, “Characterization, firing behavior and ceramic application of clays from the Gabes region in South Tunisia”, *Applied Clay Science*, v. 135, pp. 215–225

MAICAS, M., 1997, “Campo Potencial de Adición de Minerales de manganeso (UFM-80) en La Industria Cerámica Española”, *Técnica La Cerámica*, v.256, pp. 510-514.

MARGARIDA, J. QUINA, A., BORADO, J.M. et al., 2014, “ Recycling of air pollution control residues from municipal solid waste incineration into lightweight aggregates”, *Waste Management*, v. 34, pp 430–438.

MAROTO, J. M. M. , J. A. A., 2015 “Azcarate, An accurate, quick and simple method to determine the plastic limit and consistency changes in all types of clay and soil: The thread bending test”, *Applied Clay Science*, v.114, pp. 497

MESEGUER, S.; PARDO, F.; JORDAN, M.M. et al., 2010, “Ceramic behaviour of five Chilean clays which can be used in the manufacture of ceramic tile bodies” *Applied Clay Science*, v. 47, pp. 372–377

MONTEIRO, S.N., C.M.F.Vieira, 2006, “ Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goitacazes, Brazil”, *Applied Clay Science*, v. 27, pp. 229-234.

MORAVIA, W. G.; OLIVEIRA, C.A.S., GUMIERI, A.G. et al. 2006, “ Caracterização microestrutural da argila expandida para aplicação como agregado em concreto estrutural leve”, *Cerâmica*, 52, pp.193-199.

MORENO, M. M. T., A. ZANARDO, L., ROCHA, R. R., ROVERI, C. D., 2008, “ Matéria-prima da formação Corumbataí na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, SP, com características naturais para fabricação de argila expandida, *Cerâmica*, v. 58, pp 342-348.

NETO, B.B., CARMINIO, S., BRUNS, I.S, 1996, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2º Ed. Unicamp: Campinas.

NORTON, M.G.; CARTER, C.B., 2013, *Ceramic Materials Science and Engineering*, second Edition, New York, Springer.

- NORTON, F. H., 1975, *Cerâmica Fina. Tecnologia y Aplicaciones*, Barcelona: Ediciones Omega, S.A.
- NOVAES, P.A., ALARCON E.O., 1999., “Revestimentos cerâmicos: Fundamentos tecnológicos” , *Cerâmica e Informação*, n 5, julho e agosto.
- OMER, Ozkan , Isayuksel b, 2008, “ Studies on mortars containing waste bottle glass and industrial by-product”, *Construction and Building Materials*, v.22 pp 1288–1298
- PADILHA, A. F., FILHO F. A., “Técnicas de Análise Microestrutural”, Editora Hemus, São Paulo (1985)
- PHONPHUAK, N., KANYAKAM, S. , CHINDAPRASIRT, P., 2016, “ Utilization of waste glass to enhance physical-mechanical properties of fired clay brick, *Journal of Cleaner Production*, v.112, pp. 3057- 3062.
- PRACIDELLI, S. MELCHIADES F.G. 1997 “Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha”, *Cerâmica Industrial*, v.02 (01/02)
- PTACEK, P. D. KUBATOVA et al., 2010, “ The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis”, *Powder Technology* v.204, pp. 222
- QUAHABI, M. E., DAOUDI, L., FAGEL, N., 2015, “Mineralogical and geotechnical characterization of clays from northern Morocco for their potential use in the ceramic industry”, *Clay Minerals*, v.49, pp. 35-51.
- RAHAMAN, M. N., 2003, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd Edition, Missouri, Taylor & Francis.
- REED, J. S., 1995, *Principles of Ceramics Processing*, Second Edition, New York, Ed. John Wiley and Sons.

RESTREPO, J.J.; DINGER, D.R.,2008, “Controle da deformação piropástica em massas de porcelanas triaxiais usando uma análise dilatométrica”,*Cerâmica Industrial*, v.8,pp.37-48.

RICHERSON,W. 2006, “*Modern Ceramic engineering, properties, processing, and use in design*”,3a Edition, Taylor & Francis, New York.

RILEY, C.M.;1951, “Relation of chemical properties to the bloating of clays”
Am.Ceramic Society, v. 34, n4, pp.124-128

ROSSIGNOLO, J.Adriano.Concreto Leve Estrutural.São Paulo, Pini, 2011.

ROSSIGNOLO,J.A. 2006, “Properties of High-Performance LWAC for Precast Structures With Brazilian Lightweight Aggregates”, *Cement & Concrete Composites*, v. 253, pp. 77-82.

SALMANG, HERMANN. Fundamentos físico químicos de La fabricacion del vidrio. Aguilar, Madrid, 1962

SALVADOR,L.M.A.; LUZ,B.A.2009. Manual para produção de agregados. Disponível
<http://livroaberto.ibict.br/bitstream/1/943/11/Manual%20de%20Agregados%20para%20Constru%C3%A7%C3%A3o%20Civil.pdf>.Acessado em 26.02.2017

SANTIS,B. C. ; SICHIER,E. P.; ROSSIGNOLO,J. A. et al.;2013, “Caracterização de massas cerâmicas do estado de São Paulo para produção de agregados leves para concreto”, *Ceramica* v.59, n350., pp.198-205

SANTIS, B.C.; ROSSIGNOLO, J.A., 2015, “Influence of calcined clay lightweight aggregates on the mechanical properties of structural concretes”, *Revista Matéria*, v. 20, n. 2, 399–406.

SANTOS, P.S. Tecnologia de Argilas. vol 1.Blucher, 1989.

SCHNEIDER J. S., F, Engineered Materials Handbook- The Materials Information Society, vol.4 ,1972

SHAYANA Xu A.; 2004, “Value-added utilization of waste glass in concrete”, *Cement Concrete Res*, v. 34, pp. 81.

SHONG, C.S., 2008, “Performance-based approach to evaluate alkali-silica reaction potencial of aggregate and concrete using dilatometer method”, *Portland Cement Association Research & Development Information*, PCA R&D Serial N°. 2820.

SILVA, A.C.I; FROTA, C.A.; 2013 “ Estudo da viabilidade econômica para produção de agregado sinterizado de argila calcinada”, *Cerâmica*, 59, pp. 508-517.

SLEVIN, R.,2002,“Characterizing Ceramics During the Drying Process”.Horrop Industries, Inc. Columbus, Ohio, pp. 56-63.

SOARES, R. A. L., CASTRO, R.J.S, NASCIMENTO, R.M. 2012, “Estudo da potencialidade da aplicação de uma argila contaminada com calcário na produção de placas cerâmicas”, *Cerâmica*.v.58, pp. 475-480

SOLTAN, A. M.; KAHL, W.A.; RAOOF.A., B. et al., 2016, “Lightweight aggregates from mixtures of granite wastes with clay”, *Journal of Cleaner Production*, v.117, pp.139-149.

STANTON, T. E.,1940 “ Expansion of concrete though reaction between cement and aggregate. American Society of Civil Engineer”, New York, v. 66, n. 10, p 1781- 1795

TANG, C.W.; CHEN, H.J.; WANG, Y.S.; 2011, Production of synthetic aggregate using reservoir Sediments for concret and masonry, *Cement & concrete composites*, v 33, pp 292-300;

VALERIO, M.E.;MACEDO, Z. M.; R.S.SILVA, 2004, “Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices”, *J.Am.Ceramic Soc.* v.87, pp. 1076- 1080.

VIEIRA, C.M., FEITOSA, H. S.; MONTEIRO, S. N.,2003. “Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha Através da Curva de Bigot”,*Cerâmica Industrial*, v. n.1 Janeiro/Fevereiro, pp.42-46.

VOLLAND, S; KAZMINA O.; VERESHCHAGIN V.; DUSHKINA M., 2014, “Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates”,*Construction and Building Materials*. v52,pp. 361–365.

WALPOLE, R.E.; MYERS R.H.,2009, *Probability and statistics for engineering and science*. 2a ed. São Paulo, Pearson Education (*in Portuguese*).

WEISS, J. et al. ;2012 “The influence of the initial moisture content of lightweight aggregate on internal curing”, *Construction and Building Materials*.v.35,pp.52-62.

WEST,A., 1989, *Solid State Chemistry and its Applications*,3a ed.London, John Wiley & Sons.

ZAMUDIO, V. R. , C. A. Chavez, J. Cervantes, “Clay minerals in historic buildings”, 2011, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,v.104, pp. 405.

ZAIED, F. H., ABIDI, R., SLIM-SHIMI, N., SOMARIN, A. K., 2015, “Potentiality of clay raw materials from Gram area (Northern Tunisia) in the ceramic industry”, *Applied Clay Science*, v.1, pp. 112-113.

ZENG,H.; ZHU, B.; YIN, Q. 2003, *Microestruure, Property and Processing of functional Ceramics*, Springer, 2003.