



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

MARCOS RINALDO CARVALHO CUNHA JÚNIOR

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS FABRICADAS A
PARTIR DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL**

FORTALEZA

2019

MARCOS RINALDO CARVALHO CUNHA JÚNIOR

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS FABRICADAS A
PARTIR DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Coorientador: Prof. Dr. Halisson de Souza Pinheiro

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C979f Cunha, Marcos Rinaldo Carvalho Júnior.
Formulação e caracterização de peças cerâmicas fabricadas a partir dos produtos da combustão do carvão mineral / Marcos Rinaldo Carvalho Júnior Cunha. – 2019.
69 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, ,
Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira.
Coorientação: Prof. Dr. Halisson de Souza Pinheiro.
1. Produtos da combustão do carvão mineral. 2. Cerâmicas e revestimentos cerâmicos.
3. Uso de rejeitos para a fabricação de revestimento cerâmico. 4. Processamento
cerâmico. 5. Técnicas de caracterização das cerâmicas. I. Título.

CDD

MARCOS RINALDO CARVALHO CUNHA JÚNIOR

FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS FABRICADAS A
PARTIR DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Coorientador: Prof. Dr. Halisson de Souza Pinheiro

Aprovado em: 09/12/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Halisson de Souza Pinheiro (Coorientador)

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (Unilab)

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Efêmero é o poder,

Tal qual a vida é passageira,

Bem maior é saber

Que é pela vida inteira.

(Meu pai, Marcos Rinaldo)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Maria Aires, ao meu pai Marcos Rinaldo e ao meu irmão Ramon Carvalho pelo incondicional apoio, pelo perdão nas ausências e por não medirem esforços para me proporcionar todas as oportunidades ao alcance deles.

À minha namorada Eirilânia Sousa pelo companheirismo, pela compreensão e pela motivação nos momentos mais árduos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Emílio pelo respeito, pela energia e pela disposição contínua em ajudar mesmo nos momentos mais delicados.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Halisson Pinheiro pela amizade, pelas cobranças, pelas orientações, pelas conexões e por todo o suporte.

Aos amigos Alexandre Barreto, Andrey Sindeaux, Carlos Viana, Daniel Melo, Dário Arrais, Felipe Wendrio, Gabriel Melo, Igor Fernandes, Ítalo Maciel, Ítalo Saraiva, Marcellus Nascimento, Marcos Cabral, Maykel Sampaio, Pedro Guilherme e Vitor Leão pelos ensinamentos, pelas boas energias e pela irmandade nos últimos 5 anos.

Aos amigos Gleyder Sousa e Igor Paiva pelas reflexões sobre a vida, pelo convívio e pelas jornadas de estudo.

À coordenação do curso de Engenharia Metalúrgica, em especial ao Antônio Bandeira pelas orientações e disposição contínua a ajudar.

Ao Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais, em especial ao João Paulo pela paciência e pelo auxílio na sinterização das amostras.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais, em especial à Stephany Santos, ao Saymon Rodrigues e ao Leandro Rodrigues pelo suporte nos ensaios.

Ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem, em especial ao Dr. Emerson Miná pela gentileza em auxiliar com a Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Central Analítica da UFC, em especial ao Prof. Dr. Emílio de Castro pelo auxílio no recobrimento das amostras.

RESUMO

Tendo em vista a preocupação crescente com a conservação do meio ambiente e com o adequado descarte de resíduos industriais, tem sido de grande interesse a pesquisa e formulação de técnicas que tenham como pilar o desenvolvimento sustentável. O uso de carvão mineral como combustível em diversos processos industriais como em usinas termoelétricas e siderúrgicas gera quantidades relevantes de resíduos ou subprodutos, chamados produto da combustão do carvão (PCCs). Diante disso, são estudadas alternativas viáveis para o correto descarte ou aplicações tecnológicas desse subproduto com ou sem a adição de fases reforço com o objetivo de reduzir os impactos ambientais causados. Dentre essas aplicações, uma que se apresenta como possível é a utilização dos PCCs para a fabricação de cerâmicas, uma vez que esses resíduos são quimicamente semelhantes a diversas cerâmicas. Diante disso, esse trabalho teve o objetivo de avaliar a viabilidade de fabricar peças cerâmicas a partir do produto da combustão do carvão mineral. Além da fabricação, para a caracterização e análise das amostras prismáticas e circulares produzidas, foram utilizadas as técnicas de: resistência à tração por compressão diametral, microdureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica. Para a determinação das propriedades físicas e mecânicas foram realizados os ensaios de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente. Os resultados obtidos confirmaram o potencial e a viabilidade de uso dos PCCs para compor por completo a matriz de peças cerâmicas.

Palavras-chave: Carvão mineral; produto da combustão do carvão; porcelanato; resíduos do carvão.

ABSTRACT

Given the growing concern with the conservation of the environment and the proper disposal of industrial waste, it has been of great interest the research and formulation of techniques that have as pillar sustainable development. The use of coal as fuel in various industrial processes such as thermoelectric and steel mills generates relevant amounts of waste or by-products, called coal combustion product (CCPs). Therefore, viable alternatives for the correct disposal or technological applications of this by-product are studied with or without the addition of reinforcement phases in order to reduce the environmental impacts caused. Among these applications, one possible approach is the use of CCPs for the manufacture of ceramic tiles, since these residues are chemically similar to several ceramics. Given this, this work aimed to evaluate the feasibility of manufacturing ceramic parts from the product of coal combustion. In addition to the manufacturing, for the characterization and analysis of the prismatic and circular samples produced, the following techniques were used: diametral compression tensile strength, Vickers microhardness, scanning electron microscopy and thermal analysis. For the determination of the physical and mechanical properties the tests of water absorption, role of porosity and bulk density were performed. The results confirmed the potential and feasibility of using CCPs to completely compose the ceramic tiles matrix.

Keywords: Coal; coal combustion product; porcelain; coal waste.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Motivação	16
1.2. Objetivo Geral	17
1.3. Objetivos Específicos	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Carvão mineral	18
2.2. Produtos da combustão do carvão mineral	19
2.3. Cerâmicas e revestimentos cerâmicos	19
2.4. Uso de rejeitos para a fabricação de revestimento cerâmico	21
2.5. Processo de fabricação	21
2.5.1. Secagem em estufa.....	22
2.5.2. Peneiramento	23
2.5.3. Conformação por prensagem	23
2.5.4. Sinterização	24
2.6. Técnicas de caracterização das cerâmicas	26
2.6.1. Análise térmica pelas curvas TGA e DSC	26
2.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
2.6.3. Resistência à tração por compressão diametral (RTCD).....	27
2.6.4. Microdureza Vickers	28
2.6.5. Absorção de água (AA)	29
2.6.6. Porosidade aparente (PA)	30
2.6.7. Massa específica aparente (MEA).....	30
3. MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1. Confeção dos corpos de prova	32
3.1.1. Seleção do material.....	32
3.1.2. Secagem em estufa.....	34

3.1.3.	Peneiramento	35
3.1.4.	Compactação por prensagem.....	35
3.1.5.	Sinterização.....	37
3.2.	Caracterização Térmica.....	39
3.3.	Caracterização Química e Microestrutural.....	39
3.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.4.	Caracterização Mecânica.....	40
3.4.1.	Resistência à tração por compressão diametral (RTCD).....	40
3.4.2.	Microdureza Vickers	40
3.5.	Caracterização Física.....	41
3.5.1.	Análise Visual	42
3.5.2.	Variação mássica	42
3.5.3.	Retração de queima (RQ).....	43
3.5.4.	Absorção de água (AA)	43
3.5.5.	Porosidade Aparente (PA).....	43
3.5.6.	Massa específica aparente (MEA).....	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.	Caracterização Térmica	47
4.2.	Caracterização Química e Microestrutural.....	49
4.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
4.3.	Caracterização Mecânica.....	52
4.3.1.	Microdureza Vickers	52
4.3.2.	Resistência à tração por compressão diametral (RTCD).....	54
4.4.	Caracterização Física.....	56
4.4.1.	Variação mássica	57
4.4.2.	Retração de queima (RQ).....	58
4.4.3.	Absorção de água (AA)	59

4.4.4. Porosidade aparente (PA)	61
4.4.5. Massa específica aparente (MEA)	62
5. CONCLUSÕES	64
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	66
REFERÊNCIAS.....	67

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AA	Absorção de Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CP	Corpo de prova
DEMM	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MEA	Massa Específica Aparente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Porosidade Aparente
PCCs	Produtos da Combustão do Carvão Mineral
RQ	Retração de Queima
RTCD	Resistência à tração por compressão diametral
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UFC	Universidade Federal do Ceará

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação dos corpos de prova.....	32
Tabela 2 - Composição química dos PCCs analisados.....	33
Tabela 3 - Resumo dos resultados obtidos para as caracterizações físicas e mecânicas dos corpos de provas.	47
Tabela 4 – Valores de Microdureza Vickers obtidos.	53
Tabela 5 – Resultados médios e desvios padrões dos valores de microdureza Vickers obtidos.....	53
Tabela 6 - Resultados obtidos para resistência à tração por compressão diametral.	54
Tabela 7 - Resultados obtidos para outras propriedades mecânicas pelo ensaio de compressão.....	56
Tabela 8 - Massas secas, úmidas e imersas obtidas para a caracterização física. ..	56
Tabela 9 – Resultados de variação mássica obtidos.	57
Tabela 10 – Resultados obtidos para retração de queima.	59
Tabela 11 - Resultados de absorção de água obtidos.	60
Tabela 12 - Classificação das cerâmicas prensadas de acordo com a absorção de água.	60
Tabela 13 - Resultados de porosidade aparente obtidos.	61
Tabela 14 - Resultados de massa específica aparente obtidos.	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pilha de Carvão Mineral.....	18
Figura 2 – Revestimentos cerâmicos aplicados em construções contemporâneas: a) Fachada de uma residência; b) Opera House, em Sydney, Austrália.....	20
Figura 3 - Fluxograma de processamento de matéria prima para fabricação de porcelanato.....	22
Figura 4 - Representação esquemática das etapas de conformação por prensagem.	24
Figura 5 - Estágios da sinterização. (a) Partículas de pó; (b) Estágio inicial; (c) Estágio intermediário; (d) Estágio final.....	25
Figura 6 - Representação esquemática do ensaio de compressão diametral.....	28
Figura 7 - Representação esquemática do ensaio de microdureza Vickers.....	29
Figura 8 - Difratoograma dos produtos da combustão do carvão mineral analisados.	34
Figura 9 - Estufa utilizada na secagem dos PCCs.	34
Figura 10 - Conjuntos de peneiras de telas utilizadas no peneiramento dos PCCs. .	35
Figura 11 - Moldes de aço com seção circular (à esquerda) e com seção prismática (à direita) utilizados para a confecção dos corpos de prova.....	36
Figura 12 - Processo de compactação por prensagem. a) Preenchimento de molde de seção prismática com os PCCs; b) Prensa hidráulica utilizada na compactação dos corpos de prova.....	37
Figura 13 - Sinterização dos corpos de prova. a) Corpos de prova colocados no forno sobre blocos cerâmicos cobertos por alumina; b) Forno utilizado para a sinterização dos corpos de prova.....	38
Figura 14 - Programação da sinterização aplicada aos corpos de prova.....	38
Figura 15 - Perfil esquematizado de distribuição das impressões de microdureza nas amostras.....	41
Figura 16 - Arranjo utilizado para a imersão das amostras em água destilada.	42
Figura 17 - Arranjo utilizado para a obtenção da massa imersa dos corpos de prova.	44
Figura 18 - Corpos de prova de seção circular sinterizados fabricados a partir dos PCCs.....	46
Figura 19 - Corpos de prova de seção prismática sinterizados fabricados a partir dos PCCs.....	46

Figura 20 - Curvas TGA e DSC dos PCCs analisados.....	48
Figura 21 - Micrografia produzida por MEV com magnificação de 500x.	49
Figura 22 - Micrografia produzida por MEV com magnificação de 250x.	50
Figura 23 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da matriz cerâmica dos corpos de prova sinterizado.	51
Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x para corpos de prova cerâmicos com proporções de 0%p, 10%p, 20%p e 30%p de PCCs misturados a granito Asa Branca.....	52

1. INTRODUÇÃO

Como umas das principais fontes energéticas dos processos industriais, o carvão mineral é utilizado em larga escala especialmente nos segmentos da indústria de base como usinas siderúrgicas e termelétricas. Durante a queima desse carvão mineral, para que seja liberada energia ao processo, são gerados resíduos chamados de Produtos da Combustão do Carvão (PCCs), que apesar de ter composição variável de acordo com a origem e com o processo de queima do carvão, tipicamente são compostos por metais pesados e outros elementos potencialmente nocivos, como o Enxofre, o Ferro e o Alumínio (SANTOS, 2003) necessitando, portanto, de um descarte ou reutilização cuidadosos.

Diante do avanço industrial acelerado das últimas décadas, principalmente em regiões dos EUA e China, tem-se tornado crescente a demanda pelos produtos produzidos pelas indústrias de base, impactando, com isso, em maior consumo de carvão nos processos, gerando uma quantidade preocupante de resíduos. Somado a isso, a preocupação da opinião pública com a preservação do meio ambiente, refletido na aplicação de normas e tratados mais rígidos quanto o descarte e armazenamento de resíduos prejudiciais à natureza, direcionou maior atenção a esses resíduos, tornando necessário o desenvolvimento de soluções tecnológicas para aproveitamento econômico responsável das cinzas do carvão.

A utilização dessas cinzas como subproduto da produção de peças cerâmicas, como é proposto nesse trabalho, gera inúmeros benefícios econômicos e ambientais, como: menor necessidade e redução de custos com depósitos ou aterros de resíduos; prevenção de contaminação da natureza gerada por descartes indevidos que podem gerar impactos como lixiviação; além da produção de peças cerâmicas para aplicações comerciais a um baixo custo.

Diante disso, são fundamentais pesquisas para caracterizar e submeter a testes os PCCs, nos quais já foram identificados elementos químicos de interesse, com o intuito de avaliar a aplicabilidade do reaproveitamento dos resíduos do carvão mineral para a formulação de produtos cerâmicos, por meio de soluções tecnológicas que contribuam para um desenvolvimento sustentável ecológica e economicamente.

São exemplos de trabalhos que se dedicaram a estudar o reaproveitamento de resíduos do carvão mineral:

- Vasconcelos (2018) avaliou a utilização de cinzas de carvão mineral produzidas em usina termelétrica para a construção de camadas de pavimentos.
- Pinheiro (2016) comprovou a viabilidade da utilização de rejeitos do Granito Asa Branca com adição de PCCs para a fabricação de revestimento cerâmico.
- Sabedot, Sundstron, et al. (2011) que caracterizou e avaliou possíveis aplicações para as cinzas da combustão do carvão mineral geradas em usinas termelétricas.
- Siqueira (2011) desenvolveu procedimento para a reutilização de resíduos das cinzas de carvão mineral para a produção de argamassas.
- Nogueira (2011) avaliou a viabilidade de aproveitamento de cinzas volantes residuais geradas por reator de leito fluidizado circulante para a produção de blocos para a construção civil.

1.1. Motivação

O presente trabalho tem como justificativa o estudo e formulação de soluções tecnológicas viáveis para destinar a produção massiva de PCCs, especialmente tendo em vista as instalações recentes no estado do Ceará da Usina Termelétrica do Pecém e da Companhia Siderúrgica do Pecém. Os resíduos produzidos nos processos dessas empresas, caso não tenha destino de reaproveitamento, serão simplesmente depositados em aterros de armazenamento o que não é interessante nem do ponto de vista econômico e nem ambiental.

Conforme identificado em outros estudos, os PCCs analisados nesse trabalho possuem composição química que se assemelha a vários materiais cerâmicos. Com isso, o objetivo é caracterizar e avaliar a viabilidade dessas cinzas serem utilizadas como subprodutos de peças cerâmicas.

1.2. Objetivo Geral

Fabricar e caracterizar peças cerâmicas produzidas a partir dos produtos da combustão do carvão mineral (PCCs) gerados por usina termelétrica para aplicação tecnológica sustentável como alternativa de aproveitamento dos altos volumes gerados de resíduos do carvão mineral em processos industriais.

1.3. Objetivos Específicos

- Fabricar corpos de prova cerâmicos a partir dos produtos da combustão do carvão mineral;
- Avaliar propriedades térmicas das matérias primas utilizadas na fabricação dos corpos de prova;
- Realizar caracterização química e microestrutural dos corpos de prova fabricados;
- Analisar comportamento a partir de ensaios físicos (absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente) e mecânicos (compressão diametral e microdureza) dos corpos de prova confeccionados;
- Realizar comparativo com os resultados obtidos por Pinheiro (2016);
- Analisar adequação das peças cerâmicas fabricadas às especificações normatizadas pela ABNT para materiais cerâmicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Carvão mineral

O carvão mineral, formado pela decomposição da matéria orgânica durante milhões de anos sob determinadas condições de temperatura e pressão, é um combustível natural fóssil, fonte importante geradora de energia em diversos setores industriais. O calor liberado pela queima dele é utilizado, por exemplo, na geração de energia elétrica em usinas termelétricas ou mesmo para a geração de energia térmica necessária para outros processos de produção (ANEEL, 2009).

O carbono é o principal elemento químico presente no carvão. Além dele, estão também presentes em proporções relevantes o hidrogênio, além do enxofre, nitrogênio, oxigênio e halogênios.

Embora tenha sido uma das primeiras fontes de energia utilizadas em larga escala pelo homem e ainda corresponda por parcela significativa da geração de energia no mundo, o carvão vem perdendo espaço na matriz energética para outros combustíveis devido a sua origem fóssil que implica fortes impactos socioambientais associados especialmente às emissões de gases, como o gás carbônico, durante a combustão que despeja na natureza elementos tóxicos como carbono e enxofre.

Figura 1 - Pilha de Carvão Mineral.



Fonte: RPM Solutions.

2.2. Produtos da combustão do carvão mineral

Em processos que usam carvão mineral como combustível, como em plantas industriais como a de uma Termelétrica ou Usina Siderúrgica, é produzido um subproduto de cinzas gerado a partir da queima do carvão mineral nos processos de combustão pulverizada no interior da caldeira onde ocorre a queima.

Durante a combustão, tendo em vista a formação de diferentes zonas de temperaturas no interior das caldeiras, as cinzas do carvão pulverizado irão apresentar diferentes granulometrias, densidades, microestruturas e outras características físico-químicas, podendo classificá-las em 3 grupos principais (MARTINS, 2001): cinzas volantes ou *fly ash*, materiais de menor granulometria constituído em grande parte por partículas esféricas, cinzas de fundo ou *bottom ash*, material de granulometria maior que fica segregado no fundo do reator, e escórias, apresentam granulometria mais grosseira e altos teores de carbono incombusto.

Quando esse produto da queima do carvão é composto por cinzas volantes, cinzas pesadas e escórias, sendo não imiscível, ele pode ser classificado como os produtos da combustão do carvão mineral ou PCCs.

No Brasil, estima-se que sejam geradas 4 milhões de toneladas de cinzas de carvão mineral por ano, estando esse contingente ainda sujeito a aumento com a ampliação de indústrias dos setores de base, como a produção de aço e geração de energia. Então, dadas as grandes quantidades de rejeitos de PCCs produzidos em plantas industriais que utilizam o carvão como fonte energética, aliado a presença de elementos de interesse que podem proporcionar características importantes para o uso em cerâmicas (SABEDOT, SUNDSTRON, *et al.*, 2011), os estudos científicos de viabilidade e ampliação das aplicações tecnológicas tem avançado nos últimos anos, culminando com aplicações na fabricação de argamassas, cimentos e cerâmicas.

2.3. Cerâmicas e revestimentos cerâmicos

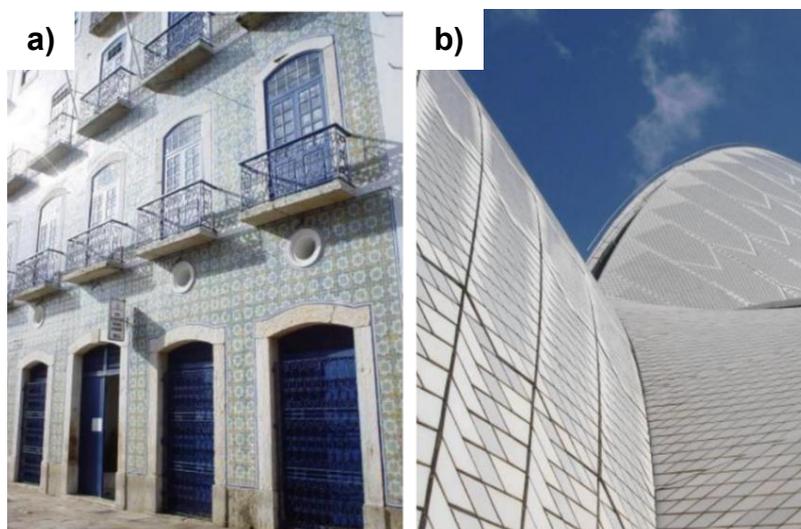
As cerâmicas são compostos inorgânicos que precisam ser conformados (por prensagem, extrusão ou por outros processos) e submetidos a altas temperaturas de sinterização para obterem propriedades desejáveis (SANTOS, 2003). Devido às suas características físico-químicas e composições geralmente formadas por óxido metálico, boreto, carbetto, nitreto, ou uma mistura que pode incluir ânions, confere às

cerâmicas propriedades características como: alta dureza e geralmente boa capacidade de isolamento térmico e elétrico. Tais características, bem como a variedade de composições, permitem às cerâmicas uma série de aplicações tecnológicas, tornando-a importante economicamente. Nesse contexto, o Brasil se notabiliza por possuir uma grande variedade desses produtos (CABRAL, 2009).

Uma das principais aplicações desse material ocorre na forma de placas cerâmicas para revestimentos, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, devido às características típicas como a durabilidade, facilidade de higienização, além de boas propriedades mecânicas. Em geral, essas placas são secadas e queimadas a temperatura de sinterização, podendo ser esmaltadas ou não esmaltadas. Visando atender as especificações requeridas pelo mercado, a fabricação dos revestimentos cerâmicos exige controle rigoroso para a garantia da qualidade dos produtos.

Também conhecidos como grês porcelanato ou ainda chamado de granito cerâmico, os porcelanatos são um dos mais aplicados tipos de revestimentos cerâmicos, especialmente para aplicações estéticas com fins arquitetônicos, por serem leves e possuírem superfície brilhosa, capaz de refletir o ambiente, além de características como dureza superficial, impermeabilidade, altas resistências mecânica e à abrasão (MELO, 2006). Isso se deve especialmente ao fato de os porcelanatos possuírem como principal característica baixa absorção de água (SANCHES, ORTS, *et al.*, 2001).

Figura 2 – Revestimentos cerâmicos aplicados em construções contemporâneas:
a) Fachada de uma residência; b) Opera House, em Sydney, Austrália.



Fonte: Oliveira e Hotza (2015).

2.4. Uso de rejeitos para a fabricação de revestimento cerâmico

Os resíduos produzidos por empresas que possuem o carvão mineral em sua matriz energética podem gerar diversos impactos ambientais quando não manejados da forma correta. Altos custos são necessários para o correto transporte e armazenamento, os aterros que poderiam ser o destino desses resíduos são esgotados rapidamente, além de não ser uma preocupação genuína de todas as empresas adotar práticas que impeçam esses resíduos de serem deixados em áreas impróprias e sem as medidas de proteção adequadas (SIQUEIRA, 2011). Com isso, grande esforço tem sido direcionamento, nos últimos anos, para estudos que tem por objetivos analisar alternativas viáveis de reutilização dos resíduos produzidos, avaliar as potencialidades desses resíduos, como os PCCs, direcionando o uso deles para aplicações tecnológicas em outros processos industriais, buscando com isso, minimizar os custos e o impacto ambiental gerado por esses resíduos.

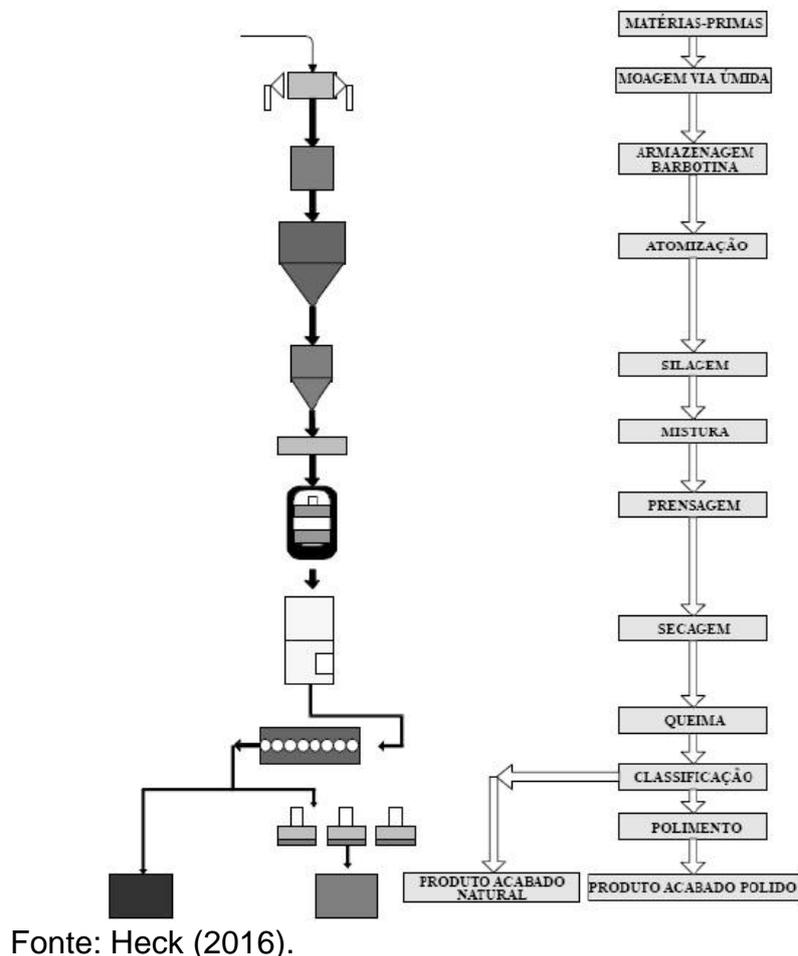
Diante desse cenário, uma opção viável que reduza a preocupação com a questão ambiental, bem como ofereça retorno econômico pela comercialização de uma matéria prima para a produção peças cerâmicas, torna o processo de reciclagem desses PCCs, ou seja, o reaproveitamento desse material para um novo produto, uma opção viável e interessante economicamente. Além da redução das possibilidades de agressão ambiental pelos resíduos tóxicos, um outro benefício ambiental da reutilização é a minimização para extração de recursos naturais, muitas vezes não renováveis (REIJNDERS, 2000).

2.5. Processo de fabricação

Devido às aplicações comerciais ligadas a parte estética de estruturas arquitetônicas, a produção do porcelanato exige um processo de produção criterioso similar ao processo utilizado na fabricação de outras cerâmicas (Figura 3). Estando as características requeridas para o porcelanato final diretamente ligadas a qualidade da matéria prima escolhida, o critério exigente é aplicado a seleção dos resíduos utilizados para que seja obtido o resultado esperado.

Para a produção de porcelanatos de alta qualidade, alguns aspectos físicos e químicos são avaliados. Dentre eles, uma das características que se destaca pela sua relevância para a análise, é a absorção de água dessas peças (PINHEIRO, 2006), fator que está diretamente associado a porosidade obtida no material sinterizado. Diante disso, entender os métodos de fabricação e os mecanismos de melhorias das propriedades tem sido alvo de estudos com o objetivo de ampliar o campo de aplicações tecnológicas dos porcelanatos fabricados.

Figura 3 - Fluxograma de processamento de matéria prima para fabricação de porcelanato.



2.5.1. Secagem em estufa

A etapa de secagem tem como objetivo eliminar excesso de humidade remanescente nas partículas do material processado após o processo de peneiramento. Essa etapa é de fundamental importância no processamento cerâmico,

tendo em vista que a redução da umidade visa reduzir a adesão das partículas do material às telas do processo de peneiramento a seguir, além de diminuir também a duração do ciclo de queima e melhorar a resistência dos corpos cerâmicos obtidos. Isso acontece porque essa característica está associada a densificação causada pelo empacotamento atômico e atração das partículas o que contribui para aumentar as forças de ligação entre as mesmas (OLIVEIRA, 2000).

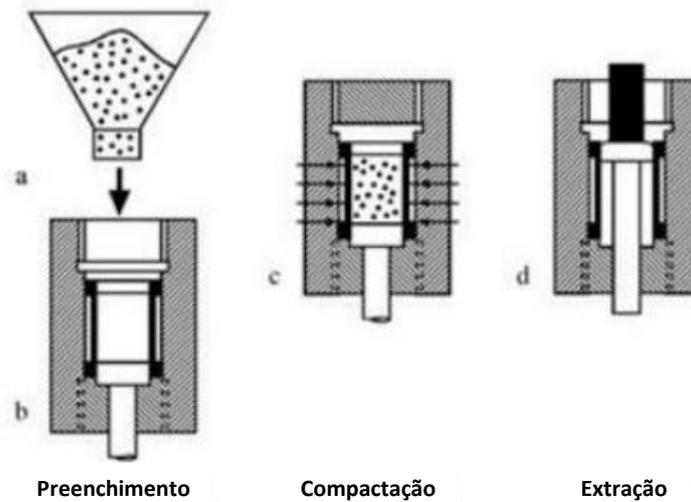
2.5.2. Peneiramento

Na sequência da secagem, vem o processo de peneiramento que é feito com o objetivo de separar, em um material, as partículas que já estão na granulometria exigida para ser trabalhado e as partículas que ainda estão com dimensões maiores. Dentre os principais métodos utilizados, esse procedimento pode ser feito pelo acoplamento de um conjunto de peneiras de telas, constituídas por fios metálicos trançados geralmente em duas dimensões de forma que deixem entre si aberturas de dimensões determinadas, o qual tem o propósito de filtrar as partículas do material que é alimentado nas peneiras. Convencionalmente, a granulometria das peneiras é exibida na unidade *mesh* que representa o número de aberturas de uma mesma dimensão num comprimento de 25,4 mm (CETEM/MCT, 2010). Nesse caso, as partículas que ficam retidas na peneira recebem o nome de *oversize*, enquanto que aquelas que passam pela peneira são chamadas de *undersize*, determinando a partir disso a faixa de dimensões que cada partícula pertence.

2.5.3. Conformação por prensagem

A conformação por prensagem é uma operação baseada na compactação, através de uma pressão exercida, das partículas de pó, já em granulometria adequada obtidas das etapas anteriores do processamento, que preenchem um molde no formato desejado com o objetivo de confeccionar o corpo cerâmico que será analisado (CETEM/MCT, 2010). De forma simplificada, a operação (*Figura 4*) compreende três etapas: (a) e (b) preenchimento da cavidade do molde, (c) compactação do material colocado no molde e (d) extração da peça final.

Figura 4 - Representação esquemática das etapas de conformação por prensagem.



Fonte: Pallone (2013).

Além da conformação da peça cerâmica na forma desejada, a prensagem é também importante no controle de algumas características valiosas para garantir um melhor desempenho do corpo cerâmico quando sinterizado. Uma dessas características é a porosidade interna, fator que está diretamente relacionado a permitir maior densidade de empacotamento na estrutura das partículas e, portanto, pela ação da pressão, é reduzida a fim de melhorar o estado de agregação e resistência mecânica da peça obtida.

Para realizar a operação de conformação por prensagem, a maneira mais fácil e mais utilizada, devido à flexibilidade quanto ao tamanho e formato das peças, é realizá-la utilizando uma prensa hidráulica manual. Embora seja simples, essa etapa é de fundamental importância para a qualidade do produto cerâmico obtido, sendo de extrema importância cuidados (RICHERSON, 2006) com: os gradientes de pressão aplicados, desgaste dos moldes e aprisionamento de ar, a fim de evitar trincas, quebras e garantir a correta moldagem do pó utilizado.

2.5.4. Sinterização

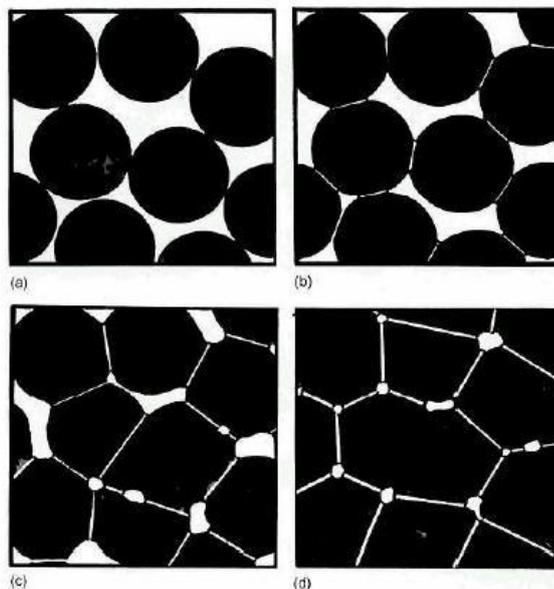
A sinterização é o processo que costuma ser o último do processamento cerâmico. É nessa etapa onde os corpos, produzidos a partir do pó processado anteriormente, sofrerão uma série de transformações pela ação de um tratamento térmico a altas temperaturas com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas

desejáveis para as peças finais, como, por exemplo, resistência mecânica, resistência à abrasão e brilho superficial.

Com o objetivo de evitar efeitos indesejados nas peças, é necessário bastante critério na definição da programação para a sinterização, tendo em vista que dependendo do nível de agressividade da retração volumétrica que acontece pela ação dos gradientes de temperatura aplicados, além de perdas de umidade, matérias orgânicas e alguns gases devido às altas temperaturas, pode ocasionar trincas irreversíveis às peças sinterizadas (CABRAL, 2009).

A temperatura para que ocorra a sinterização completa pode variar entre 700°C e 1800°C, dependendo de características da matéria prima utilizada, como a composição química (KINGERY, 1975). Nessa etapa, as partículas da matéria prima antes sem resistência e com ligações fracas, agora se encontram fortemente ligadas entre si. Além disso, os principais objetivos dessa etapa ficam por conta de vitrificar a massa de matéria prima, reduzindo a porosidade e impactando com isso em baixos valores de absorção de água, o que é uma característica fundamental para as cerâmicas produzidas. A sinterização pode ser dividida em alguns estágios (*Figura 5*), sendo eles: (a) e (b) Transformação dos contatos entre as partículas em ligações sinterizadas, (c) Conexão entre os poros e (d) aumento da proporção de poros fechados com o crescimento de grãos (GERMAN, 1997).

Figura 5 - Estágios da sinterização. (a) Partículas de pó; (b) Estágio inicial; (c) Estágio intermediário; (d) Estágio final.



Fonte: Félix (2001).

2.6. Técnicas de caracterização das cerâmicas

Neste tópico estão detalhadas as técnicas utilizadas para a caracterização química e microestrutural, além de ensaios mecânicos e físicos aplicados aos corpos de provas do material analisado após a sinterização.

2.6.1. Análise térmica pelas curvas TGA e DSC

A Análise Termogravimétrica (TGA do inglês *Thermogravimetric Analysis*) configura uma técnica de análise térmica que acompanha as variações de massa (perdas e ganhos) em função do tempo ou temperatura em uma amostra analisada, enquanto essa é submetida a condições de temperatura e atmosfera controladas (DENARI, 2012). Além dela, uma outra técnica auxiliar nas análises térmicas do comportamento de um determinado material é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) a qual mapeia as variações de fluxo de calor (endotérmico ou exotérmico) em função da temperatura apresentados pelo material submetido a uma programação controlada de aquecimento, sendo aplicada principalmente na determinação de temperaturas e entalpias de fusão e cristalização, além da definição de temperatura de transição vítrea.

Alguns fenômenos responsáveis por promover alterações de massa e fluxo de calor que serão registrados durante o levantamento das curvas TGA e DSC do material são, por exemplo, formações de óxidos, volatilização de umidade absorvida, cristalizações e reações de fusão e decomposições. Com isso, essas técnicas podem ser empregadas na caracterização de materiais uma vez que monitora o comportamento da amostra e permite melhor compreensão quanto as reações que acontecem internamente em um determinado material quando submetido a condições pré-estabelecidas (PINHEIRO, 2016).

2.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica microscópica de formação de imagem de altas resoluções responsável por gerar informações fundamentais para

a análise de superfícies de amostras metálicas, cerâmicas, poliméricas, biológicas, entre outros materiais.

O princípio de funcionamento dessa técnica consiste na utilização feixes de elétrons que, orientados por um sistema de bobinas, são responsáveis por varrer uma área do material (MALISKA, 2015). Os elétrons e fótons resultados da interação do feixe com a superfície da amostra são captados pelos detectores, formando, com isso, as imagens.

Além de permitir investigar as amostras com uma magnificação da ordem de centenas de milhares de vezes, o Microscópio Eletrônico de Varredura é ainda capaz de verificar composição química pontual e outras características do material analisado quando acoplado a ele equipamentos que realizam espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que capta as emissões atômicas de raios-x da amostra, possibilitando a identificação e mapeamento de elementos químicos presentes pontualmente (CABRELON e BOSCHI, 2005).

2.6.3. Resistência à tração por compressão diametral (RTCD)

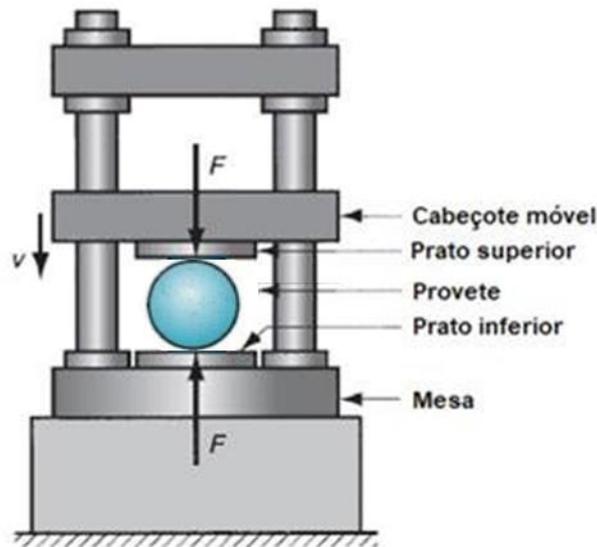
O teste de resistência à compressão diametral representa um dos ensaios mais utilizados para medição a resistência à tração de materiais frágeis como as cerâmicas, uma vez que devido a essa mesma característica é impossível realizar ensaio mecânico de tração nesses materiais. O ensaio, também conhecido como *Brazilian Test* (Ensaio Brasileiro) ou Ensaio de Tração Indireta, consiste em submeter amostras cilíndricas a uma carga de compressão aplicada em planos paralelos diametralmente opostos. O ensaio testa a resistência mecânica à tração do material, tendo em vista que esta configuração de carga gera um plano de tensões de tração razoavelmente uniforme no plano perpendicular ao da aplicação da carga (COSTA, 2014). Dessa forma, a ruptura ocorre ortogonalmente à direção da carga aplicada, sendo uma vantagem desse ensaio a fratura iniciar no interior da amostra não dependendo, portanto, da superfície da amostra ensaiada.

Segundo a norma ABNT NBR 7222:2011, aplicada ao concreto, mas que é utilizada de forma adaptada para corpos cerâmicos, a resistência à tração por compressão diametral é determinada em MPa a partir da Equação 1.

$$RTCD = \frac{2F}{\pi d l} \quad (1)$$

Onde F é a força máxima obtida no ensaio (expressa em N), d é o diâmetro do corpo de prova (expresso em mm) e l é o comprimento do corpo de prova (expresso em mm).

Figura 6 - Representação esquemática do ensaio de compressão diametral.



Fonte: Groover (1996), adaptado.

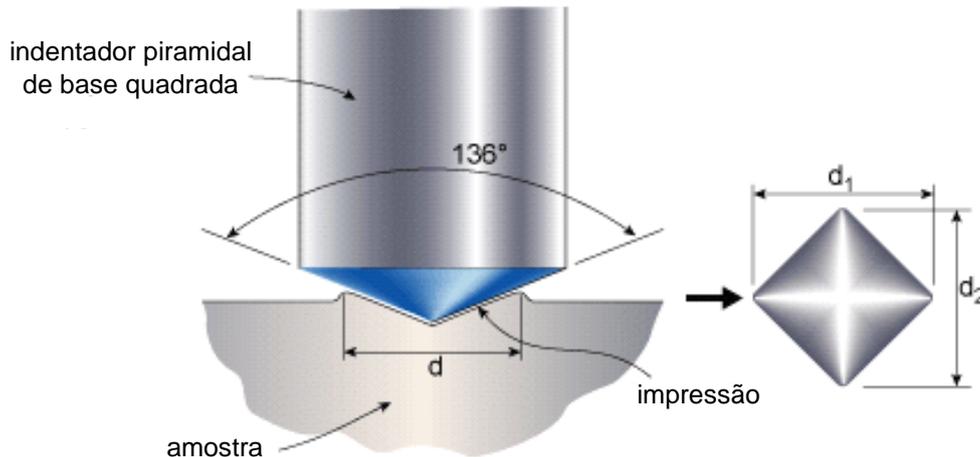
2.6.4. Microdureza Vickers

A dureza de um material está associada a resistência dele à deformação plástica. Quando se deseja obter a magnitude dessa propriedade de maneira localizada, o que é mais adequado, por exemplo, para a análise de amostras cerâmicas, é aplicado o ensaio de microdureza o qual possui como um dos principais métodos a Microdureza Vickers que se baseia na resistência que o material ensaiado oferece à penetração de um indentedor de diamante em formato de pirâmide de base quadrada submetido a uma determinada carga (CALLISTER e RETHWISCH, 2007). Com isso, o valor de dureza Vickers (HV) é definido, conforme a Equação 2, pela razão entre a carga aplicada e a área superficial da impressão deixada pelo penetrador, a qual é proporcional a carga e pode ser calculada, com o auxílio de um microscópio acoplado, a partir da medição das diagonais das impressões.

$$HV = 1,8544 \frac{F}{\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2} \quad (2)$$

Onde F é a carga aplicada ao penetrador (em kgf), d₁ e d₂ são as diagonais das impressões (em mm).

Figura 7 - Representação esquemática do ensaio de microdureza Vickers.



Fonte: Mathers (2009), adaptado.

2.6.5. Absorção de água (AA)

A absorção de água é uma das principais propriedades de um corpo cerâmico e a forma mais usual de caracterizar os revestimentos cerâmicos, podendo variar de quase zero, como é o caso dos porcelanatos, até 20% para azulejos. Tal importância decorre do fato dessa característica estar diretamente associada com a porosidade da peça que se relaciona com outras importantes propriedades como a resistência mecânica e resistência ao impacto (CABRAL, 2009).

Portanto, a absorção de água é uma característica que afeta diretamente a durabilidade dos materiais cerâmicos (RAJAMANNAN, RAMESH, *et al.*, 2011), além de ser critério de classificação para determinar as aplicações e utilizações das cerâmicas de acordo a norma ABNT NBR 13817:1997. Segundo a NBR 13818:1997, a absorção de água é expressa percentualmente conforme a Equação 3.

$$AA (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s}\right) \times 100\% \quad (3)$$

Onde m_s é a massa do corpo de prova seco e m_u é a massa do corpo de prova úmido (saturado).

2.6.6. Porosidade aparente (PA)

Assim como a absorção de água (AA), o teste da porosidade aparente é também uma propriedade de fundamental importância para a caracterização de amostras cerâmicas, sendo realizado com o objetivo de avaliar fenômenos as quais as cerâmicas são submetidas durante a sinterização como a variação de porosidade e densificação. Nesse contexto, o ensaio de porosidade aparente complementa as informações obtidas nas outras caracterizações físicas, uma vez que ele é realizado com o objetivo de quantificar percentualmente o volume total de poros em relação ao volume total da amostra, conforme mostrado na Equação 4 (MORAES, 2007). Dessa forma, fornecendo informações relevantes na investigação do comportamento mecânico das peças cerâmicas em determinadas condições, tendo em vista que é possível relacionar a quantidade de poros a resistência mecânica, de forma simplificada, quanto menos poros, maior a resistência.

$$PA(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100\% \quad (4)$$

Onde m_u é a massa do CP úmido, m_s é a massa do CP seco e m_i é a massa do CP imerso.

2.6.7. Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente é uma propriedade dos corpos cerâmicos que quantifica o volume total de poros fechados, evidenciando o grau de leveza. Dessa forma, essa característica define tecnicamente o peso da cerâmica por metro quadrado, sendo considerado, assim como outras propriedades cerâmicas, critério importante na definição da qualidade e das aplicações das peças.

É um ensaio que complementa a informação obtida com o teste de absorção de água, uma vez que ele evidencia o grau de densificação, orientando, assim, de forma mais clara o possível comportamento mecânico do material para determinadas condições. Essa relação, pode ser definida de forma simplificada como quanto menor

porosidade e absorção de água, maior a massa específica aparente, já que quanto maior a densificação da matéria prima durante a queima, menos vazios existirão no material sinterizado. Dessa forma, a massa específica aparente é obtida a partir da Equação 5 (TORQUATO, 2005):

$$MEA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_{\text{água}} \quad (5)$$

Onde m_s é a massa do CP seco (em g), m_u é a massa do CP úmido (em g), m_i é a massa do CP imerso (em g) e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água (em g/cm³).

3. MATERIAL E MÉTODOS

A seguir, estão detalhados os métodos utilizados para a confecção e caracterização dos corpos de prova utilizados neste trabalho.

3.1. Confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram todos produzidos nas mesmas condições de processamento e sinterização. Para fins de identificação, as amostras foram nomeadas de acordo com o exibido na Tabela 1.

Tabela 1 - Identificação dos corpos de prova.

Tipo de Amosta	Abreviatura	Descrição
Circular	CP – Cn	Corpo de Prova – Circular n
Prismática	CP – Pn	Corpo de Prova – Prismático n

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.1. Seleção do material

Diante das potencialidades dos rejeitos de carvão mineral para serem utilizados em diversas aplicações tecnológicas, esse estudo baseia-se na análise da viabilidade de utilização de rejeitos do carvão mineral de usinas termelétricas como componente único na produção de peças cerâmicas. Diante disso, o material selecionado para ser processado e confeccionadas as peças é proveniente da empresa MPX (Estados Unidos da América, EUA) cedido gentilmente para o desenvolvimento da pesquisa. A composição química obtida por Fluorescência de Raios-X dos PCCs utilizados na fabricação das amostras está exibida na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química dos PCCs analisados.

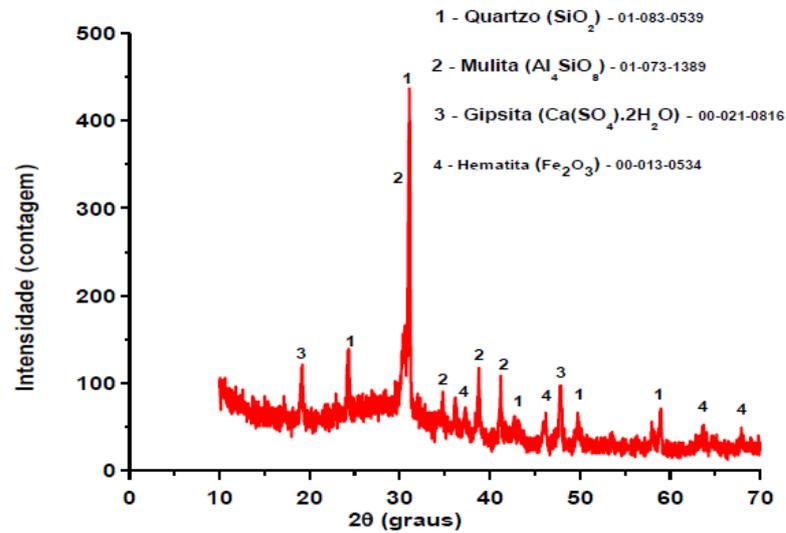
Componente	Massa (%)
Si	59,17
Al	13,17
Fe	10,34
K	6,11
Ca	4,97
Ti	2,91
S	0,84
Outros elementos	2,09

Fonte: Pinheiro (2016).

Portanto, é constatado, por meio dos componentes identificados na Fluorescência de Raios-X, a potencialidade de utilização dos PCCs para a fabricação de revestimentos cerâmicos, tendo em vista a presença em grande proporção de elementos químicos de interesse conforme indicado por Cabral (2009) que trata da utilização de rejeito do granito *Rain Forest* para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

Além disso, de acordo com Pinheiro (2016) a análise da caracterização por Difração de Raios-X nos PCCs utilizados revelou um padrão de fases cristalinas de quartzo (SiO_2), mulita (Al_4SiO_8), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hematita (Fe_2O_3) conforme o difratograma mostrado na Figura 8. É importante, destacar a presença de uma sobreposição de picos de difração correspondente às fases (SiO_2) [101] e (Al_4SiO_8) [210] em aproximadamente $2\theta = 31,12^\circ$, além da maior intensidade do pico de hematita (Fe_2O_3) [104], a qual é responsável pelo aspecto brilhoso do corpo cerâmico (RAJAMANNAN, SUNDARAM, *et al.*, 2013), é encontrada em aproximadamente $2\theta = 39,1^\circ$. Um acentuado halo é também observado no difratograma entre $2\theta = 10^\circ$ e 20° e entre $2\theta = 50^\circ$ e 60° , indicando uma grande quantidade de material amorfo, referente à matéria orgânica do carvão (BRYERS, 1996).

Figura 8 - Difratoograma dos produtos da combustão do carvão mineral analisados.



Fonte: Pinheiro (2016).

3.1.2. Secagem em estufa

Após escolhido o resíduo a ser utilizado como matéria prima, os pós dos PCCs foram colocados em um cadinho e submetidos a um processo de secagem em estufa do Laboratório de Materiais Cerâmicos (DEMM/UFC) (Figura 9) por 1 hora a 110°C com o objetivo de eliminar a umidade excedente ligada às partículas do material.

Figura 9 - Estufa utilizada na secagem dos PCCs.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.3. Peneiramento

Em seguida, o material obtido após secagem foi classificado por peneiramento utilizando um conjunto de peneiras (Figura 10) de telas até que fosse obtidas dimensões inferiores a 200 mesh (ou 75 μm) que é a granulometria desejada para as partículas serem trabalhadas nas etapas posteriores.

Figura 10 - Conjuntos de peneiras de telas utilizadas no peneiramento dos PCCs.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.4. Compactação por prensagem

Para a caracterização e melhor manuseio no estudo do material foi necessária a confecção de corpos de prova. Inicialmente foi adicionada água destilada na proporção de 5% em volume (5 mililitros de água destilada para cada 100 g de PCCs) ao pó secado na estufa na função de ligante e misturada manualmente até a uniformidade da umidade em todo o volume de material. Essa etapa tem o objetivo de melhorar a consistência da massa e as condições de processamento, favorecendo a resistência mecânica requerida para a peça obtida ao final do processo.

Tendo em vista as diferentes caracterizações as quais o material avaliado neste trabalho foi submetido, foram confeccionados corpos de prova em 2 formatos de seção diferentes, sendo um deles de seção circular e o outro de seção prismática. Para isso, foram utilizados 2 tipos de moldes com matrizes de aço (Figura 11), sendo

um deles de seção circular (discos) com diâmetro de 18,9 mm e o outro de seção prismática com dimensões (comprimento x largura x altura) de 116 x 25 x 30 mm. Para o preenchimento dos moldes, foi definido experimentalmente a utilização de 5 g de PCCs para o primeiro molde e 60g de PCCs para o segundo molde, tendo sido utilizada balança eletrônica do Laboratório de Materiais Cerâmicos (DEMM/UFC) para a pesagem dessas massas.

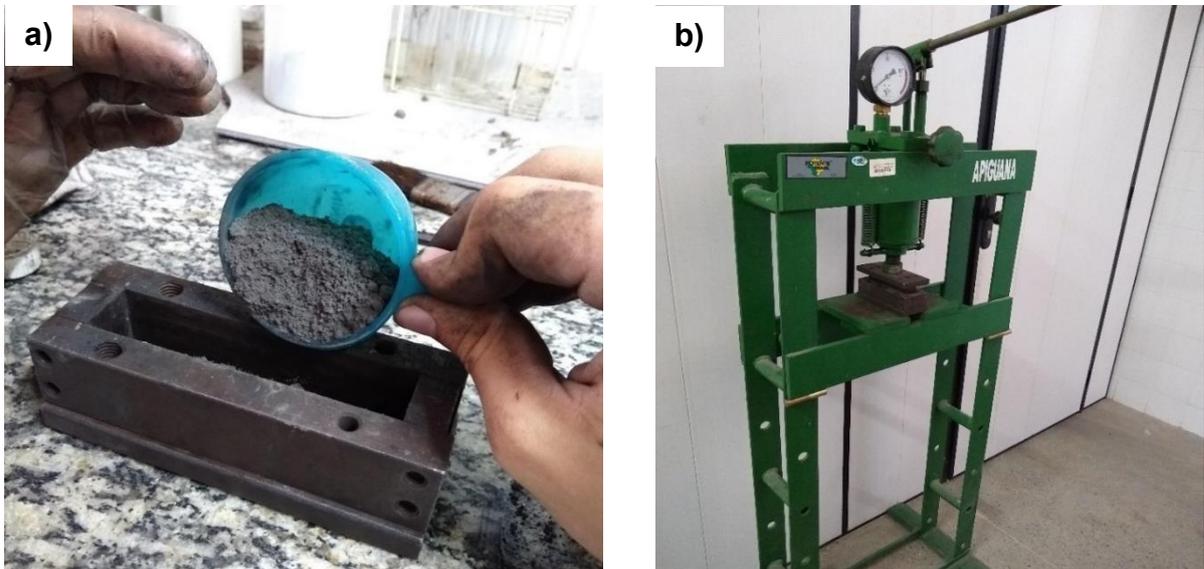
Figura 11 - Moldes de aço com seção circular (à esquerda) e com seção prismática (à direita) utilizados para a confecção dos corpos de prova.



Fonte: Elaborada pelo autor

A fim de reduzir o atrito entre a parede do molde e o compactador, foi utilizada uma pequena camada de vaselina nas paredes da peça compactadora. Após preenchidos os moldes com as massas de material definidas anteriormente, esses foram submetidos a compactação uniaxial pela ação de uma prensa com pistão superior hidráulico (Figura 12) pelo tempo de 15 segundos por corpo de prova a uma pressão de 2 toneladas acionada manualmente conforme metodologia definida experimentalmente por Pinheiro (2010).

Figura 12 - Processo de compactação por prensagem. a) Preenchimento de molde de seção prismática com os PCCs; b) Prensa hidráulica utilizada na compactação dos corpos de prova.



Fonte: Elaborada pelo autor.

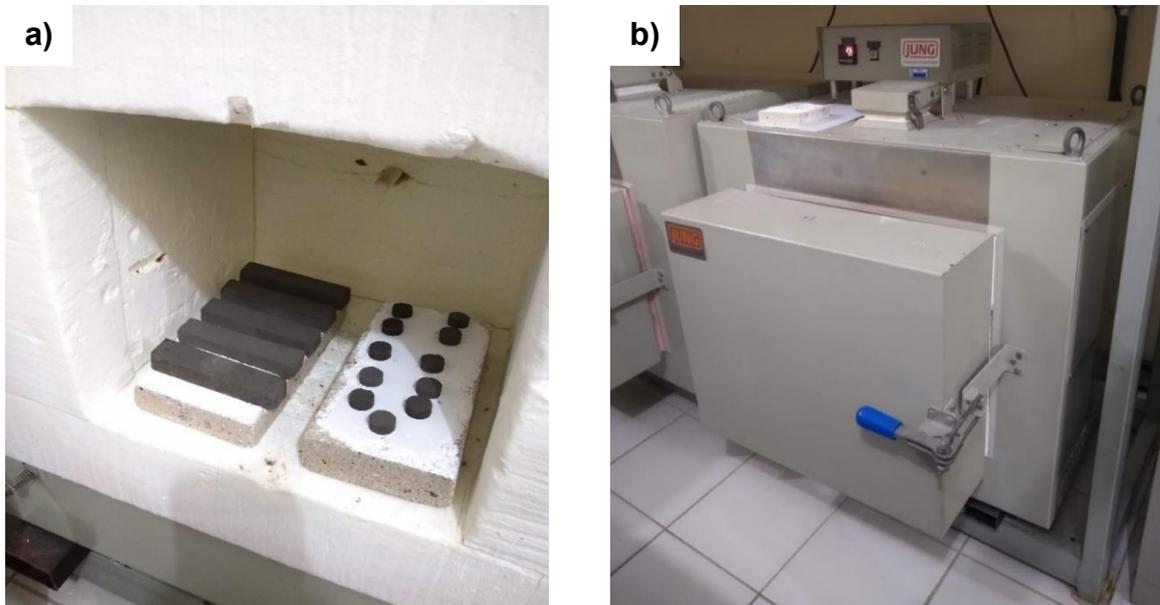
Em seguida, os corpos de prova confeccionados foram retirados cuidadosamente dos moldes e armazenados de recipiente plástico fechado até a etapa de sinterização.

3.1.5. Sinterização

Com o objetivo de comparar as massas de cada corpo de prova anteriormente a sinterização, as amostras tiveram as massas obtidas por pesagem utilizando balança eletrônica analítica do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) da UFC.

Para o processo de sinterização, os corpos de prova foram identificados e colocados sobre bloco cerâmico coberto por alumina que foi posteriormente levado ao forno JUNG cedido gentilmente pelo Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais – LOCEM do Departamento de Física/UFC (Figura 13).

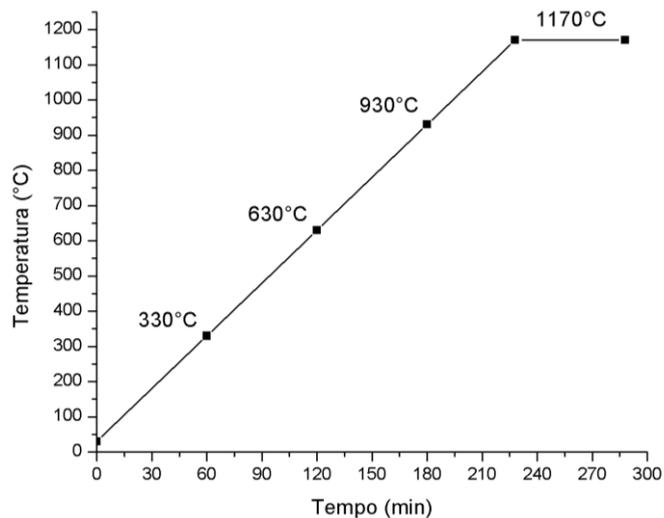
Figura 13 - Sinterização dos corpos de prova. a) Corpos de prova colocados no forno sobre blocos cerâmicos cobertos por alumina; b) Forno utilizado para a sinterização dos corpos de prova.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No forno, os corpos de prova foram sinterizados por elevação de temperatura da temperatura ambiente até 1170°C utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min, culminando em um tempo total de processo de aquecimento igual a 288 min ou 4h e 48min com posterior resfriamento ao forno conforme determinado experimentalmente por Pinheiro (2016). A programação de aquecimento do forno em detalhes está graficamente exibida na Figura 14.

Figura 14 - Programação da sinterização aplicada aos corpos de prova.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em seguida, os corpos de prova já sinterizados foram retirados do forno e submetidos novamente a pesagem de forma semelhante a como foi realizado antes da sinterização.

3.2. Caracterização Térmica

Para a realização de análise térmica do material, uma pequena amostra do pó da matéria prima, os produtos da combustão do carvão (PCCs), foi submetida a variação de temperatura de 5°C/min na faixa de 25°C a 1200°C, definidos conforme parâmetros de trabalhos anteriores com material semelhante, utilizando um equipamento LabNetzsch Jupiter STA-439 do Laboratório de Materiais Avançados (DEMM/UFC) para levantamento das curvas TGA e DSC.

A obtenção das curvas térmicas, por meio desse ensaio, tem o objetivo de analisar o comportamento do material sob as condições de temperatura definidas, especialmente para confirmar a tendência de retração de queima do material, além de mapear regiões críticas de ocorrência de reações endotérmicas e exotérmicas que podem impactar a sinterização do material. Portanto, as informações fornecidas por essas curvas são importantes para a definição de parâmetros de sinterização mais assertivos de forma a otimizar o resultado obtido com as amostras otimizando propriedades físico-químicas e mecânicas.

3.3. Caracterização Química e Microestrutural

3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de analisar a microestrutura das amostras e obter informações sobre a morfologia das partículas, as amostras foram inicialmente recobertas com uma camada de Ouro de aproximada 20 nm utilizando sistema de deposição a vácuo. Em seguida, as micrografias do material foram obtidas a partir de um Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 250 do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem – LPTS (DEMM/UFC) com magnificações variadas.

Além disso, os corpos de prova foram analisados quimicamente por um detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV com o objetivo de obter as composições químicas pontuais no material.

3.4. Caracterização Mecânica

3.4.1. Resistência à tração por compressão diametral (RTCD)

Diante da aplicação desejada para as peças produzidas a partir do material estudado, as amostras foram submetidas a testes mecânicos pertinentes a situações comuns de usos dos revestimentos cerâmicos. Para isso, foram utilizados três corpos de prova de seção circular que tiveram inicialmente registradas as dimensões de diâmetro d e espessura L . Tendo em vista que os catálogos de normas da ABNT e ASTM não apresentam normas específicas contendo metodologia para ensaio de ensaio de resistência à tração por compressão diametral em corpos de prova cerâmicos, foi então aplicado o procedimento da ABNT NBR 7222:2010 (Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos).

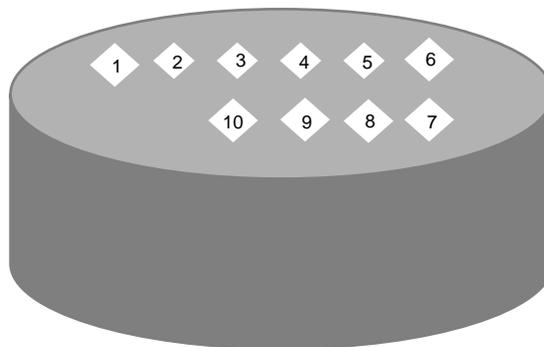
Com isso, as amostras foram ensaiadas individualmente utilizando equipamento universal de ensaios mecânicos EMIC 100kN, Célula – TRD 28 do Laboratório de Ensaios Mecânicos – LEM (DEMM/UFC) onde foram colocadas em repouso ao longo de uma geratriz e ajustadas de forma a garantir a acoplagem do corpo de prova ao equipamento com compressão mínima. Em seguida, foi aplicada a carga do equipamento de forma contínua com velocidade de 1mm/min até a ruptura das amostras e registrados os valores máximos de cargas suportados até a fratura (LOPES, 2011).

3.4.2. Microdureza Vickers

Um outro ensaio complementar a avaliação das propriedades mecânicas do material ensaiado é a medição dos valores de microdureza Vickers que estão associados a resistência a deformação plástica localizada e, por consequência, reflete a resistência ao desgaste dos corpos cerâmicos. Para a execução dos ensaios foi

utilizado um microdurômetro SHIMADZU HMV do Laboratório de Caracterização dos Materiais – LACAM (DEMM/UFC) com o qual três amostras de seção circular (CP – C1, CP – C2 e CP – C3) com diâmetro de 18,90 mm foram submetidas a uma carga de indentação de 9,807 N por um tempo de 10 segundos para cada uma das dez impressões distribuídas segundo o perfil da Figura 15 separadas por uma distância mínima de 0,5 mm com o objetivo de evitar interferências entre os resultados de duas impressões adjacentes. Medidas as diagonais das impressões produzidas, foram calculados, utilizando a Equação 2, os valores de microdureza Vickers (em HV).

Figura 15 - Perfil esquematizado de distribuição das impressões de microdureza nas amostras.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5. Caracterização Física

Com o objetivo de avaliar características físicas pertinentes às cerâmicas para revestimento, os corpos de prova circulares foram submetidos a análises de variação percentual mássica, retração de queima (RQ), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e massa específica aparente (MEA), sendo as três últimas para um tempo de 24 horas de imersão. Para todos os testes, foram selecionados 5 corpos de prova (CP – C2, CP – C4, CP – C5, CP – C7 e CP – C8) os quais foram imersos em água destilada, conforme a Figura 16, para a obtenção das massas úmida e imersa.

Figura 16 - Arranjo utilizado para a imersão das amostras em água destilada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5.1. Análise Visual

Para avaliar o aspecto superficial das amostras cerâmicas, caracterizando quando ao brilho e identificando possíveis defeitos visuais na superfície, como poros e trincas, as peças foram colocadas a uma distância de 35 cm (± 5 cm) do observador e caracterizadas de acordo com as observações a olho nu conforme a norma ABNT 13818:1997.

3.5.2. Variação mássica

A variação mássica percentual das amostras, fundamentada nas variações de massa produzidas pelas reações químicas que ocorrem no interior do corpo de prova durante o processo de sinterização, é dada pela Equação 6.

$$\Delta m (\%) = \left(\frac{m_s - m_o}{m_o} \right) \times 100\% \quad (6)$$

Onde m_o é a massa do corpo de prova verde e m_s é a massa do corpo de prova sinterizado.

3.5.3. Retração de queima (RQ)

As amostras foram também avaliadas quanto à Retração de Queima (RQ). Para isso, as amostras tiveram calculada a variação diametral nos corpos de prova após o processo de sinterização, conforme os parâmetros exibidos na Figura 14, em relação as dimensões antes da queima em uma adaptação da norma ABNT NBR 9623:1986 que determina a retração linear conforme a Equação 7.

$$RQ (\%) = \left(\frac{D_o - D_f}{D_o} \right) \times 100\% \quad (7)$$

Onde D_o é o diâmetro inicial do corpo de prova verde e D_f é o diâmetro final do corpo de prova após sinterizado. Para a medição dessas dimensões, foi utilizado paquímetro manual com precisão de 0,05 mm.

3.5.4. Absorção de água (AA)

A absorção de água é um fator fundamental na caracterização das cerâmicas, sendo quanto menor esse valor, mais elevada a resistência mecânica. Para a determinação dessa característica nos corpos de prova produzidos, esses foram submetidos a secagem em estufa a 110°C por 1 hora e, em seguida, pesados por balança eletrônica do Laboratório de Materiais Cerâmicos (DEMM/UFC), obtendo as massas dos CPs secos. Logo após, os corpos de prova foram imersos durante 24 horas em um recipiente contendo água destilada (Figura 16) e após retirados, foram secos com papel toalha antes de serem novamente pesados a fim de obter as massas úmidas dos CPs. A partir desses valores coletados, foi calculada a absorção percentual de água dos corpos de prova analisados a partir da Equação 3 (ABNT NBR 13818:1997).

3.5.5. Porosidade Aparente (PA)

Para a determinação da porosidade aparente, já de posse das massas secas dos CPs, esses foram imersos por 24 horas em um recipiente contendo água destilada (Figura 16). Após esse tempo, os corpos de prova foram retirados do recipiente, secos com papel toalha e pesados utilizando balança eletrônica do Laboratório de Materiais

Cerâmicos (DEMM/UFC), obtendo as massas úmidas dos CPs. Em seguida, os corpos de prova foram novamente colocados no recipiente imerso em água destilada, dessa vez conectados a parte inferior da balança por um arame metálico (Figura 17) a fim de obter as massas imersas dos corpos de prova. Com isso, foi possível determinar a porosidade aparente a partir da Equação 4.

Figura 17 - Arranjo utilizado para a obtenção da massa imersa dos corpos de prova.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5.6. Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente dos corpos de prova produzidos foi determinada de forma similar ao procedimento para o teste de porosidade aparente com a definição das massas úmidas e imersas dos CPs, além da massa seca já obtida anteriormente. A partir desses valores, foi possível determinar a MEA dos corpos de prova aplicando a Equação 5 definida por Moraes (2007).

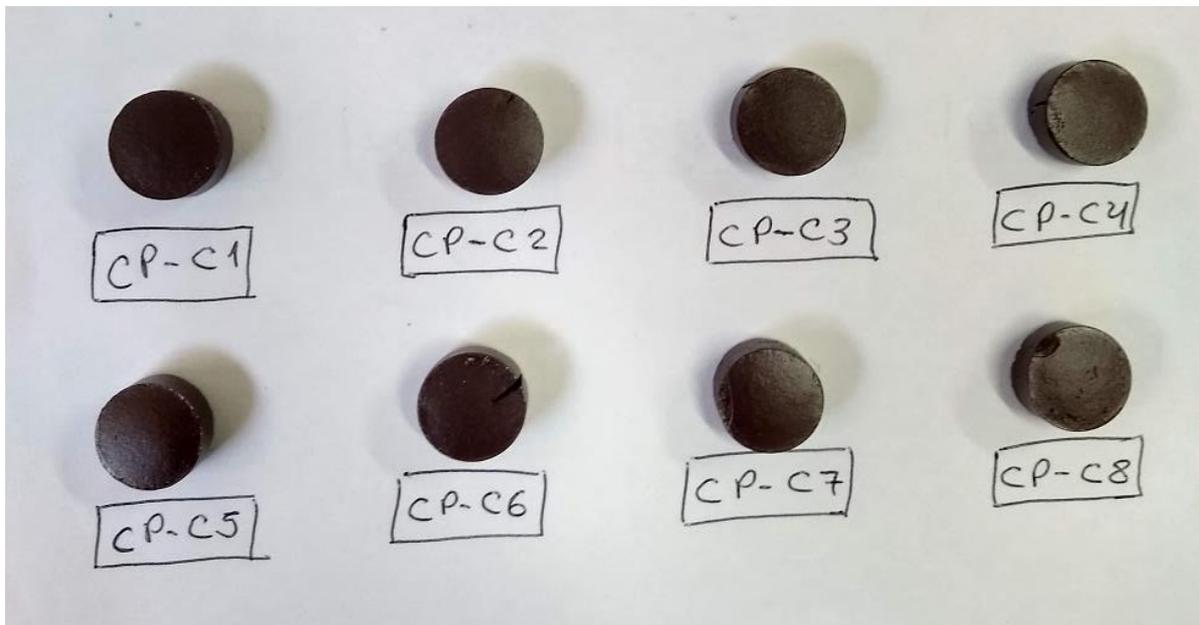
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, estão exibidos e discutidos os principais resultados obtidos a partir das caracterizações térmica, química e morfológica, mecânica e física, utilizando as técnicas descritas na seção anterior, realizadas nos corpos de prova de PCCs após submetidos a sinterização (Figura 18 e Figura 19).

Por meio da análise visual realizada a olho nu, foi possível observar um aspecto superficial das amostras com coloração escura e brilho característico que evidencia a vitrificação, preenchimento dos poros do material por uma fase vítrea, diferentemente do que aconteceu com outras programações de sinterização testadas, alterando temperatura final de sinterização e taxa de aquecimento, em que as amostras apresentaram aspecto superficial opaco e coloração mais clara após a sinterização. O brilho superficial obtido nas peças cerâmicas com a sinterização, assim como a coloração marrom avermelhada observada, decorre da presença de óxido de ferro nos resíduos do carvão mineral utilizados para a confecção dos corpos de prova (RAJAMANNAN, SUNDARAM, *et al.*, 2013). Durante o processo de sinterização, a hematita (Fe_2O_3) presente no pó compactado do resíduo, é termicamente ativada movimentando-se atômica e molecularmente por difusão na peça cerâmica a partir da redução desse óxido a FeO.

Além disso, não foi conseguido garantir aspecto superficial aceitável nos corpos de prova de seção prismática, tendo em vista que esses apresentaram muitas trincas e fissuras visíveis mesmo a olho nu conforme exibido na Figura 19. Esse resultado não desejável pode ter sido motivado pelos esforços recebidos pela amostra verde, ou seja, ainda não sinterizada, ao ser retirada do molde após a compactação por prensagem o que teria causado microtrincas que foram posteriormente evidenciadas com a sinterização. Um outro fator que deve ter influenciado no aspecto superficial obtido nos corpos de prova de seção prismática é a liberação de gases de forma não controlado, sendo constatado pelo inchaço na superfície da peça cerâmica. Com isso, é sugerido para trabalhos futuros, o estudo dos parâmetros de sinterização (temperatura máxima de sinterização e taxa de aquecimento) que permitam a liberação menos turbulenta dos gases produzidos pela queima de peças de maior volume como as de seção prismática e conseqüentemente garantam melhor qualidade superficial à cerâmica.

Figura 18 - Corpos de prova de seção circular sinterizados fabricados a partir dos PCCs.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 - Corpos de prova de seção prismática sinterizados fabricados a partir dos PCCs.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 3, encontram-se exibidos de maneira resumida os resultados obtidos para as amostras circulares (CP – C1 a CP – C8) nos testes mecânicos e físicos realizados para a caracterização dos corpos cerâmicos produzidos a partir dos PCCs quanto a essas propriedades. Os resultados mostrados na tabela serão detalhados e discutidos nas seções respectivas a seguir.

Tabela 3 - Resumo dos resultados obtidos para as caracterizações físicas e mecânicas dos corpos de provas.

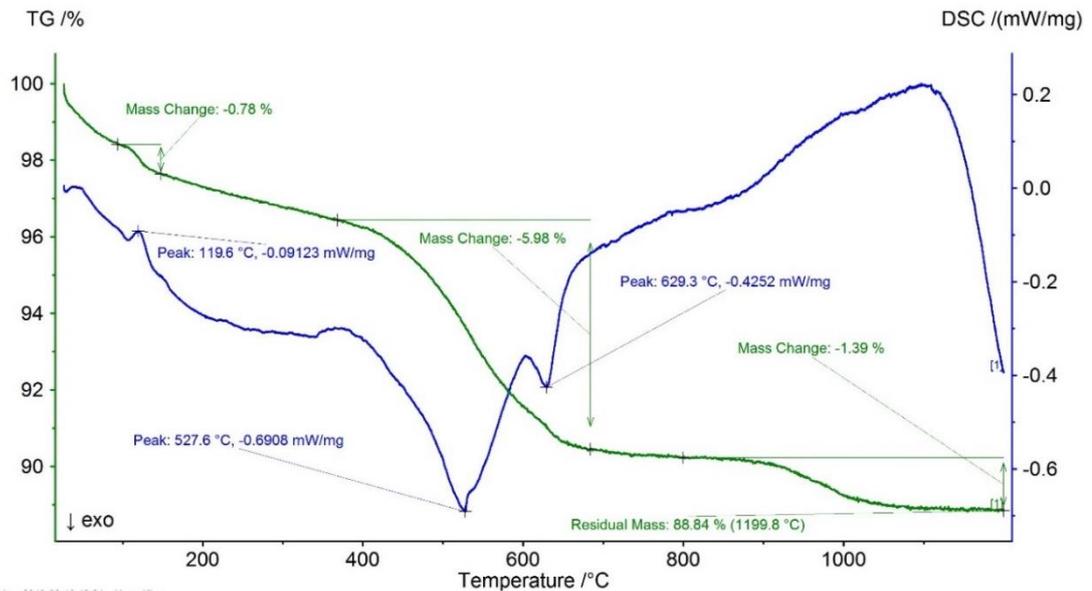
Amostra	Microdur. [HV]	RTCD [MPa]	Δm [%]	RQ [%]	AA [%]	PA [%]	MEA [g/cm ³]
CP - C1	658.70	---	- 10.05	---	---	---	---
CP - C2	637.40	---	- 9.72	3.17	0.24	0.38	1.61
CP - C3	608.60	---	- 12.09	---	---	---	---
CP - C4	---	17.95	- 8.97	3.70	0.00	0.00	1.67
CP - C5	---	13.27	- 10.34	3.70	0.24	0.40	1.69
CP - C6	---	---	- 9.81	---	---	---	---
CP - C7	---	---	- 10.55	4.76	0.00	0.00	1.79
CP - C8	---	15.60	- 11.48	4.76	0.00	0.00	1.74
Média	634.90	15.61	- 10.38	4.02	0.09	0.16	1.70
DP	89.76	2.34	1.00	0.71	0.13	0.21	0.07

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1. Caracterização Térmica

O levantamento da curva TGA (Análise Termogravimétrica), revelou o comportamento de variação de massa em função da temperatura, enquanto que a curva DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), evidenciou as variações de energia na amostra exibidos na Figura 20.

Figura 20 - Curvas TGA e DSC dos PCCs analisados.



Fonte: NETZSCH Proteus Software.

A interpretação da curva TGA permite determinar uma redução mássica total de 11,16% ao final da programação a uma temperatura de aproximadamente 1220 °C. Perdas acentuadas de massa foram detectadas entre 100 °C e 150 °C com uma redução de 0,78% em massa, decorrente de evaporações de elementos e compostos com baixo ponto de fusão presentes nos produtos da combustão do carvão mineral (PINHEIRO, 2010), o que é evidenciado por um pico endotérmico na curva DSC próximo de 120 °C.

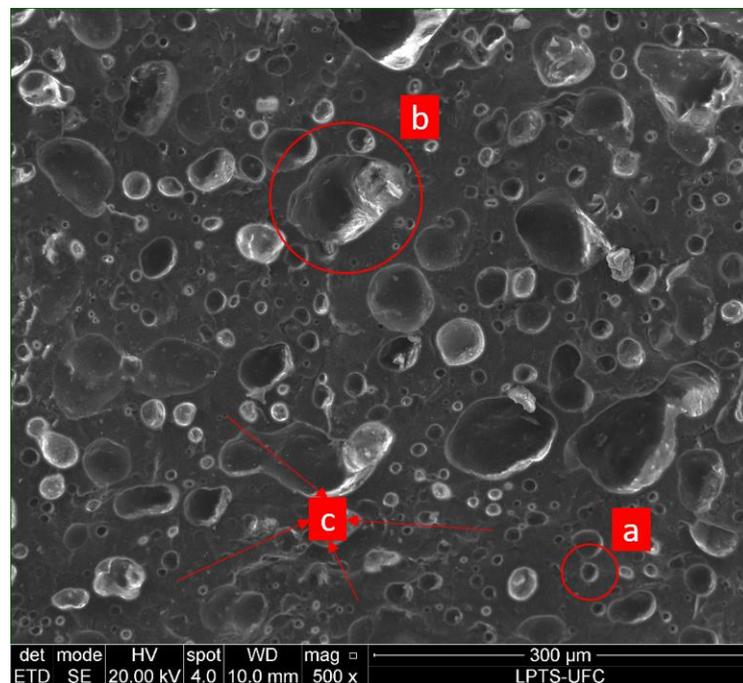
Uma faixa de perda de massa mais intensa está situada aproximadamente entre 400 °C e 700 °C onde foi registrada perda de 5,98% em massa, além de 2 picos exotérmicos em 527 °C e 629 °C. Esses eventos térmicos forma provavelmente ocasionados pela decomposição de CaCO_3 , eliminação de enxofre livre a aproximadamente 445 °C e pela queima do carvão residual composto por cinzas volantes (PINHEIRO, 2016). As reações evidenciadas por esses 2 picos devem representar a faixa mais crítica de liberação gasosa no material o que deve ser melhor controlado com o objetivo de garantir melhor qualidade superficial às cerâmicas produzidas. Acima de 750 °C os PCCs atingiram estabilidade termogravimétrica. Além disso, entre 800 °C e 1200 °C ocorre apenas mais uma perda de massa de 1,39% que pode estar associado à nucleação da mulita (MELO, 2006) e eliminação de Potássio a 759 °C.

4.2. Caracterização Química e Microestrutural

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir da análise da superfície de fratura, recoberta com camada de Ouro, dos corpos de prova sinterizados, foi possível observar, por meio da microscopia eletrônica de varredura, a presença de poros dispersos de dimensões variadas e grande quantidade de óxidos em meio a uma densa matriz vitrificada.

Figura 21 - Micrografia produzida por MEV com magnificação de 500x.



Fonte: Elaborada pelo autor.

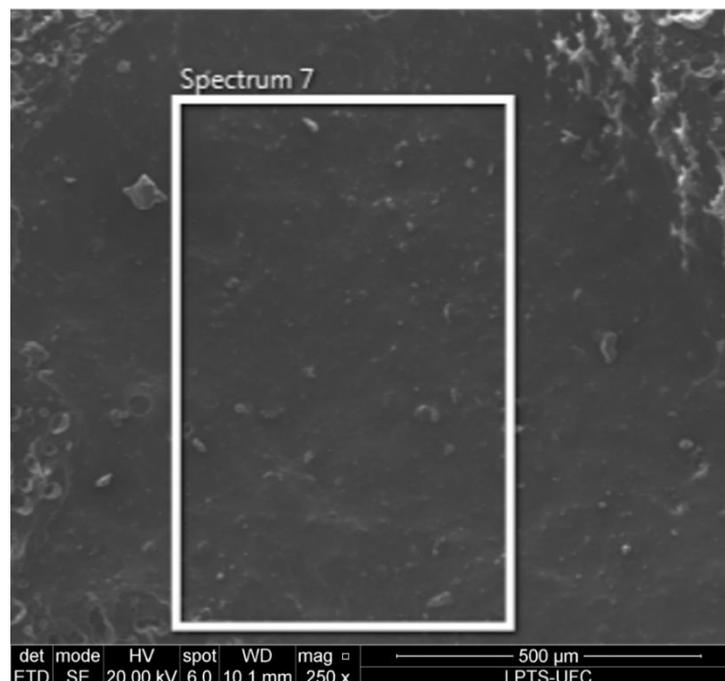
Os poros (indicados pela letra a na Figura 21) apresentam aspecto aproximadamente arredondado de pequenos diâmetros, além de um interior escuro indicando um vazio. Essa porosidade é formada principalmente pelo aprisionamento de gases que ocorre devido ao efeito *bloating* estudado por Rajamannan (2013) que afirma que a reação de redução da Hematita (Fe_2O_3), que em altas temperaturas ativa a difusão atômica de Ferro para as regiões vizinhas, produz como fase gasosa o oxigênio, o qual sem energia suficiente para evoluir é o principal gerador de bolhas, originando poros no corpo sinterizado. Com isso, é esperado que, embora os corpos de prova tenham apresentado bom aspecto superficial, o volume de poros presente

no interior da matriz cerâmica deverá conferir menor massa específica ao corpo cerâmico, contribuindo de maneira negativa para a resistência mecânica uma vez que se comportam como concentradores de tensão.

As inclusões de óxidos (indicadas pela letra b na Figura 21), que solidificaram durante a sinterização e foram fraturadas junto com os corpos de prova, possuem morfologia irregular, provavelmente porque a cinza é formada por óxidos de diferentes composições (Pinheiro, 2016), e brilho mais intenso nas extremidades devido ao caráter dielétrico que atua como isolante elétrica dificultando a aplicação uniforme do recobrimento e a condução de elétrons necessária para a formação da imagem.

A ausência visual de aglomerados de partículas ou defeitos que seriam decorrentes do processamento do material cerâmico, indicam sinterização completa das amostras. Além disso, o aspecto liso e de baixa rugosidade da matriz cerâmica (indicada pela letra c na Figura 21), sem a presença de trincas visíveis ou outros defeitos significativos, conforme mostrado na Figura 22, evidencia a vitrificação da matriz que é o estado de sinterização desejado para garantir melhor resistência mecânica às peças cerâmicas.

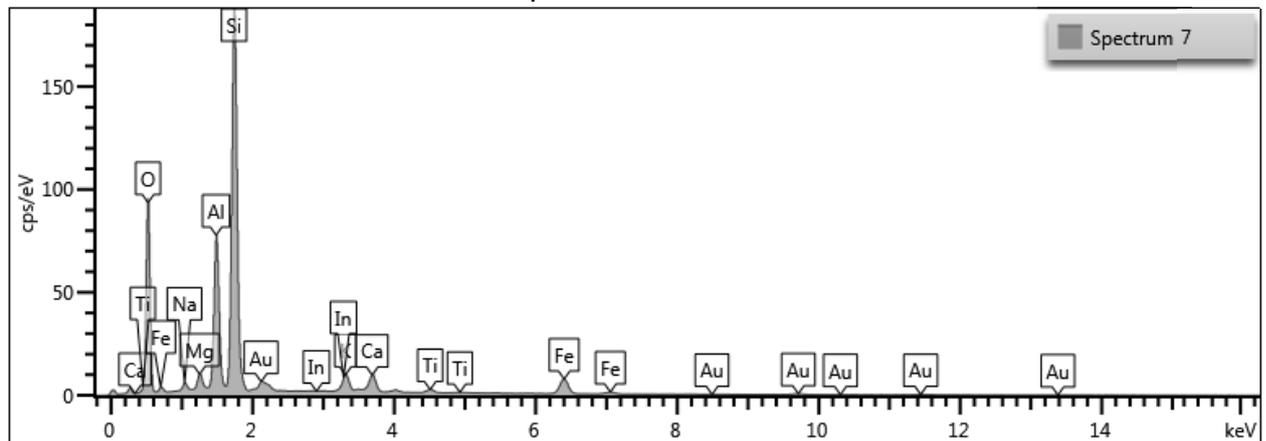
Figura 22 - Micrografia produzida por MEV com magnificação de 250x.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A composição química obtida por análise semi-quantitativa da região delimitada pelo retângulo branco na Figura 22 realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), está mostrada na Figura 23. Foram constatadas proporções mais relevantes de Oxigênio, Silício e Alumínio provenientes da Mulita (Al_4SiO_8) e do Quartzo (SiO_2) compondo a matriz vítrea da peça cerâmica. Com isso, apesar da porosidade presente, os corpos cerâmicos deverão possuir bom desempenho mecânico, tendo em vista a relação linear entre a proporção da Mulita e a resistência mecânica do corpo cerâmico, além da dureza relativamente alta conferida pelo Quartzo (PINHEIRO, 2016).

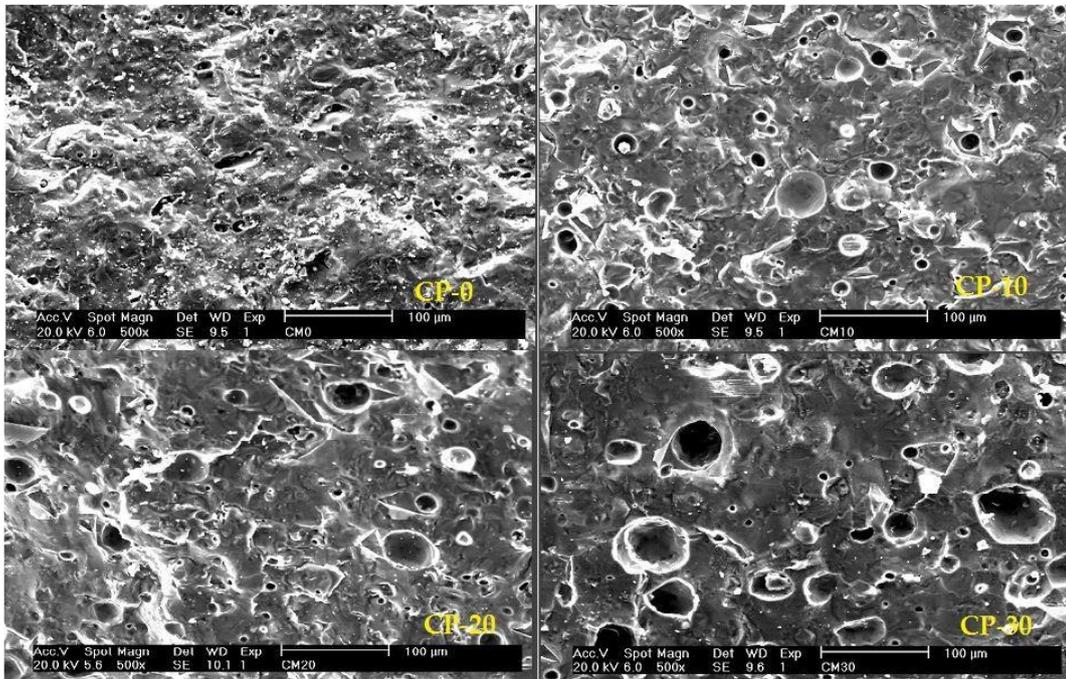
Figura 23 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da matriz cerâmica dos corpos de prova sinterizado.



Fonte: Software AZtec from Oxford Instruments.

Pinheiro (2016) concluiu que com o aumento da proporção de PCCs na composição da cerâmica, há uma tendência de aumento da quantidade de poros presentes na matriz. A partir da observação da Figura 23, onde são apresentadas micrografias de peças cerâmicas fabricadas com proporções de 0%p, 10%p, 20%p e 30%p de PCCs misturados a granito Asa Branca, é possível constatar essa tendência ao aumento da quantidade de poros. Com base nisso, foi possível observar maior presença de porosidade visível nos corpos cerâmicos fabricados com 100%p de PCCs (Figura 21) em comparação aos corpos cerâmicos produzidos com menores concentrações de PCCs (Figura 24). Isso está associado à maior presença de hematita responsável pelo mecanismo do efeito *bloating* (RAJAMANNAN, SUNDARAM, *et al.*, 2013), assim como à ausência de óxidos mais eficazes na densificação da matriz cerâmica como o feldspato utilizado por Pinheiro (2016).

Figura 24 - Micrografias obtidas por MEV com magnificação de 500x para corpos de prova cerâmicos com proporções de 0%p, 10%p, 20%p e 30%p de PCCs misturados a granito Asa Branca.



Fonte: Pinheiro (2016).

4.3. Caracterização Mecânica

Com o objetivo de avaliar algumas propriedades mecânicas relevantes das peças cerâmicas produzidas, as quais constituem características importantes na definição das aplicações, foram realizados os testes mecânicos de microdureza Vickers e resistência à tração por compressão diametral.

4.3.1. Microdureza Vickers

Através dos valores de microdureza obtidos nos corpos de prova ensaiados, mostrados na Tabela 4, foi possível calcular uma média de 634,90 HV de microdureza e desvio padrão de 89,76 conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 4 – Valores de Microdureza Vickers obtidos.

Amostra	HV1	HV2	HV3	HV4	HV5	HV6	HV7	HV8	HV9	HV10
CP - C1	660	534	867	608	691	769	551	650	606	651
CP - C2	710	607	756	600	557	735	689	601	630	489
CP - C3	668	786	571	586	628	628	472	599	642	506

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5 – Resultados médios e desvios padrões dos valores de microdureza Vickers obtidos.

Amostra	Média	Desvio Padrão
CP - C1	658.70	99.57
CP - C2	637.40	84.14
CP - C3	608.60	86.97
TOTAL	634.90	89.76

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os altos valores de microdureza obtidos, o que representa alta resistência à deformação plástica localizada, devem ser decorrência principalmente dos teores de óxido de alumínio (Al_2O_3) formador de uma camada externa que vitrifica a superfície das peças cerâmicas a partir da formação da mulita conforme analisado por Pinheiro (2016). Uma das fases mais frequentes em cerâmicas tradicionais, a mulita é formada a partir da combinação em altas temperaturas da sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) formando a fase cristalina $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (DENG, FUKASAWA, *et al.*, 2001), conferindo boas propriedades de resistência mecânica, dureza superficial e refratariedade. Além disso, a elevada microdureza também deve estar associada à presença de óxido de ferro (Fe_2O_3) (RAJAMANNAN, RAMESH, *et al.*, 2011) que teve a difusão, para a superfície, ativada pelas altas temperaturas da sinterização.

O valor médio obtido se comparado ao estudo de Pinheiro (2016) que avaliou a microdureza para peças cerâmicas produzidas a partir de granito misturado a diferentes proporções (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%) dos PCCs utilizados nesse trabalho, foi superior aos valores médios obtidos na superfície para as concentrações de 25% e 30% de PCCs, os quais foram respectivamente, 617 HV e 541 HV, além de ter sido ligeiramente inferior aos valores obtidos para 0% (649,6 HV)

e 5% (655,6 HV) de PCCs. Apesar disso, foi confirmada a tendência de aumento do desvio padrão com o aumento das proporções de PCCs obtido por Pinheiro (2016) o que representa que, para maiores concentrações de PCCs, os valores obtidos para a microdureza são menos uniformes ao longo das peças. É importante ainda ressaltar que os valores de microdureza obtidos foram superiores aos 556 HV medidos por Freires (2011) para um porcelanato comercial.

Portanto, é possível concluir que os produtos da combustão do carvão mineral são viáveis para serem utilizados como matéria prima na fabricação de peças cerâmicas e conferem alta dureza superficial, o que representa elevada resistência à deformação plástica localizada e conseqüentemente, elevada resistência ao desgaste e durabilidade, características fundamentais para um revestimento cerâmico.

4.3.2. Resistência à tração por compressão diametral (RTCD)

Após medidas, com o auxílio de um paquímetro, as dimensões de diâmetro e comprimento, os 3 corpos de prova selecionados (CP – C4, CP – C5 e CP – C8) para o teste de resistência à tração por compressão diametral foram submetidos a compressão com velocidade de 1mm/min até a ruptura, sendo obtidos os valores de força máxima exibidos na Tabela 6. Para o cálculo da RTCP, os dados de força máxima (em N), diâmetro (em mm) e comprimento (em mm), para cada amostra, foram aplicados à Equação 1.

Tabela 6 - Resultados obtidos para resistência à tração por compressão diametral.

Amostra	Força máxima [N]	Diâmetro [mm]	Comprimento [mm]	RTCD [MPa]
CP - C4	5030.00	18.20	9.80	17.95
CP - C5	3870.00	18.20	10.20	13.27
CP - C8	4410.00	18.00	10.00	15.60
Média	4436.67	18.13	10.00	15.61
Desvio Padrão	580.46	0.12	0.20	2.34

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados obtidos, com uma média de RTCD de 15,61 MPa e desvio padrão de 2,34 MPa, é possível notar que a boa resistência mecânica dos corpos de prova cerâmicos produzidos, não se resume à superfície, onde existem maiores concentrações de mulita e óxido de ferro, aos quais foram atribuídos os altos valores de microdureza Vickers mostrados na Tabela 4.

Pinheiro (2016) concluiu uma tendência de redução da resistência à tração por compressão diametral com o aumento das concentrações de PCCs em decorrência do maior volume de poros, tendo em vista que essa característica contribui de forma negativa para a resistência mecânica, ou seja, quanto maior a porosidade, menor a resistência mecânica. No entanto, simultaneamente ao aumento da porosidade, ocorre também um aumento da concentração de mulita, que contribui positivamente para a resistência mecânica, na matriz cerâmica em decorrência do aumento da concentração de PCCs na composição, quando comparado a corpos de prova com até 30%p de PCCs.

Diante disso, os 2 mecanismos simultâneos fazem como que os resultados para RTCP obtidos neste trabalho sejam similares a maioria dos resultados obtidos por Pinheiro (2016), sendo maior que as médias obtidas para as concentrações 0%p (12,45 MPa), 10%p (15,26 MPa) e 30%p (14,20 MPa), além de menor que as médias obtidas para as concentrações 5%p (16,18 MPa), 15%p (19,77 MPa), 20%p (23,32 MPa) e 25%p (16,78 MPa). Portanto os corpos cerâmicos produzidos com matriz composto 100% pelos PCCs, detém também boa resistência mecânica, o que é uma característica desejável para evitar a fragilidade das cerâmicas em determinadas aplicações. Além disso, a partir do ensaio de compressão, foram obtidos outros resultados de propriedades mecânicas que estão demonstrados na Tabela 7, no entanto, esses não serão explorados neste trabalho.

Tabela 7 - Resultados obtidos para outras propriedades mecânicas pelo ensaio de compressão.

Amostra	Tensão Máxima [Mpa]	Tensão de Ruptura [MPa]	Tensão de Escoamento [MPa]	Deformação de Ruptura [%]
CP - C4	255.98	254.06	244.33	3.71
CP - C5	196.94	196.94	185.06	3.12
CP - C8	224.46	223.76	209.18	3.01
Média	225.79	224.92	212.86	3.28
Desvio Padrão	29.54	28.58	29.81	0.38

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4. Caracterização Física

Para a determinação das características físicas, as 5 amostras selecionadas (CP – C2, CP – C4, CP – C5, CP – C7 e CP – C8) tiveram obtidas as massas secas (massas dos CPs antes da imersão em água), úmidas (massas dos CPs após a imersão de 24 horas em água) e imersas (massas dos CPs durante a imersão em água) conforme mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Massas secas, úmidas e imersas obtidas para a caracterização física.

Amostra	Massa seca (m_s) [g]	Massa úmida (m_u) [g]	Massa imersa (m_i) [g]
CP - C2	4.23	4.24	1.62
CP - C4	4.24	4.24	1.7
CP - C5	4.23	4.24	1.73
CP - C7	4.29	4.29	1.89
CP - C8	4.21	4.21	1.79
Média	4.24	4.24	1.75
Desvio Padrão	0.03	0.03	0.10

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.1. Variação mássica

Medida para todas as amostras circulares (CP – C1 a CP – C8), as variações mássicas, ou seja as diferenças entre as massas das amostras antes e após o processo de sinterização estão mostradas na Tabela 9. Essas variações na massa dos corpos de prova ocorrem devido às reações evidenciadas pelos picos mostrados na análise térmica anteriormente realizada, como por exemplo evaporações de umidade e elementos com baixo ponto de fusão. Nas tabelas, é possível observar que a média de perda mássica foi de 0,49 g representando 10,38% para as amostras de seção circular com desvio padrão de 1,00%.

Tabela 9 – Resultados de variação mássica obtidos.

Amostra	Massa verde [g]	Massa sinterizada [g]	Variação Mássica [g]	Variação %
CP - C1	4.68	4.21	-0.47	-10.05
CP - C2	4.49	4.05	-0.44	-9.72
CP - C3	4.80	4.22	-0.58	-12.09
CP - C4	4.70	4.28	-0.42	-8.97
CP - C5	4.64	4.16	-0.48	-10.34
CP - C6	4.69	4.23	-0.46	-9.81
CP - C7	4.72	4.23	-0.50	-10.55
CP - C8	4.69	4.15	-0.54	-11.48
Média	4.68	4.19	-0.49	-10.38
Desvio Padrão	0.09	0.07	0.05	1.00

Fonte: Elaborada pelo autor.

As variações percentuais obtidas são proporcionalmente similares a perda mássica identificada na Análise Termogravimétrica dos pós dos PCCs (Figura 20) quando a perda de massa foi de 11,16%. A menor variação de massa identificada, deve estar relacionada não só ao estado do material em que as duas análises foram feitas, tendo em vista que a análise térmica foi realizada no pó e a variação mássica nas amostras produzidas, mas também aos gases aprisionados no interior dos corpos de prova, o que é evidenciado pela curvatura na superfície das amostras.

Pinheiro (2010), que estudou a viabilidade de adição de produtos da combustão do carvão mineral nas proporções de 0%p, 10%p, 20%p e 30%p a resíduos de granito Asa Branca para a fabricação de peças cerâmicas, obteve 8,21% de perda máxima de massa para a proporção de 30% de PCCs e perda mássica mínima de 3,10% para a proporção de 0% de PCCs para a mesma temperatura de sinterização aplicada nas peças analisadas no presente trabalho (1170°C). Comparada aos resultados obtidos por Pinheiro (2010), a média de 10,38% de perda mássica reforça a tendência de elevação dessa característica com o aumento da proporção de PCCs na composição da matriz cerâmica que no caso do presente trabalho foi de 100%.

4.4.2. Retração de queima (RQ)

A retração de queima representa a quantificação do fenômeno de preenchimento dos poros e densificação da matriz cerâmica ocorrida no material durante o processo de sinterização quando acontecem reações, como a liberação de gases e evaporação de umidade, evidenciadas nas curvas TGA/DSC da Figura 20.

Para cada uma das cinco amostras selecionadas para esse ensaio, as medidas dos diâmetros das amostras verdes (antes da sinterização), dos diâmetros das amostras sinterizadas, assim como as retrações de queima calculadas a partir da Equação 7, estão mostradas na Tabela 10. Foi obtida uma média de RQ em termos do diâmetro de 4,02% com desvio padrão de 0,71%. Com isso, houve contração superficial de 280,55 mm² para 258,44 mm², o que representa retração de 7,87% da área da seção circular. Portanto, foi confirmada a tendência de retração de queima em decorrência das reações apresentadas nas curvas TGA e DSC.

Tabela 10 – Resultados obtidos para retração de queima.

Amostra	Diâmetro verde [mm]	Diâmetro sinterizado [mm]	Retração de Queima [%]
CP - C2	18.90	18.30	3.17
CP - C4	18.90	18.20	3.70
CP - C5	18.90	18.20	3.70
CP - C7	18.90	18.00	4.76
CP - C8	18.90	18.00	4.76
Média	18.90	18.14	4.02
Desvio Padrão	0.00	0.13	0.71

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pinheiro (2016) definiu uma tendência de aumento da retração linear com o aumento da concentração de PCCs na matriz cerâmica, sugerindo que isso melhora a densificação das peças cerâmicas ou representa um excesso de vitrificação nelas. Apesar disso, não é possível fazer um paralelo entre os resultados dos dois trabalhos, uma vez que neste a retração de queima foi determinada em termos do diâmetro de corpos de prova com seção circular, enquanto que no outro, a retração foi definida linearmente em corpos de prova de seção prismáticas.

4.4.3. Absorção de água (AA)

Para as cinco amostras submetidas a imersão em água destilada por 24 horas, as massas secas e úmidas obtidas, permitiram calcular, através da Equação 3, os resultados de absorção percentual de água que estão exibidos na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados de absorção de água obtidos.

Amostra	Absorção de água (%)
CP - C2	0.24
CP - C4	0.00
CP - C5	0.24
CP - C7	0.00
CP - C8	0.00
Média	0.09
Desvio Padrão	0.13

Fonte: Elaborada pelo autor.

A média dos resultados obtidos foi de 0,09% com desvio padrão de 0,13% o que permite enquadrar as peças cerâmicas produzidas como um porcelanato, conforme a norma NBR 13818:1997 que determina absorção de água $\leq 0,5\%$ para produtos dessa classe de cerâmica (Tabela 12). Esse resultado de absorção de água quase nula é atribuído a densificação da matriz cerâmica no processo de sinterização, não deixando vazios suficientes para que a água fosse absorvida.

Tabela 12 - Classificação das cerâmicas prensadas de acordo com a absorção de água.

Denominação Cerâmica	Absorção de água (%)	Grupos
Porcelanato	$AA \leq 0,5$	Bla
Grês	$0,5 \leq AA \leq 3,0$	B Ib
Semi-Grês	$3,0 \leq AA \leq 6,0$	B IIa
Semi-Poroso	$6,0 \leq AA \leq 10,0$	B IIb
Poroso	$AA \geq 10,0$	B III

Fonte: NBR 13818:1997.

Comparado aos resultados obtidos por Pinheiro (2016), quando os PCCs foram colocados em diferentes proporções na matriz cerâmica (0%p, 10%p, 20%p e 30%p) a média da absorção foi maior, uma vez que, no estudo citado, apenas a amostra com 0%p de PCCs apresentou 0,05% de absorção de água enquanto que as demais apresentaram 0,00%. Apesar disso, foi constatado que as peças cerâmicas fabricadas

no presente trabalho pertencem a um mesmo grupo de porcelanato de baixíssima absorção de água.

Desse modo, a utilização de 100%p de PCCs na matriz cerâmica se mostrou bastante viável diante de um dos principais requisitos definidos pela norma NBR 13818:1997 para a determinação das aplicações de revestimentos cerâmicos, além de se relacionar diretamente a outras características das cerâmicas, como a resistência mecânica.

4.4.4. Porosidade aparente (PA)

A porosidade aparente representa a proporção de poros abertos contidos no corpo de prova, evidenciando o grau de sinterização da peça cerâmica. Essa porosidade exerce influência direta na resistência mecânica das amostras, tendo em vista que os poros constituem pontos concentradores de tensão que possuem facilidade na propagação de trincas, com isso, de forma geral, quanto menor o percentual de porosidade, maior a resistência do corpo cerâmico.

Os resultados obtidos para o teste de porosidade aparente estão mostrados na Tabela 13. Pode-se observar que apenas 2 amostras apresentaram valores de PA diferentes de 0,00% uma vez que para as demais as massas úmidas foram iguais às massas secas. Com isso, foi obtida uma média de porosidade aparente igual a 0,16% e desvio padrão de 0,21%.

Tabela 13 - Resultados de porosidade aparente obtidos.

Amostra	Porosidade aparente (%)
CP-C2	0.38
CP-C4	0.00
CP-C5	0.40
CP-C7	0.00
CP-C8	0.00
Média	0.16
Desvio Padrão	0.21

Fonte: Elaborada pelo autor

Pinheiro (2016) constatou um aumento de volume dos poros com o aumento do teor de PCCs na matriz cerâmica, no entanto não houve influência direta disso na porosidade aparente, tendo obtido valores médios de 0,11%, 0,05%, 0,04% e 0,06% para as contrações de 0%p, 10%p, 20% e 30%p de PCCs respectivamente. Comparado aos resultados obtidos por Pinheiro (2016), embora o valor médio obtido no presente trabalho tenha sido superior, esse ainda é bastante aceitável e está muito abaixo do limite exigido pela literatura para revestimentos cerâmicos.

4.4.5. Massa específica aparente (MEA)

O teste de massa específica aparente está relacionado a quantificação total de poros fechados existentes no corpo de prova sinterizado. Com isso, essa característica evidencia a densidade ou o grau de leveza da peça cerâmica obtida em g/cm^3 . Para as amostras que foram submetidas a imersão em água destilada para executar do teste de MEA, os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 14. Os resultados obtidos tiveram uma média de $1,70 \text{ g/cm}^3$ e desvio padrão de 0,07.

Tabela 14 - Resultados de massa específica aparente obtidos.

Amostra	Massa específica aparente [g/cm^3]
CP - C2	1.61
CP - C4	1.67
CP - C5	1.69
CP - C7	1.79
CP - C8	1.74
Média	1.70
Desvio Padrão	0.07

Fonte: Elaborada pelo autor

No processo de sinterização, o preenchimento dos poros torna a densidade das cerâmicas maior, sendo possível relacionar o comportamento de densificação com o aumento da temperatura de sinterização, uma vez que, com isso, maior é a quantidade de fase vítrea penetrando e preenchendo os poros (SOUSA, MEYER, *et al.*, 2016).

Além disso, elementos tais como Fe, K, Na, Ca e Mg contribuem com a densificação de materiais cerâmicos (RAJAMANNAN, SUNDARAM, *et al.*, 2013).

Pinheiro (2016) constatou uma tendência de crescimento da massa específica com o aumento da concentração de PCCs na matriz cerâmica fabricadas com proporções de 0%p a 30%p junto com granito, apesar disso, os valores de MEA tiveram uma média de 2,30 g/cm³. Diante disso, os valores obtidos pelo presente trabalho foram menores todos menores, média de 1,70 g/cm³, o que indica uma tendência de maior volume de poros fechados na peça cerâmica e menor densificação. Embora os valores obtidos representem menor densidade das peças cerâmicas, o que pode ser desejável para algumas aplicações, esses resultados não atenderam a norma europeia (EN 87) que exige MEA $\geq 2,0$ g/cm³ para grês porcelanato.

5. CONCLUSÕES

Além de apresentar similaridade de composição química com as cerâmicas conforme a literatura, tendo em vista os teores de Al, Si, e Ca, foi possível concluir, a partir dos resultados obtidos, que os produtos da combustão do carvão mineral gerados por uma usina termelétrica possuem grande potencial de utilização para compor a matriz de peças cerâmicas. Isso contribui para a redução dos impactos ambientais promovidos por resíduos industriais, uma vez que representa alternativa viável de reutilização de resíduos para o desenvolvimento sustentável, além de reduzir custo operacionais com descarte ou mesmo armazenamento desses resíduos.

Por meio da análise das curvas TGA e DSC, foi detectada perda mássica total de 11,16% no pó dos PCCs, o que foi confirmado com a quantificação de 10,38% de perda mássica nos corpos de prova sinterizados. Além disso, foi verificada uma região crítica de perda mais intensa de massa (5,98%) entre 400°C e 700°C, onde deve ocorrer maior liberação gasosa devido às reações evidenciadas pelo registro de dois picos exotérmicos.

A partir dos PCCs analisados, foram produzidas peças cerâmicas de seção circular (18,9 mm de diâmetro) que apresentaram boa qualidade superficial com sinterização acontecendo com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 1170°C. No entanto, para o mesmo processo de sinterização, as peças cerâmicas de seção prismática não tiveram qualidade superficial aceitável, apresentando trincas e inchamento em decorrência da liberação de gases durante o aquecimento, o que deve ser melhor controlado com o intuito de melhorar a qualidade superficial, reduzir a porosidade interna, além de garantir melhores propriedades mecânicas.

Foi identificada microestrutura com a presença de bastante porosidade e inclusões de óxidos distribuídos em uma matriz vitrificada, formada principalmente por Si, Al e O. Apesar do aspecto poroso que contribui de maneira negativa para a resistência mecânica por atuar como concentrador de tensão, a matriz vítrea formada pela mulita, que está presente em quantidades tão maiores quanto maior for a concentração de PCCs na matriz cerâmica, e pelo quartzo garantiram bons resultados de resistência à tração por compressão diametral com média de 15,61 MPa.

As amostras apresentaram também boa resistência à deformação plástica localizada, uma vez que, por meio do ensaio de microdureza Vickers, foi obtido

resultado médio de 634,90 HV. Esse resultado está associado tanto a formação de uma camada protetora durante a formação da mulita, a partir do óxido de alumínio (Al_2O_3), que vitrifica a superfície das peças cerâmicas, como também pela difusão atômica de Ferro para as regiões mais externas em decorrência da redução da Hematita (Fe_2O_3) em altas temperaturas.

Quanto à absorção percentual de água, as amostras produzidas apresentaram resultado de praticamente 0% o que permite classificá-las como um porcelanato conforme a norma ABNT NBR 13817:1997. Já a porosidade aparente quantificou em médio 0,16% de volume de poros abertos e interconectados, o que representa uma proporção bem pequena. Enquanto que a massa específica aparente forneceu um resultado médio de $1,70 \text{ g/cm}^3$ o que indica grande volume de poros internos fechados e não interconectados, representando uma densificação da matriz cerâmica menor do que outros estudos analisados. Esse resultado provavelmente está associado a maior formação de bolhas de gás pelo efeito *bloating* o que foi evidenciado pelo aspecto inchado visto na superfície das amostras.

Em relação a retração de queima realizada diametralmente, foi obtido resultado médio de 4,02% o que representa 7,87% de contração superficial. Esse resultado permite ter uma dimensão do grau de densificação conseguido com os PCCs a partir do preenchimento dos poros por fase vítrea, fator esse que atua simultaneamente a formação de porosidade, no entanto, contribuindo positivamente para a melhoria da resistência mecânica.

Foram obtidos resultados de caracterização físico-mecânica similares e em alguns casos até melhores de do algumas condições de outros trabalhos analisados que utilizando diferentes proporções em mistura dos PCCs com outros resíduos. Com isso, foi concluído o potencial para a fabricação de cerâmicas com boas propriedades físico mecânicas a partir apenas dos PCCs, portanto, sem a necessidade de manipulação de dois ou mais tipos de resíduos.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho constituiu na formulação e caracterização de peças cerâmicas fabricadas a partir dos produtos da combustão do carvão mineral (PCCs). Os resultados obtidos permitiram entender em vários aspectos o comportamento do PCCs quando componente único da massa cerâmica, comprovando o seu potencial para ser aplicado na fabricação de revestimentos cerâmicos como uma alternativa sustentável e viável de reutilização desse resíduo industrial.

Para a evolução desses resultados e consolidação das contribuições aqui realizados, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar parâmetros de sinterização que garantam melhor qualidade superficial às peças cerâmicas prismáticas fabricadas a partir dos PCCs;
- Estudar parâmetros de sinterização e processamento do material cerâmico que contribuam para a redução da porosidade interna;
- Fabricação e caracterização de blocos cerâmicos de dimensões comerciais fabricados a partir dos PCCs;
- Análise de outras especificações requeridas pelo mercado de cerâmicas e comparação com as cerâmicas comerciais.

REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9623 - Materiais de moldagem termofixos - Determinação da contração e pós contração em corpos-de-prova moldados por compressão e injeção em forma de barras**. Rio de Janeiro. 1986.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13817 - Placas cerâmicas para revestimento - Classificação**. Rio de Janeiro. 1997.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818 - Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro. 1997.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222 - Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro. 2010.
- ANEEL. **Fontes não-renováveis: Carvão Mineral**. [S.l.], p. 13. 2009.
- BRYERS, R. W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 22, p. 29 - 120, 1996.
- CABRAL, D. H. P. **Uso de rejeitos do granito rain forest para a produção de revestimentos Cerâmicos com baixa absorção de água**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 75. 2009.
- CABRELON, M. D.; BOSCHI, A. O. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS): Uma Ferramenta Poderosa para a Eliminação Efetiva de Defeitos em Produtos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, Setembro/Dezembro 2005.
- CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7ª. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- CETEM/MCT. **Tratamento de Minérios**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2010.
- COSTA, C. M. **Efeito da adição de alumina nas propriedades químicas e mecânicas de biocerâmicas de apatitas nanométricas sintetizadas via sol-gel**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 91. 2014.
- DENARI, G. B. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.
- DENG, Z. Y. et al. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide. **J. Am. Ceram. Soc**, v. 84, p. 2638 - 2644, 2001.
- FÉLIX, P. C. G. **Estudo da Viabilidade Técnica da Moldagem por Injeção a Baixas Pressões de Pó Residual de Granito**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 72. 2001.

- FREIRES, P. F. **Efeitos da co-utilização dos resíduos do beneficiamento do caulim e da extração do granito Rain Forest para produção de revestimentos cerâmicos com baixa absorção de água.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 111. 2011.
- GERMAN, R. M. **Injection Molding of Metals and Ceramics.** 1ª. ed. New Jersey: Metal Powder Industry, 1997.
- GROOVER, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing - Materials, Processes, and Systems.** 4ª. ed. [S.l.]: Wiley, 1996.
- HECK, C. Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 1, p. 21 - 24, 1996.
- KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics.** 2ª. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1975.
- LOPES, G. D. S. J. **Determinação das propriedades físicas e mecânicas de um compósito cerâmico reforçando com produtos da combustão do Carvão Mineral.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 56. 2011.
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** Universidade Federal de Santa Catarina. [S.l.], p. 98. 2015.
- MARTINS, J. L. **Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porta Alegre, p. 141. 2001.
- MATHERS, G. Mechanical testing - Tensile test. **TWI publications Reviews**, 2009. 69 - 73.
- MELO, M. M. **Formulação e caracterização de massa de grês porcelanato preparadas a partir de matérias primas naturais do Rio grande do Norte, com adição de chamote de telhas.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 136. 2006.
- MORAES, M. L. V. N. D. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 153. 2007.
- NOGUEIRA, J. R. **Reciclando cinzas: estudo de viabilidade para a produção de blocos para a construção civil a partir da cinza volante residual de um reator de leito fluidizado.** Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 169. 2011.
- OLIVEIRA, A. P. N. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 37 - 47, 2000.
- OLIVEIRA, A. P. N. D.; HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos.** 2ª. ed. Florianópolis: Ed. da UFSC, 2015.
- PALLONE, E. M. J. A. **Processamento de Materiais Cerâmicos.** 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2013.
- PINHEIRO, A. S. **Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima a gás natural.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 118. 2006.

PINHEIRO, H. S. **Processamento e caracterização de peças cerâmicas obtidas a partir do resíduo do granito Asa Branca com adição dos produtos da combustão do carvão mineral.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 72. 2010.

PINHEIRO, H. S. **Formulação e caracterização de peças cerâmicas fabricadas a partir do rejeito do Granito Asa Branca com adição dos produtos da combustão do Carvão Mineral.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 100. 2016.

RAJAMANNAN, B. et al. Mechanical properties of ceramic whiteware samples with different amounts of quartz addition. **Chemical Physic**, Tamilnadu, India, 2011. 2219 - 2222.

RAJAMANNAN, B. et al. Effects of fly ash addition on the mechanical and other properties of ceramic tiles. **International Journal of Latest Research in Science and Technology International Journal of Latest Research**, v. 2, 2013.

REIJNDERS, L. A normative strategy for sustainable resource choice and recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 28, p. 121 – 133, 2000.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design.** 3ª. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

RPM SOLUTIONS. Coal Pile Management. **RPM Solve.** Disponível em: <<http://www.rpmsolve.com/services/coal-pile-management>>. Acesso em: 18 Novembro 2019.

SABEDOT, S. et al. **Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas.** III CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL. Gramado, RS: [s.n.]. 2011.

SANCHES, E. et al. Efeito da composição das matérias primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, v. 6, p. 15 – 22, 2001.

SANTOS, R. P. D. **Preparação e caracterização de cerâmicas de cinzas.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 113. 2003.

SIQUEIRA, J. S. D. **Reciclagem de Resíduo a partir de Cinzas de Carvão Mineral: Produção de Argamassas.** Universidade Federal do Pará. Belém, p. 92. 2011.

SOUSA, J. B. M. D. et al. **Análise de massa específica aparente na produção de porcelanato utilizando resíduos de Caulim e Granito sinterizados a temperatura de 1200°C.** XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS. [S.l.]: [s.n.]. 2016.

TORQUATO, M. F. B. **Propriedades tecnológicas, alteração e alterabilidade dos granitos Vermelho Filomena, Meruoca Clássico e Verde Ceará.** Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa. 2005.

VASCONCELOS, S. D. **Avaliação das cinzas de carvão mineral produzidas em usina termelétrica para construção de camadas de pavimentos.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 132. 2018.