

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JÚLIO MOREIRA SAMPAIO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA) EM MASSAS
CERÂMICAS COMPOSTAS POR REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO, FELDSPATO E
ARGILA**

BELO HORIZONTE

2017

JÚLIO MOREIRA SAMPAIO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA) EM MASSAS
CERÂMICAS COMPOSTAS POR REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO, FELDSPATO E
ARGILA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
do Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

BELO HORIZONTE

2017

JÚLIO MOREIRA SAMPAIO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA) EM MASSAS
CERÂMICAS COMPOSTAS POR REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO, FELDSPATO E
ARGILA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
do Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

Prof.^a Dra. Aline Bruna da Silva

Prof.^a Dra. Luciana Boaventura Palhares

RESUMO

Este trabalho visa a estudar o efeito da adição de PVA em massas cerâmicas desenvolvidas a partir da mistura de argila, feldspato e rejeito de minério de ferro. A adição de rejeito de minério de ferro busca avaliar uma alternativa de reaproveitamento desse tipo de rejeito na produção de cerâmicas de revestimento. A cada ano, milhões de toneladas de rejeito do beneficiamento de minério de ferro são produzidas e grande parte é despejada em barragens. Esse acúmulo pode causar sérios danos ambientais, como aconteceu em 2015 com o rompimento da Barragem de Fundão, no município de Mariana-MG, que foi a maior catástrofe ambiental da história do país. Antes da preparação dos corpos de prova, foi realizada a caracterização das matérias-primas utilizando granulometria a laser, fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). Para a avaliação dos efeitos da incorporação da solução de PVA na massa cerâmica foram preparadas 3 composições com diferentes quantidades de argila e de rejeito de minério de ferro, e para cada uma dessas composições, foram confeccionados 5 tipos de corpos de prova com adição de 0%, 0,4%, 0,8%, 1,2% e 1,6% de PVA em peso. A quantidade de feldspato adicionado foi mantida constante em todas as composições. As propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova foram analisadas por meio de ensaios de absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima, ensaio de flexão e por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a adição de 0,8 % em peso de PVA provocou um aumento de 22% na resistência mecânica dos corpos de prova, quando comparado com a adição de 0% de PVA. No entanto, a adição das outras quantidades de PVA (0,4%, 1,2% e 1,6%) ou não ocasionaram alterações na resistência dos corpos de prova ou provocaram efeito negativo, sobretudo quando foi adicionado 1,6% de PVA.

Palavras chave: rejeito de minério de ferro, PVA, cerâmica de revestimento

ABSTRACT

This work aims to study the effects of addition of PVA on ceramic tiles production from a mixture of clay, iron ore waste and feldspar. Iron ore waste addition is in order to reuse this kind of waste on ceramic tiles production. Every year, millions of tons of iron ore processing waste are produced and most of it is disposed on tailings. These tailings can cause serious damages to the environment, as it happened in 2015 when Fundao tailing damn, in the municipality of Mariana -MG, collapsed. It was the greatest environmental catastrophe of the country's history. Additionally, it's intended to study the influence of addition of different PVA concentrations on different mixtures of clay, feldspar and iron ore waste. Before the preparation of the specimens, characterization of raw materials was conducted through laser diffraction particle sizing, X-Ray Fluorescence (XRF) and X-Ray Diffraction (XRD). In order to evaluate the effect of PVA addition on different mixtures, it was prepared 3 mixtures containing different amounts of clay and waste, and, for each one of these mixtures, it was prepared 5 different kinds of specimens with the addition of 0 wt%, 0,4 wt%, 0,8 wt%, 1,2% and 1,6 wt% of PVA. Feldspar quantities were maintained constant for all compositions. Specimens' physical and mechanical properties were analyzed through water absorption, apparent porosity, apparent density, linear shrinking and bending tests and also through scanning electron microscopy (SEM). The results showed that addition of 0,8 wt% of PVA can promote an increase in mechanical strength when compared to no PVA addition. However, addition of other concentrations of PVA (0,4 wt%. 1,2 wt% and 1,6 wt%) either caused no effect on specimens' strength or caused a negative effect, especially when 1,6 wt% of PVA was added to the mixtures.

Key-words: iron ore waste, PVA, ceramic tile

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação química de um mero do PVA	19
Figura 2 - Propriedades do PVA em função de sua massa molar e de seu grau de hidrólise.....	19
Figura 3 - Representação do comportamento das partículas durante a prensagem	23
Figura 4 - Representação da formação e crescimento de pescoço entre partículas vizinhas.....	24
Figura 5 - Estágios da sinterização	25
Figura 6- Efeito da distribuição granulométrica na eficiência do empacotamento.	29
Figura 7- Ponto de coleta das amostras de rejeito de minério de ferro.	31
Figura 8- Molde utilizado para confecção dos corpos de prova.....	34
Figura 9- Histograma mostrando os resultados da análise granulométrica a laser da argila.....	39
Figura 10- Histograma mostrando os resultados da análise granulométrica a laser do rejeito.	39
Figura 11- Histograma mostrando os resultados da análise granulométrica a laser do feldspato.	40
Figura 12- Difratoograma para a amostra de feldspato.....	42
Figura 13- Difratoograma para a amostra de argila.....	43
Figura 14- Difratoograma para a amostra de rejeito.....	44
Figura 15- Analise visual dos corpos de prova sinterizados.	45
Figura 16- Retração linear dos corpos de prova em função da porcentagem de PVA em peso....	46
Figura 17- Resultados de absorção de água em função da porcentagem em peso de PVA adicionada na composição.	48
Figura 18- Resultados de densidade aparente (g/cm^3) função da porcentagem em peso de PVA adicionada na composição.	49
Figura 19- Resultados de porosidade aparente em função da porcentagem em peso de PVA adicionada na composição.	49
Figura 20- Comparação da resistência à flexão de corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 0,4% de PVA em peso na composição.....	51
Figura 21- Comparação da resistência à flexão corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 0,8% de PVA em peso na composição.....	52
Figura 22- Comparação da resistência à flexão corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 1,2% de PVA em peso na composição.....	52

Figura 23- Comparação da resistência à flexão corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 1,6% de PVA em peso na composição.....	53
Figura 24- Comparação da resistência à flexão corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 0,4%, 0,8%, 1,2% e 1,6% de PVA em peso na composição.....	53
Figura 25- Microscopia eletrônica de varredura de corpo de prova com adição de 0,8% de PVA em peso e 25% de rejeito.....	55
Figura 26- Microscopia eletrônica de varredura de corpo de prova sem adição de solução de PVA e 25% de rejeito.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Formulações utilizadas para a produção dos corpos de prova.	33
Tabela 2- Tabela com a distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas.	38
Tabela 3 - Resultado da composição química semiquantitativa obtida por de fluorescência de raios X das matérias-primas.	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Utilização de Rejeitos para Produção de Materiais Cerâmicos	15
3.1.1 Rejeito de minério de ferro	15
3.1.2 Outros tipos de rejeito	16
3.1.2.1 Cinzas volantes	16
3.1.2.2 Polimento de granito	16
3.1.2.3 Pós de vidro	17
3.2 Aditivos	17
3.2.1 Ligantes	17
3.2.1.1 Álcool Polivinílico (PVA)	19
3.2.2 Plastificantes	21
3.3 Argila	21
3.4 Feldspato	21
3.5 Prensagem Uniaxial a Frio	22
3.6 Secagem	23
3.7 Sinterização	24
3.8 Técnicas de Caracterização	26
3.8.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	26
3.8.2 Difração de raios X (DRX)	26

3.8.3	<i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	27
3.8.4	<i>Módulo de ruptura à flexão</i>	27
3.8.5	<i>Retração linear de queima</i>	27
3.8.6	<i>Absorção de água</i>	28
3.8.7	<i>Análise granulométrica</i>	28
3.8.8	<i>Porosidade aparente</i>	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	<i>Amostras</i>	31
4.2	<i>Caracterizações das Matérias-Primas</i>	32
4.2.1	<i>Análise granulométrica</i>	32
4.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	32
4.2.3	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	32
4.2.4	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>	33
4.2.5	<i>Preparação da solução com PVA</i>	33
4.2.6	<i>Preparações das Formulações</i>	33
4.2.7	<i>Conformação dos corpos de prova</i>	34
4.3	<i>Determinações das Propriedades Físicas e Mecânicas</i>	35
4.3.1	<i>Retração linear (RL)</i>	35
4.3.2	<i>Absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA)</i>	35
4.3.3	<i>Ensaio de flexão</i>	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1	<i>Caracterização Física e Química das Matérias-Primas</i>	38
5.1.1	<i>Análise granulométrica</i>	38
5.1.2	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>	40
5.1.3	<i>Difração de raios X das matérias-primas</i>	41

5.2 Caracterização Física e Mecânica dos Corpos de Prova.....	45
5.2.1 <i>Análise visual</i>.....	45
5.2.2 <i>Retração Linear</i>	46
5.2.3 <i>Absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente</i>	47
5.2.4 <i>Ensaio de Flexão</i>.....	50
5.2.5 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) após sinterização</i>	55
6 CONCLUSÕES.....	57
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de minério de ferro do mundo, sendo Minas Gerais o principal estado produtor. Em 2014, a produção de minério de ferro atingiu a marca de 400 milhões de toneladas. A atividade mineradora em geral, no Brasil, nesse mesmo ano de 2014, produziu US\$ 40 bilhões e foi responsável por 214 mil empregos diretos e mais de 770 mil empregos na cadeia produtiva seguinte (IBRAM, 2015).

Apesar dos benefícios socioeconômicos da indústria mineradora, ela é amplamente criticada por seu impacto ambiental. As atividades dessa indústria produzem grande quantidade de resíduos com potencial danoso para o meio ambiente, caso não sejam manejados adequadamente (TAHA, BENZAAZOUA, *et al.*, 2016; ZHAO, FAN e SUN, 2014; MENEZES, NETO, *et al.*, 2008). Apenas no Brasil, são geradas 120 milhões de toneladas de rejeitos de minério de ferro por ano (SILVA, ARAÚJO, *et al.*, 2014). É estimado que entre 10 e 15% da massa de minério de ferro extraída termina nas represas de rejeitos (DAS, GHOSH, *et al.*, 2012).

Em novembro de 2015, Minas Gerais presenciou o maior desastre ambiental da história do planeta em se tratando de atividade mineradora. Com o rompimento da barragem de Fundão, no município de Mariana, foram liberados 60 milhões de metros cúbicos de rejeitos da mineração de minério de ferro. Esse desastre causou 19 mortes, além de sérios impactos no Rio Doce e na fauna e na flora de várias cidades de Minas Gerais e Espírito Santo e afetou mais de 1 milhão de pessoas. O prejuízo econômico foi estimado em mais de 5 bilhões de dólares (SILVA, CAVALCANTE, *et al.*, 2016)

Diante desse cenário, reutilizar rejeitos como matéria-prima para outros produtos é a solução mais desejada e favorável ao meio ambiente e à economia. Recentemente, rejeitos como vidro, cinzas volantes, pós de granito e escória de alto-forno têm sido usados na produção sustentável de cerâmicas para revestimento. A principal razão de isso ser possível é a semelhança química entre esses rejeitos e as matérias primas naturais utilizadas para produção de cerâmicas (TEO, SEMAN, *et al.*, 2014). Além disso, as matérias primas naturais utilizadas na produção de cerâmicas tradicionais já apresentam uma grande variação composicional. Portanto, os materiais que resultam delas são capazes de suportar flutuações causadas na composição, podendo, assim, incorporar rejeitos diversos (MENEZES, NETO, *et al.*, 2008).

Entretanto a reutilização de rejeito proveniente do beneficiamento do minério de ferro na produção de cerâmica de revestimento ainda não é muito difundida, pois esse tipo de rejeito é constituído basicamente de minerais de ferro e quartzo (DAS, GHOSH, *et al.*, 2012), matérias-primas não plásticas, que têm influência negativa nas propriedades mecânicas dos corpos de prova prensados a frio. Nesse contexto, este trabalho visa a avaliar a adição do ligante álcool polivinílico (PVA) em massas cerâmicas utilizando argila, feldspato e rejeito de minério de ferro na sua composição, na busca de melhorar as propriedades mecânicas desse produto de forma a adequá-lo a determinadas aplicações.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição de PVA nas propriedades mecânicas de massas cerâmicas para revestimento produzidas à base de rejeito de minério de ferro, argila e feldspato.

2.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar as amostras química e mineralogicamente;
2. Analisar as propriedades físicas e mecânicas do produto cerâmico obtido;
3. Analisar o efeito da proporção de rejeito de minério de ferro nas propriedades físicas e mecânicas do produto cerâmico obtido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Utilização de Rejeitos para Produção de Materiais Cerâmicos

3.1.1 Rejeito de minério de ferro

Apenas no Brasil, são geradas 120 milhões de toneladas de rejeitos de minério de ferro por ano (SILVA, ARAÚJO, *et al.*, 2014). Esse é um motivo pelo qual, recentemente, quase todos os países produtores de minérios têm enfrentado problemas com a acumulação e com a falta de espaço adequado para disposição de resíduos dessa atividade (YELLISHETTY, KARPE, *et al.*, 2008).

A indústria cerâmica, por causa do seu volume de produção, é uma grande candidata para absorver esses materiais (SILVA, ARAÚJO, *et al.*, 2014). O setor da indústria cerâmica para construção civil, mais especificamente, é um dos mais prováveis para a absorção desses resíduos, uma vez que demandam grande quantidade de matéria-prima. As principais razões para o interesse na reciclagem desses resíduos por essa indústria são a exaustão dos recursos naturais, proteção de recursos não-renováveis, preocupação com questões ambientais e redução de custos com disposição de resíduos sólidos (KUMMOONIN, JAIMASITH e THIEMSORN, 2014; MENEZES, FERREIRA, *et al.*, 2005).

Nesse sentido, visando à preservação de reservas de argila e ao desenvolvimento de materiais de construção renováveis, alguns países, como a China, têm proibido, em algumas cidades, a produção e o uso de tijolos feitos a partir de argilas comuns e incentivado o uso desses resíduos na fabricação de materiais de construção (YANG, CUI, *et al.*, 2014).

Hoje, muitos autores investigam o uso desses resíduos na fabricação de materiais cerâmicos tradicionais (KUMMOONIN, JAIMASITH e THIEMSORN, 2014). Esses rejeitos, que podem conter grandes quantidades de sílica, óxidos de ferro, alumina e outros óxidos em menor quantidade, como Na_2O , CaO e MgO , podem ser usados em substituição parcial à argila (YANG, CUI, *et al.*, 2014; ZHANG, XUE, *et al.*, 2006) na produção de cerâmicas para revestimento com baixa absorção de água e grande resistência à flexão (KUMMOONIN, JAIMASITH e THIEMSORN, 2014; SILVA, ARAÚJO, *et al.*, 2014).

O rejeito de minério de ferro pode participar da composição de cerâmicas de revestimento em até 40% ou 50%. O elevado conteúdo de sílica favorece a composição dos corpos cerâmicos.

Já a quantidade de óxido de ferro pode determinar o melhor uso dos resíduos. Rejeitos com altas quantidades de Fe_2O_3 são mais adequados para a produção de cerâmicas de revestimento, enquanto os com menores quantidades são apropriados para a fabricação de tijolos e blocos para pavimento (DAS, GHOSH, *et al.*, 2012).

3.1.2 Outros tipos de rejeito

3.1.2.1 Cinzas volantes

A produção de energia pela combustão de carvão gera 2 tipos de cinzas: as cinzas volantes e as cinzas de fundo. As cinzas volantes, que correspondem a 80% das cinzas geradas, são recuperadas do gás produzido na queima do carvão, enquanto as de fundos são coletadas no fundo do forno (RAWLINGS, WU e BOCCACCINI, 2006). Milhões de toneladas dessas cinzas são geradas por ano como coproduto da produção de energia em termelétricas (RAWLINGS, WU e BOCCACCINI, 2006; ZIMMER e BERGMANN, 2007).

A enorme quantidade de cinzas volantes geradas na queima de carvão mineral está longe de ser utilizada em sua totalidade. A liberação dessas cinzas no meio ambiente acarreta diversos tipos de riscos, como contaminação de solos e águas, inibição do estabelecimento e crescimento de vegetação e potencial de acúmulo de elementos tóxicos na cadeia alimentar. Como a composição (predominantemente SiO_2 e Al_2O_3) e a distribuição granulométrica dessas cinzas são semelhantes àquelas das matérias-primas das cerâmicas tradicionais, essas cinzas podem ser usadas, e vêm sendo, em substituição parcial às matérias-primas tradicionais na produção de cerâmicas (ZIMMER e BERGMANN, 2007).

3.1.2.2 Polimento de granito

A indústria de processamento de granito gera grandes quantidades de rejeitos. O Brasil é um dos maiores produtores de granito do mundo e é responsável pelo despejo de centenas de toneladas de rejeitos no meio ambiente todos os anos. O corte e polimento de granito geram uma lama composta, basicamente, de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO , que pode causar danos ambientais,

como poluição do solo e de lençóis freáticos, se não tratada antes do despejo (MENEZES, FERREIRA, *et al.*, 2005).

Esses rejeitos, devido a sua semelhança física e mineralógica com as matérias-primas cerâmicas tradicionais, podem ser reciclados na produção de cerâmicas. Nesse sentido, o uso dos rejeitos do processamento de granito tem sido estudado na produção de vidros, vitrocerâmicas, porcelanatos e na produção de tijolos e telhas (MENEZES, FERREIRA, *et al.*, 2005).

3.1.2.3 Pós de vidro

Pós de vidro podem ser obtidos de várias fontes, como fragmentos de vidros planos, garrafas, lâmpadas e telas de eletrônicos. Como esses materiais têm grande tendência de formar fase vítrea durante a sinterização, eles são ótimos candidatos para substituição parcial de agentes fundentes na produção de cerâmicas de revestimento (TEO, SEMAN, *et al.*, 2014; KUMMOONIN, JAIMASITH e THIEMSORN, 2014). Assim, por serem eficientes fundentes, podem ser usados como um substituto barato para o feldspato, matéria-prima comumente presente na fabricação de revestimentos cerâmicos (MUSTAFI, AHSAN, *et al.*, 2011).

3.2 Aditivos

3.2.1 Ligantes

Segundo Lewis (1997), os pós cerâmicos têm dificuldade em tomar formas desejadas devido ao seu caráter discreto e a falta de coesão entre suas partículas. Além disso, na maioria dos sistemas cerâmicos sem ligantes, não se verifica plasticidade alguma. Assim, faz-se necessário o uso de aditivos como ligantes, plastificantes, lubrificantes e outros, visando a conferir resistência a verde, trabalhabilidade e facilidade de remoção da peça do molde (BENGISU, 2001; LEWIS, 1997).

Os ligantes são aditivos, geralmente poliméricos, de natureza higroscópica, sendo o PVA um dos mais utilizados (SANTOS, 2012). Os ligantes poliméricos agem mantendo as partículas cerâmicas juntas, seja por mecanismo físico ou químico. O mecanismo físico é baseado no

molhamento físico da superfície das partículas. Já o químico baseia-se na adsorção química de grupos funcionais na superfície das partículas cerâmicas (LEWIS, 1997).

Esses aditivos geralmente são compostos de um esqueleto carbônico e de grupos funcionais laterais. As características dos ligantes dependem do grupo funcional lateral, das ligações covalentes da cadeia principal, do tamanho e do peso molecular e da polidispersividade do polímero. Essas características determinam a viscosidade, a coesão e a resistência de filmes formados por esses polímeros e a interação desse polímero com a superfície das cerâmicas (LEWIS, 1997)

Ao se compactar um material granulado, existem dois tipos de porosidades: a porosidade intergranular, entre os grânulos, e a porosidade intragranular, dentro dos grânulos. Com o aumento da pressão, ocorre o esmagamento ou fratura dos grãos, provocando a redução gradual da porosidade intergranular até o seu completo desaparecimento. Para isso, durante a prensagem dos pós cerâmicos, é ideal que o ligante seja deformável o suficiente para permitir que o grão se deforme e quebre completamente. Caso contrário, o ligante pode formar uma camada rígida em torno do grão, fazendo com que, durante a compactação, o grão apresente maior resistência à deformação, ocasionando a formação de um maior número de defeitos, como porosidade intergranular (SANTOS, 2012).

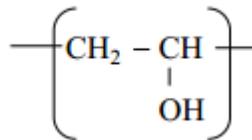
Para que o ligante esteja deformável e flexível durante a prensagem, deve-se compactar o pó em temperatura acima da temperatura de transição vítrea do ligante (T_g). T_g é a temperatura acima da qual as moléculas de polímeros, que estavam imóveis, passam a apresentar movimentação molecular (RABELLO1 e WELLEN, 2008). Estando a temperatura de prensagem acima da T_g , ocorrerá melhoria na ligação ligante-sólido e redução da formação de defeitos (SANTOS, 2012).

Durante a sinterização, os ligantes devem ser completamente removidos. Os ligantes são degradados por mecanismos térmicos e/ou oxidativos, dependendo da atmosfera presente. Na prática, a remoção de ligantes é difícil de ser controlada e dela podem surgir diversos defeitos como formação de poros, trincamento, retração anisotrópica, retenção de carbono e delaminação (LEWIS, 1997; BENGISU, 2001).

3.2.1.1 Álcool Polivinílico (PVA)

O PVA é um polímero solúvel em água que apresenta uma estrutura química relativamente simples. Esse polímero pertence à classe dos vinílicos com uma hidroxila como grupo lateral (MANSUR, 2007), conforme a Figura 1.

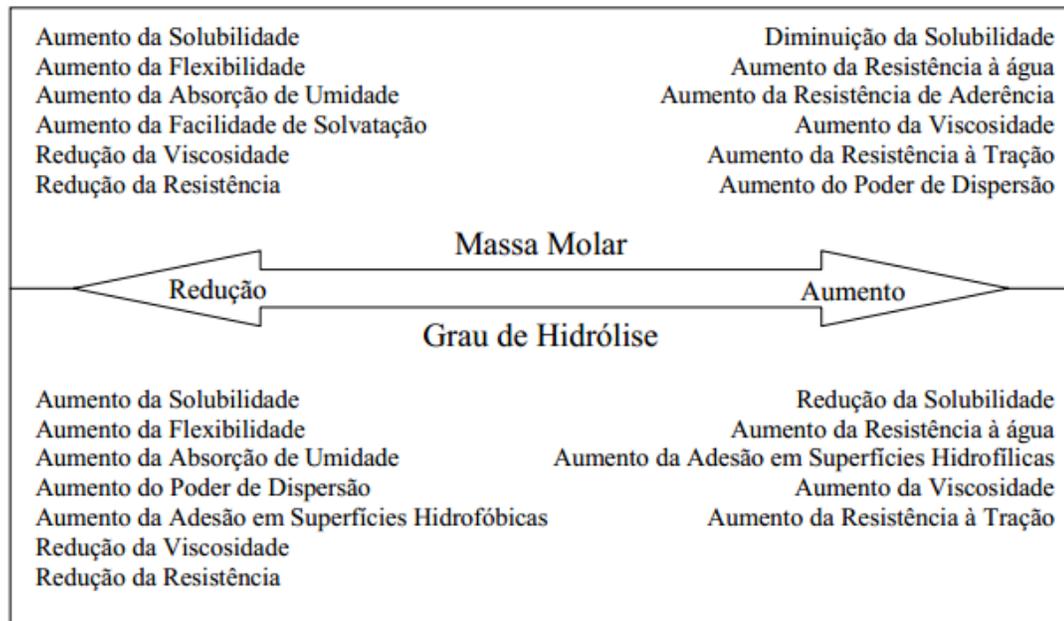
Figura 1- Representação química de um mero do PVA



Fonte: MANSUR, 2007

As propriedades do PVA são diretamente influenciadas por sua massa molar e pelo seu grau de hidrólise (MANSUR, 2007). A Figura 2 ilustra os efeitos da variação da massa molar e do grau de hidrólise do PVA em suas propriedades.

Figura 2 - Propriedades do PVA em função de sua massa molar e de seu grau de hidrólise.



Fonte: MANSUR, 2007

As propriedades básicas do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Devido as suas propriedades, o PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais, inclusive na indústria cerâmica. Por ser ter uma boa adesão o PVA pode aumentar a resistência dos materiais. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão. Estudos de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar suas propriedades específicas (MARAGON, 2008).

De acordo com Marangon (2008) composições contendo 1,0% de carga organo-mineral apresentam melhores resultados de resistência do que os materiais preparados com 8,0%, devido principalmente ao efeito da diminuição das interações entre as partículas e o polímero, ou seja, o aumento da concentração de PVA influencia diretamente na dispersão. O mesmo autor também verificou que, baixas concentrações de carga organo-mineral induzem a aumentos significativos de dureza em relação ao PVA puro, porém para altas concentrações o efeito não é tão pronunciado.

O PVA tem tendência à baixa solubilidade em água e durante a secagem pode ficar acumulado na superfície das partículas, criando uma camada rígida externa aos grãos. Como consequência, as partículas apresentam uma maior resistência a deformação, com tendência de formar maior número de defeitos (MARAGON, 2008; BALASUBRAMANIAN et al., 2002).

Segundo Shinhohara *et al.* (1999) ligantes contendo o grupo acrílico podem evitar a formação dessa camada rígida. Em seus estudos, foi realizada a comparação entre o PVA e o PAA (ácido poliacrílico), os resultados mostraram que as partículas contendo PAA apresentaram comportamento mais adequado durante a compactação, pois a absorção do PAA pela mistura é maior do que a do PVA.

Outro fator importante de se ressaltar é que a umidade relativa dos pós causa um efeito relevante na prensagem, pois os ligantes são higroscópicos e a eles se adsorvem moléculas de água, reduzindo as forças de van der Waals entre as moléculas, que se tornam mais flexíveis. Resumindo, a presença de umidade provoca a redução da Tg (temperatura de transição vítrea) do ligante (BALASUBRAMANIAN et al., 2002).

3.2.2 Plastificantes

Plastificantes são moléculas de pesos moleculares relativamente menores que os dos ligantes e devem ser compatíveis com estes. Os plastificantes adsorvem nos polímeros, reduzindo a intensidade das interações entre as cadeias poliméricas dos ligantes, o que resulta no aumento da flexibilidade e na redução da temperatura de transição vítrea do ligante (LEWIS, 1997). Nesse sentido, a água é um plastificante cujo conteúdo pode ser modificado tanto antes quanto depois da prensagem (NIES e MESSING, 1987).

3.3 Argila

Argila é uma matéria-prima natural de granulometria baixa, composta por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo certas quantidades de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Esses materiais geralmente adquirem certa plasticidade quando misturados à água (ACCHAR e DULTRA, 2015). A plasticidade é a principal razão do uso de argilas em massas cerâmicas (ACCHAR e DULTRA, 2015; ANDRADE, AL-QURESHI e HOTZA, 2011).

A plasticidade de uma argila pode ser afetada pela composição mineralógica, pela distribuição de tamanhos de partícula e pela presença de substâncias orgânicas e aditivos (ANDRADE, AL-QURESHI e HOTZA, 2011). As moléculas de água se aderem às lamelas de argila, agindo como lubrificante (ACCHAR e DULTRA, 2015; ANDRADE, AL-QURESHI e HOTZA, 2011). Além disso, por se aderirem às lamelas por meio de ligações de hidrogênio, as moléculas de água atuam também como ligantes, ligando lamelas umas às outras por meio desse tipo de ligação, o que contribui no aumento da resistência mecânica do corpo a verde (ACCHAR e DULTRA, 2015).

3.4 Feldspato

Feldspatos são materiais que atuam principalmente como fundentes. São aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos e são classificados como: ortoclásio (feldspato de potássio), albita (feldspato de sódio) e anortita (feldspato de cálcio) (ACCHAR e DULTRA, 2015).

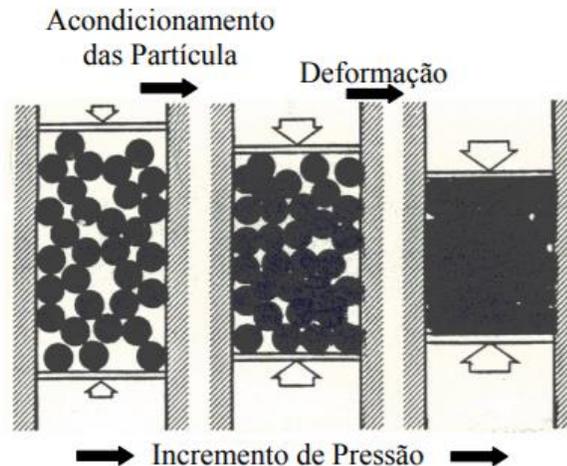
Na fabricação de cerâmicas de revestimento, deseja-se obter propriedades como baixa absorção de água e elevada resistência mecânica. Nesse sentido, é necessário reduzir ao mínimo possível as porosidades abertas. Por essa razão, os fundentes são utilizados. Eles formam uma fase líquida em temperaturas menores que as temperaturas de sinterização (ZHAO, LI, *et al.*, 2014; ACCHAR e DULTRA, 2015). A quantidade e a viscosidade do líquido formado devem ser adequados para preencher as porosidades e também aumentar a reatividade entre os elementos, de maneira que a sinterização ocorra a temperaturas relativamente baixas. As principais características do comportamento desses materiais são sua fusibilidade e a formação, com outros elementos, de compostos eutéticos que permitem atingir a vitrificação mesmo em temperaturas relativamente baixas (ACCHAR e DULTRA, 2015).

Os elementos responsáveis pela característica fundente dos feldspatos são os óxidos de metais alcalinos, como K_2O e Na_2O . Quanto maior a quantidade desses elementos no feldspato, maior seu valor comercial. Em teoria, podem chegar até 16,9% da composição dos feldspatos (ACCHAR e DULTRA, 2015).

3.5 Prensagem Uniaxial a Frio

A prensagem uniaxial a frio é um dos processos básicos para a produção de peças cerâmicas de formato simples, como cerâmicos para revestimentos. Esse é um método simples e barato. Nele, um pó é carregado no molde e é prensado por um ou pelos dois lados. A prensagem do pó pode ser dividida em três etapas (Figura 3): deslizamento e rearranjo das partículas, fragmentação das partículas e eliminação de poros (BENGISU, 2001).

Figura 3 - Representação do comportamento das partículas durante a prensagem



Fonte: PALMEIRA, 2012

O principal objetivo da etapa de prensagem é aproximar as partículas ao máximo possível, aumentando o número de contato entre elas. Esses contatos, juntamente com a ação da temperatura, são responsáveis pela ativação dos mecanismos de sinterização (PALMEIRA, 2012).

As características do pó, particularmente o tamanho de partícula e a umidade, podem influenciar o empacotamento durante a prensagem. O maior empacotamento possível é desejado, visando a diminuir a porosidade intergranular. Além disso, quanto maior a densidade do corpo a verde, maior a reatividade durante a queima. Apesar disso, a densidade das partículas deve permitir a oxidação de substâncias orgânicas e a remoção dos gases gerados (ACCHAR e DULTRA, 2015).

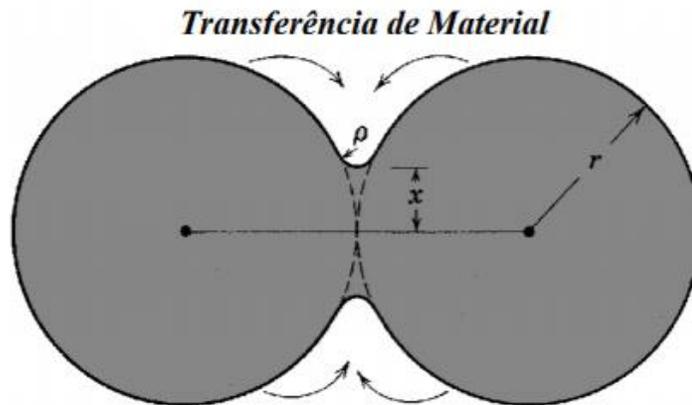
3.6 Secagem

Antes da sinterização, o corpo a verde deve passar por um processo de secagem, durante o qual terá sua umidade reduzida de aproximadamente 6% para menos que 0,5%. Essa necessidade se deve às taxas de aquecimento relativamente altas da sinterização. Portanto, se o conteúdo de água for alto durante a sinterização, a rápida eliminação de água pode causar defeitos como rachaduras, empenamentos ou erupções. A secagem geralmente ocorre com a utilização de circulação de ar quente, a temperaturas por volta de 110°C (ACCHAR e DULTRA, 2015).

3.7 Sinterização

A sinterização é um processo térmico que visa a unir fortemente as partículas de um material (Figura 4). Esse fenômeno ocorre a temperaturas acima de 60% da temperatura de fusão do material cerâmico, por meio do transporte difusional de massa. A sinterização também pode ocorrer por fase líquida, quando há aditivos que se fundem abaixo da temperatura de sinterização do material base, o que é conhecido como sinterização por fase líquida (PALMEIRA, 2012).

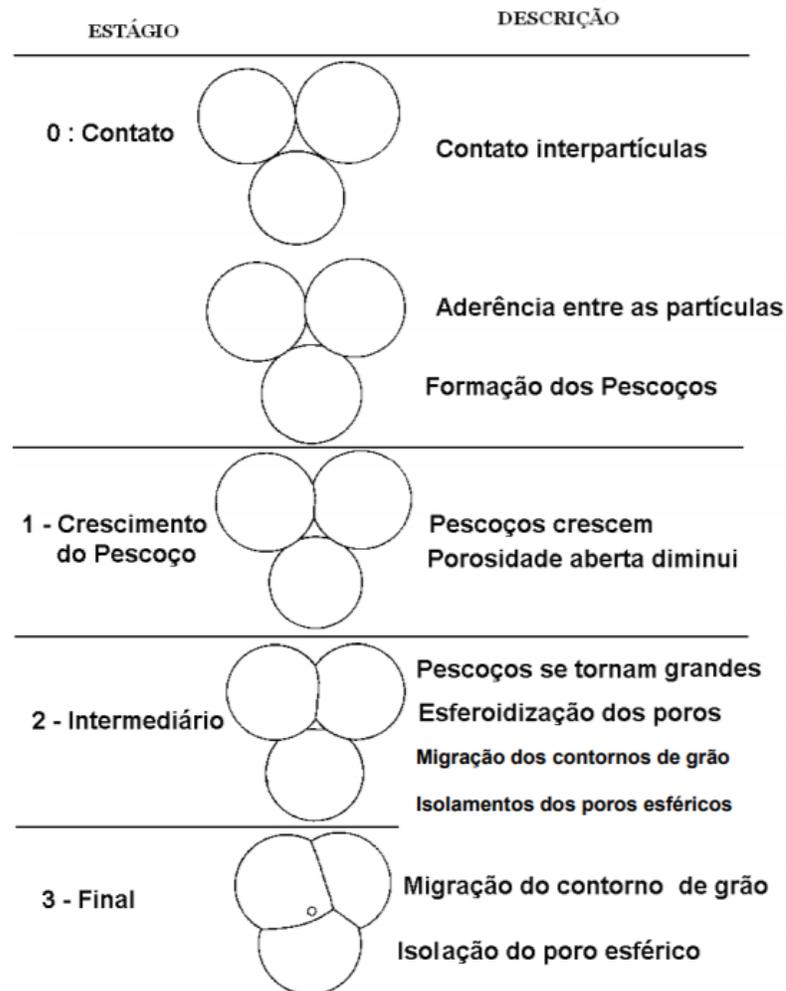
Figura 4 - Representação da formação e crescimento de pescoço entre partículas vizinhas



Fonte: PALMEIRA, 2012

A sinterização pode ser dividida em três estágios. No primeiro, há a formação e crescimento dos pescoços e conseqüente diminuição da porosidade aberta. Já no segundo, os pescoços se tornam grandes e os poros passam a tomar forma de esferas. Por fim, no terceiro e último estágio, ocorre o isolamento e a eliminação gradual dos poros restantes. Em todas as etapas, o processo é guiado pela diminuição da área superficial das partículas com o fim de reduzir a energia superficial das mesmas e tornar o sistema mais estável conforme a temperatura é aumentada (PALMEIRA, 2012), conforme mostra a Figura 5.

Figura 5 - Estágios da sinterização



Fonte: PALMEIRA, 2012

A microestrutura inicial do corpo a verde tem uma grande influência na sinterização. Portanto, densidade a verde, tamanho médio de partícula, distribuição de tamanhos de partícula, formato das partículas e presença de aglomerados são importantes parâmetros a serem observados. É importante que se obtenha o máximo possível de densidade antes da sinterização, sendo desejáveis partículas finas, de tamanho menor que $1 \mu\text{m}$, o que confere maior área superficial e, desse modo, maior área para difusão. Entretanto, deve-se ter cuidado com o tamanho dessas partículas, pois partículas muito finas podem formar aglomerados, o que é deletério para o processo de sinterização (BENGISU, 2001).

3.8 Técnicas de Caracterização

3.8.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A utilização da microscopia eletrônica de varredura é importante devido a sua capacidade de ampliação de até 300000 vezes. A imagem é formada pela incidência de elétrons no material, sob vácuo. Como resultado dessa incidência, ocorre a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, bem como de raios X característicos e de catodoluminescência (DUARTE, JUCHEM, *et al.*, 2003).

A contagem dos elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material aparece representada na imagem em tons de cinza. Assim é possível formar imagens que permitem observar a morfologia das partículas, bem como a topografia da superfície dos materiais. Outra vantagem do MEV é rapidez e a facilidade na preparação das amostras. As amostras não condutoras devem ser previamente metalizadas. A metalização consiste no depósito de uma camada micrométrica de material condutor sobre a superfície do material (DUARTE, JUCHEM, *et al.*, 2003).

3.8.2 Difração de raios X (DRX)

A caracterização por Difractometria de Raios X é uma técnica para análise de estruturas cristalinas amplamente utilizada no estudo de materiais. O funcionamento desta técnica se baseia no princípio da difração, fenômeno no qual uma onda é parcialmente absorvida e parcialmente refletida quando se depara com um obstáculo de dimensões próximas ao seu próprio comprimento de onda. A parte absorvida é reemitida em todas as direções. Quando diversas ondas são espalhadas por diferentes obstáculos, essas ondas podem interagir por meio do fenômeno da interferência, que pode ser positiva ou negativa. Se a interação for positiva, ocorrerá a adição das amplitudes das ondas que interagiram. Por outro lado, se for negativa, ocorrerá subtração dessas amplitudes, podendo elas se anularem. Dessa forma, emitindo ondas de comprimento próximo à distância entre planos de um cristal de um material, o que é o caso dos raios X, pode-se calcular essa distância utilizando a Lei de Bragg e, conhecendo essa distância em várias direções do material, pode-se descobrir o tipo de estrutura cristalina do material e, portanto, identificar suas fases (FILHO e LOPES, 2013).

3.8.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X é comumente utilizada para determinar a composição química de matérias-primas e materiais cerâmicos (JUNIOR, DUTRA, *et al.*, 2012). Essa técnica se baseia na indução de transições de elétrons entre os orbitais mais internos dos átomos por meio da emissão de raios-X sobre o material. Os elétrons de orbitais mais internos são arrancados após absorverem energia da radiação X, deixando uma vacância. Elétrons de orbitais mais externos preenchem essa vacância emitindo uma quantidade de energia específica, na forma de radiação X, daquele elemento e equivalente à diferença de energia entre os níveis. Portanto, a radiação emitida pelo material possibilita a identificação da espécie atômica envolvida e também, pela medição da intensidade dessa radiação, a mensuração de sua quantidade (FERRETTI, 2009; PINTO, 2013).

3.8.4 Módulo de ruptura à flexão

O módulo de ruptura à flexão, indicador da resistência de um material à flexão, é comumente determinado pelo ensaio de flexão a três pontos. Esse ensaio consiste na aplicação de uma carga no centro de uma barra apoiada em dois apoios fixos. Neste ensaio, mede-se o valor da carga aplicada em função da deformação sofrida pelo corpo de prova. Na indústria cerâmica, é um dos ensaios mais utilizados. O resultado desse ensaio pode variar com a temperatura, a velocidade de aplicação da carga e com os defeitos superficiais e internos (GALDINO, 2003).

3.8.5 Retração linear de queima

O tamanho de uma placa cerâmica sinterizada é definido pelo conjunto de variações dimensionais sofridas desde a conformação até a queima. A retração sofrida pelas peças cerâmicas durante o processo de sinterização tem grande importância tecnológica. Durante a sinterização, as partículas do material se agrupam, de forma que poros e imperfeições são reduzidos e a densidade do material é aumentada, reduzindo suas dimensões. Portanto, a medição da retração linear é importante como medida indireta da sinterização. (JUNG, CAMISA, *et al.*, 2012).

3.8.6 Absorção de água

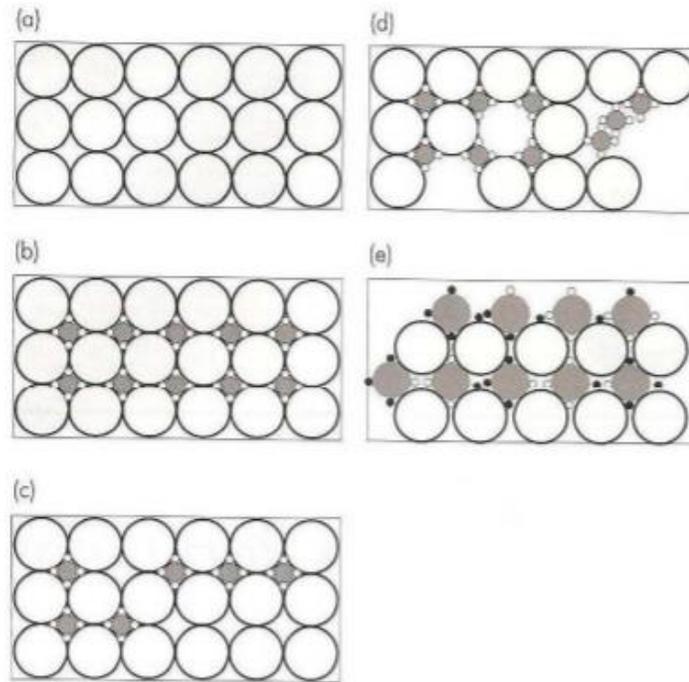
Absorção de água pode ser definido como o processo pelo qual um líquido é transportado para o interior dos poros de um corpo sólido (ABNT/NBR 30:2001). A absorção de água está diretamente relacionada com a porosidade, o que, por sua vez, pode ser usada para mensurar o nível da sinterização que o corpo cerâmico sofreu (LIN, LEE e HWANG, 2015).

Segundo a NBR 13817 (1997), uma das classificações para cerâmicas de revestimento é quanto a absorção de água.

3.8.7 Análise granulométrica

Obter e classificar o pó com características adequadas é a etapa mais importante de um processamento de materiais cerâmicos (PAPINI, 2003). Diversas propriedades dos materiais cerâmicos, como resistência mecânica e densidade, estão relacionadas com o empacotamento das partículas cerâmicas, o qual está ligado à distribuição granulométrica de partículas (Figura 6). Um empacotamento ideal é aquele em que partículas pequenas ocupam os espaços entre partículas maiores e partículas menores ainda ocupam os espaços entre as partículas pequenas e assim por diante (CONCEIÇÃO, 2011; PAPINI, 2003).

Figura 6- Efeito da distribuição granulométrica na eficiência do empacotamento.



Fonte: CONCEIÇÃO, 2011

Existem diversas técnicas de caracterização de tamanho de partícula. A escolha de qual técnica usar depende da faixa de tamanhos de partículas na qual se acredita estarem as partículas, da precisão requerida e da disponibilidade dos equipamentos necessários (PAPINI, 2003).

O diâmetro médio é insuficiente para caracterização do pó, uma vez que diferentes pós com diferentes distribuições granulométricas podem apresentar mesmo diâmetro médio de partículas. Sendo assim, os dados normalmente usados para descrever a distribuição de tamanho de partículas são os gráficos de distribuição de frequência acumulada e incremental e os decis D10, D50 e D90, que correspondem aos tamanhos, respectivamente, que são maiores ou iguais a 10, 50 e 90% da distribuição de partículas (PAPINI, 2003).

Para caracterização da distribuição granulométrica de pós finos, uma das técnicas mais acessíveis é o espalhamento de luz de baixo ângulo. Essa técnica consiste em medir a distribuição de tamanho de partículas de uma amostra por meio da difração de raio laser. O equipamento possui um sistema de detectores que é capaz de detectar os espalhamentos lateral, frontal e posterior causados pela interação da luz com as partículas. A faixa de tamanhos que o equipamento é capaz

de medir depende do comprimento de onda da luz emitida (CONCEIÇÃO, 2011) e os tamanhos são medidos em função da intensidade e do ângulo de espalhamento dessa luz (FERRAZ, 2014; PAPINI, 2003). O sinal dos detectores é convertido na distribuição granulométrica do pó através de algoritmos matemáticos (PAPINI, 2003)

3.8.8 Porosidade aparente

O ensaio de porosidade aparente é uma técnica utilizada para mensurar os poros abertos e determinar a permeabilidade, ou seja, a facilidade com que gases e fluidos entram no corpo cerâmico. A porosidade aparente é determinada pela pesagem corpo a seco, úmido e imerso (ASKELAND e FULAY, 2009).

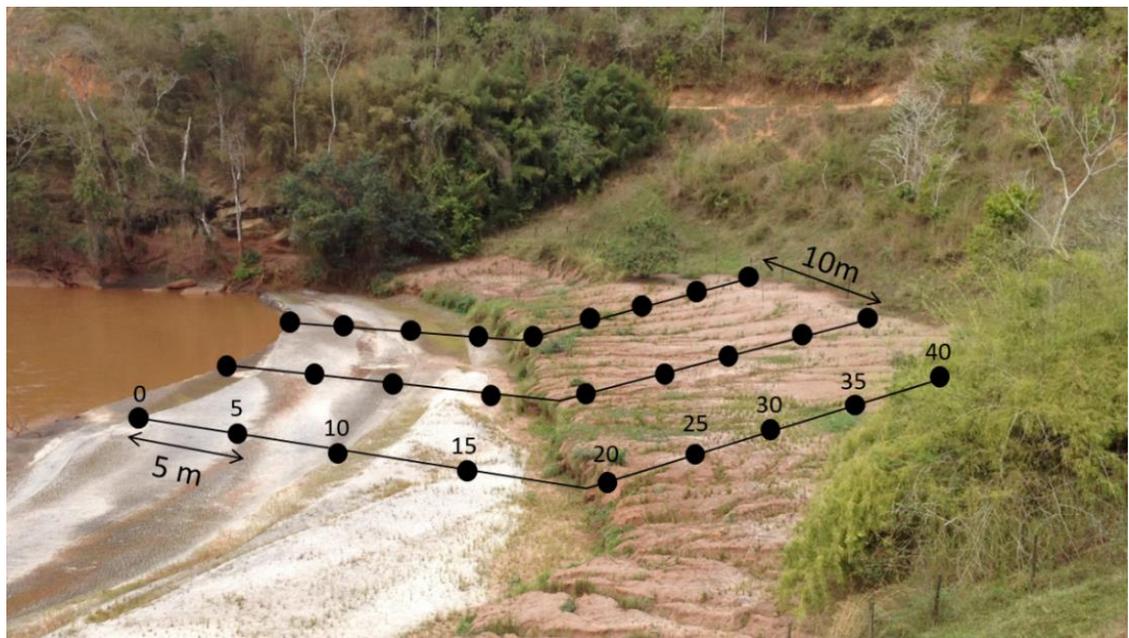
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras de rejeito de minério de ferro, proveniente do rompimento da barragem de Fundão (Bento Rodrigues, Mariana – MG), foram coletadas às margens do Rio do Carmo (Figura 7), município de Barra Longa – MG. A escolha do ponto de coleta foi definida porque Barra Longa foi uma das cidades mais afetadas pelo rompimento da barragem.

Foi feita uma malha de amostragem com 40m de comprimento e 30m de largura. As amostras referentes a cada ponto foram secadas em estufa a 100 °C por 24 horas. Depois de secas elas foram desagregadas, homogeneizadas e quarteadas em alíquotas de 200 g para sequência do trabalho. Também foram utilizadas amostras de argila terracota e de feldspato potássico adquiridas em comércio de cerâmicas tradicionais e foi utilizado PVA adquirido da empresa Sulfal.

Figura 7- Ponto de coleta das amostras de rejeito de minério de ferro.



Fonte: Próprio autor.

4.2 Caracterizações das Matérias-Primas

4.2.1 Análise granulométrica

Primeiramente, uma alíquota de 200 g foi peneirada a seco utilizando peneiras (da série Tyler) de 2,38 mm; 2 mm; 1,16 mm; 0,6 mm; 0,425 mm e 0,075, seguindo a NBR 7181 (ABNT, 1984). A massa passante na última peneira (0,075 mm) foi submetida a análise granulométrica utilizando o analisador de partículas a laser (CILAS). As análises de granulometria a laser foram realizadas utilizando a teoria de Fraunhofer. O equipamento apresenta faixa analítica de 0,04 a 500 μm , 64 detectores, 100 classificações de tamanho de partículas e 2 emissores de laser para cobrir uma grande faixa analítica.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise no MEV, das amostras sinterizadas, foi realizada no utilizando o equipamento Shimadzu SSX-550, equipado com detector de elétrons secundários, onde foram geradas as imagens da morfologia das amostras. Para tal, as amostras foram recobertas com ouro para realização da análise.

4.2.3 Difração de raios X (DRX)

As análises no DRX, pelo método do pó, foram realizadas utilizando o difratômetro Shimadzu XRD – 7000 nas seguintes condições de operação: radiação $\text{CuK}\alpha$ (35KV/ 40mA), velocidade do goniômetro $0,02^\circ$ em 2θ por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundos por passo e coletados de 5° a 80° em 2θ . As interpretações dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2003).

4.2.4 Fluorescência de raios X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas utilizando o equipamento Shimadzu EDX-720. As análises foram realizadas em pastilhas prensadas com KBr (brometo de potássio), sob vácuo e em termos de óxidos.

4.2.5 Preparação da solução com PVA

Foram preparadas soluções com 5%, 10%, 15% e 20%(p/v) de PVA (que corresponderam às adições de 0,4%, 0,8%, 1,2% e 1,6% em peso, respectivamente) aquecendo água entre 80°C a 110°C e adicionando o polímero no estado granulado lentamente sob agitação mecânica (aguardando a dissolução da massa anterior) durante aproximadamente 1,5 hora.

4.2.6 Preparações das Formulações

Esta etapa consistiu na formulação de 15 combinações de massas com utilização do rejeito de minério de ferro em substituição parcial e total à argila, mantendo a concentração de feldspato constante e adicionando diferentes quantidades de PVA. Foram confeccionados 5 corpos de prova de cada massa com objetivo de comparar os resultados encontrados. As formulações definidas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1- Formulações utilizadas para a produção dos corpos de prova.

Composição	Argila	Rejeito de minério de ferro	Feldspato	% de PVA em peso
C1	50%	25%	25%	0,0%, 0,4, 0,8, 1,2 e 1,6%
C2	25%	50%	25%	0,0%, 0,4, 0,8, 1,2 e 1,6%
C3	0%	75%	25%	0,0%, 0,4, 0,8, 1,2 e 1,6%

Fonte: Próprio autor.

4.2.7 Conformação dos corpos de prova

O processo de conformação dos corpos de prova foi realizado com o auxílio de uma prensa hidráulica SL12 MARCA SOLAB, com controle manual e um molde de aço (Figura 8). A carga utilizada foi de aproximadamente 81 MPA. Após a prensagem, os corpos de prova foram mensurados e secos, em estufa, a 110°C por 24 horas.

Figura 8- Molde utilizado para confecção dos corpos de prova.



Fonte: Próprio autor

4.2.8 Sinterização

A sinterização foi realizada utilizando o forno elétrico que possui rampas de aquecimento e temperatura máxima de queima de 1700 °C. Foi utilizada a temperatura de queima de 1100°C. Essa temperatura foi definida de acordo com a temperatura de fusão da argila (1200°C). Após a sinterização foi realizada uma análise visual para identificar possíveis defeitos superficiais nos corpos de prova.

4.3 Determinações das Propriedades Físicas e Mecânicas

Após a sinterização foram determinadas as propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova. Foi avaliada a morfologia, retração linear, absorção de água, densidade aparente, porosidade aparente e resistência a flexão.

4.3.1 Retração linear (RL)

Para a determinação da retração os corpos de prova tiveram suas dimensões medidas antes e após a queima. Para o cálculo foi utilizada a equação 1 (CARVALHO, 2015).

$$RL = \frac{L_s - L_q}{L_q} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

RL = Variação da retração linear após a queima, em porcentagem;

L_s = Comprimento do corpo de prova antes da queima, em milímetros;

L_q = Comprimento do corpo de prova após a queima, em milímetros;

4.3.2 Absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA)

Os corpos de prova foram pesados utilizando uma balança de precisão, submersos em água fervendo por 2 horas e resfriados em água por 24 horas. Posteriormente retirou-se a água superficial de cada peça com o auxílio de papel toalha e as massas foram novamente registradas. Também foi realizado o peso imerso em água de cada amostra. Para realizar os cálculos foram utilizadas as equações 2, 3 e 4 (norma ASTM C373-72).

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (2)$$

$$DA (\%) = \frac{P_s}{P_s - P_i} \times \rho_{H_2O} \quad (3)$$

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s - P_i} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

AA = Índice de absorção de água (em percentagem);

DA = Densidade aparente (g/cm³);

PA = Porosidade aparente (em percentagem);

Pu = Peso da peça saturada em água; úmida (g);

Ps = Peso da peça seca (g);

Pi = Peso da amostra imersa em água (empuxo) (g)

ρ_{H_2O} = Densidade da água (g/cm³)

4.3.3 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão foi realizado utilizando-se a máquina universal para ensaios AG-X, da Shimadzu, de célula de carga de 10 kN. O ensaio foi realizado com velocidade de avanço de 0,5 mm/min. A tensão de flexão final foi a média da tensão de flexão dos corpos de prova de cada condição. A tensão de flexão é dada por:

$$\sigma_{flexão} = \frac{M_f \times C}{I_{CG}} \quad (5)$$

Onde:

C = metade do valor da espessura, em milímetros;

Mf = momento fletor;

I_{CG} = momento de inércia em relação ao centro de gravidade

O cálculo do momento fletor e de inercia foram realizados da seguinte forma:

$$M_f = \frac{F \times L}{4} \quad (6)$$

$$I_{CG} = \frac{b \times h^3}{12} \quad (7)$$

Onde:

F = força atingida no ensaio, em Newton (N);

L = distância entre os apoios, em milímetros (mm);

b = espessura do corpo de prova em milímetros (mm);

h = altura do corpo de prova em milímetros (mm);

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Física e Química das Matérias-Primas

5.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica em peneiras para a amostra de rejeito minério de ferro mostrou que a última peneira utilizada (74 μm) não reteve uma quantidade significativa de amostra. Este resultado já era esperado, pois as granulometrias deste tipo de rejeito e das argilas geralmente são muito finas (SANTOS, 2012). O feldspato e a argila foram adquiridos numa granulometria fina, portanto não houve necessidade de realizar sua análise granulométrica em peneiras.

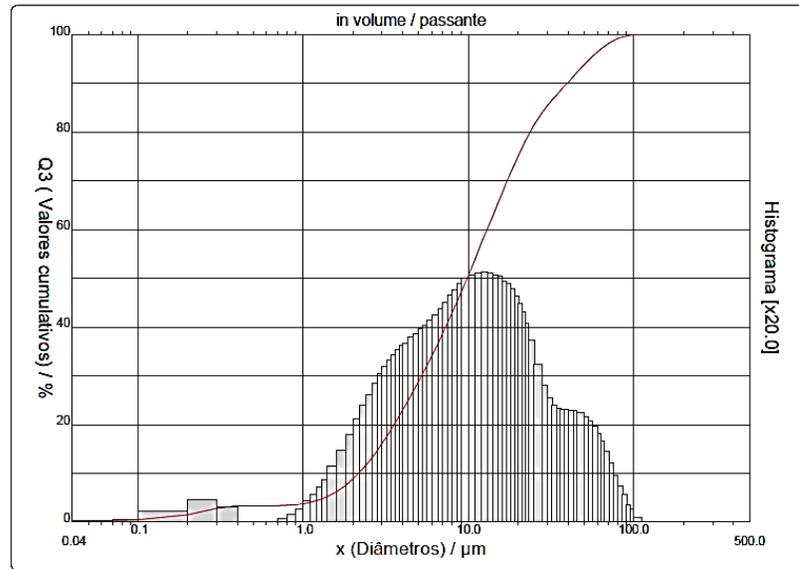
Portanto, para avaliar a granulometria foi utilizado o granulômetro a laser e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 2 e as Figuras 9, 10 e 11.

Tabela 2- Tabela com a distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas.

Material	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
Feldspato	2,83	18,02	47,79	22,20
Argila	2,18	9,86	49,57	18,26
Rejeito	2,53	23,56	98,74	39,29

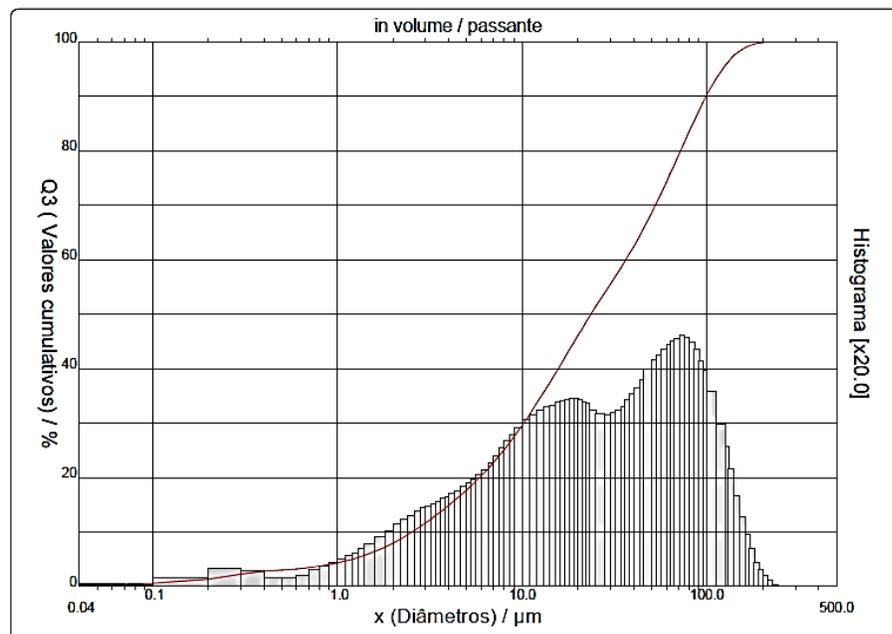
Fonte: Próprio Autor.

Figura 9- Histograma mostrando os resultados da análise granulométrica a laser da argila.



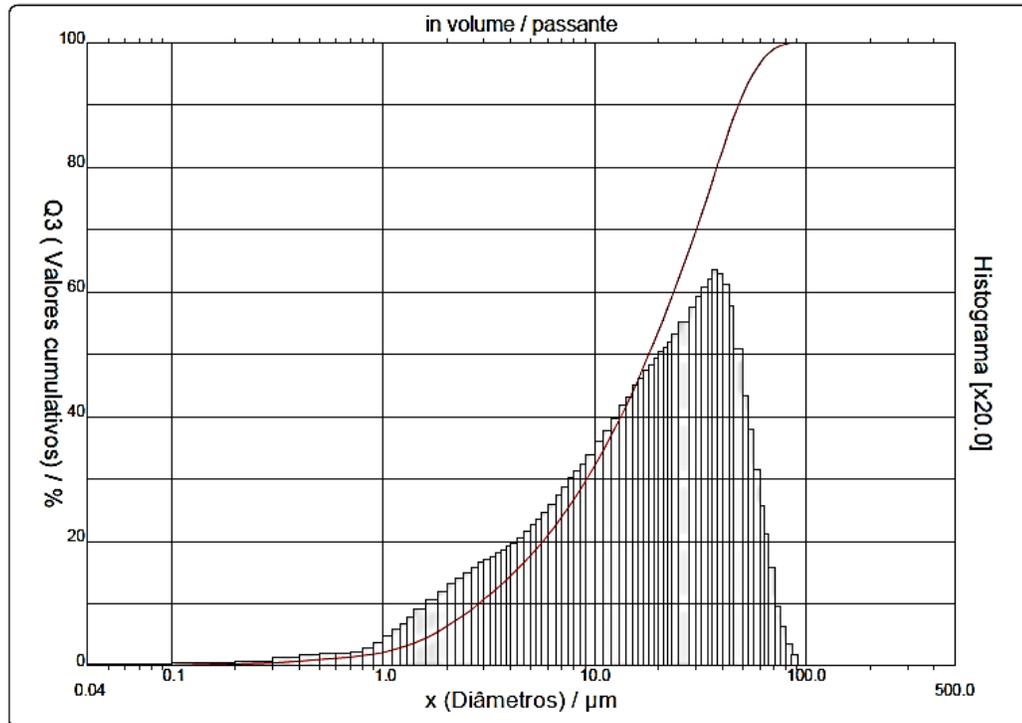
Fonte: Próprio autor.

Figura 10- Histograma mostrando os resultados da análise granulométrica a laser do rejeito.



Fonte: Próprio autor.

Figura 11- Histograma mostrando os resultados da análise granulométrica a laser do feldspato.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que as amostras não necessitam de moagem para confecção dos corpos de prova, uma vez que os tamanhos de partícula são, em quase sua totalidade, menores que $100\ \mu\text{m}$ e a distribuição de tamanhos é larga, o que possibilita bom empacotamento durante a prensagem, permitindo boa sinterização.

5.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A tabela 3 mostra os resultados da composição química para as matérias-primas utilizadas.

Tabela 3 - Resultado da composição química semiquantitativa obtida por de fluorescência de raios X das matérias-primas.

Componente	Feldspato	Argila	Rejeito
SiO ₂	62,6%	49,8%	35,5%
Al ₂ O ₃	18,7%	28,3%	5,2%
TiO ₂	--	2,3%	--
Fe ₂ O ₃	--	14,6%	58,6%
K ₂ O	17,6%	4,1%	0,4%
MnO	--	0,1%	0,2%
MgO	--	0,4%	--
Na ₂ O	1,2%	--	--
Outros		0,4%	0,1%

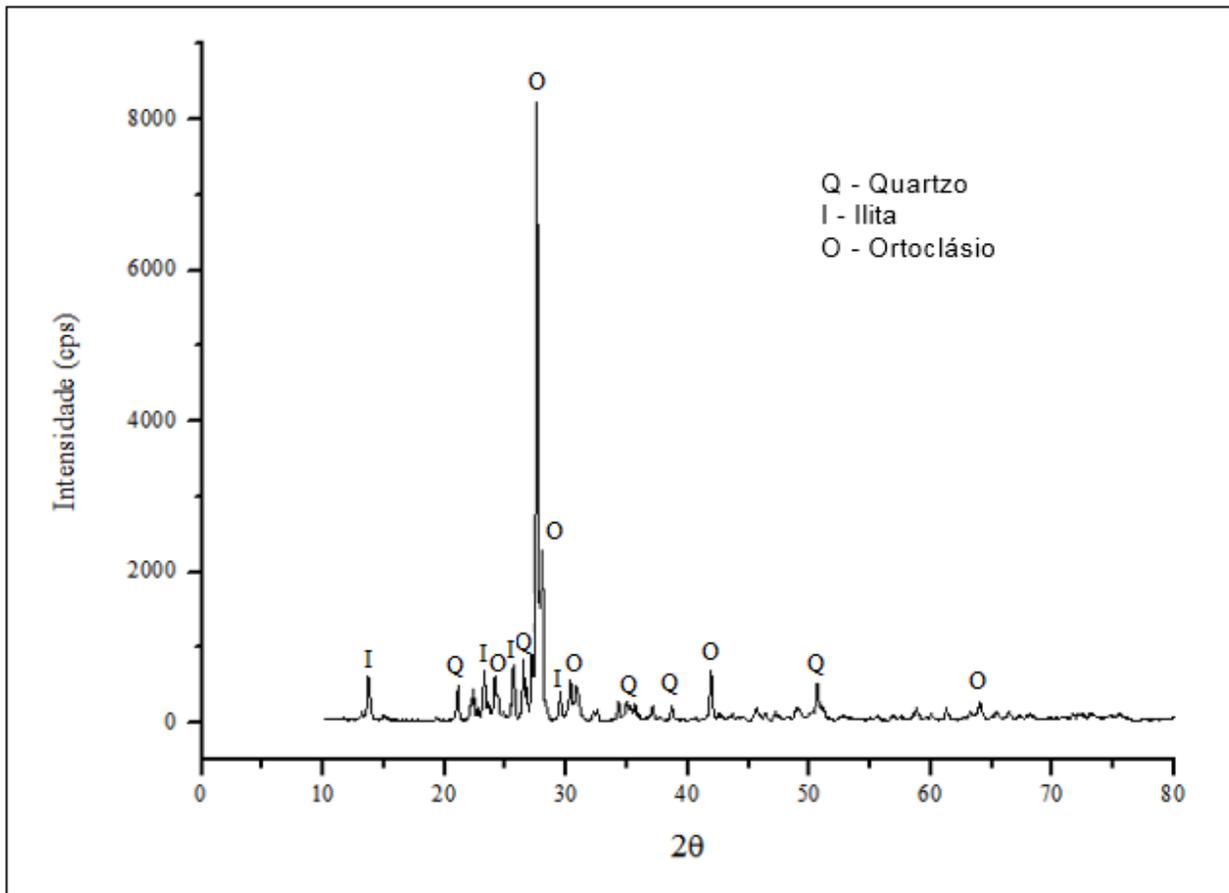
Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que a argila e o rejeito contêm 14,6% e 58,6% de Fe₂O₃, respectivamente. De acordo com Santis (2012), o teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) é responsável pela coloração avermelhada após a queima das massas cerâmicas, quanto maior o teor de ferro mais avermelhado será o produto final. A análise do feldspato está coerente com o que é encontrado na literatura (LIRA e NEVES, 2013).

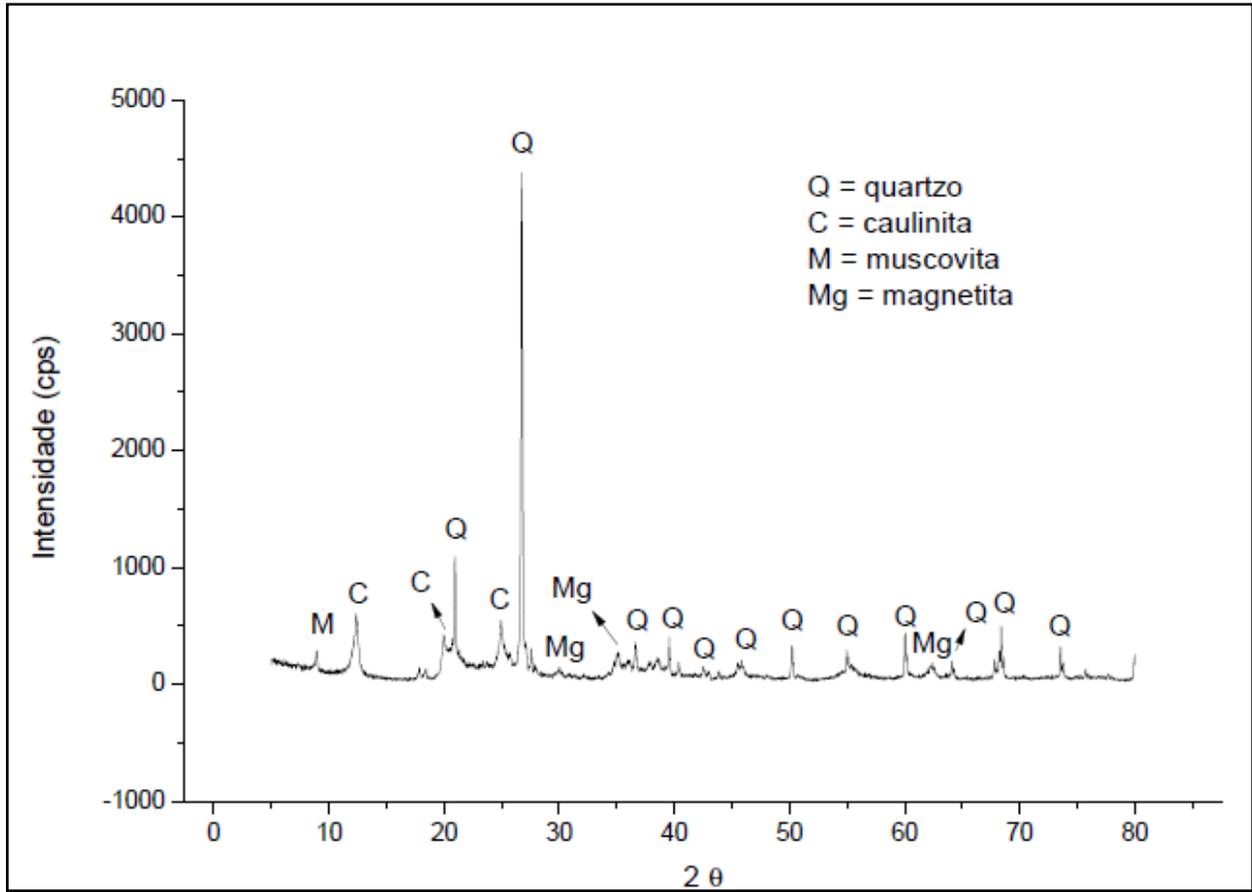
5.1.3 Difração de raios X das matérias-primas

As Figuras 12, 13 e 14 mostram os difratogramas obtidos para as matérias-primas, indicando as fases presentes em cada uma dessas amostras.

Figura 12- Difratoograma para a amostra de feldspato.

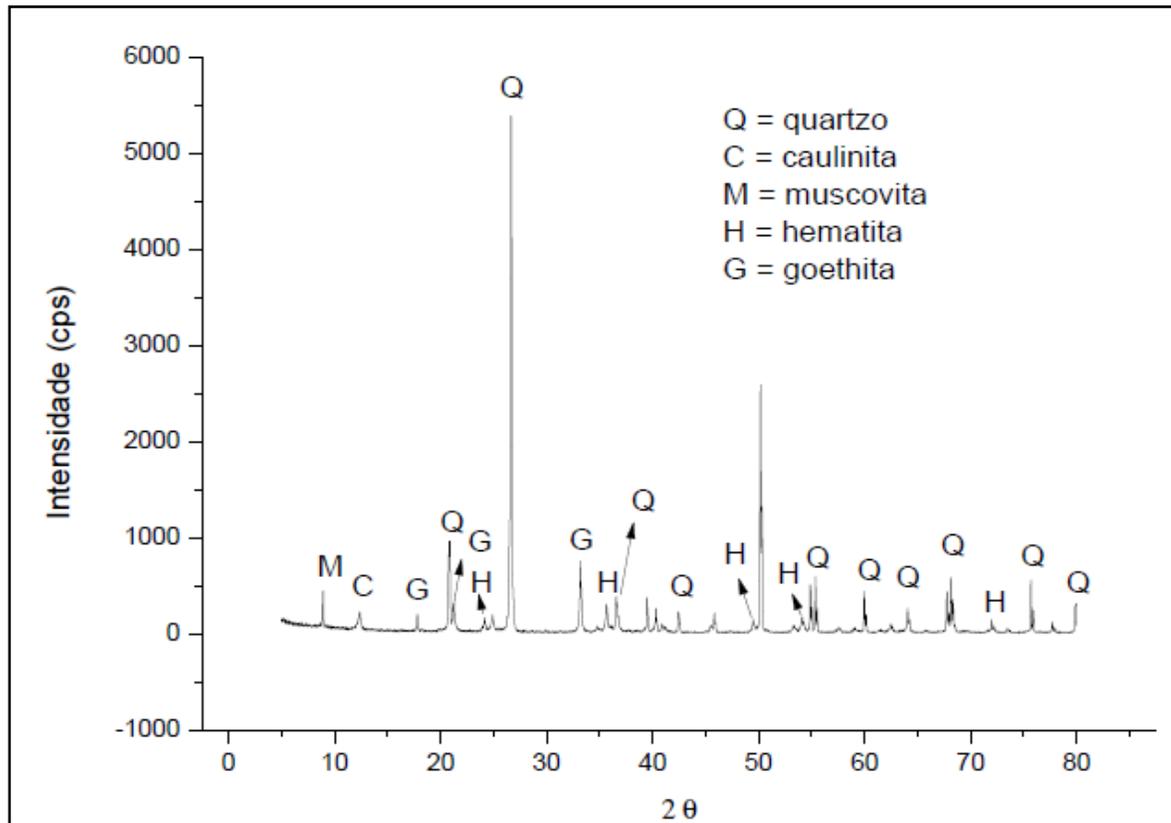


Fonte: Próprio autor.

Figura 13- Difratoograma para a amostra de argila.

Fonte: Próprio autor.

Figura 14- Difratoograma para a amostra de rejeito.



Fonte: Próprio autor.

No difratograma do feldspato (Figura 12), observa-se a presença predominante de ortoclásio (silicato de potássio e alumínio) e picos menos intensos de quartzo e ilita, confirmando os teores elevados de sílica (62,6%), alumina (18,7%) e óxido de potássio (17,6%), indicando que a amostra de feldspato utilizada tem uma elevada pureza, o que já era esperado por se tratar de um produto comercial.

De acordo com a Figura 13, pode-se observar que a argila é composta por quartzo, caulinita e muscovita. Este resultado está de acordo com os estudos realizados por Vieira *et al.* (2004) e por Abel (2009). O quartzo é uma matéria-prima não plástica e inerte e isso pode afetar o processo de prensagem (CANDIDO, 2012). A caulinita na presença de água é responsável pela plasticidade da argila (SOUZA, 2007) e a muscovita pode acarretar defeitos na peça cerâmica após sinterização, pois apresenta característica expansiva (RIBEIRO, 2010).

Na Figura 14 é mostrado o DRX do rejeito. Observa-se que ele é composto pelas fases hematita e goethita, quartzo, caulinita e muscovita. Estes resultados estão de acordo com os estudos

realizados por Wolff (2009), Mendes *et al.* (2013), Andrade (2011) e Santos (2003). A presença de caulinita e de muscovita no rejeito provavelmente se deve à contaminação de argila na localidade de onde o rejeito foi coletado, que é proximidade de um rio.

5.2 Caracterização Física e Mecânica dos Corpos de Prova

5.2.1 Análise visual

A Figura 15 mostra os corpos de provas que foram confeccionados para realizar os ensaios de retração linear, absorção de água, porosidade aparente e resistência a flexão.

Figura 15- Análise visual dos corpos de prova sinterizados.



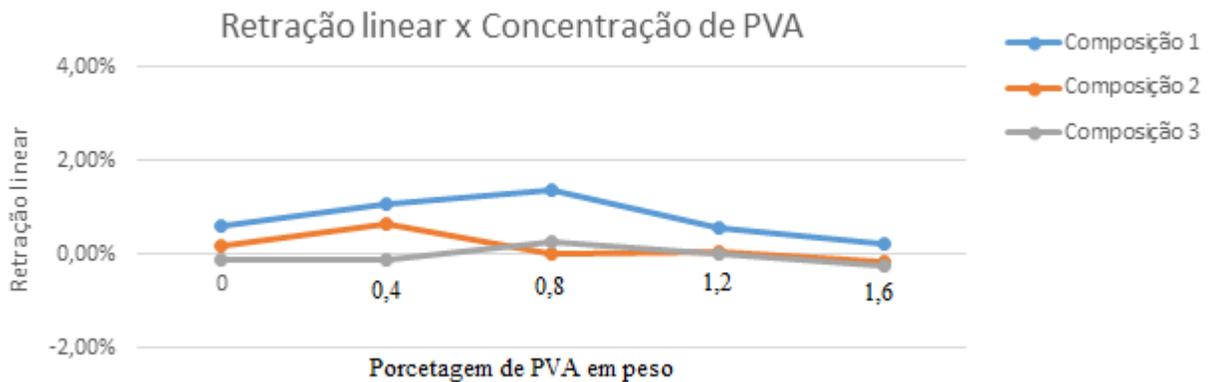
Fonte: Próprio autor

A análise visual mostrou que os corpos de provas apresentaram um aspecto homogêneo, arestas regulares, com poucas rebarbas e livre de macrodefeitos (trincas e poros visíveis). Observou-se que, quando se aumentou a concentração de rejeito de 25% para 50% e para 75% a coloração vermelha tornou-se mais acentuada, pois com o aumento da porcentagem de rejeito na massa também ocorre um aumento no teor dos minerais de ferro.

5.2.2 Retração Linear

A Figura 16 mostra a retração linear sofrida pelos corpos de prova após sinterização para todas as composições.

Figura 16- Retração linear dos corpos de prova em função da porcentagem de PVA em peso



Fonte: Próprio autor

Pode-se observar na Figura 16 que as amostras apresentaram baixa retração (menos que 2%) ou apresentaram pequena expansão (menos que 1%). Esse comportamento foi atribuído principalmente à baixa quantidade de água adicionada aos corpos, já que a eliminação de água durante a secagem é a maior responsável pela retração dos corpos. Em menor escala, pode-se relacionar esse comportamento à presença de grande quantidade de sílica nas composições, que atuou como material inerte, não participando das reações físicas e químicas do processo de sinterização. De acordo com Araújo (2008) a presença de sílica livre promove redução da retração

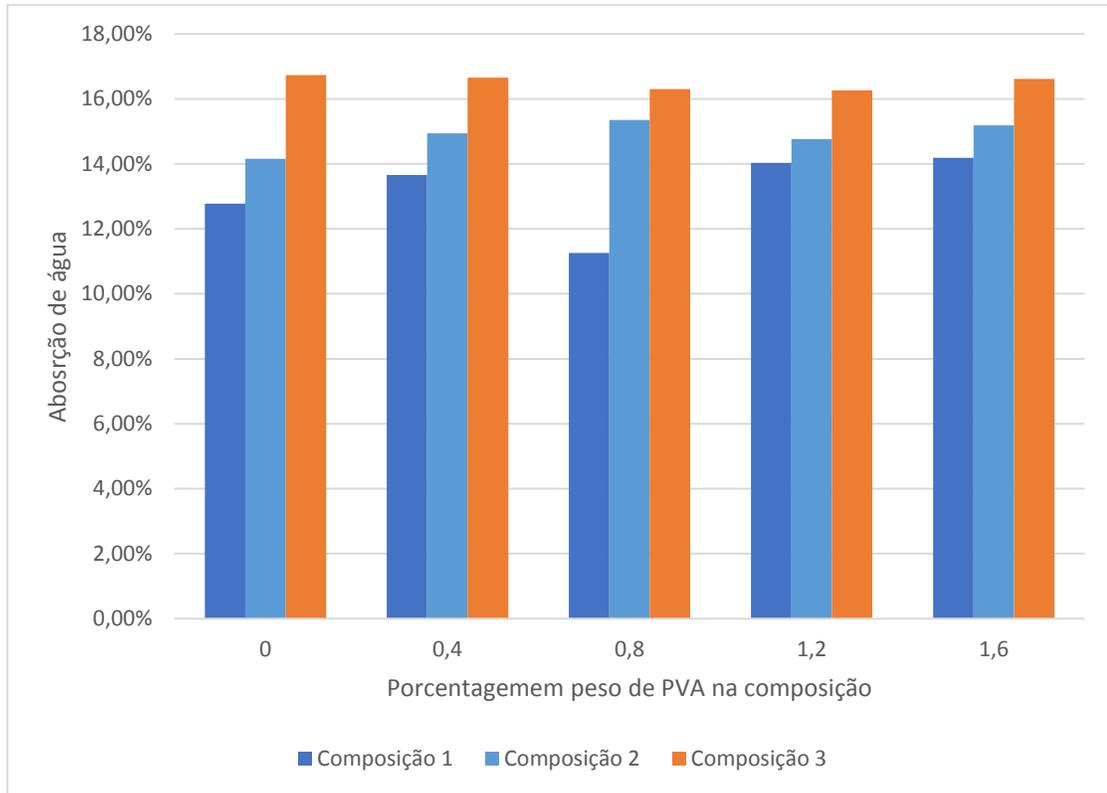
linear. Além disso, a baixa retração linear está associada à falta de fusão do feldspato, uma vez que a temperatura de sinterização não foi suficiente para que ocorresse a vitrificação do mesmo.

Segundo Oliveira (2012), enquanto retrações altas não são desejáveis devido ao risco de deformação na peça, deformações baixas (até 3%) são indício de que houve baixa densificação da peça e, portanto, pouca redução de porosidade. Ainda de acordo com Oliveira (2012), o aumento da temperatura de sinterização, bem como da quantidade de feldspato a temperaturas maiores, acarretaria maior retração linear das peças, o que está em consonância com os relatos de Yang *et al.* (2014), que traçam uma relação da retração com a quantidade de materiais fundentes e com a presença de componentes gasosos nas matérias primas.

5.2.3 Absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente

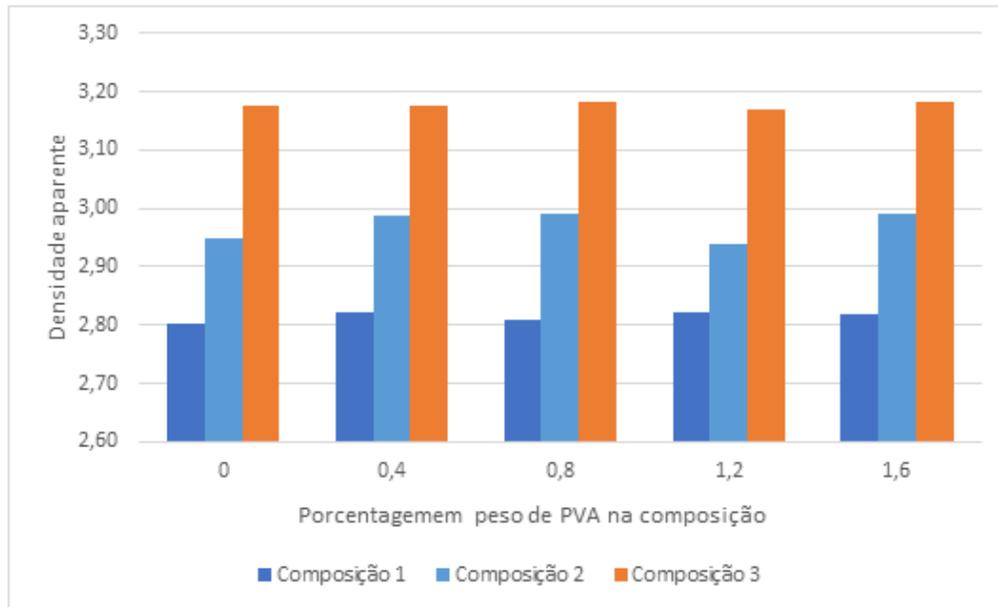
As figuras 17, 18 e 19 mostram os resultados de absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente para os corpos de provas, obtidos a partir das composições 1 (25% de rejeito, 25% de feldspato e 50% de argila), 2 (50% de rejeito, 25% de feldspato e 25% de argila) e 3 (75% de rejeito, 25% de feldspato e 0% de argila), sem a dição de PVA e para os corpos de provas obtidos com a adição de PVA na proporção de 0,4%, 0,8%, 1,2% e 1,6% em peso.

Figura 17- Resultados de absorção de água em função da porcentagem em peso de PVA adicionada na composição.



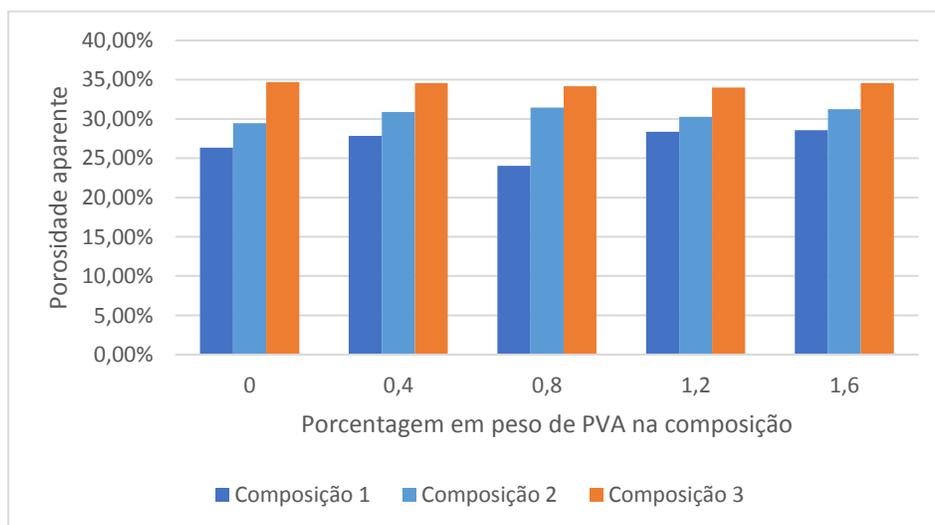
Fonte: Próprio autor

Figura 18- Resultados de densidade aparente (g/cm^3) função da porcentagem em peso de PVA adicionada na composição.



Fonte: Próprio autor

Figura 19- Resultados de porosidade aparente em função da porcentagem em peso de PVA adicionada na composição.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Figura 17 que a absorção de água aumenta à medida que se aumenta a porcentagem de rejeito na massa cerâmica, indicando que existe uma limitação da adição de rejeito nas massas cerâmicas. Comparando os resultados pode-se afirmar que o melhor resultado (11,26%) foi obtido para a composição com adição de 0,8% de PVA em peso. Este resultado mostra que também pode existir uma limitação na quantidade de PVA que pode ser adicionada as massas cerâmicas. Vale ressaltar que, a adição de 1,2 e 1,6% de PVA em peso influenciou no aumento da absorção de para a composição 1 quando comparadas com os corpos de prova com 0%, 0,4% e 0,8% de PVA em peso.

De acordo com as normas ASTM C 902/2006 e a NTC 3829/ 2004, as peças cerâmicas com valores de absorção em até 14% podem ser utilizados em vias de tráfego veicular leve e com média e baixa circulação de pedestres. Portanto, a composição 1 com 0%, 0,4% e 0,8% de PVA é favorável para utilização em ambientes com média circulação de pedestres.

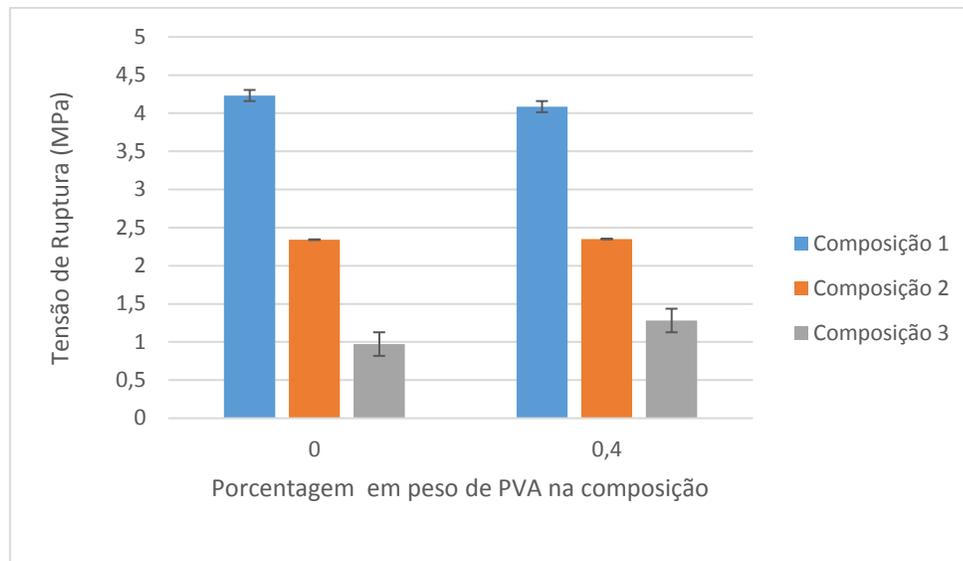
De acordo com os resultados os valores de densidade aparente (Figura 18) mostram um aumento crescente quando aumentamos a porcentagem de rejeito nas massas cerâmicas, isto já era esperado pelo fato desse rejeito ser proveniente do processamento do minério de ferro que uma densidade maior do que a argila e o feldspato. A adição de PVA não influenciou nos resultados de densidade aparente.

Os resultados de porosidade aparente corroboram os resultados obtidos para a absorção de água, uma vez que o melhor resultado obtido (24,02%) foi para a composição com adição de 0,8% de PVA em peso. Para as outras composições não correram variações significativas quando comparadas entre si.

5.2.4 Ensaio de Flexão

As Figuras 20 a 24 mostram uma comparação entre os resultados de resistência a flexão obtidos nos corpos de provas sem adição de PVA e com os obtidos com a adição de PVA na proporção de 0,4%, 0,8%, 1,2% e 1,6% em peso.

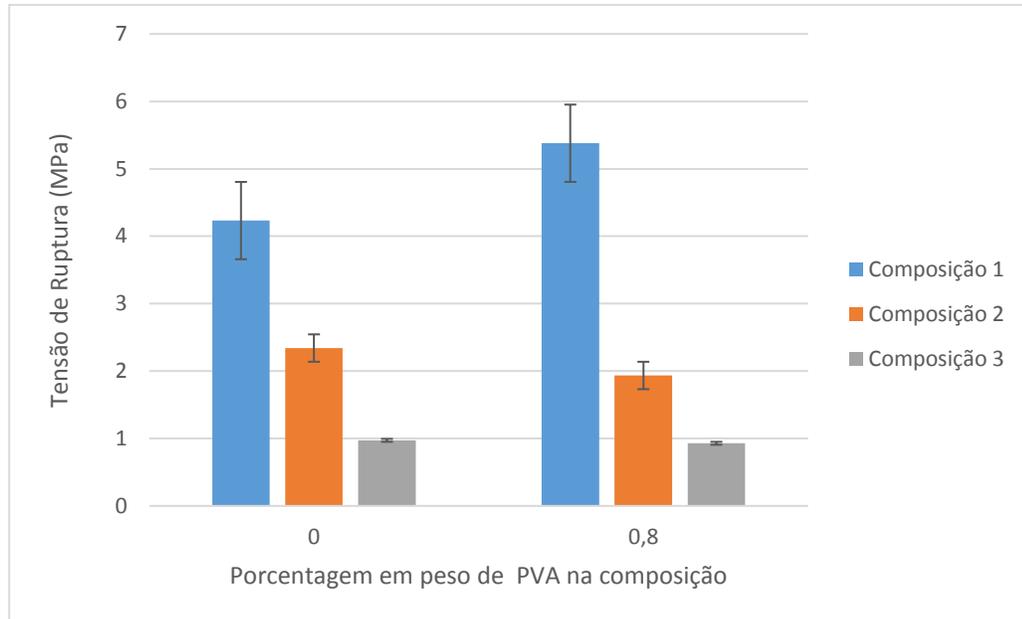
Figura 20- Comparação da resistência à flexão de corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 0,4% de PVA em peso na composição.



Fonte: Próprio autor.

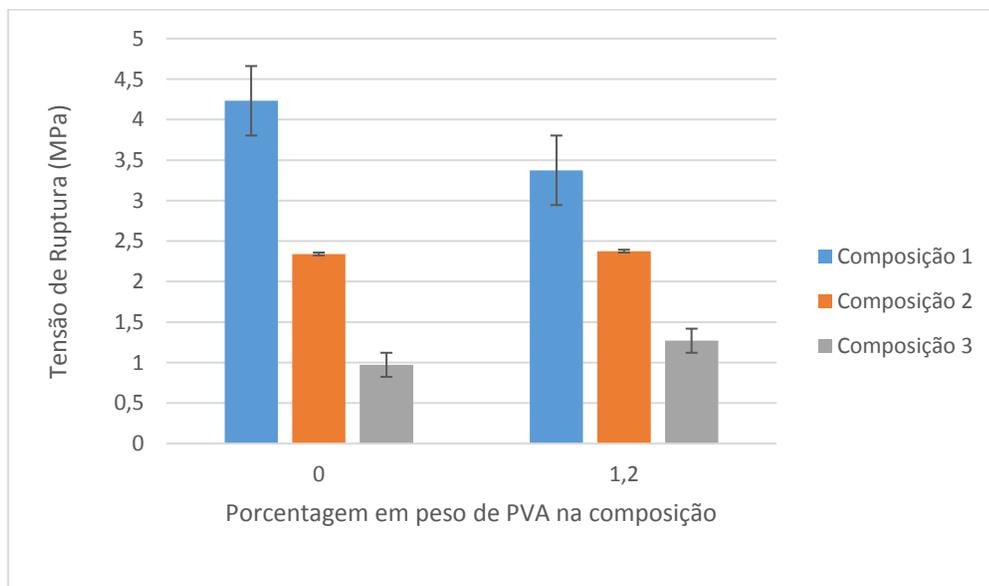
Avaliando os resultados de resistência a flexão obtida nos corpos de provas sem adição de PVA (Figura 20) observa-se que à medida que se aumenta a porcentagem de rejeito a resistência à flexão diminui significativamente, uma vez que as resistências foram de 4,23 MPa, 2,34MPa e 0,97 MPa para as composições 1 (25% de rejeito, 25% de feldspato e 50% de argila), 2 (50% de rejeito, 25% de feldspato e 25% de argila) e 3 (75% de rejeito, 25% de feldspato e 0% de argila), respectivamente. Logo pode-se afirmar que, o aumento da porcentagem de rejeito na massa cerâmica tem uma influência negativa na resistência e estes resultados estão de acordo com os estudos realizados por Gomes (2016).

Figura 21- Comparação da resistência à flexão corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 0,8% de PVA em peso na composição.



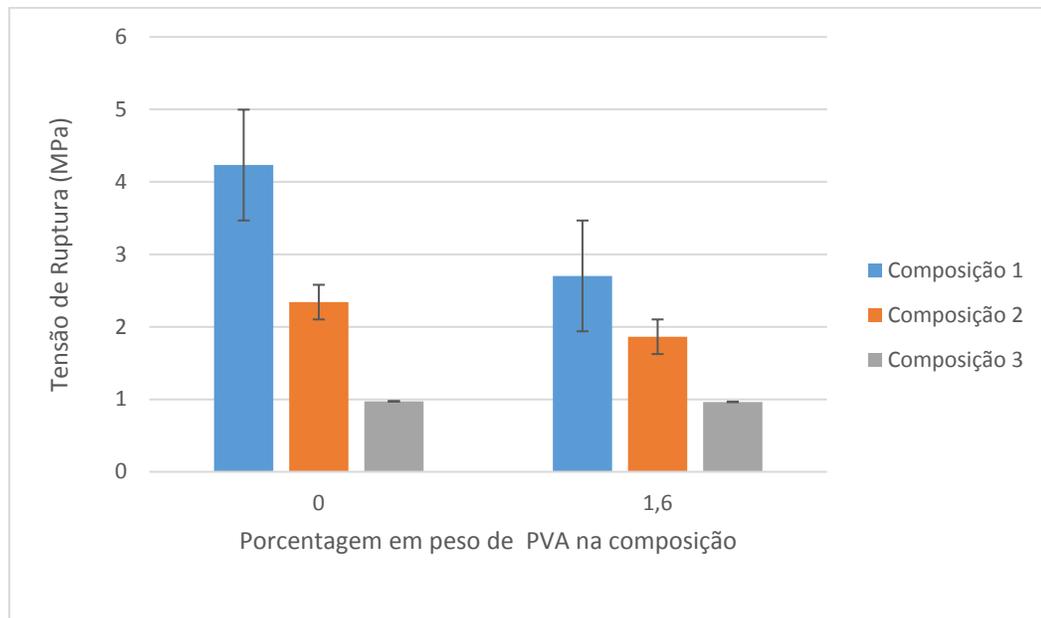
Fonte: Próprio autor.

Figura 22- Comparação da resistência à flexão corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 1,2% de PVA em peso na composição.



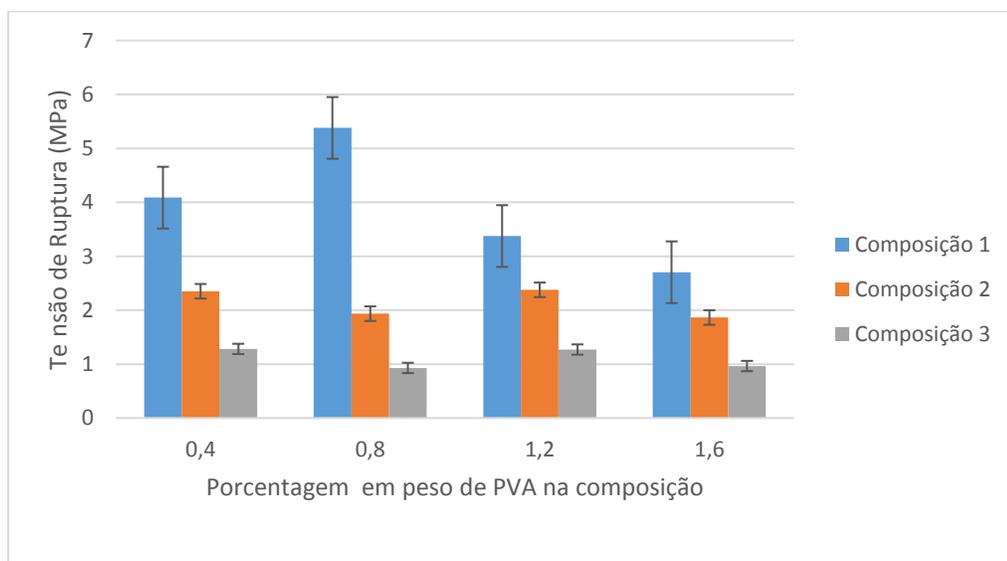
Fonte: Próprio autor.

Figura 23- Comparação da resistência à flexão corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 1,6% de PVA em peso na composição.



Fonte: Próprio autor.

Figura 24- Comparação da resistência à flexão corpos de prova sem adição de PVA e com a adição de 0,4%, 0,8%, 1,2% e 1,6% de PVA em peso na composição.



Fonte: Próprio autor.

Um fator que pode ter influenciado na resistência à flexão foi a adição de feldspato, uma vez que ele também atua como material não plástico. A adição do feldspato foi uma tentativa de aumentar a resistência, promovendo a sinterização por fase líquida, pois o mesmo atua como fundente e sua presença a massa cerâmica está associada com a capacidade de diminuir a temperatura de formação da fase líquida (RIELLA et al., 2002). Entretanto, a temperatura de sinterização utilizada (1100 °C) não foi suficiente para provocar este tipo de sinterização.

A adição de 0,4% em peso de PVA (Figura 20) não promoveu alterações significativas na resistência à flexão, indicando que essa concentração é insuficiente para modificar essa propriedade dos materiais cerâmicos produzidos com adição de rejeito advindo do processamento (flotação) do minério de ferro.

A Figura 21 mostra os valores de resistência à flexão quando se adiciona 0,8% em peso de PVA. Observa-se que ocorreu um aumento significativo da resistência na composição 1 quando comparado com o valor obtido sem a adição de PVA. O aumento da resistência na composição 1 foi de, aproximadamente, 22%, indicando que para essa composição o PVA tem influência positiva na etapa de compactação, implicando melhor sinterização e, portanto, maior resistência. Entretanto, essa adição não influenciou nos resultados da composição 2 e 3. Indicando que o aumento da porcentagem de rejeito na massa cerâmica realmente tem uma influência deletéria nas etapas de compactação e de sinterização, impactando a resistência, mesmo com adição de PVA.

Para as adições de 1,2% e 1,6% de PVA (Figuras 22 e 23) observa-se que não ocorreu aumento da resistência da composição 1, indicando que essa quantidade adicionada tem efeito negativo na resistência.

O aumento da concentração de PVA provocou o aumento de sua viscosidade (SHAW, 1973). Essa maior viscosidade pode ter influenciado a homogeneização do PVA nos pós cerâmicos. Vários autores afirmaram que os materiais apresentam melhores propriedades mecânicas para baixas concentrações de carga organo-mineral (PODSIADLO et al., 2007; TRINDADE, 2004; MARAGON, 2008).

A Figura 24 mostra uma comparação entre as adições de 0,4%, 0,8%, 1,2% e 1,6% de PVA na massa cerâmica. Pode-se observar que a melhor concentração de PVA foi a de 0,8%, desde que a massa seja composta por 25% de rejeito, 25% de feldspato e 50 % de argila.

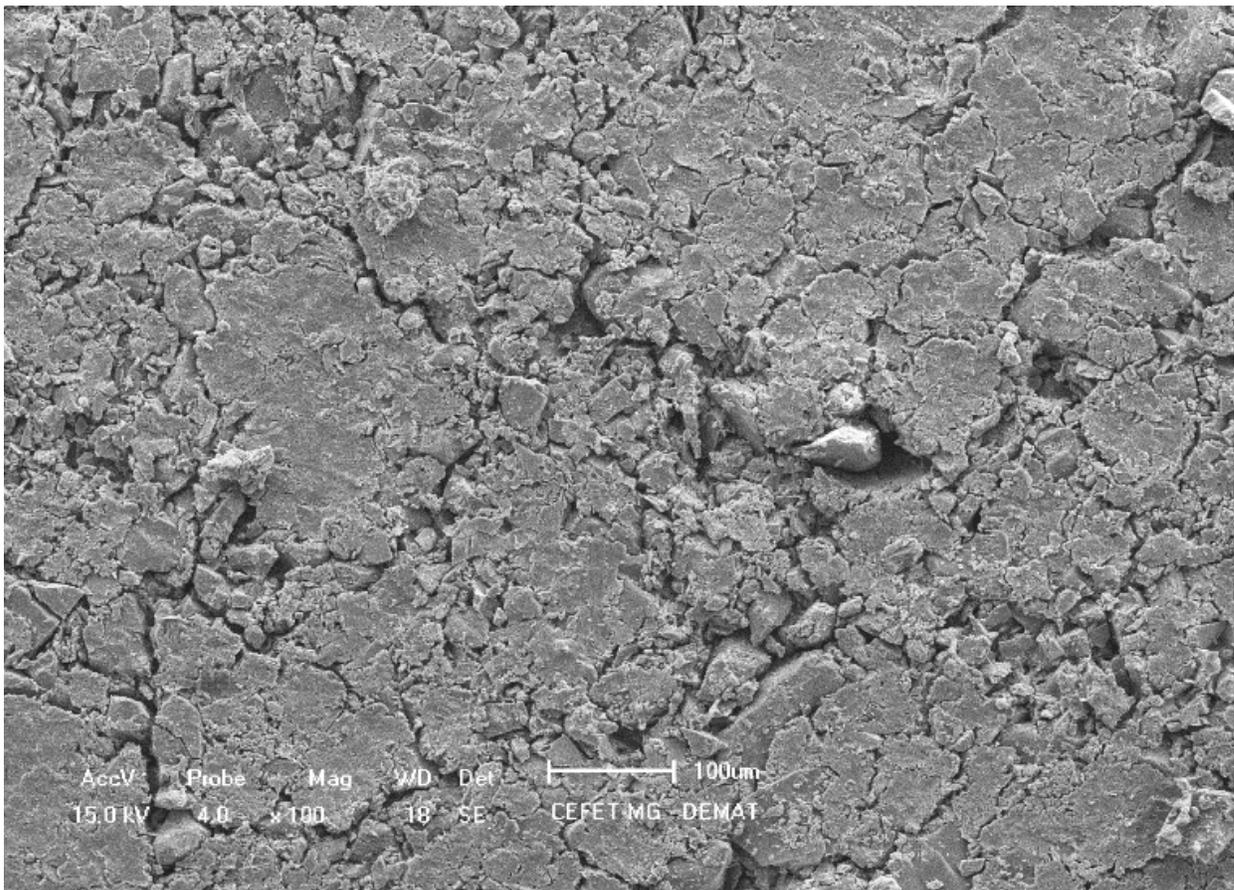
Estes resultados estão de acordo com a literatura (CHEN, et al., 2005; JIA, et al., 2007; COELHO e SANTOS, 2007), pois a partir de um determinado ponto a adição de PVA em

argilominerais não tem influência nas etapas de compactação e sinterização e, portanto, no aumento das propriedades mecânicas em virtude dos efeitos de segregação das fases, o que faz com que prejudica o efeito ligante do PVA durante a compactação, pois há menos área superficial. As propriedades mecânicas dos materiais sejam diminuídas em relação aos materiais que não possuem uma alta concentração de PVA na sua composição.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) após sinterização

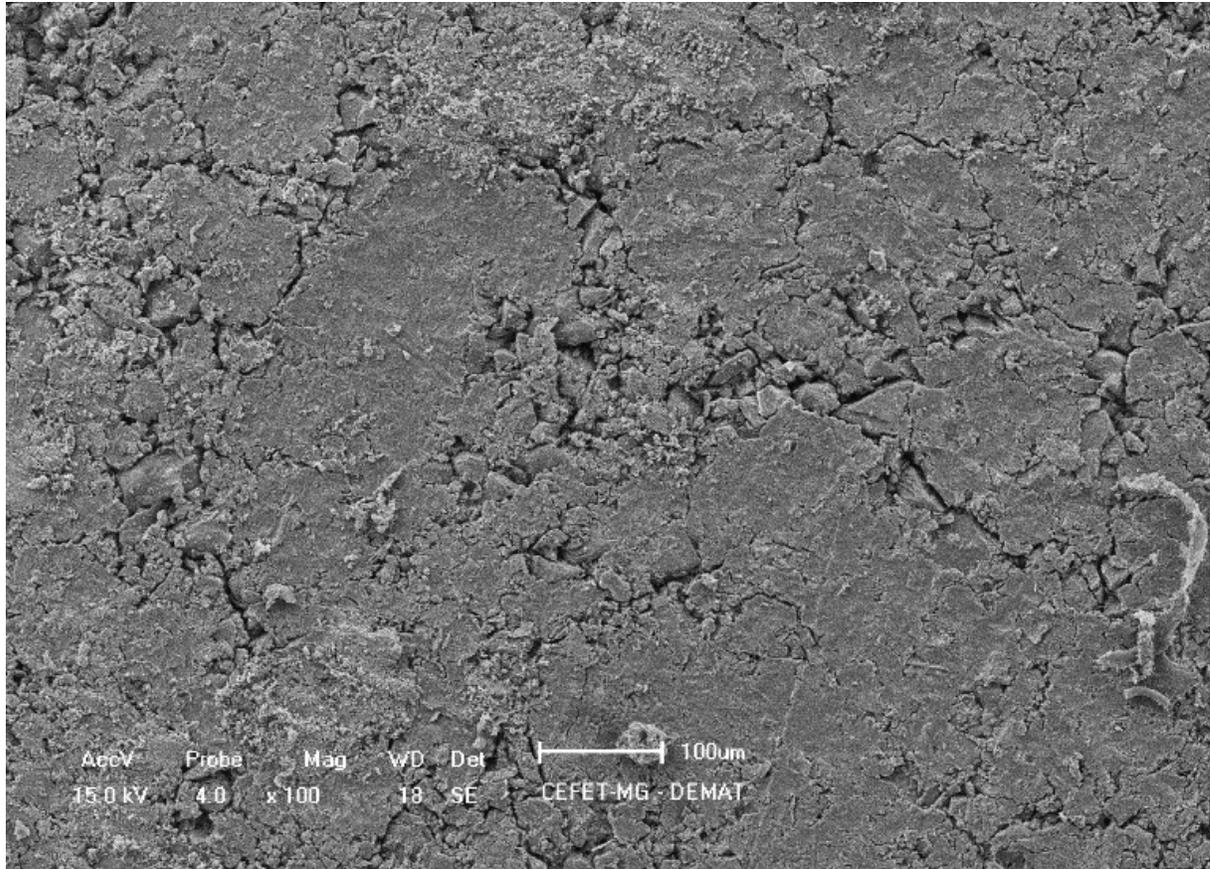
As Figuras 25 e 26 mostram as imagens obtidas por MEV da amostra sem a adição e com adição de 0,8 % em peso de PVA.

Figura 25- Microscopia eletrônica de varredura de corpo de prova com adição de 0,8% de PVA em peso e 25% de rejeito.



Fonte: Próprio autor

Figura 26- Microscopia eletrônica de varredura de corpo de prova sem adição de solução de PVA e 25% de rejeito.



Fonte: Próprio autor

Analisando as imagens da Figuras 25 e 26 pode se perceber que ambas as amostras apresentaram defeitos superficiais. Esses defeitos superficiais podem ter contribuído para o alto valor de porosidade aparente e absorção de água encontrados, e conseqüentemente, também contribuiu para a resistência à flexão não ter apresentado um resultado mais expressivo.

Esses resultados também contribuem com a hipótese de não ter havido formação de fase líquida durante o processo de sinterização, mesmo com a adição de feldspato, indicando que temperatura de queima não foi suficiente para gerar essa fase. Outro fator importante que deve ser avaliado em trabalhos futuros é a carga de prensagem, provavelmente, aumentando a carga de prensagem obter-se-ia um superficial com menos defeitos.

6 CONCLUSÕES

A análise visual constatou que a coloração avermelhada dos corpos de prova se intensificou conforme a quantidade de rejeito de minério de ferro aumentou. Essa observação está de acordo com os resultados da FRX, que indicou que o rejeito possui em sua composição 58,6% de Fe_2O_3 .

A análise dos resultados como um todo indica que a adição do feldspato, em vez de provocar aumento na resistência mecânica à flexão e diminuição da absorção de água, promoveu efeitos contrários. Esses efeitos foram atribuídos à não fusão do feldspato, uma vez que a temperatura de sinterização de 1100°C não foi suficiente para causar sua vitrificação. Assim, o feldspato agiu como uma carga inerte, não participando das reações físicas e químicas, o que levou ao aumento de porosidade, que, por sua vez, se refletiu em piora na resistência mecânica, na retração linear, na absorção de água e na porosidade aparente.

O aumento da quantidade de rejeito de minério de ferro nas composições implica no aumento da absorção de água, da porosidade aparente e da densidade aparente e redução da resistência mecânica à flexão e da retração linear. Esses resultados são coerentes entre si, uma vez que o aumento da quantidade de rejeito, que é um material não plástico, prejudica a compactação e, conseqüentemente, a sinterização dos corpos, o que acarreta maior porosidade, aumentando a absorção de água e a porosidade aparente e diminuindo a resistência à flexão e a retração linear.

A adição de PVA indica que pode haver uma quantidade ideal de adição para se obter melhorias nas propriedades dos corpos cerâmicos. Quando se analisa a composição 1 (50% de argila, 25% de rejeito e 25% de feldspato), percebe-se que a adição de 0,4% de PVA não provocou alterações significativas nas propriedades. Já a adição de 0,8% resultou em um aumento de 22% na resistência à flexão dos corpos, o que indica ser essa a quantidade ideal de PVA a ser adicionada para essa composição específica. Por fim, a adição de 1,2 e 1,8% de PVA afetaram negativamente a resistência, mas não em termos significativos.

Nesse contexto, pode-se concluir que o rejeito de minério de ferro pode ser incorporado na composição de cerâmicas de revestimento em substituição parcial à argila. Além disso, se o rejeito participar em até 25% da composição, a adição de PVA como ligante na quantidade de 0,8% em peso pode ocasionar de aumento na resistência mecânica à flexão das peças cerâmicas. Por fim, baseando-se nas normas ASTM C 902/2006 e a NTC 3829/ 2004, esses produtos cerâmicos podem

ser utilizados em vias de tráfego veicular leve e tráfego com média e baixa circulação de pedestres e em ambientes que não irão ser expostos ao congelamento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência do feldspato em diferentes concentrações e a diferentes temperaturas e tempos de sinterização;
- Avaliar a substituição parcial ou total do feldspato por pós de vidro;
- Estudar o uso de outros ligantes, como o ácido poliacrílico (PAA), por exemplo;
- Analisar a influência da umidade e da pressão de prensagem.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, A. **Caracterização de argilas para uso em saúde e estética**. Trabalho de conclusão de curso. 2009. 46f. Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

ACCHAR, W.; DULTRA, E. J. V. **Ceramic Materials from Coffee Bagasse Ash Waste**. [S.l.]: Springer, 2015.

AIQING, W., CHENGZHI, Z., NINGSHENG, Z. The theoretic analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement. **Cement Concrete Research**. v. 29, n. 11, 1999. p.1721-1726.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1977a). ASTM C373-72. Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products.

ANDRADE, F. A.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 1-7, 2011.

ANDRADE, L. C. R. **Caracterização de rejeitos de mineração de ferro, in natura e segregados, para aplicação como material de construção civil**. 2014. 96f. Tese (Pós graduação) - Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ANDREOLA, F. et al. Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor. **Ceramics International**, v. 39, p. 5427-5435, 2013.

Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA 2006: C 902, Standard Specification for Pedestrian and Light Traffic Paving Brick

ARAÚJO, J. F. D. **A influência da adição de caulim, quartzo e feldspato potássico na formulação de massas cerâmicas para telha: Modelo Estatístico**. 2008. 86f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P. **Essentials of Materials Science & Engineering**. 2ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2009.

BALASUBRAMANIAN, S., SHANEFIELD, D.J., NIESZ, D.E. Effect of externally applied plasticizer on compaction behavior of spray-dried powders. **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 4, p. 749-754, 2002.

BENGISU, M. **Engineering Ceramics**. 1. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

CANDIDO, V. S. **Utilização de argilito e chamote de blocos de vedação na composição de massa de pavimento intertravado cerâmico adoquim**. 2012. 129f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.

CARVALHO, P. S. L. D. et al. **BNDES Setorial**. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Rio de Janeiro, p. 197-234. 2014.

CHEN, W.; TAO, X.; XUE, P.; CHENG, X. **Applied Surface Science**. 2005. p.1404-1409.

COELHO, A. C. V., SANTOS, S. P., Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão, **Quim, Nova**. Publicado na web em 24/07/07.

CONCEIÇÃO, E. D. S. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos**. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. São Paulo.

DANA, K.; DAS, S. K. High strength ceramic floor tile compositions containing Indian metallurgical slags. **Journal of Materials Science Letters**, v. 22, p. 387 – 389, 2003.

DAS, S. K. et al. Iron Ore Tailing: A Waste Material used in Ceramic Tile Compositions as Alternative Source of Raw Materials. **Trans. Ind. Ceram. Soc.**, v. 71, p. 21-24, 2012.

DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

EL-FADALY, E.; BAKR, I. M.; BREKA, M. R. A. Recycling of Ceramic Industry Wastes in Floor Tiles Recipes. **Journal of American Science**, v. 6, n. 10, p. 241-247, 2010.

EROL, M.; KUÇUKBAYRAK, S.; ERSOY-MERICÇBOYU, A. The influence of the binder on the properties of sintered glass-ceramics produced from industrial wastes. **Ceramics International**, v. 35, p. 2609–2617, 2009.

FERRAZ, A. S. F. S. **Efeito da distribuição granulométrica de partículas sólidas e de polímeros aniônicos na formação da torta de filtração e no volume de filtrado**. 2014. 108f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, São Paulo, v. 7, p. 74-98, 2009.

FIGUEIREDO, M.M. **Estudo de metodologias alternativas de disposição de rejeitos para a mineração Casa de Pedra – Congonhas/MG**. 2007. 100f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

FILHO, H. D. D. F.; LOPES, G. A. D. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica**, Macapá, v. 3, p. 31-45, 2013.

FOGHMOES, S. et al. Novel ceramic processing method for substitution of toxic plasticizers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 3441-3449, 2016.

GALDINO, A. G. D. S. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**. 2003. 107f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

GOMES, C. B. **Estudo da reutilização do rejeito de minério de ferro para produção de adoquim**. 2016. 71f. Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte.

GONZÁLEZ, I. et al. A proposal for the formulation of high-quality ceramic “green” materials with traditional raw materials mixed with Al-clays. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 113-123, 2016.

IBRAM. **INFORMAÇÕES SOBRE A ECONOMIA MINERAL BRASILEIRA 2015. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**, Brasília, 2015. 1-25.

JIA, X.; LI, Y.; ZHANG, B.; CHENG, Q.; ZHANG, S. **Mater. Res. Bull.** 2007. Publicado na web em 20/06/2007.

JORDAN, M. M. et al. Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 266–271, 2008.

JUNG, M. et al. Comparativo entre diferentes métodos de determinação da retração linear de placas cerâmicas. **Revista Técnico Científica**, v. 3, n. 1, p. 242-251, 2012.

JUNIOR, A. D. N. et al. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2629–2637, 2008.

JUNIOR, R. A. et al. Utilização de matérias primas argilosas no desenvolvimento de materiais cerâmicos especiais: Parte I - Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processamento**, v. 7, n. 2, p. 117-122, 2012.

KUMMOONIN, N.; JAIMASITH, M.; THIEMSORN, W. Fabrication of ceramic floor tiles from industrial wastes. **Suranaree J. Sci. Technol.**, v. 21, n. 2, p. 65-77, 2014.

LEONELLI, C. et al. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 785-793, 2001.

LEWIS, J. A. Binder removal from ceramics. **Annual Review of Materials Science**, 1997. 147-173.

LIMA, R. M. F. **Adsorção de amido e amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação. Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de minas.** 1997. 238f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte

LIN, D.-F. et al. Characterizations of temperature effects on sintered ceramics manufactured with waste foundry sand and clay. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, p. 1-10, 2016.

LIN, K.-L.; LEE, T.-C.; HWANG, C.-L. Effects of sintering temperature on the characteristics of solar panel waste glass in the production of ceramic tiles. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 17, n. 1, p. 194–200, 2015.

LIRA, H.L., NEVES G.A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8, p. 110 –117, 2013

LUZ, A. B. D.; LINS, F. A. F. **Tratamento de Minérios**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

MADHAVAN, S.; ANAND, D. Methods of Strengthening Ceramics. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 7, n. 10, p. 873-877, 2015.

MANSUR, A. A. P. **Mecanismos Físico-Químicos de Aderência na Interface Argamassa modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento**. 2007. 323f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

MARANGON, A.A.S. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada**. 2008. 78f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia - PIPE. Universidade Federal do Paraná.

MENDES, J. J., et al. **Caracterização tecnológica de rejeito ultrafino de minério de ferro proveniente do processo de beneficiamento**. Departamento de engenharia de Produção-Instituto Federal Minas Gerais – IFMG. 2013.

MENEZES, R. R. et al. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.

MENEZES, R. R. et al. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. **Journal of the European Ceramic Society** , v. 25, p. 1149-1158, 2005.

MENEZES, R. R. et al. Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 3027–3039, 2008.

MUSTAFI, S. et al. Effect of waste glass powder on physico-mechanical properties of ceramic tiles. **Bangladesh J. Sci. Res.**, v. 24, n. 2, p. 169-180, 2011.

NIES, C. W.; MESSING, G. L. Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl Alcohol on Granule Compaction. **Journal of The American Ceramics Society**, v. 67, n. 4, p. 301-304, 1987.

NTC - NORMA TÉCNICA COLOMBIANA. (2004). Adoquin de arcilla para tránsito peatonal e vehicular liviano, NTC 3829, 2004

OLIVEIRA, C. F. D. **Influência do Teor de Feldspato Espodumênio e Albita na Sinterização de Uma Massa Cerâmica Triaxial**. 2012. 87f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei.

PALMEIRA, A. A. **Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃**. 2012. 165f. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo. Lorena.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 129f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

PINTO, H. P. F. **Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva**. 2013. 137f. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. São Paulo.

PODSIADLO, P.; KAUSHIK, A. K.; ARRUDA, E.; M, WASS, A. M.; SHIM, B. S.; XU, J.; NANDIVADA, H.; PUMPLIN, B. J.; LAHANN, J.; RAMAMOORTHY, A.; KOTOV, N. A., Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. **Science**, 2007. p.80-83.

RABELLO1, M. S.; WELLEN, R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 1-9, 2008.

RAWLINGS, R. D.; WU, J. P.; BOCCACCINI, A. R. Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 733-761, 2006.

RIBEIRO, M. M. **Material particulado de planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em composição de massa de cerâmica vermelha**. 2010. 145f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes.

RIELLA, H.G., FRANJNDLICH, C., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 3, p. 33-35, 2002.

SANTIS, B. C. **Agregado leve de argila calcinada para uso em concreto estrutural: viabilidade da cerâmica vermelha do Estado de São Paulo**. 2012. 144f. Dissertação (Mestrado) – Arquitetura

e Urbanismo, Instituto de Arquitetura e Urbanismo de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SANTOS, A. A. D. **Estudo das variáveis no processo de compactação de pós à base de alumina**. 2012. 78f. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo. São Paulo.

SANTOS, D. A., et al. **Técnicas para a disposição de rejeitos de minério de ferro**. Universidade Federal de Ouro Preto, 2012.

SANTOS, I. J. **Estudo da produção de concentrados de minério de ferro a partir dos rejeitos da barragem de Germano**. 2003. Tese (Mestrado) – Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. 2003.

SANTOS, R. S. P. D.; MILANEZ, B. The Global Production Network for iron ore: materiality, corporate strategies, and social contestation in Brazil. **The Extractive Industries and Society**, v. 2, n. 4, p. 756-765, 2015.

SENNA, J. A. D. **Caracterização de argilas de utilização na indústria cerâmica por espectroscopia de reflectância**. 2003. 221f. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

SILVA, A. C. et al. Chemical, mineralogical and physical characteristics of a material accumulated on the river margin from mud flowing from the collapse of the iron ore tailings dam in Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil. **Revista Espinhaço**, v. 5, n. 2, p. 44-53, 2016.

SHAW, M. C. **The fundamentals basics of the hardness test**. USA: ASM, 1973. p.1-15.

SHINHOHARA, N., OKUMIYA, M., HOTTA, T., NAKAHIRA, K., NAITO, M., UEMATSU, K. Formation mechanisms of processing defects and their relevance to the strength in alumina ceramics made by powder compaction process. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 17, p. 4271-4277, 1999.

SILVA, F. L. D. et al. Study of the recovery and recycling of tailings from the concentration of iron ore for the production of ceramic. **Ceramics International**, v. 40, p. 16085–16089, 2014.

SOUZA, C. C.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. **Revista Matéria**, v. 13, 2008.

- SOUZA, V. P. **Análise dos gases emitidos na produção de cerâmicas com adição de resíduos industriais**. 2007. 74f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes.
- TAHA, Y. et al. Natural clay substitution by calamine processing wastes to manufacture fired bricks. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 847-858, 2016.
- TEN, J. G. et al. Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature. **Ceramics International**, v. 36, p. 1951–1959, 2010.
- TEO, P.-T. et al. Recycling of Malaysia's electric arc furnace (EAF) slag waste into heavy-duty green ceramic tile. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2697-2708, 2014.
- TRINDADE, T.; ESTEVES, A. C. C.; BARRONS-TIMONS, A. **Quim. Nova**. 2004. p.798-806.
- TUCCI, A. et al. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1875–1881, 2007.
- VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. **Cerâmica**, v. 46, n 297, p. 14-17, 2000.
- WILLIAM D. CALLISTER, J.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8^a. ed. [S.l.]: Wiley , 2010.
- WOLFF, A. P. **Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da VALE**. 2014. 90f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- YANG, C. et al. Characteristics of the fired bricks with low-silicon iron tailings. **Construction and Building Materials**, v. 70, p. 36-42, 2014.
- YELLISHETTY, M. et al. Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 1283–1289, 2008.
- ZANELLI, C. et al. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 3251–3260, 2011.
- ZHANG, S. et al. Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailing resources. **Journal of Mining Sciences** , v. 42, p. 403-408, 2006.

ZHAO, L. et al. Preparation of novel ceramics with high CaO content from steel slag. **Materials and Design**, v. 64, p. 608-613, 2014.

ZHAO, S.; FAN, J.; SUN, W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials** , v. 50, p. 540-548, 2014.

ZIMMER, A.; BERGMANN, C. P. Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. **Waste Management**, v. 27, p. 59–68, 2007.