

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA BRENTAN PRAXEDES

APLICAÇÃO DA BORRA DA TINTA AUTOMOTIVA NA PRODUÇÃO DE  
CERÂMICA BRANCA REFRAATÁRIA

CURITIBA

2013

PRISCILA BRENTAN PRAXEDES

APLICAÇÃO DA BORRA DA TINTA AUTOMOTIVA NA PRODUÇÃO DE  
CERÂMICA BRANCA REFRAATÁRIA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte  
Co-orientador: Prof. Dr. Vsévolod Mymrine

CURITIBA

2013

---

P919a

Praxedes, Priscila Brentan

Aplicação da borra da tinta automotiva na produção de cerâmica branca refratária / Priscila Brentan Praxedes. – Curitiba, 2013.

95f.:il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, 2013.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte – Co-orientador: Vsévolod Mymrine.

Bibliografia: p. 85-93.

1. Cerâmica – Resíduos Industriais. 2- Automóveis – Pintura – Aspectos ambientais. 3. Caulim. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Mymrine, Vsévolod. IV. Título.

CDD: 666.0286

---

## DEDICATÓRIA

Este trabalho é inteiramente dedicado aos meus pais Edison Praxedes e Emilia Praxedes, ao meu irmão Leandro Praxedes e ao meu marido Raphael Felipe.

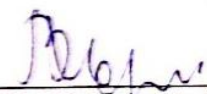



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

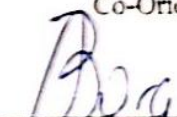
## RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e sete dias do mês de junho de 2013, sala do PIPE – Usinas Piloto A - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima quadragésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Vsévolod A. Mymrine (UTFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Paulo Cesar Borges (UTFPR). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **PRISCILA BRENTAN PRAXEDES** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**APLICAÇÃO DA BORRA DE TINTA AUTOMOTIVA NA PRODUÇÃO DE BLOCOS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS.**” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 27 de junho de 2013.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Vsévolod A. Mymrine  
Co-Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Cesar Borges  
Examinador

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus professores orientadores: Dr. Vsevolod Mymrine e Dr. Haroldo Araújo Pontes, obrigada pelo apoio, disponibilidade e ensinamentos prestados.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) pelos ensinamentos e orientações durante o período do curso

As minhas colegas de curso e da vida Camila Fukuda, Patricia Nadolny e Fernanda Starepravo pelo incentivo e principalmente companheirismo.

Ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR para a realização de ensaios e a confecção e armazenamento dos corpos-de-prova.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR e a BOSH, especialmente a funcionária Alba pela assistência na realização das análises de microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), e aos funcionários pela colaboração nas análises química, mineralógica e granulométrica dos materiais.

Ao Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira (LAIM) da UFPR pelo apoio nos ensaios de resistência mecânica à Flexão.

Aos meus amados pais Edison e Emilia pelo apoio, compreensão e ensinamentos em todos os momentos da minha vida. Ao meu amado irmão Leandro pela eterna amizade e companheirismo.

Ao meu esposo e eterno namorado Raphael Felipe que me acompanha, incentiva e me diverte todos os dias.

As minhas lindas avós Augusta e Maridete que mesmo de longe estão sempre presentes.

A todos no SENAI/CIC pela ajuda e incentivo em busca deste objetivo.

A todos vocês o meu muito obrigada!

## EPÍGRAFE

*"Reunir-se é um começo, permanecer juntos é um progresso, e trabalhar juntos é um sucesso."*  
**Henry Ford**

## RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com intuito de apresentar uma alternativa a destinação da borra residual do processo de pintura automotiva, utilizando este material rico em metais pesados como uma matéria-prima de reforço a cerâmica branca refratária. Para verificar a possibilidade de utilização destes materiais foi feito uma caracterização física, química, morfológica e mineralógica do caulim e da borra residual da tinta. Foram gerados corpos de prova com incorporações em massa seca de borra de tinta com 0%, 1%, 2%, 4% e 8% na matriz composta por caulim. Os corpos de prova manufacturados foram moldados, prensados uniaxialmente a 10 MPa e queimados em forno elétrico à 1000 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C. Após a queima foram determinadas as novas propriedades físicas e mecânicas do material manufacturado e pode-se observar que, com o aumento da temperatura de queima e da inserção da borra de tinta houve uma diminuição da retração linear e da absorção de água. Houve também um aumento da densidade aparente e da resistência à flexão que chegou a 12,77 MPa. As análises mineralógicas por XRD demonstraram que houve a formação de novas estruturas cristalográfica, tais como: a cristobalita, e a mulita e manteve-se a rutila na estrutura cerâmica. Morfológicamente através do MEV pode-se constatar a formação destas novas conformações cristalinas pelo aparecimento de regiões vítreas e formas cristalográficas dentro dos poros.

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduo, borra de tinta, cerâmica branca, caulim.



## **ABSTRACT**

Paint wastes of an automotive industry were evaluated in terms of their chemical, morphological and mineralogical characteristics in order to analyse its potential use as a reinforcing agent in white ceramic. Both kaolin and sludge paint were analysed using the techniques of XRF, XRD, SEM, EDS. In order to understand the behaviour of the sludge during firing, thermogravimetric analysis and differential thermal analysis were done. Samples containing kaolin and 0, 1, 2, 4 and 8 (wt.%) sludge paint were prepared. The ceramics were compacted at 10MPa and sintered in an electric furnace at 1000 °C, 1200 °C, 1250 °C and 1300 °C. Water absorption, linear shrinkage and flexural strength were the mechanical properties evaluated in manufactured samples. The experimental results showed that the samples with larger amounts of sludge performed better or similar to the samples that only contained kaolin. Flexural strength increased 63% in the ceramic bodies with 8 (wt.%) of sludge and as shown by SEM, an increased number of vitrified regions.

Keywords: waste, paint sludge, white ceramic, kaolin.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MOINHO DE DISCOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO. FONTE: ARFRAN, 2012. ....	34
FIGURA 2 - AMOSTRAS DOS CORPOS DE PROVA METALIZADOS COM OURO. FONTE: AUTOR, 2012. ....	37
FIGURA 3 - (A) MOLDE UTILIZADO NA CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA; (B) PRENSA AXIAL HIDRÁULICA. FONTE: AUTOR, 2012. ....	39
FIGURA 4 - MOSTRA DOS BLOCOS QUEIMADOS DENTRO DO FORNO. FONTE: AUTOR, 2012 ....	40
FIGURA 5 - GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA BRT .....	49
FIGURA 6 - DIFRATOGRAMA DE RX DO CAULIM .....	50
FIGURA 7 - PEAK LIST CONTENDO OS PRINCIPAIS PICOS NO CAULIM UTILIZADO E OS PRINCIPAIS PICOS NOS PADRÕES DOS MINERAIS ENCONTRADOS.....	51
FIGURA 8 - DIFRATOGRAMA DA BRT.....	52
FIGURA 9 - PEAK LIST MOSTRANDO OS PRINCIPAIS PICOS DA BRT E OS PICOS ISOLADOS DA RUTILA, BARITA E CALCITA RESPECTIVAMENTE.....	53
FIGURA 10 - MICROGRAFIA DO CAULIM (A) 500X, (B) 2000x.....	55
FIGURA 11 - MICROGRAFIA DO CAULIM (C) 5.000x, (D) 10.000x.....	56
FIGURA 12 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MICROÁREAS OBTIDA PELO EDS DO CAULIM. ....	57
FIGURA 13 – MICROGRAFIA DA BRT (A) 500X, (B) 2.000X. ....	58
FIGURA 14 - MICROGRAFIA DA BRT (A) 500X, (B) 2.000X. ....	59
FIGURA 15 - MICROGRAFIA DA BRT (A) 5.000X, (B)10.000X. ....	60
FIGURA 16 - ANÁLISE QUÍMICA DA MICROGRAFIA DA FIGURA 18 - A FEITAS POR EDS.....	61
FIGURA 17 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BRT.....	63
FIGURA 18 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DA AMOSTRA DA BRT PROVENIENTE DA INDÚSTRIA EM ESTUDO.....	64
FIGURA 19 - GRÁFICO DA RETRAÇÃO LINEAR PELA TEMPERATURA DE QUEIMA DOS CP .....	67

FIGURA 20 – GRÁFICO DA AA DOS CP PELA TEMPERATURA DE QUEIMA.....	69
FIGURA 21 – GRÁFICO DA DENSIDADE APARENTE DOS CP PELA TEMPERATURA DE QUEIMA DOS CP.....	70
FIGURA 22 – GRÁFICO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM FUNÇÃO DAS TEMPERATURAS DE QUEIMA E DA COMPOSIÇÃO DOS CP.....	72
FIGURA 23 - MICROGRAFIA DOS CP COM 8% (M/M) DE BRT QUEIMADOS A 1000 °C (A) 500X, (B) 2.000X, (C) 5.000X E (D) 10.000X.....	73
FIGURA 24 - MICROGRAFIA DOS CP COM 8% (M/M) DE BRT QUEIMADOS A 1300 °C (A) 500X, (B) 1.000X, (C) 2.000X (D) 5.000X, (E) 5.000X E (F) 10.000X. ....	75
FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 1 NA TEMPERATURA DE 1300 °C.....	77
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 2 NA TEMPERATURA DE 1300 °C.....	78
FIGURA 27 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 3 NA TEMPERATURA DE 1300 °C.....	78
FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 4 NA TEMPERATURA DE 1300 °C.....	79
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 5 NA TEMPERATURA DE 1000 °C.....	80
FIGURA 30 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO TEMPERATURA 5 NA DE 1200 °C.....	80
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 5 NA TEMPERATURA DE 1250 °C.....	81
FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 5 NA TEMPERATURA DE 1300 °C.....	81

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2 COMPOSIÇÕES ESTUDADAS. ....	38
TABELA 3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CAULIM POR FRX .....	47
TABELA 4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA BRT POR FRX .....	48
TABELA 4 PRINCIPAIS MINERAIS PRESENTES NO CAULIM DE TIJUCAS DO SUL UTILIZADO.....	51
TABELA 5 CARACTERIZACAO MINERALÓGICA DA BRT .....	53
TABELA 6 RETRAÇÃO LINEAR DOS CP .....	67
TABELA 7 AA DOS CP .....	68
TABELA 8 DENSIDADE APARENTE DOS CP .....	70
TABELA 9 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO .....	71
TABELA 10 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PONTOS 1, 2, 3 E 4 DO CP COM COMPOSIÇÃO 5 QUEIMADOS A 1300 °C ANALISADOS POR EDS.....	76
TABELA 11 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DOS CORPOS DE PROVA MANUFATURADOS.....	77

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Absorção de Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ATD	Análise Térmica Diferencial
BRT	Borra Residual da Tinta
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CP	Corpo de Prova
XRD	Difração de raios-X
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
ETA	Estação de Tratamento de Água
XRF	Fluorescência de Raios-X
LACTEC	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
LAIM	Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira
LAMIR	Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Normas Brasileiras
pH	Potencial Hidrogeniônico
PR	Paraná
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
TGA	Análise Termogravimétrica
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
P.F.	Perda ao Fogo

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
g	Gramas
°C	Graus Celsius
mm	Milímetro
m/m	Relação Massa – Massa
RL	Retração Linear
Li	Comprimento Inicial do Corpo de Prova
Lf	Comprimento Final do Corpo de Prova após Queima
AA	Absorção de Água
Mh	Massa Do Corpo De Prova Saturado De Água
Ms	Massa do Material Queimado e Seco
DA	Densidade Aparente
Mi	Massa hidráulica do Corpo De Prova Imerso em Água
RMF	Resistência Mecânica à Flexão
P	Carga Máxima Suportada Pelo Corpo de Prova
L	Distância entre os Apoios do Corpo de Prova
b	Largura do Corpo de Prova
h	Altura do Corpo de Prova
MPa	Mega Pascal
N/mm <sup>2</sup>	Newton Por Milímetro Quadrado
A	Área do Corpo de Prova
g/cm <sup>3</sup>	Gramas Por Centímetro Cúbico

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	OBJETIVOS .....	19
2.1	Objetivo Geral .....	19
2.2	Objetivos específicos .....	19
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1	TINTAS.....	20
3.2	TINTAS AUTOMOTIVAS .....	20
3.2.1	Solventes.....	21
3.2.2	Resinas .....	21
3.2.3	Pigmento .....	23
3.2.4	Solventes.....	26
3.2.5	Aditivos.....	27
3.3	A BRT E O MEIO AMBIENTE .....	27
3.4	CERÂMICA BRANCA .....	29
3.5	CERÂMICAS REFRAATÁRIAS.....	30
4	MATERIAIS, MÉTODOS e METODOLOGIA .....	33
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ..	33
4.1.1	Caracterização dos ensaios laboratoriais.....	35
4.2	CORPOS DE PROVA. ....	38
4.3	FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE MANUFATURA DOS CP E DA PESQUISA DE SUAS PROPRIEDADES.....	41
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CP .....	42
4.4.1	Retração linear.....	42
4.4.2	Absorção de água (AA).....	43
4.4.3	Densidade aparente (DA) .....	44
4.4.4	Resistência mecânica à flexão (RMF) .....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
5.1	ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	47
5.1.1	Análise química do caulim de Tijucas do Sul/PR .....	47
5.1.2	Análise química da BRT .....	48
5.2	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA BRT .....	49
5.3	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	50

5.3.1	Caracterização mineralógica do Caulim de Tijucas do Sul .....	50
5.3.2	Caracterização mineralógica da BRT .....	52
5.4	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	54
5.4.1	MEV e EDS caulim .....	54
5.4.2	MEV e EDS da BRT .....	57
5.5	ANÁLISE TÉRMICA DA BRT .....	62
5.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS .....	66
5.6.1	Retração linear.....	66
5.6.2	Absorção de água (AA).....	68
5.6.3	Densidade aparente.....	69
5.6.4	Resistência mecânica à flexão (RMF) .....	71
5.7	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS CORPOS DE PROVA.....	73
5.8	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS CORPOS DE PROVA .....	77
6	CONCLUSÕES .....	83
	ANEXO.....	94



## 1 INTRODUÇÃO

O mundo vem passando por grandes transformações e com este avanço populacional as indústrias têm encontrado um enorme mercado consumidor. E é este mercado que faz com que dia a dia milhões de toneladas de resíduos sejam gerados de processos industriais. Esses resíduos surgem de processos necessários ao nosso cotidiano como a produção de máquinas agrícolas e tornam o lixo um grande problema mundial.

Mas como não é possível deixar de consumir, os resíduos advindos de processos industriais vêm sendo regulamentados pelo governo e são monitorados tanto na forma de resíduos sólidos, ou de efluentes líquidos ou até mesmo na forma de emissões atmosféricas.

As indústrias vêm passando por processos de adequação a esta nova realidade buscando processos produtivos mais enxutos e reduzindo ao máximo o desperdício e a geração de resíduos dentro do próprio processo produtivo. Esta adequação visa atender as novas diretrizes de proteção ambientais governamentais.

Segundo Solyon (2009) depois que todas as opções para minimização do resíduo estiverem exauridas, a reciclagem de materiais para o reaproveitamento, a reutilização ou simplesmente o uso, podem representar uma alternativa efetiva de redução de custo no que se refere ao tratamento e à disposição de resíduos.

Hoje em dia o automóvel deixou de ser artigo de luxo e tornou-se um bem significativo e de importância vital para grande parte da sociedade. Dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) revelam que de setembro de 2011 a agosto de 2012, foram produzidos 3,24 milhões de automóveis e 65,3 mil máquinas agrícolas no Brasil. Ainda segundo a ANFAVEA as exportações de ambos os produtos naquele mesmo período chegaram a U\$15,92 bilhões. Para atender esse mercado em expansão e altamente exigente, as indústrias vêm aumentando não só sua diversidade de produtos como também o nível de qualidade exigido pelo mercado.

As montadoras hoje em dia trabalham com uma preocupação constante na durabilidade e aparência dos automóveis e a pintura, que é o objeto deste estudo, tem um papel fundamental nesta análise.

Esta nova visão de gestão das indústrias automobilísticas prima pela qualidade dos produtos e avalia a formulação das tintas e o nível de contaminantes dos seus insumos para manter o controle dos efluentes e da disposição dos resíduos sólidos.

Os resíduos acarretam prejuízos econômicos, pois representam matérias-primas que foram desperdiçadas durante o ciclo produtivo e acarretam danos ao meio ambiente além de prejuízos econômicos (SOLYON, 2009). Já para Furtado (1998) resíduo é todo e qualquer tipo de material que não represente o produto final do sistema de manufatura industrial. O termo ainda engloba a energia entrópica, perdas de calor e outras ineficiências termodinâmicas.

Para a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), os resíduos sólidos industriais de acordo com a norma brasileira regulamentadora NBR – 10.004/ 2004 são definidos como quaisquer resíduos que se apresentam nos estados sólido e semissólido resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de ETA's, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Os resíduos sólidos resultantes do processo industrial da pintura possuem altas concentrações de metais pesados e são classificados segundo a NBR 10004/2004 Anexo A como resíduos de Classe I, considerados perigosos, sendo assim descartados, em sua maioria, em aterros industriais.

A antiga visão de que a questão ambiental se concentrava nos recursos hídricos e atmosféricos foi ampliada quando a disposição adequada de resíduos passou a ser primordial para a preservação ambiental. Daí a necessidade de se desenvolverem mecanismos para promover a conscientização e a busca de soluções para a implantação de tecnologias capazes de, a um só tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente e reduzir os custos envolvidos nesta atividade (GIFFONI *et. al.*, 2005).

De acordo com GOUVINHAS, MACÊDO e PIMENTA (2008) e CAMPOS, WENDELL (2011) o setor de pintura representa um forte potencial de impacto, devido ao emprego de produtos químicos nos processos e uma geração significativa de resíduos, tanto sólidos como líquidos e gasosos.

Pelas leis brasileiras e internacionais, o manejo e o tratamento dos resíduos sólidos industriais é uma responsabilidade das fontes geradoras. De acordo com Teixeira e Bidone (1999) e Wiemes (2003) existe uma diferença entre a reciclagem e a reutilização. A reutilização se baseia no aproveitamento do material nas condições em que é descartado, sendo submetido a pouco ou nenhum tratamento, exigindo apenas pequenas operações. A reciclagem de resíduos sólidos se caracteriza pela técnica de refazer o ciclo, isto é, trazer os resíduos de volta ao sistema produtivo sob a forma de matéria-prima com economia de material e energia.

A reciclagem pode ser definida como a reintrodução de resíduos obtidos a partir de um produto, normalmente destinado à estocagem, novamente em um processo produtivo, com economia de material e energia. No contexto reciclagem, é importante a correta definição de termos como (ESTRELA, 1996):

- Resíduo: utilizado para designar o que resta de um processo produtivo
- Rejeito: utilizado para designar o resíduo que não apresenta aplicação
- Subproduto: utilizado para designar um resíduo que pode ser aplicado como matéria-prima para uma série de outras indústrias.

Por isso, para que a sociedade não comprometa as gerações futuras, é necessário desenvolver ações estruturadas na área da sustentabilidade. Os estudos com reciclagem e reutilização de materiais tem se mostrado como uma alternativa capaz de atender esta ideia do desenvolvimento sustentável.

Dentro deste contexto o presente trabalho apresenta uma alternativa de processo para reciclagem da BRT do processo de pintura da indústria automobilística como parte da matéria-prima utilizada para a produção de blocos refratários. Além de caracterizar e comparar as novas propriedades adquiridas pelo material com a inserção deste resíduo com as normativas vigentes.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho foi elaborado com o objetivo de avaliar a borra da tinta automotiva como um elemento de reforço à cerâmica branca. Avaliando o comportamento deste material e gerando uma alternativa de disposição final adequada a este resíduo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar as composições químicas e mineralógicas da borra residual da tinta (BRT) e do caulim de forma a avaliar o potencial dos mesmos como componentes possíveis de um compósito cerâmico;
2. Avaliar as diversas formulações dos materiais cerâmicos manufacturados, analisando suas propriedades mecânicas e comparando com as normas vigentes;
3. Estudar as novas formações cristalográficas ocorridas no processo de manufatura dos corpos cerâmicos e comparar com as novas propriedades desenvolvidas.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 TINTAS

Segundo Silva *et. al.*(2000), Fazano (2002) e Fazenda (2005), a tinta é composta basicamente de uma parte volátil ou líquida constituída por solventes orgânicos e/ou aditivos, e uma parte sólida, que fica aderida à superfície e é formada por pigmentos, cargas e veículos secos que formam um filme opaco e aderente ao substrato.

Os componentes básicos encontrados em todas as tintas são: solventes, resinas, pigmentos e aditivos.

#### 3.2 TINTAS AUTOMOTIVAS

As tintas para aplicações automotivas são formuladas visando vários fatores de desempenho como: baixo custo, durabilidade (excelente resistência à ação de abrasão mecânica, lavabilidade, agentes químicos e intempéries) e aparência (cores variadas e alto brilho) (FAZANO, 2002).

As principais tintas automotivas são as acrílicas, alquídicas e também as epóxis e poliéster (FAZENDA, 2005).

FAZANO (2002) descreve ainda que atualmente os modernos processos de revestimento para fins automotivos são considerados sistemas de deposição de camadas organometálicas de avançada concepção tecnológica, podendo ser descritos da seguinte forma:

- Tratamento passivo do substrato: tratamento do substrato por meio de soluções químicas contendo fosfatos, chamada de fosfatização.
- Deposição do fundo (primer): geralmente feito por eletrodeposição.
- Aplicação do fundo nivelador (primer-surfacer): aplicado por pulverização, consiste de uma formulação à base de resinas epoxídicas com

propriedades de enchimento, necessária para remoção de irregularidades superficiais, de forma a se obter um perfeito nivelamento do substrato.

- Aplicação do acabamento final: feito por pulverização, geralmente usando-se tintas formuladas em resinas alquídicas e acrílicas.

### 3.2.1 Solventes

São também conhecidos como a parte volátil da tinta, normalmente é um líquido homogêneo, com baixo ponto de ebulição, utilizado para dissolver a resina e manter todos os componentes em uma mistura homogênea (FAZANO, 2002; FAZENDA, 2005).

As propriedades que o solvente deve apresentar são diferentes para cada tipo de aplicação. Fazenda (2005) cita que para a indústria automotiva o solvente deve ter propriedades de um agente solubilizante ativo e de um agente acoplador.

De acordo com FAZENDA, (2005) e IKEMATSU, (2007) os solventes devem ser responsáveis por dispersar a resina por toda a superfície, melhorando e controlando o nivelamento, a viscosidade para aplicação do revestimento, e sendo responsável também pela taxa de evaporação e influencia nos parâmetros da aparência final, como brilho.

Ikematsu (2007) afirma que as tintas podem ser divididas em base solvente e em base água. Ambas irão apresentar solventes na sua constituição a diferença é que na de base água esta substância encontra-se em maior proporção e o solvente atua como agente coalescedor.

### 3.2.2 Resinas

As resinas são o componente básico composta pela parte não volátil da formulação de uma tinta e servem para aglomerar as partículas de pigmentos. É através da resina usada que podemos determinar o nome dado à tinta ou

revestimento empregado, por exemplo, as tintas acrílicas são formadas por resinas acrílicas (FAZENDA, 2005).

Fazano (2002) destaca ainda que as resinas são formadas por dois grandes grupos: as resinas naturais e as resinas sintéticas. As naturais provem do próprio meio vegetal como a goma laca e os óleos essenciais entre outros. Já as sintéticas são macromoléculas obtidas por reações químicas.

Segundo Silva *et. al.* (2000) e Fazano (2002), a maioria das tintas dispostas no mercado, inclusive no mercado automobilístico, apresentam resinas do tipo: acrílica, alquídica, vinílica, epóxi e poliuretano.

- Resinas do tipo acrílicas são copolímeros de alto peso molecular também chamadas de acrilatos. Elas são obtidas pela esterificação dos ácidos acrílicos e metacrílicos com vários álcoois. Possuem dois ou três tipos de monômeros, sendo um deles, um composto acrílico que contém grupos reativos como hidroxila, carboxila ou amida e o outro, um éster acrílico, e um terceiro opcional, que pode ser um monômero do tipo estireno. Apresentam aplicações em componentes automotivos como exemplo nas rodas e também nos chamados “clearcoats” que protegem a pintura de agentes como a chuvas ácidas e da fotoexposição.
- Resinas do tipo alquídica, ou também conhecida como poliéster, são substâncias resultantes de uma reação entre um álcool mono ou polivalente e um ácido carboxílico em presença de um óleo secativo. São resinas sintéticas muito usadas na produção de esmaltes e vernizes da linha imobiliária e nos primers das pinturas automotivas. Para as montadoras, estas resinas de poliéster saturadas servem para nivelar e preparar a superfície para as camadas subsequentes, otimizar a resposta às exigências mecânicas, como as batidas de pedras, e proteger o revestimento de proteção à corrosão.
  - Resinas do tipo vinílica são polímeros obtidos através do processo de adição. São processadas a partir de monômeros do tipo vinílico, dos quais se destacam: os acetatos de vinila, cloreto de vinila e o estireno butadieno.
  - Resinas do tipo epóxi são compostos químicos de longas cadeias carbônicas, com grupamentos epoxídicos nas extremidades. Apresentam-se na forma líquida ou pastosa e possuem alta importância como ligante de revestimento já que possui boas propriedades como alta rigidez

dielétrica, alta dureza, excelente aderência e alta resistência química. Na indústria automotiva estas resinas servem como revestimento anticorrosivo.

- Resinas de poliuretano: são polímeros resultantes de uma reação de condensação entre o grupamento isocianatos ( $-N=C=O$ ) e compostos poli-hidroxilados como polióis, poliésteres, etc. Como os isocianatos são muito reativos com hidrogênios que estejam ligados a átomos que tenham um par de elétrons disponível como o nitrogênio e o oxigênio é possível formar estruturas poliméricas diferentes. Uma resina de poliuretano muito utilizada na indústria automotiva como controlador reológico com efeitos antiescorrimento são os hexametileno diisocianato ( $OCN-(CH_2)_6-NCO$ ).

### 3.2.3 Pigmento

O pigmento também conhecido como carga mineral moída é constituído de partículas cuja morfologia é uma das características primárias do mineral que, juntamente da granulometria, determina a capacidade de empacotamento, a reologia e o reforço mecânico do composto (CIMINELLI, 2005).

Ainda segundo Ciminelli, (2005) “a carga mineral típica tem baixo custo, boa cor, baixa dureza, e alta capacidade de empacotamento e boa reologia, os dois últimos sendo típicos de partículas com baixo valor de *aspect ratio*.”.

Esses elementos têm grande influência na tinta, pois são os responsáveis por fornecer a cor além de funcionarem como elementos de cobertura. Eles também agregam propriedades que evitam a corrosão, aumentam a durabilidade do material, e alteram as propriedades ópticas e mecânicas (FAZANO, 2002), (GIUDICE; PEREYRA, 2009).

Segundo Amarilla, Silva Filho e Carbono (2001) o pigmento além de influenciar as propriedades reológicas da tinta, como a viscosidade e escoamento, também afetam a durabilidade, a resistência e outras propriedades físicas.

Apresentam-se nos mais diversos tipos, cujas características variam em função da sua estrutura química, aspectos físicos e ópticos. A maioria dos pigmentos são



produzidos de forma sintética apesar de existirem também dispostos na natureza alguns pigmentos de origem mineral e até vegetal.

Os pigmentos inorgânicos de acordo com Assis e Almeida (2005) são todos os brancos, cargas e grande parte dos coloridos, sintéticos ou naturais, da classe química dos compostos inorgânicos. E, para não alterarem as propriedades do ligante e nem perder sua capacidade de desenvolver uma aparência particular e funcional, os pigmentos precisam ser permanentemente insolúveis nos ligantes do revestimento (WIEMES, 2003).

De acordo com Portugal (2005) a classificação é feita por pigmentos base (responsáveis por trazer a cor à tinta – exemplo o dióxido de titânio); e os pigmentos inertes que não afetam diretamente a cor, mas trazem uma maior durabilidade à tinta – exemplos: caulim e o carbonato de cálcio.

Em sua maioria eles são formados por uma variedade de metais como mostrado no QUADRO 1.

Mineral	Fórmula Química
Carbonato de Cálcio	$\text{CaCO}_3$
Talco (substituto no Brasil: Agalmatolito)	$\text{Mg}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Alumina Hidratada (Gibbisita)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Amianto (Crisolita)	$\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Diatomita	$\text{SiO}_2$
Dolomita	$(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)$
Silicato de Alumínio – Caulim – Caulim Calcinado	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Sílicas – amorfas, gel, cristalinas, naturais e sintéticas	$\text{SiO}_2$
Sulfato de Bário – Barita Natural e Sintética	$\text{BaSO}_4$

QUADRO 1 TIPOLOGIA DAS PLACAS CERÂMICAS QUANTO A ABSORÇÃO DE ÁGUA, CARGA E MÓDULO DE RUPTURA. FONTE: CIMINELLI,(2005).

Serão abordados abaixo os principais pigmentos encontrados na BRT em estudo baseados no laudo de caracterização do resíduo apresentado pela empresa presente no Anexo 1 e através da Análise de Difractometria de Raios X (XRD).

- Dióxido de Titânio: é o pigmento branco mais importante usados em tintas industriais, plásticos, borrachas, papéis, alimentos e fármacos. É

um sólido cristalino incolor estável, anfótero e polimorfo (rutila tetragonal, prisma tetragonal ou anatase e bruquita ortorrômbica). A forma comercial mais utilizada é na forma de rutila que apresenta maior compactação e conseqüentemente maior índice de refração, maior estabilidade e densidade (ASSIS; ALMEIDA, 2005; GIUDICE; PEREYRA, 2009). É amplamente utilizado na fabricação de pigmentos empregados nas indústrias de tintas devido à opacidade, alvura, resistência ao ataque químico, poder de cobertura e ausência de toxidez. (BALTAR, SAMPAIO E ANDRADE, 2005). Este óxido apresenta impurezas como o  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeO}$ . (BALTAR, SAMPAIO E ANDRADE, 2005).

- Óxidos de Ferro: responsáveis pela coloração vermelha ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e também a amarela ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) apresentam uma variedade de cores, baixo custo, estabilidade e podem ser naturais ou sintéticos. As partículas vermelhas têm formatos esféricos ou cúbicos e as amarelas são na forma de agulhas (ASSIS; ALMEIDA, 2005; GIUDICE; PEREYRA, 2009).
- Sulfeto de Cádmio: pigmento que fornece cores desde o amarelo claro até o marrom. Apresentam tipos brilhantes, resistência à luz UV, durabilidade, resistência a álcalis e a ácidos diluídos. Este pigmento é produto da reação entre o cádmio e o enxofre (ASSIS; ALMEIDA, 2005; GIUDICE; PEREYRA, 2009).
- Cromatos de Chumbo: estes pigmentos variam desde o amarelo de cromo primrose (amarelo esverdeado), passando pelo amarelo de cromo claro, médio e ouro, até o laranja intenso. As diferentes tonalidades estão ligadas aos diferentes tamanhos de partículas e as diferentes formas cristalinas apresentadas pelo composto (ortorrômbica, tetragonal e monoclinica) (ASSIS; ALMEIDA, 2005).
- Azul ultramar: estes pigmentos têm colorações que variam do azul esverdeado para o azul avermelhado. São complexos de sulfossilicatos de sódio e alumínio com composição química proporcional às matérias-primas usadas sendo uma das fórmulas empíricas aceitas para este corante  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$  (ASSIS; ALMEIDA, 2005).

- O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) apresenta-se na forma de calcita com sistema cristalino romboédrico (CIMINELLI, 2005). A calcita é um mineral muito utilizado na indústria por ser um pigmento inerte que confere maior durabilidade à tinta e não afeta a cor (CIMINELLI, 2005).
- O sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) apresenta-se na fase mineralógica da barita. É o mineral mais comum e abundante de bário, contendo 58,8% Ba com estrutura ortorrômbica, brilho vítreo e uma alta densidade perante os minerais não metálicos (LUZ; BALTAR, 2005). LUZ e BALTAR, (2005) descrevem ainda que a barita é especialmente usada na indústria automobilística e na fabricação de tintas como carga e também pigmento devido a sua alvura elevada, baixa absorção de óleo e por ser inerte quimicamente. A sua presença também reduz o aparecimento de bolhas na presença de umidade e uma alta capacidade de preenchimento de imperfeições.

#### 3.2.4 Solventes

Os solventes são compostos não aquosos, líquidos e voláteis com baixo peso molecular e baixo ponto de ebulição. O objetivo do solvente é formar soluções homogêneas com as substâncias a serem dissolvidas. São produtos químicos líquidos e voláteis, geralmente com baixo ponto de ebulição, com capacidade para solubilizar, homogeneizar os demais componentes ou simplesmente dissolver a resina, sem alterar suas propriedades. Além de proporcionar uma viscosidade adequada para a aplicação do revestimento, o solvente: (i) promove a dispersão da resina em toda a superfície; (ii) contribui para o nivelamento; (iii) controla a taxa de evaporação; e (iv) influencia nos parâmetros da aparência final, como brilho (NATALENSE *et. al.*, 2005; IKEMATSU, 2007 e GIUDICE;PEREYRA, 2009).

Para avaliar a qualidade de um solvente, algumas propriedades importantes devem ser observadas, como: poder de solvência, taxa de evaporação, ponto de fulgor, estabilidade química, tensão superficial, cor, odor, toxicidade, biodegradabilidade, relação entre custo e benefício (NATALENSE *et. al.*, 2005). Também deve ser levado em consideração o grau de semelhança ou afinidade

química entre o solvente e os materiais a serem dissolvidos (LEACH; PIERCE, 1999).

Os solventes são classificados em função de suas estruturas químicas e de aspectos técnicos. Quanto a suas características químicas, dividem-se em solventes parafínicos (querosene e aguarrás mineral), aromáticos (toluol e xilol), oxigenados (álcoois) e verdadeiros (acetato de etila) (FAZANO, 2002).

### 3.2.5 Aditivos

Os aditivos são um vasto grupo de componentes químicos que são empregados em baixas concentrações (geralmente <5%) e que influi significativamente na manufatura, qualidade e estabilidade do produto (ROCHA, *et. al.*, 2005). Os aditivos têm funções específicas como conferir importantes propriedades às tintas e aos revestimentos respectivos, tais como: aumento da proteção anticorrosiva, bloqueadores dos raios UV, catalisadores de reações, dispersantes e umectantes de pigmentos e cargas, melhoria de nivelamento, preservantes e antiespumantes.

## 3.3 A BRT E O MEIO AMBIENTE

As tintas automotivas são um grande passivo ambiental pois além de todos os impactos causados durante a sua produção ela não é totalmente consumida tornando-se um resíduo na indústria automobilística. A geração da BRT na indústria automobilística acontece no processo de aplicação da tinta, geralmente por spray manual ou robotizado. A tinta que não ficou aderida à superfície metálica é coletada na forma aquosa ou pastosa.

O problema neste tipo de material encontra-se nos seus próprios constituintes. Conforme foi dissertado anteriormente, a tinta tem uma grande carga de compostos orgânicos voláteis (COVs) que nos Estados Unidos tem legislações bem restritivas quanto aos limites máximos de emissões (NATALENSE, *et. al.*; 2005). De acordo com Rigolleto (2005), no Brasil há apenas a Lei de Crimes Ambientais nº 9.605/98

que pelo artigo 54, não estabelece um limite para a emissão de COVs mas considera crime ambiental a emissão de poluentes atmosféricos. A toxicidade dos COVs se dá pela facilidade com que estes compostos penetram no nosso organismo já que se encontram na fase gasosa e podem ser facilmente inalados (RIGOLETTO, 2005).

Outro fator responsável pela alta toxicidade da BRT está na presença dos metais pesados. Esses como descritos anteriormente são inseridos nas tintas pelos corantes e acabam tendo um alto potencial de contaminação dos solos e consequentemente dos lençóis freáticos. De acordo com Rigolletto (2005) as tintas à base de solventes (que são o caso das automotivas) apresentam um total de 18% de pigmentos. Ou seja, quase um quinto de toda a tinta automotiva apresenta compostos com metais pesados em sua constituição.

A regulamentação brasileira para os resíduos sólidos é bastante clara e possui processos bem definidos regulamentados pela ABNT na NBR 10.004/2004. De acordo com esta norma os resíduos sólidos são classificados em:

- Resíduos Classe I – Perigosos: aqueles que apresentam periculosidade característica apresentada por um resíduo que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto contagiosas, podem apresentar: risco à saúde pública provocando mortalidade, incidências de doenças ou acentuando seus índices; riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada ou apresentam inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade ou constam nos anexos A (Resíduos perigosos de fontes não específicas) e B (Resíduos perigosos de fontes específicas);

- Resíduos Classe II – Não Perigosos;

- Resíduo Classe II A – Não Inertes: aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I – perigosos ou Classe II B – inertes. Estes resíduos podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

- Resíduo Classe II B – Inertes: Quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa, segundo a norma NBR 10007 (Amostragem de resíduos sólidos), e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006 (Procedimentos para obtenção de) extrato solubilizado de resíduo sólido, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de

potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G (Padrões para ensaio de solubilização).

A BRT é classificada pelo Anexo A da norma como um resíduo perigoso de fontes não específicas (CÓD. F017 – Resíduo de tinta proveniente de pintura industrial).E, por isso, é classificada como resíduo de Classe I, sendo considerado perigoso e deve ser descartado corretamente em aterros industriais.

Os aterros industriais cobram esse serviço por quilo sendo estas estimativas não muito precisas. O preço varia de acordo com a periculosidade do resíduo destinado podendo chegar a custar mil reais por quilograma descartado para um resíduo perigoso (TRIGUEIRO, 2012). No caso da empresa escolhida cedente do resíduo os custos anuais com este serviço ficam em torno de meio milhão de reais.

Estes valores reforçam a necessidade de analisar as propriedades e qualidades deste material tão rico em metais e por isso com um grande potencial de tornar-se um elemento de reforço dentro da cerâmica.

### 3.4 CERÂMICA BRANCA

A expressão cerâmica branca, de acordo com Motta, Zanardo e Cabral Jr.,(2001), vem de que antigamente procurava-se produzir corpos cerâmicos brancos isentos de manchas.

Este setor agrupa uma diversificada linha de produtos como louças, porcelanas, sanitários e porcelanas técnicas e se diferenciam das outras cerâmicas devido a fatores como a temperatura de queima, a composição da massa e o tipo de fundente Esta massa apresenta argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzo e elementos fundentes (MOTTA, ZANARDO E CABRAL Jr.,2001).

As cerâmicas brancas são classificadas de acordo com o teor de água absorvida. Assim porcelana são materiais que tem absorção entre 0 a 0,5%; grês são os corpos cerâmicos que absorvem entre 0,5 e 3% em água e louça são materiais mais porosos que apresentam mais de 3% de absorção em água (MOTTA, ZANARDO E CABRAL Jr.,2001).

O caulim é muito usado na indústria de cerâmica branca, pois além de conferir uma cor branca à massa cerâmica, é um suporte fundamental de óxido de alumínio

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que, no momento da vitrificação da peça, regula o equilíbrio da reação. E, em temperaturas de queima superiores a 1000 °C ele se converte em mulita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), formando uma fase vítrea que atua como esqueleto para os produtos resultantes, contribuindo para o aumento da resistência mecânica e redução do excesso de fases líquidas formadas durante a queima, conhecida como deformação piropástica (LUZ *et. al.*, 2005).

De acordo com a NBR 13.818/1997 e pela ISO 13.006/1998 pode-se classificar as placas cerâmicas para revestimento através da absorção à água e do módulo de ruptura (QUADRO 2).

Tipologia Cerâmica	Absorção Água (%)	Grupo ISO	Carga De Ruptura e > 7,5mm (N)	Módulo de Ruptura ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )
Grês Porcelânico	0,0 – 0,5	Ia	> 1300	> 35
Grês	0,5 – 3,0	Ib	> 1100	> 30
Semi-Grês	3,0 – 6,0	IIa	> 1000	> 22
Semi-Poroso	6,0 – 10	IIb	> 900	> 18
Piso-Poroso	10 – 20	III	> 600	> 15
Azulejo	10 – 20	III	> 400	> 15
Azulejo Fino	10 – 20	III	> 200	> 12

QUADRO 2 TIPOLOGIA DE PLACAS CERÂMICAS QUANTO À ABSORÇÃO DE ÁGUA, CARGA E MÓDULO DE RUPTURA. FONTE: MOTTA, ZANARDO E CABRAL Jr., (2001).

### 3.5 CERÂMICAS REFRATÁRIAS

As cerâmicas refratárias são uma importante classe de cerâmica com propriedades de suportar altas temperaturas sem fusão ou decomposição e também apresentam uma capacidade de manterem-se inertes quando expostos a ambientes severos nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais. Essas condições de processo envolvem geralmente esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações (CALLISTER, 1999; DA LUZ; LINS, 2008; ANFACER, 2008). Conforme ABNT 8.826/1996 o material cerâmico refratário, seja ele natural ou artificial, é aquele que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas.

Reed (1995) e Callister (1999) afirmam que o desempenho de uma cerâmica refratária está intimamente ligado à sua composição. A ABNT classifica as cerâmicas pela composição segundo as normas NBR8.826/1997 e NBR10.237/2001 em quatro grandes grupos:

- i. Refratários ácidos - composto por materiais silicosos, sílico-aluminosos ou de zirconita.
- ii. Refratários básicos – compostos essencialmente por óxidos de metais alcalino-terrosos e também materiais feitos de cromita e/ou magnésia.
- iii. Refratários neutros – compostos resistentes ao ataque químico por escórias e a fluxos de natureza ácidas ou básicas em altas temperaturas. Formados por materiais aluminosos ou de alumina, de carbono, cromíticos ou sílico-carbono.

O caulim de acordo com Prasad e Reid (1991), NBR 8826 (1997) e Da Luz *et. al.*(2008) é considerado uma cerâmica refratária com granulometria fina resultante da decomposição do feldspato, constituída de material argiloso com baixo teor de ferro apresentando cor branca. É uma cerâmica neutra, quimicamente inerte em uma grande faixa de pH, tem uma baixa condutividade de calor e de eletricidade e é pouco abrasivo (PRASAD; REID, 1991). Todas estas características tornam o caulim uma cerâmica amplamente usada em papéis, tijolos, polímeros, tintas, louças sanitárias, cimento, inseticidas, pesticidas, catalisadores, etc. (PRASAD; REID, 1991 e MARTIRES, 2009). Sua alta refratariedade também permite o seu uso em grande parte de peças usadas como o revestimento de fornos. Neste caso é usual utilizar-se uma mistura de 50% de caulim e 50% de sílica (LUZ, *et. al.*, 2005).

A caulinita é o argilo-mineral predominante no caulim  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  que também apresenta a haloisita ou metahaloisita, diquita e nacrita. Da Luz *et. al.* comentam ainda que as formações cristalográficas da haloisita e da metahaloisita são variedades polimorfas da caulinita que possui partículas hexagonais e podem ser vistas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A haloisita é muito utilizada para a produção de porcelana de alta qualidade e de acordo com Coelho, Santos e Santos (2007) apresenta cristais tubulares.

Diversas pesquisas vêm sendo feitas no sentido de utilizar resíduos oriundos de atividades industriais e incorporá-los em cerâmicas agregando novas propriedades a estes materiais. O mais usual tem sido a aplicação de resíduos em cerâmicas vermelhas como nas pesquisas de: Giffoni e Lange (2005), Jordán *et. al.*, (2005) e



Monteiro *et. al.*, (2007). Em matriz de caulim Menezes *et. al.*, (2007), incorporaram serragem de granito. Garcia, Cruz e Bragança (2009) incorporaram resíduos de catalisadores de craqueamento catalítico. Com resíduo de tinta automotiva Mendes (2008) fez a adição da borra, mas também utilizando uma matriz de cerâmica vermelha.

Baseado nas referências acima estudadas e em todo o processo de pesquisa feito para elaboração deste trabalho não foi encontrado anteriormente um trabalho que incorporasse a borra de tinta automotiva à cerâmica refratária. Este trabalho tem se mostrado uma contribuição diferencial para os estudos de materiais cerâmicos.

## 4 MATERIAIS, MÉTODOS E METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os métodos e a metodologia utilizada para o preparo e pesquisa do novo material cerâmico.

### 4.1 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Reed (1995) afirma que as propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas pelas características atômicas e microestruturais dos materiais que os compõem. Essas características são influenciadas pela seleção das matérias-primas e pelo processo de fabricação

Os materiais utilizados para esta análise foram:

- Caulim proveniente da jazida Fazendinha em Tijucas do Sul, região metropolitana de Curitiba, Paraná.
- Borra residual de Tinta Automotiva, BRT.

A borra residual de tinta automotiva foi cedida por uma montadora de máquinas agrícolas localizada na cidade de Araucária/PR. Para o trabalho foi realizada uma visita à empresa para levantamento de dados e informações acerca do processo produtivo através de documentos técnicos. O resíduo utilizado é originário das sobras dos processos de pintura das peças e cabines das colheitadeiras e tratores da montadora.

A borra encontrava-se em um tambor metálico fechado acondicionado em um armazém coberto e fechado. Buscando obter uma amostra representativa foram retirados amostras de toda a seção vertical, em pontos opostos e em diagonal passando pelo centro do recipiente diversas partes do tambor de acordo com a NBR 10.007/04 de Amostragem de Resíduos Sólidos.

A BRT foi encaminhada ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR, onde foi acondicionado de maneira que mantivesse as características iniciais (teor de umidade). Para poder ser utilizado o material foi homogeneizado, seco em estufa a  $105 \pm 5$  °C, desaglomerado, moído em moinho de discos de Carbetto de Tungstênio

e armazenado de maneira a manter suas características. A FIGURA 1 demonstra um moinho do mesmo modelo ao utilizado para a pulverização.

Para verificar a possibilidade de reutilização de um material é necessário caracterizá-lo analisando suas propriedades físicas, químicas, morfológicas e mineralógicas. Assim após a pulverização, parte da amostra seguiu para o Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR (LAMIR), que realizou as análises de Fluorescência de Raios X (XRF), Difratomia de Raios X (XRD) e Análise Granulométrica por Difração de Raios Laser. No Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), a BRT foi caracterizada termicamente pelas medidas da Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TGA). E no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e na empresa BOSH a amostra foi caracterizada morfológicamente através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.



FIGURA 1 - MOINHO DE DISCOS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO. FONTE: ARFRAN, 2012.

#### 4.1.1 Caracterização dos ensaios laboratoriais

Os métodos laboratoriais descritos nesta etapa foram utilizados como forma de pesquisa para caracterizar as matérias-primas química, morfológica e mineralogicamente.

##### 4.1.1.1 Fluorescência de raios X (XRF)

A XRF é uma técnica não destrutiva utilizada para investigar a composição química elementar de pigmentos em pinturas e objetos cerâmicos, mas que apresenta limitações para detectar elementos químicos com baixo número atômico como o (H, O, C, Na, etc.). Por isso não é uma técnica utilizada para análise de vernizes e pigmentos orgânicos. O ideal é que os elementos a serem investigados tenham números atômicos (Z) maiores que 16 (CALZA, 2010).

O equipamento utilizado foi o de dispersão por comprimento de onda de raios X modelo PW2400 da Philips, atuando com diferentes filtros e colimadores durante a varredura.

A varredura utilizada para a BRT e para o Caulim foram semiquantitativas e os resultados foram normalizados em 100% em massa e expressos em termos de concentração de óxidos.

Para a preparação das pastilhas, o caulim e a BRT foram inicialmente pulverizados em um moinho de discos de Tungstênio, e secos em uma estufa a 100 °C por 24 h. Em seguida 7 g do material foram misturados a 1,4 g de resina e prensado formando uma pastilha que seguiu para o Espectrômetro de RX da Philips modelo PW2400.

##### 4.1.1.2 Difractometria de raios X (XRD)

Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda compreendido na região de 0.1 - 10 Å, o que os torna propícios para sondar a estrutura do material

ao nível de distâncias inter atômicas. Deste modo, a técnica da difração de raios X (XRD) é bastante poderosa quando aplicada como ferramenta de análise qualitativa da estrutura dos filmes crescidos em multicamadas e tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos (ALBER, et. al., 2002)

Esta técnica determina as fases cristalinas em que se encontram os elementos químicos mostrados na composição química. O dispositivo capta os raios difratados nos cristais e gera o difratograma que é uma retratação da rede cristalina presente na amostra.

As amostras a serem analisadas foram secas, colocadas em um molde metálico e levado ao equipamento para ser feita a leitura.

As matérias-primas e alguns CP foram analisados através desta técnica no LAMIR. O equipamento utilizado foi da marca PANalytical, modelo EMPIREAN X'CELERATOR (30mA e 40kV) com radiação  $\text{K}\alpha$  do Cu com  $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ . Os ângulos de  $2\theta$  foram varridos de 3 a  $70^\circ$ .

#### 4.1.1.3 Análise granulométrica por difração de raios laser

Responsável por precisar a frequência e os tamanhos das partículas sólidas que são características importantes na fluidez dos materiais e no poder de cobertura dos pigmentos (LIMA; LUZ, 2001).

A análise granulométrica realizada utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de raios laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas (RODRIGUES *et. al.*, 2007).

A análise foi feita em um GRANULÔMETRO CILAS modelo 1064 pertencente ao LAMIR que determina materiais com granulometrias variando entre 0,04 até 500  $\mu\text{m}$ . Na fase de preparação da amostra, a BRT foi novamente pulverizada em moinhos de discos de Carbetto de Tungstênio e, aproximadamente 1,0 g da amostra a temperatura ambiente foi dispersa em água deionizada, sendo em seguida levada ao granulômetro. A análise foi feita em via úmida, até atingir 150 unidades de difração/área de incidência, condição considerada ideal para a análise.

#### 4.1.1.4 MEV + EDS

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada para a caracterização de materiais, pois garante a visualização do material em detalhes com uma ampliação de até 300.000 vezes.

Os materiais foram secos em estufa a  $110\pm 5$  °C por 24 h e metalizados a vácuo com uma camada de ouro antes de serem analisadas as características morfológicas e químicas das amostras no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR e na BOSH conforme FIGURA 2.



FIGURA 2 - AMOSTRAS DOS CORPOS DE PROVA METALIZADOS COM OURO. FONTE: AUTOR, 2012.

Ao sistema de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) pode ser acoplado o MEV. Esta técnica possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo (DUARTE *et. al.*, 2003).

#### 4.1.1.5 DTA – TGA

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência (alumina em pó ou a cápsula vazia) são submetidos a uma programação controlada de temperatura (WENDHAUSEN, RODRIGUES E MARCHETTO; 2004).

As curvas da amostra e da referência só mudam quando aparecem transformações físicas ou químicas na amostra. Assim se a amostra liberar calor ela apresentará uma temperatura maior que a referência e se a amostra absorver calor sua temperatura será menor que a temperatura de referência (WENDHAUSEN; RODRIGUES E MARCHETTO; 2004).

Termogravimetria (TGA) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. (WENDHAUSEN; RODRIGUES; MARCHETTO; 2004). A BRT foi analisada através destas técnicas no LACTEC.

## 4.2 CORPOS DE PROVA.

Após as etapas de: coleta, armazenagem, preparo e análises da BRT descritos no item 4.1; foram feitos os blends do caulim com a BRT necessários para a manufatura dos corpos de prova conforme indicado na TABELA 2.

TABELA 1 COMPOSIÇÕES ESTUDADAS.

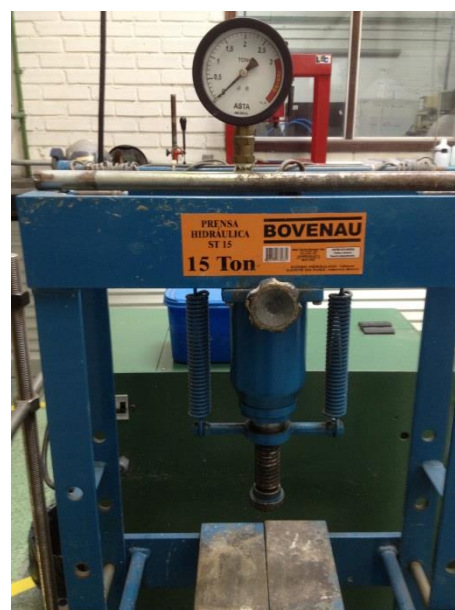
Nº DA COMPOSIÇÃO	COMPOSIÇÃO (%) M/M	
	BORRA DE TINTA	CAULIM
1	0	100
2	1	99
3	2	98
4	4	96
5	8	92

Na primeira composição só foi colocada o caulim para verificar as propriedades que pertencem à matriz funcionando como um branco na análise das propriedades. E, nas próximas, foram feitas adições de BRT nas composições de 1, 2, 4 e 8% em massa.

A mistura foi homogeneizada sendo aferidos  $20 \pm 0,01$  g da mistura, conformados em moldes de dimensões de 60 mm de comprimento por 20 mm de largura FIGURA 6 (A) (RIBEIRO, M. J. *et. al.*, 2002; GARCIA, L. P., DA CRUZ, R. T., MENDES, 2008; BRAGANÇA, S. R., 2009; DE MEDEIROS, E. N. M. *et. al.*, 2010; TEIXEIRA *et. al.*, 2011) prensados uniaxialmente em uma prensa hidráulica mostrada na FIGURA 3 com uma carga de 10 MPa.



(A)



(B)

FIGURA 3 - (A) MOLDE UTILIZADO NA CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA; (B) PRENSA AXIAL HIDRÁULICA. FONTE: AUTOR, 2012.

Depois de prensados, os blocos seguiram novamente a estufa a temperatura de  $110 \pm 5$  °C até atingir massa constante. Posteriormente os corpos de prova foram queimados em forno elétrico da marca Linn modelo Elektro Therma quatro diferentes temperaturas: 1000 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C (MOTTA, ZANARDO E CABRAL Jr., 2001; NOBRE; ACCHAR, 2010). Após o ciclo da queima as amostras foram deixadas dentro do forno para resfriarem lentamente evitando assim o aparecimento de trincas conforme demonstrado na FIGURA 4.

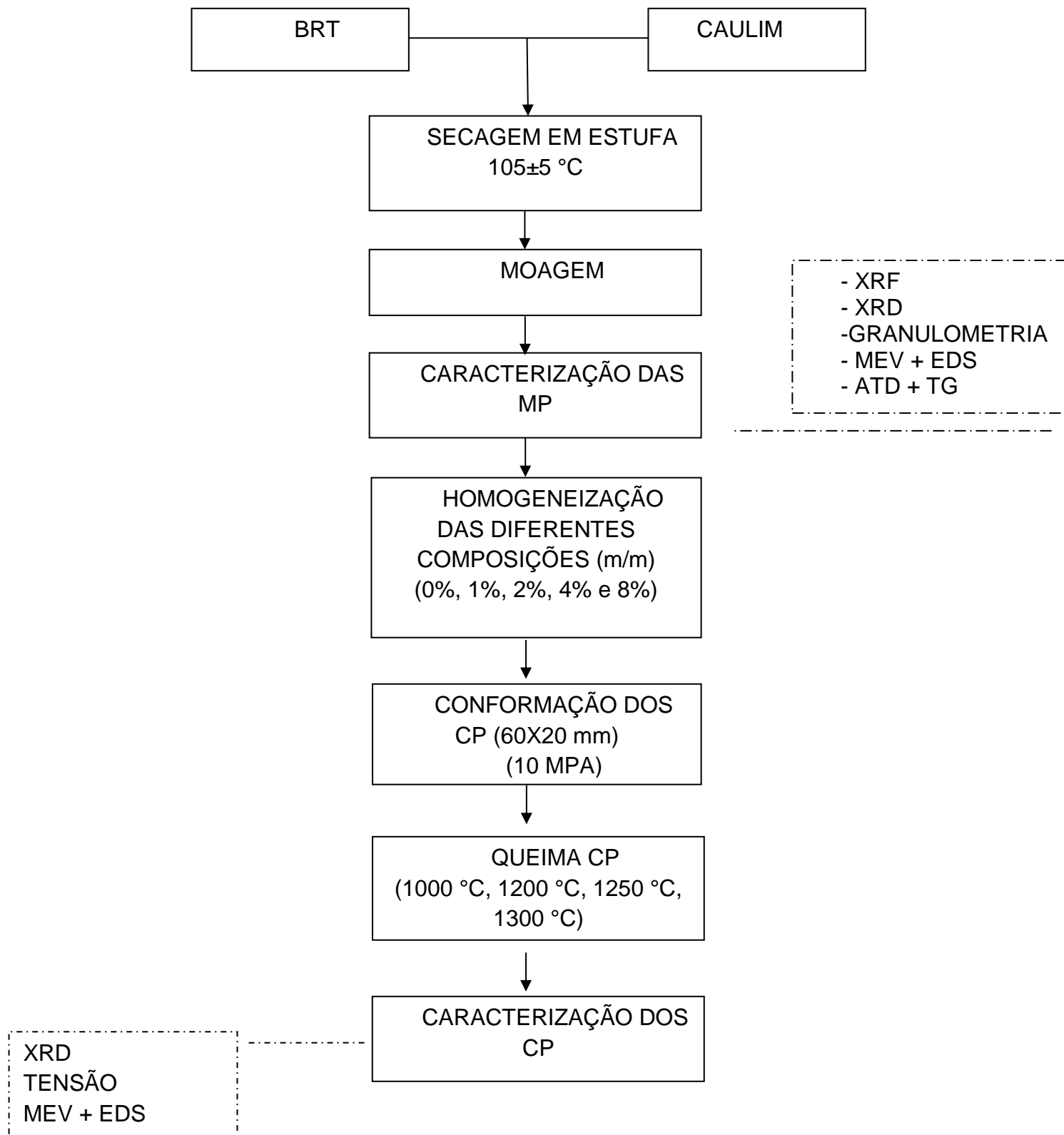




FIGURA 4 - MOSTRA DOS BLOCOS QUEIMADOS DENTRO DO FORNO. FONTE: AUTOR, 2012

No total foram manufacturados 96 corpos de prova, dentre estes 15 foram queimados a 1000 °C (3 CP para cada composição), 16 foram queimados a 1200 °C (em média 3 CP por composição), 25 foram queimados a 1250 °C (5 para cada composição) e 40 foram queimados a 1300 °C, totalizando 8 CP por composição nesta faixa de temperatura.

#### 4.3 FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE MANUFATURA DOS CP E DA PESQUISA DE SUAS PROPRIEDADES



#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CP

Os ensaios mecânicos para caracterizar os CP foram baseados na NBR 6220/1997, que padroniza a determinação da densidade aparente e da absorção para materiais refratários densos conformados e, NBR 6113/1997, que padroniza a determinação da resistência à flexão à temperatura ambiente para caracterização de materiais refratários densos conformados.

As composições que apresentaram melhores resultados foram selecionadas para uma segunda etapa de análises mais elaboradas como: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para analisar a morfologia dos blocos cerâmicos, a Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) para as composições químicas de micro áreas e micro pontos, a Difractometria de Raios X (XRD) para a composição mineralógica, a Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA). A metodologia de pesquisa aplicada aos corpos cerâmicos encontra-se listada abaixo resumidamente.

- Análise da Resistência à Flexão em prensa hidráulica à Temperatura Ambiente.
- Análise de composição química através da Fluorescência de RX (XRF).
- Análise granulométrica da BRT por Difração de Raio Laser.
- Análise mineralógica das matérias-primas e dos produtos finais através da Difractometria de RX (XRD);
- Análise morfológica das matérias-primas e dos produtos finais através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Análise química de micro áreas e micro pontos através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)
- Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)

##### 4.4.1 Retração linear

Segundo KLITZKE (2011), MENDES (2008) e MELCHIADES *et.al.*,(2001), a retração é a tendência que a argila tem em diminuir de volume pela perda de

umidade por secagem e queima. Para MELCHIADES *et.al.*,(2001, p. 30) “a retração linear de queima depende fundamentalmente: a) da densidade aparente da peça prensada, b) da composição da massa e c) das condições de queima.”

Para se determinar a retração linear é necessário caracterizar as dimensões da peça medindo-se os lados (comprimento e largura) e a espessura. As dimensões foram aferidas com um paquímetro digital com precisão de duas casas decimais.

BORGO (2005) observou uma relação entre a retração linear e a porosidade: cerâmicas porosas apresentam baixa retração, na ordem de 3%. As semiporosas são caracterizadas por uma retração de 4 - 6% enquanto que a gresificada por uma retração linear de 8%.

Para o cálculo da retração linear foi utilizada a equação (01) também empregada por Galdino, Silva E Nogueira (2004), JORDÁN *et. al.* (2005), FREITAS (2007), MENDES (2008) e KLITZKE (2011):

$$RL(\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (01)$$

Onde:

$RL$ : retração linear (%);

$L_i$ : comprimento inicial do corpo de prova (mm);

$L_f$ : comprimento do corpo de prova após queima (mm).

#### 4.4.2 Absorção de água (AA)

CASAGRANDE (2002) define a absorção da água como o ganho em peso, expresso em porcentagem, que a peça apresenta quando introduzidas em água em ebulição durante um período de tempo determinado. Já de acordo com a NBR6220/1997 a AA é o quociente da massa de água absorvida pelo CP saturado de água pela massa do CP seco.

As análises de absorção da água ajudam a classificar as cerâmicas brancas através de padrões internacionais pela ISO 13006 (Ceramic Tiles — definitions, classification, characteristics and making). Esta norma classifica as cerâmicas

brancas em três tipos diferentes: porcelana (para absorção de até 0,5%); grês com absorção baixa variando entre 0,5% e 3%; e louça ou faiança, com absorção acima de 3%.

A determinação da absorção de água foi feita conforme a NBR 6220/1997. Inicialmente retirou-se o excesso de partículas soltas dos CP e levaram-se as amostras para a estufa a  $110 \pm 5$  °C até não haver diferença de aferição de massa na ordem de 0,01 g. Os CP foram então imersos em um recipiente com água onde ficaram fervendo por duas horas. Após este período o aquecimento foi cessado e os CP após atingirem a temperatura ambiente foram enxutos para retirar a umidade externa e suas massas foram aferidas no Laboratório Físico Químico do Setor de Meio Ambiente do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI/CIC).

A porcentagem de água absorvida foi calculada pela equação:

$$AA(\%) = \frac{Mh - Ms}{Ms} \times 100 \quad (02)$$

Sendo:

*AA* : absorção de água (%);

*Mh* : massa do CP saturado de água (g);

*Ms* : massa do material queimado e seco(g).

#### 4.4.3 Densidade aparente (DA)

Para CAMPRENGHER (2005) a densidade aparente é uma propriedade importante no processo cerâmico que está relacionada com os valores de resistência à flexão das peças, absorção de água e retração linear. Ela foi determinada por imersão dos CP em um recipiente com água que foi fervido por 2 horas e resfriados a temperatura ambiente conforme descrito na NBR 6220/1997. Em seguida o material seguiu para uma balança hidrostática onde sua massa hidrostática (*M<sub>i</sub>*) foi aferida.

A balança hidrostática foi construída no Laboratório de Meio Ambiente do SENAI/CIC de forma a ter a massa dos blocos cerâmicos descontando o empuxo.

Para isso inicialmente todos os blocos tiveram sua massa aferida em uma balança digital com quatro casas decimais. Após a aferição da massa dos blocos foi feita uma adaptação na balança através da colocação de um béquer com água destilada com uma cesta feita de fios de cobre para colocação dos blocos e conseqüente aferição da sua massa descontado do empuxo. Através destes valores foi encontrado o valor da massa hidráulica dos corpos de prova ( $M_i$ ).

Melchiades *et. al.* (2001, p. 30) relaciona a densidade aparente com o volume de poros na peça afirmando que quanto maior for a densidade aparente, menor será o volume de poros na peça seca e maior será a retração durante a queima.

Segundo a NBR 6220/1997 a densidade aparente em  $\text{g/cm}^3$  é representada pelo quociente da massa do corpo de prova seco pelo volume aparente da parte sólida, calculado pela fórmula:

$$DA = \frac{M_s}{M_h - M_i} \quad (03)$$

Onde:

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

$M_s$  = massa do material queimado e seco (g)

$M_h$  = massa do CP saturado de água (g)

$M_i$  = massa hidráulica do corpo imerso em água (g)

#### 4.4.4 Resistência mecânica à flexão (RMF)

A resistência à ruptura é feita por meio do ensaio de flexão a três pontos. A tensão de ruptura à flexão é definida por unidade de área necessária para romper um corpo, expressa em  $\text{kgf/cm}^2$  ou MPa ( $\text{N/mm}^2$ ). De acordo com a NBR8826/1997 este ensaio serve para medir a capacidade do refratário de resistir à ruptura, quando submetido a um esforço de flexão à temperatura ambiente.

A resistência mecânica das peças após a queima (RMF) foi determinada através do módulo de ruptura à flexão em três pontos. O ensaio foi realizado

conforme a norma NBR 6220/1997, utilizando um flexímetro digital EMIC do Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira (LAIM) da UFPR. A equação 04 mostra o cálculo da resistência mecânica (módulo de resistência à flexão) que o equipamento utiliza para encontrar o valor da resistência à flexão

$$RMF = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (04)$$

Sendo:

*RMF*: tensão de ruptura à flexão (MPa)

*P*: carga máxima suportada pelo corpo de prova (N)

*L*: distância entre os apoios do corpo de prova (mm)

*b*: largura do corpo de prova (mm)

*h*: altura do corpo de prova (mm)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, desde a matéria-prima até as propriedades finais dos compósitos.

### 5.1 ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As amostras para análise foram quarteadas, pulverizadas, homogeneizadas e secas a  $110 \pm 5$  °C. A pastilha prensada com a amostra é analisada pelo método da fluorescência de raios X (XRF) em um equipamento Philips, modelo PW 2400. A análise de perda ao fogo foi realizada em uma mufla, ficando a amostra por três horas a 1000 °C. As análises químicas do caulim e da BRT foram feitas no LAMIR.

#### 5.1.1 Análise química do caulim de Tijucas do Sul/PR

O caulim de Tijucas do Sul/PR, utilizado na manufatura dos CP apresentou a seguinte composição química em % mássica:

TABELA 2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CAULIM POR FRX

Caulim	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.F. (%)
	45,1	38,5	0,5	0,4	0,3	< 0,1	< 0,1	14,98

Esta análise expressa a composição da amostra em termos da concentração de óxidos presentes normalizados 100% em massa e demonstra a natureza caulinítica do material ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ). Fato este observado pois grande parte da composição da amostra demonstra a presença de silício e alumínio como observado na TABELA 3.

Pela a NBR 10.237/2001 que classifica os materiais refratários, a matéria-prima utilizada como matriz é classificada quanto a sua natureza química como sendo um



material refratário neutro sílico aluminoso de classe 2 pois seu teor de óxido de alumínio ficou entre 34 e 39,99%.

Os demais componentes não ultrapassaram a somatória de 2,5%. Os valores encontrados nesta análise são muito similares aos encontrados por Cardoso *et. al.*,(1998) que fizeram uma caracterização dos caulins e argilas utilizados nas cerâmicas brancas no Brasil. Somente o óxido de titânio ficou bem abaixo do esperado na amostra e de acordo com os autores este fato pode ser explicado pela origem residual dos caulins já que o esperado para este material seria entre 0,4 e 0,5%.

A presença do ferro presente na caulinita é explicada devido a substituições isomórficas de átomos de alumínio octaédricos por átomos de ferro (GARDOLINSKI, MARTINS F<sup>O</sup>., WYPYCH, 2003). Sua baixa quantidade é de extrema importância à indústria de cerâmica branca já que a mesma influencia diretamente na cor do produto final.

A porcentagem de perda ao fogo (PF) foi de 14,98%, provavelmente devido à combustão de materiais orgânicos e também a decomposição de minerais argilosos.

Os resultados encontrados na análise de XRD foram muito similares aos encontrados por Ribeiro *et. al.*,(2002) e os descritos por Murray (2006), que mesmo sendo de outras regiões apresentaram composições muito próximas.

### 5.1.2 Análise química da BRT

A composição química da BRT foi obtida via XRF e o resultado dessa análise expresso na forma de óxidos, encontra-se na TABELA 4.

TABELA 3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA BRT POR FRX

	BaO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)
BRT	17,1	13,3	10,3	7,5	3,5	0,6	0,5	0,3	0,2
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	SrO (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)	Cl (%)	Br (%)	CuO (%)	ZnO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P.F.(%)
	0,2	0,2	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	46,07

Perto de 50% da amostra da BRT é composta por BaO (17,1%), TiO<sub>2</sub> (13,3%), CaO (10,3%) e SiO<sub>2</sub> (7,5%). Deste total mais de 30% representam os pigmentos inorgânicos da tinta analisada.

Os valores abaixo de 0,1% encontrados no Br, no CuO, no ZnO e no K<sub>2</sub>O ficam abaixo dos valores confiáveis da análise e por isso sua quantidade não pode ser precisada. A matéria orgânica e os resíduos da umidade presentes na amostra foram evidenciados na perda ao fogo (PF) e representaram aproximadamente 46% da amostra.

## 5.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA BRT

A FIGURA 5 mostra a curva de distribuição granulométrica da BRT, analisada.

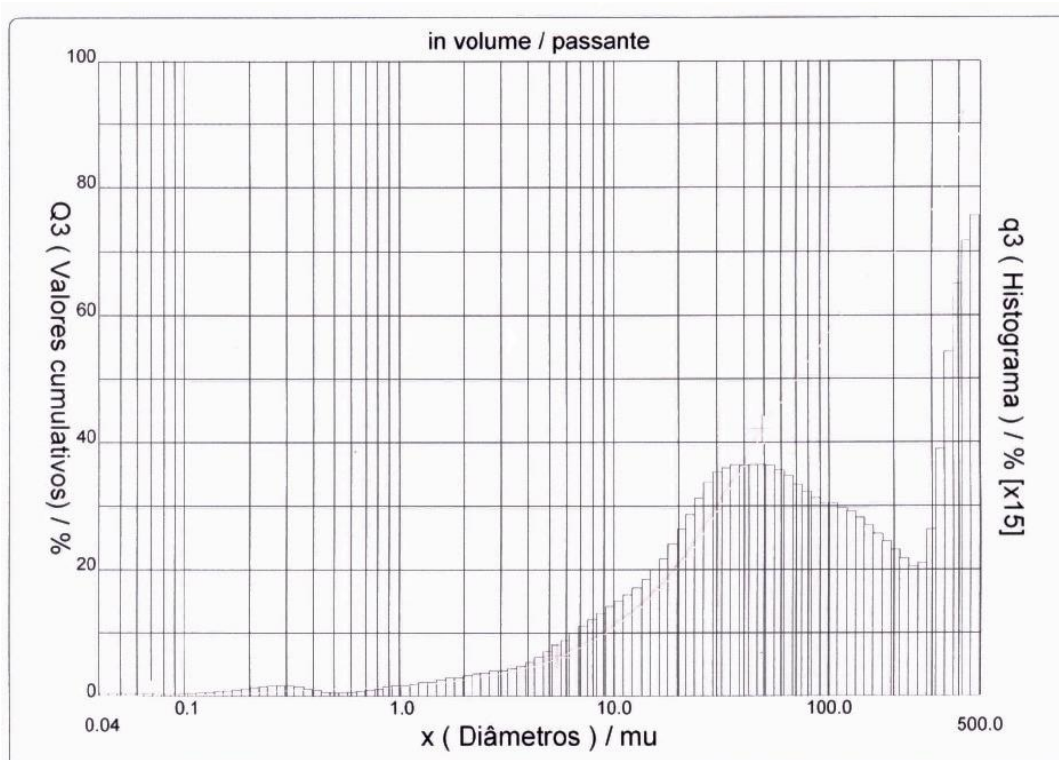


FIGURA 5 - GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA BRT

Pode-se constatar que a BRT apresenta grande heterogeneidade na granulometria pois pelo gráfico observa-se que as granulometrias variam desde pouco mais 0,1 µm até 500 µm. Ou seja, a BRT apresentou uma faixa de tamanho

de partículas consideravelmente larga. O valor médio das partículas de BRT foi de 149,01 micrômetros.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para a caracterização mineralógica das matérias-primas a técnica usada foi a Difração de Raios X (XRD). Esta técnica vem complementar a Fluorescência de raios (XRF), pois determina as fases cristalinas em que os elementos encontram-se arranjados.

#### 5.3.1 Caracterização mineralógica do Caulim de Tijucas do Sul

O difratograma de raios X do caulim (FIGURA 6 e TABELA 4), obtida por XRD, apresentou a caulinita, a gibbsita e a muscovita como principais fases mineralógicas presentes na amostra.

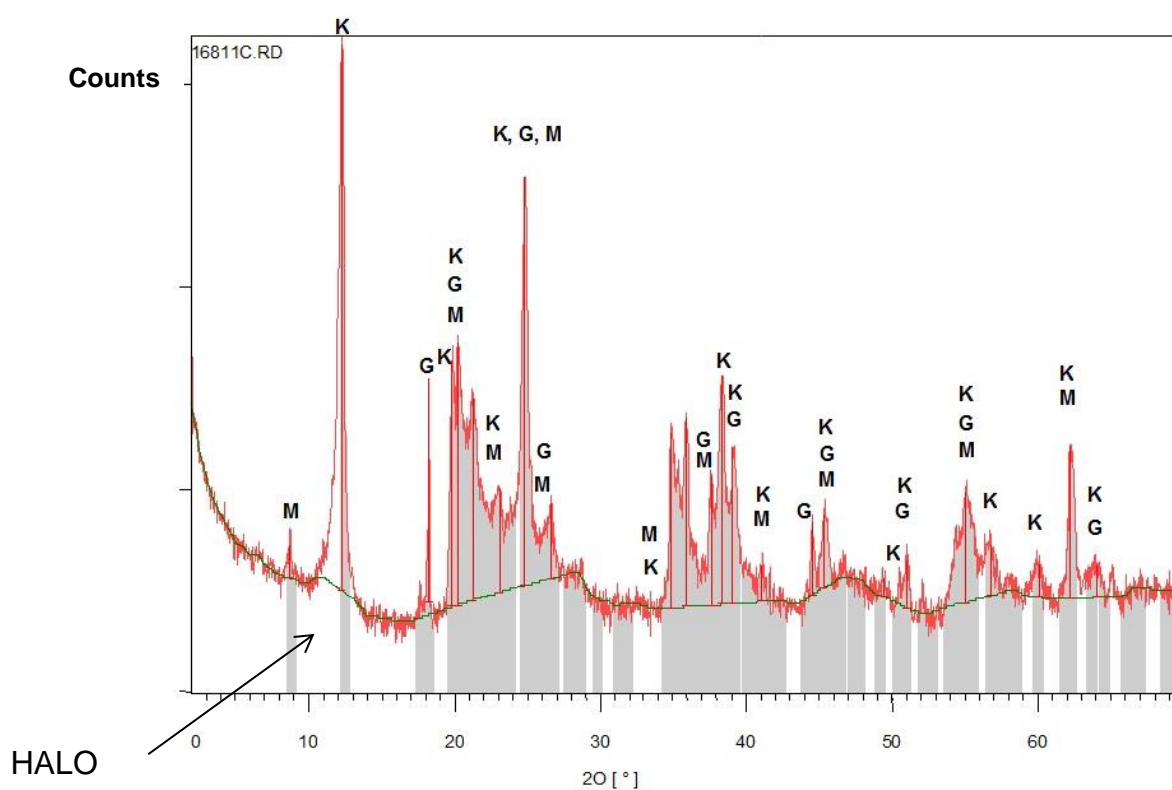


FIGURA 6 - DIFRATOGRAMA DE RX DO CAULIM

TABELA 4 PRINCIPAIS MINERAIS PRESENTES NO CAULIM DE TIJUCAS DO SUL UTILIZADO.

Caulim			
Mineral	Composição Química	Código de Referência ICP	Legenda
Caulinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	03-0052	<b>K</b>
Gibbsita	$Al(OH)_3$	29-0041	<b>G</b>
Muscovita	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	07-0032	<b>M</b>

O difratograma (FIGURA 6) mostra os picos característicos dos três minerais citados na TABELA 4. A caulinita ( $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ ) apresentou-se com picos em  $d=7,21359 \text{ \AA}$ ,  $d=3,86693 \text{ \AA}$  e  $d=3,58752 \text{ \AA}$ . A muscovita ( $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ ) ficou evidenciada pelo pico em  $d=10,19222 \text{ \AA}$ , e a gibbsita ( $Al(OH)_3$ ) apareceu sem sobreposição de outras fases cristalinas em  $d=2,03432 \text{ \AA}$  e  $d=4,86613 \text{ \AA}$ . Comumente a gibbsita encontra-se associado a caulinita e a outros minerais aluminosos (UNESP, 2012).

Nas demais distâncias interplanares houveram sobreposições das fases cristalinas. Há também uma área bem definida conhecida como halo no gráfico da FIGURA 9, entre os intervalos de  $20^\circ$  e  $30^\circ$ .evidenciando que esta amostra possui ainda material amorfo.

Através da FIGURA 7 pode-se comparar as distâncias padrões dos minerais encontrados com a da amostra evidenciando bem a presença destas fases cristalográficas e mostrando as sobreposições cristalográficas que houveram entre estes minerais.

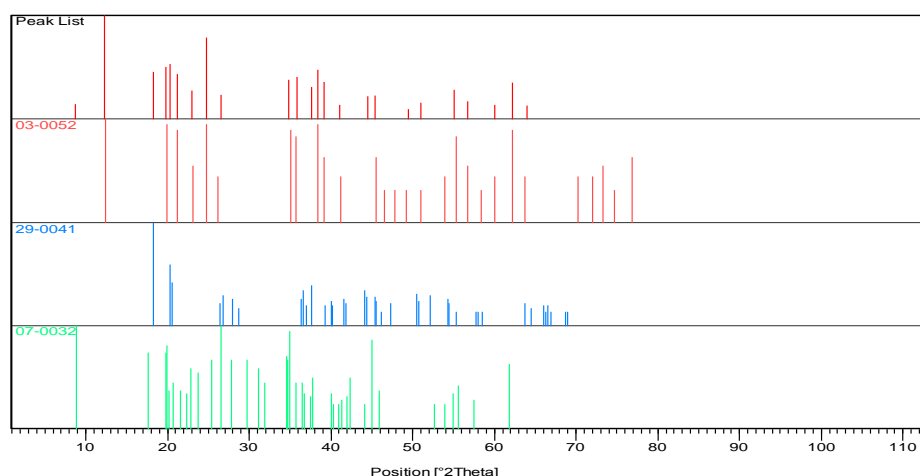


FIGURA 7 - PEAK LIST CONTENDO OS PRINCIPAIS PICOS NO CAULIM UTILIZADO E OS PRINCIPAIS PICOS NOS PADRÕES DOS MINERAIS ENCONTRADOS.

### 5.3.2 Caracterização mineralógica da BRT

Na BRT os principais minerais encontrados foram a rutila ( $\text{TiO}_2$ ), a barita ( $\text{BaSO}_4$ ) e a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Rutila é a única fase estável dos óxidos de titânio que são compostos usados como pigmentos brancos (VIANA NETO, 2006). A barita é o mais comum dos sulfatos de bário e apresenta algumas propriedades interessantes como: fosforescência, elevada densidade, brilho vítreo a resinoso e insolubilidade em ácidos. Encontram-se muitas vezes associadas à calcita. Esta por sua vez, é um dos minerais calcários mais comuns e disseminados e possui cor e brilho vítreos (UNESP, 2012).

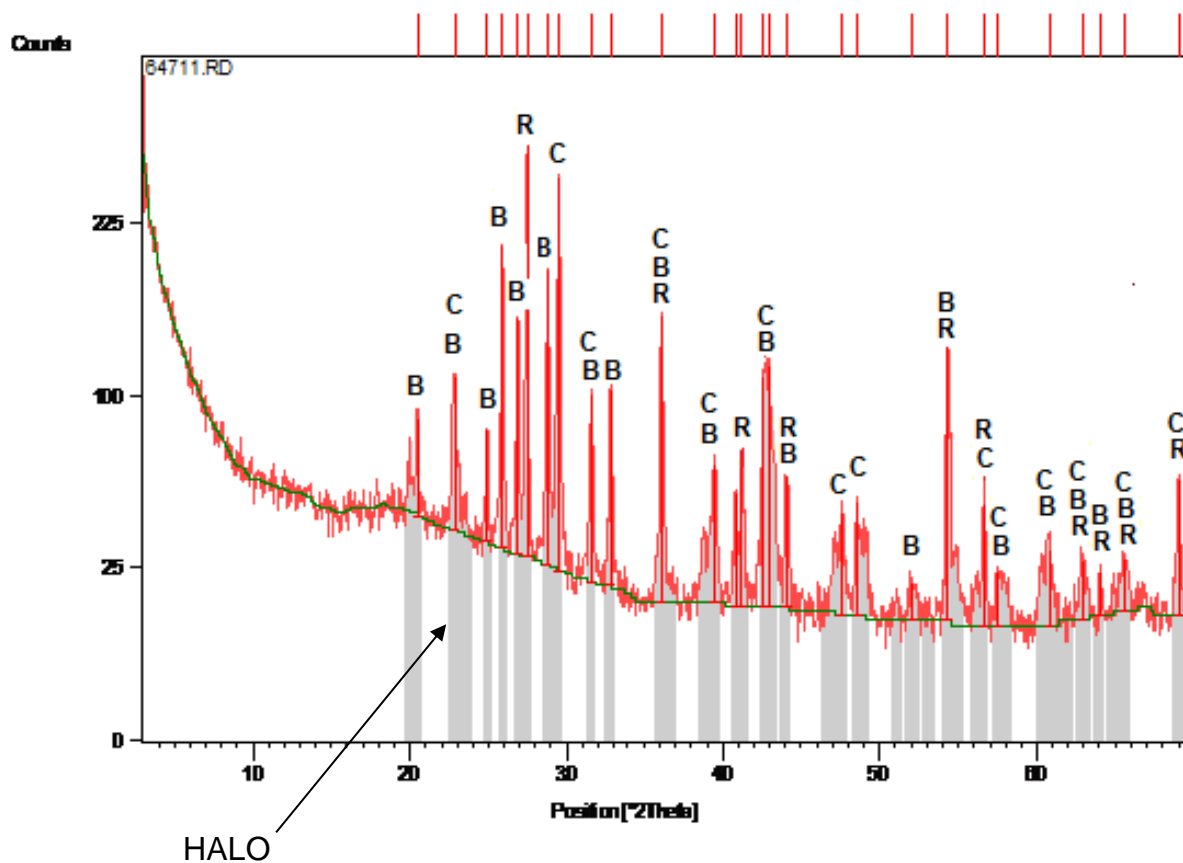


FIGURA 8 - DIFRATOGRAMA DA BRT

TABELA 5 CARACTERIZACAO MINERALÓGICA DA BRT

Borra Residual da Tinta			
Mineral	Composição Química	Código de Referência ICP	Legenda
Rutila	TiO <sub>2</sub>	89 – 0552	<b>R</b>
Barita	BaSO <sub>4</sub>	05 – 0448	<b>B</b>
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	83 – 0578	<b>C</b>

O difratograma da FIGURA 8 demonstra que a composição mineralógica da BRT inclui os seguintes minerais descritos na TABELA 5: Rutila (TiO<sub>2</sub>), Barita (BaSO<sub>4</sub>) e Calcita (CaCO<sub>3</sub>).

A presença de rutila fica evidenciada com picos em  $d=3,25027 \text{ \AA}$  e  $d=2,18920 \text{ \AA}$ . Já a barita apresentou-se mais vezes em  $d=4,32778 \text{ \AA}$ ;  $d=3,57264 \text{ \AA}$ ,  $d=3,44165 \text{ \AA}$ ,  $d=3,31478 \text{ \AA}$ ,  $d=3,10392 \text{ \AA}$ ,  $d=2,73036 \text{ \AA}$ ,  $d=2,21067 \text{ \AA}$ ,  $d=2,12173 \text{ \AA}$  e  $d=1,75657$ . E a calcita apareceu em  $d=3,03300 \text{ \AA}$ ,  $d=1,91089 \text{ \AA}$  e  $d=1,87379 \text{ \AA}$ . No restante dos picos houveram as sobreposições cristalográficas, ou seja, apareceram duas ou até as três formas cristalográficas na mesma distância interplanar.

Além das formas cristalinas descritas anteriormente é possível observar na FIGURA 8 que há materiais em estado amorfo. Estes materiais podem ser observados pela área conhecida por HALO indicada no gráfico.

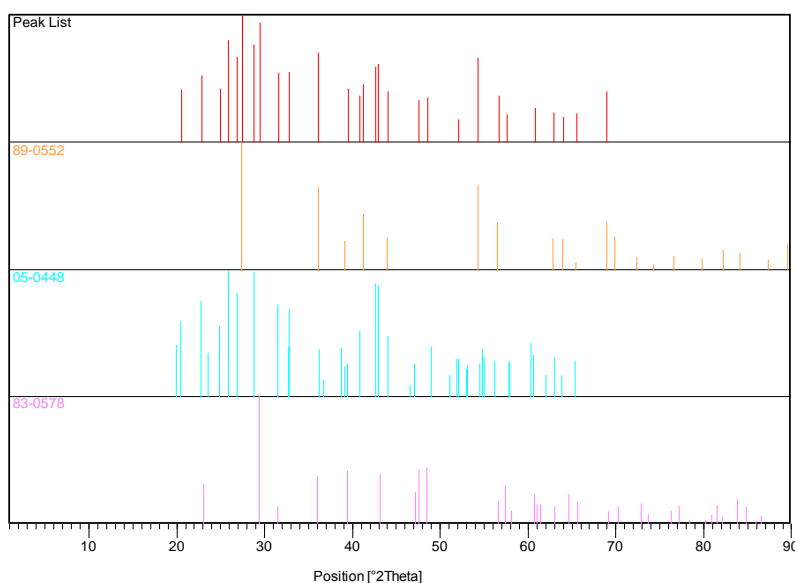


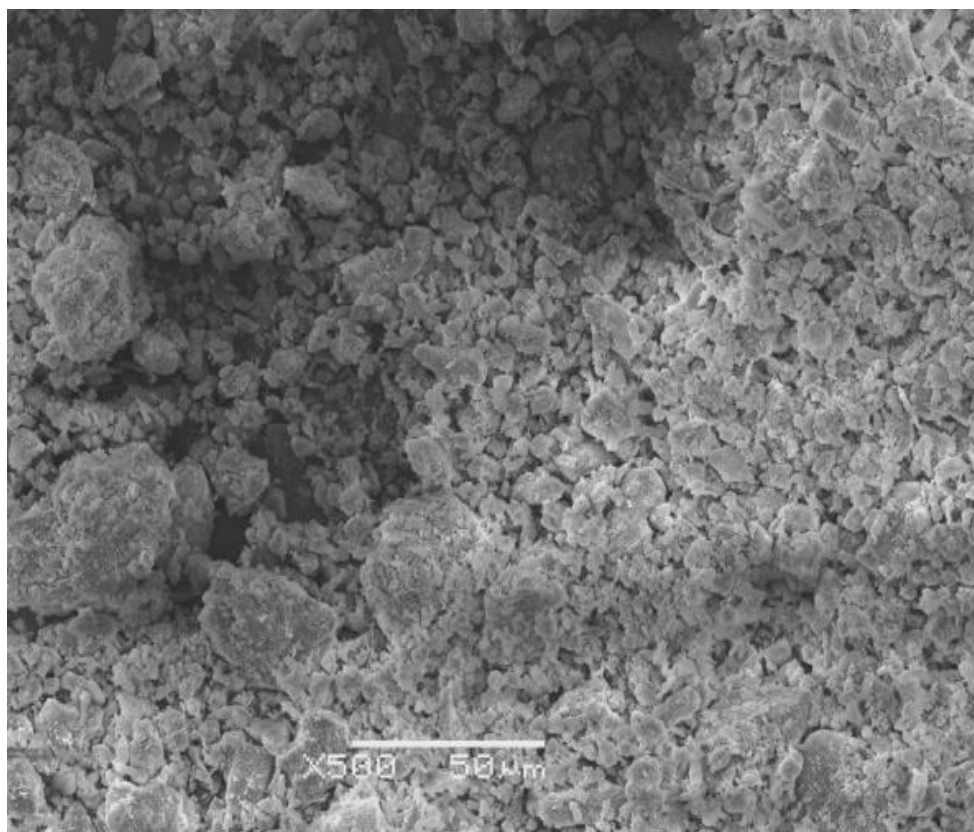
FIGURA 9 - PEAK LIST MOSTRANDO OS PRINCIPAIS PICOS DA BRT E OS PICOS ISOLADOS DA RUTILA, BARITA E CALCITA RESPECTIVAMENTE.

A FIGURA 9 ajuda a comparar os picos correspondentes das distâncias interplanares da borra da tinta (Peak list) com as distâncias interplanares padrão da rutila (89 -0552), barita (05-0448) e da calcita (83-0578).

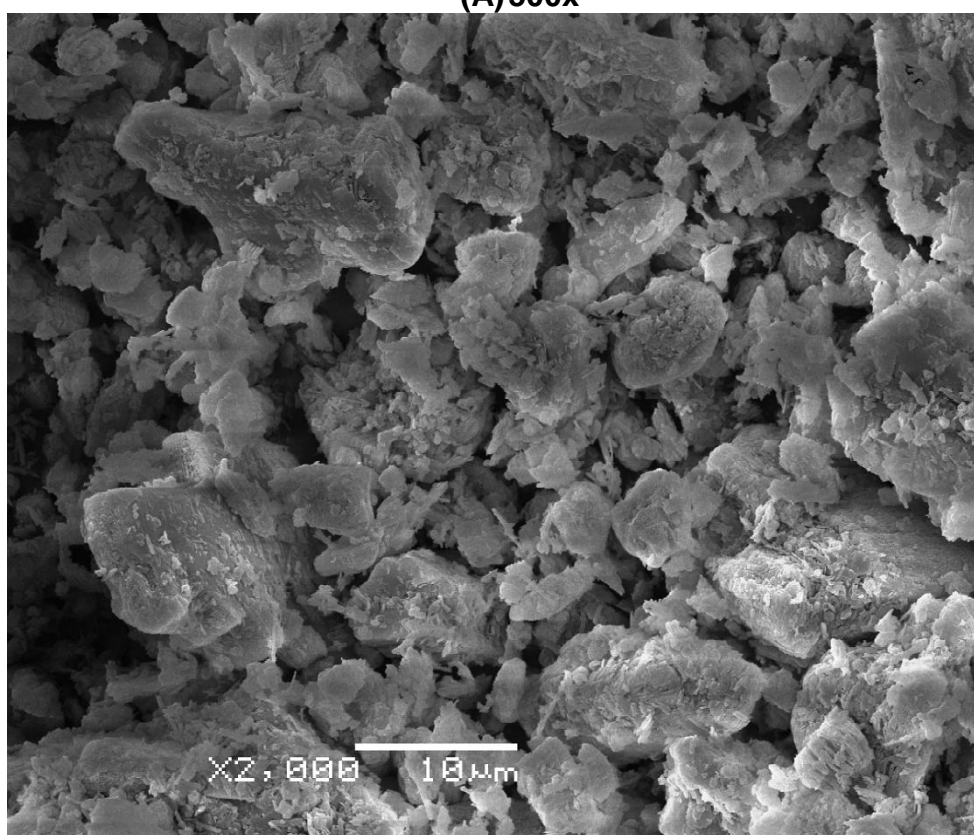
#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

##### 5.4.1 MEV e EDS caulim

A caracterização morfológica do caulim foi observada a partir das micrografias indicadas na FIGURA10 e 11.



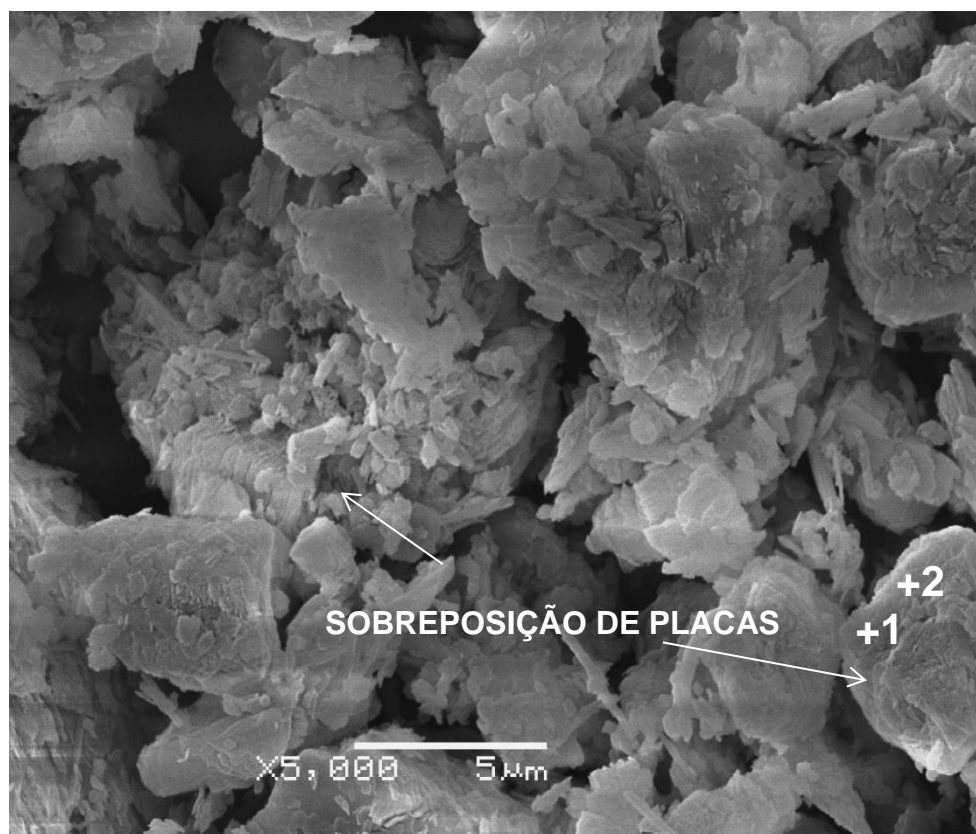
**(A) 500x**



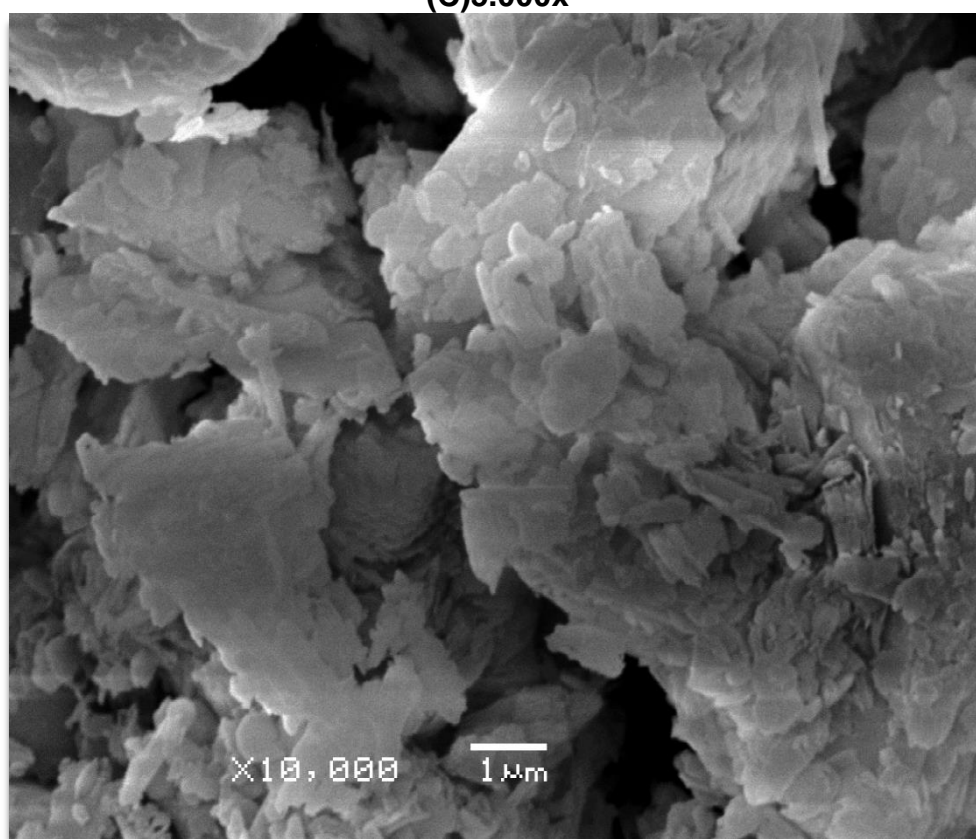
**(B) 2.000x**

FIGURA 10 - MICROGRAFIA DO CAULIM (A) 500X, (B) 2000x.





**(C)5.000x**



**(D)10.000x**

FIGURA 11 - MICROGRAFIA DO CAULIM (C) 5.000x, (D) 10.000x.

As FIGURAS 10 – A e B com um aumento de 500x e 2.000x respectivamente demonstram partículas heterogêneas, com presença de pós mais finos e outras partículas maiores que 10 micrometros. Já as FIGURAS 11 – C e D com aumentos de 5.000x e 10.000x mostram partículas com ângulos agudos e placas sobrepostas umas sobre as outras, evidenciando o perfil lamelar da amostra, que apresenta algumas partículas com contornos aparentemente hexagonais característicos da caulinita, confirmando assim os dados difratométricos.

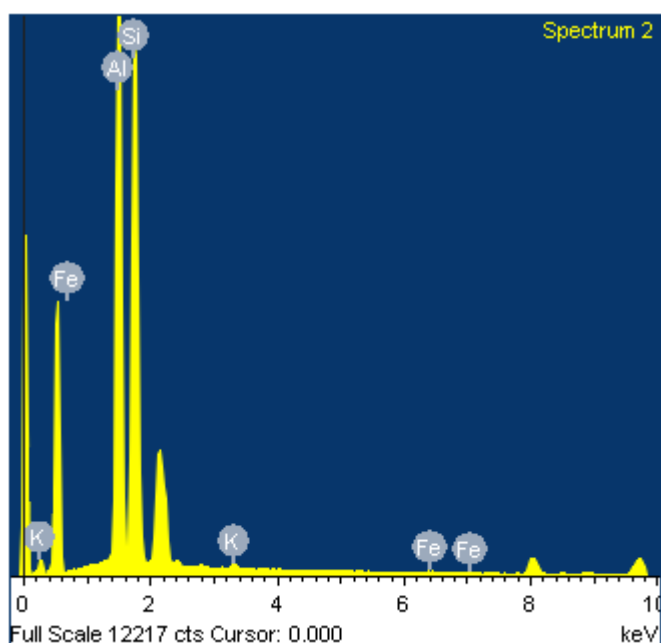
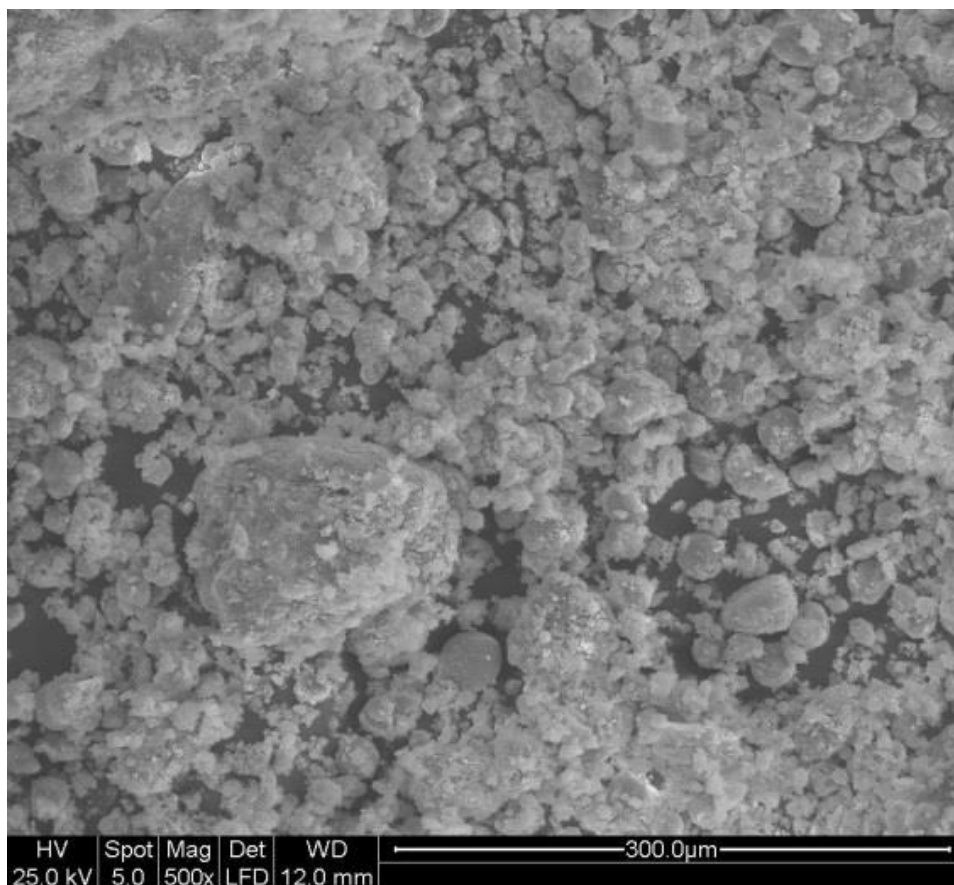


FIGURA 12 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MICROÁREAS OBTIDA PELO EDS DO CAULIM.

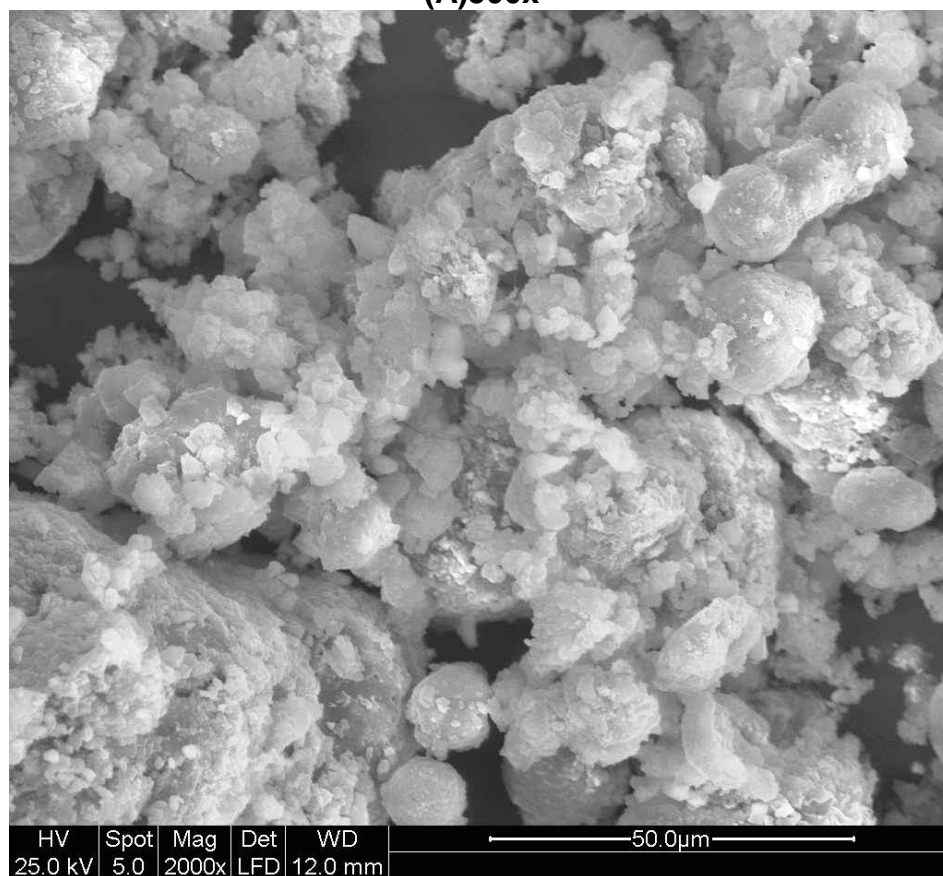
A FIGURA 12 mostra a análise química dos pontos 1 e 2 na FIGURA 11 – C indicando a presença de alumínio, potássio e silício. O alumínio, como demonstrado no difratograma da FIGURA 6, encontra-se presente na caulinita e na gibbsita e o potássio na muscovita. Já a presença do ferro é explicada pelas substituições isomórficas dos átomos de alumínio, fenômeno comum na caulinita.

#### 5.4.2 MEV e EDS da BRT

A BRT foi caracterizada morfológicamente a partir das micrografias indicadas na FIGURA13.

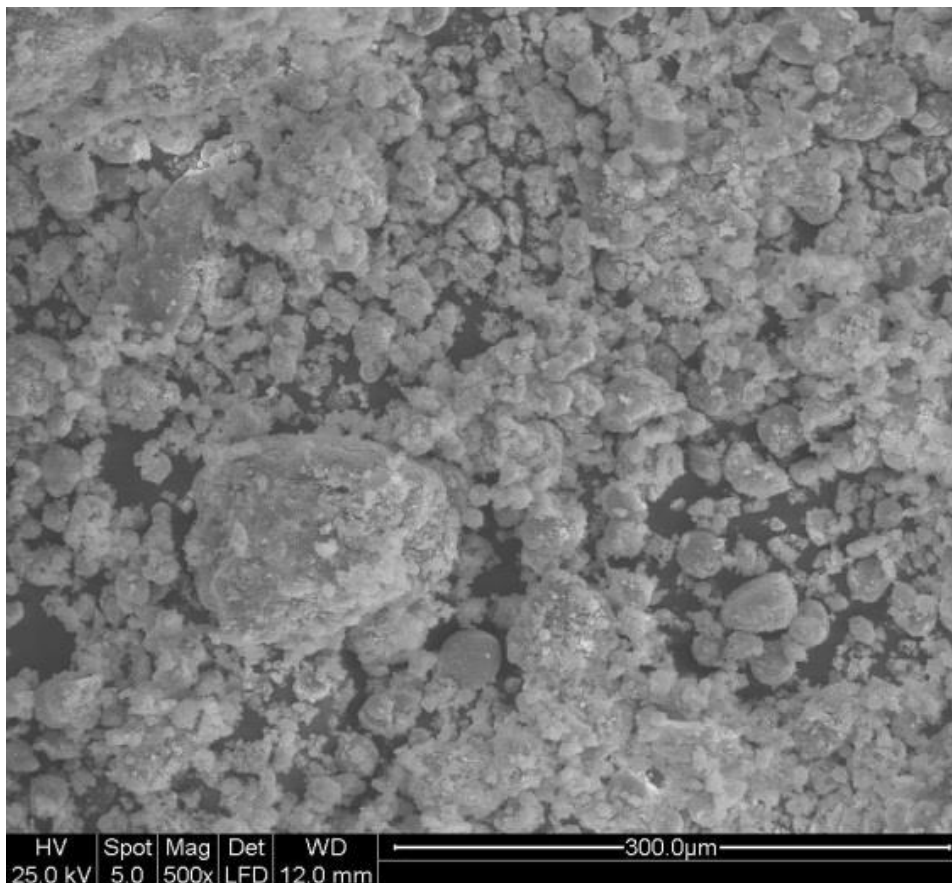


**(A)500x**

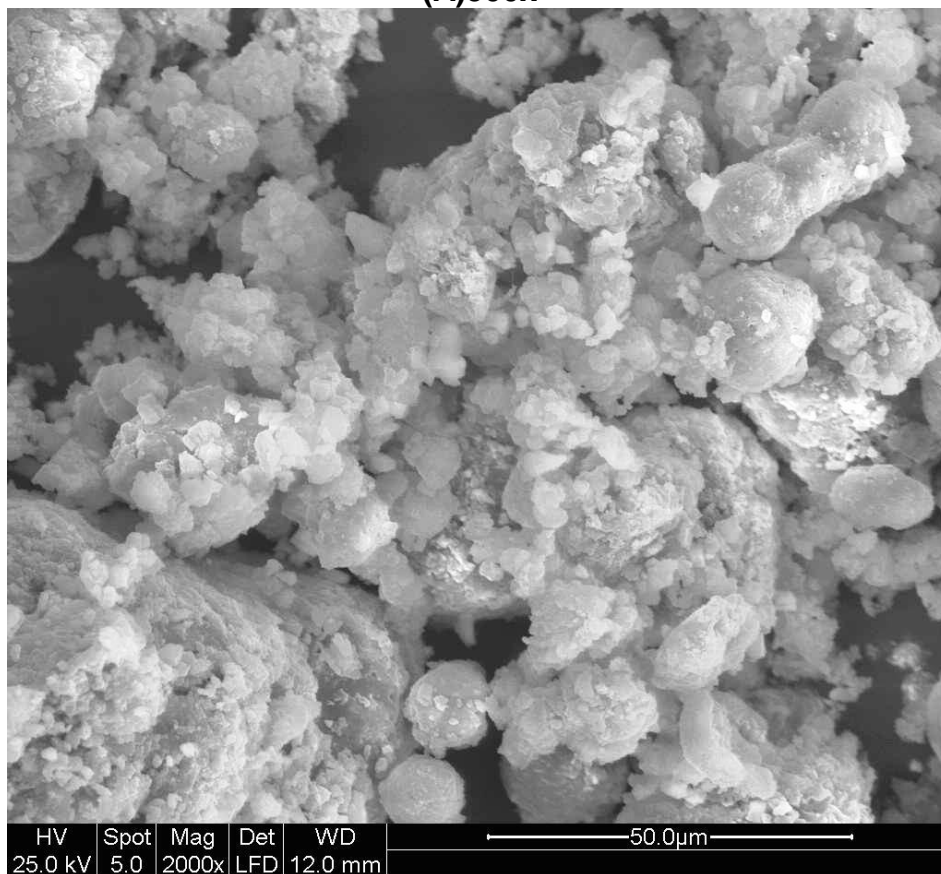


**(B)2.000x**

FIGURA 13 – MICROGRAFIA DA BRT (A) 500X, (B) 2.000X.



**(A)500x**



**(B)2.000x**

FIGURA 14 - MICROGRAFIA DA BRT (A) 500X, (B) 2.000X.

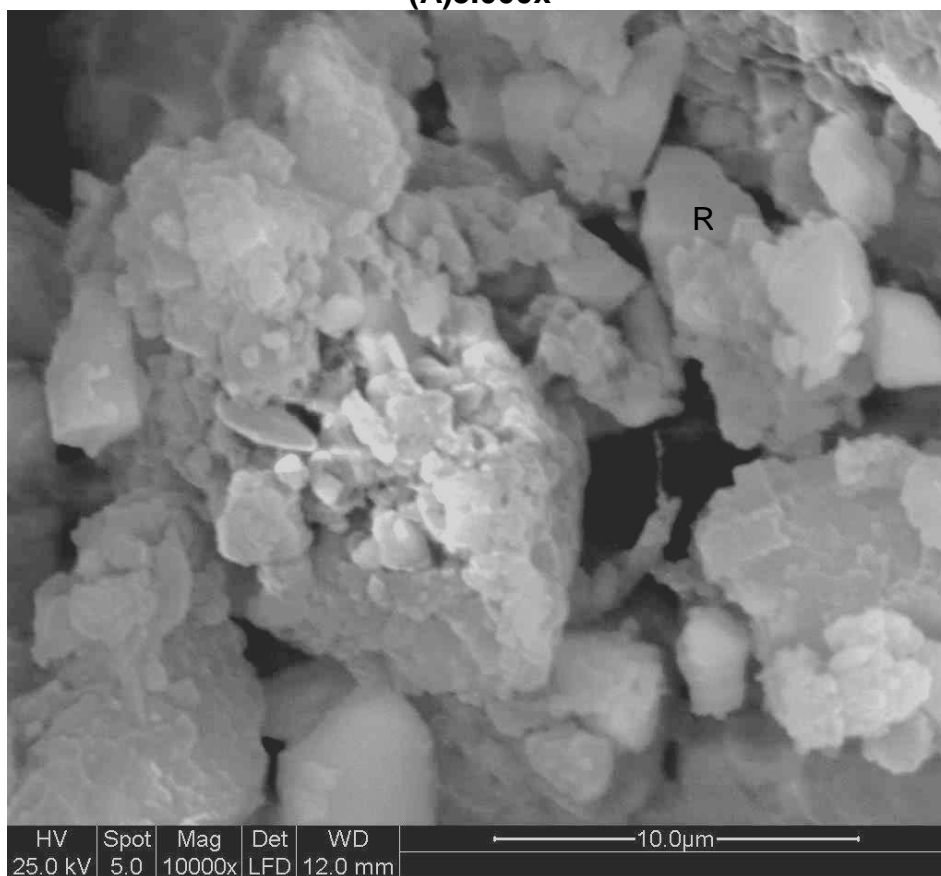
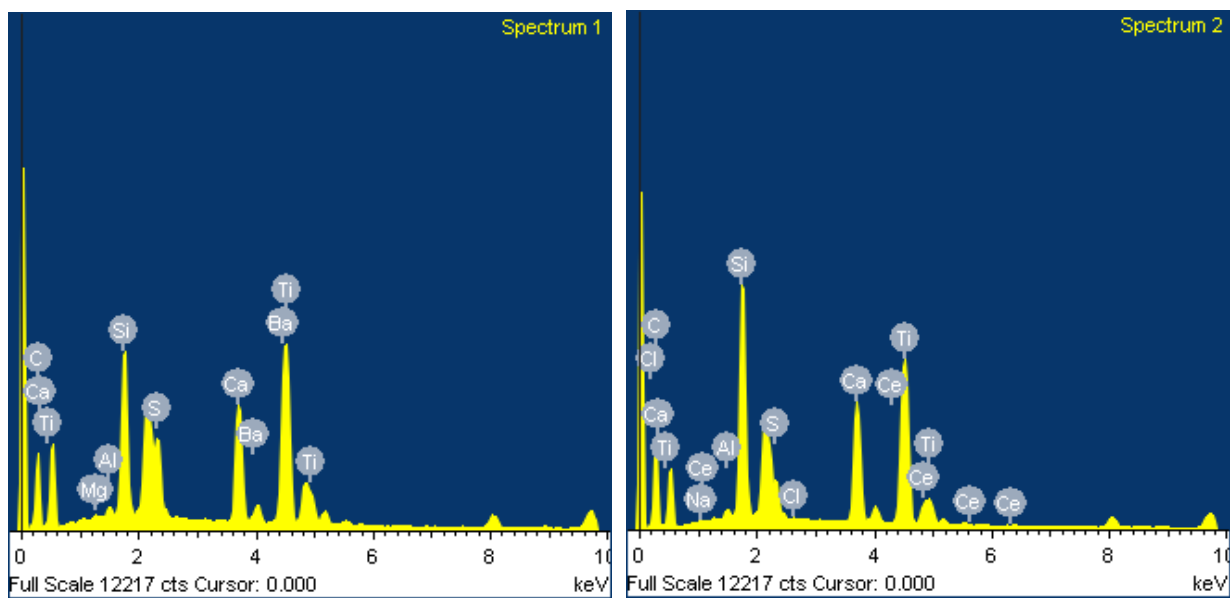
**(A)5.000x****(B)10.000x**

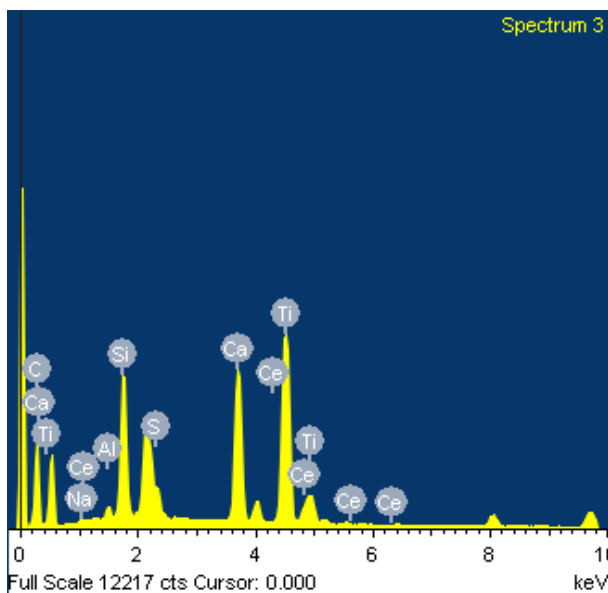
FIGURA 15 - MICROGRAFIA DA BRT (A) 5.000X, (B)10.000X.

Através da microscopia da BRT observada na FIGURA 13 – A e B verifica-se que apesar da amostra ter sido moída em um moinho de discos ela ainda apresenta uma aparente heterogeneidade com aglomerados de diferentes tamanhos e moléculas esféricas, e também com formatos romboédricos típicos da calcita.



**(1) EDS da micrografia 18(A)**

**(2) EDS da micrografia 18(A)**



**(3) EDS da micrografia 18(A)**

FIGURA 16 - ANÁLISE QUÍMICA DA MICROGRAFIA DA FIGURA 18 - A FEITAS POR EDS.

E, fazendo uma avaliação da FIGURA 15 – A com as composições encontradas pelo EDS na FIGURA 16, pode-se perceber que a amostra apresenta quantidades de titânio, cálcio, enxofre, bário, carbono. Estes elementos também foram identificados nas análises de fluorescência de raios X (TABELA 4) e na análise mineralógica (DRX da FIGURA 8) na forma de rutila (prismático), barita (prismático) e calcita (romboédrico). Mas o elemento que mais chama a atenção é o cério. O cério - apesar de não ter aparecido nem no XRD e nem na XRF - na forma de  $\text{CeO}_2$  tem um extenso uso nas indústrias automotivas como catalisador, oxidando as moléculas de monóxido de carbono em dióxido de carbono (RANGEL; CARVALHO, 2003).

## 5.5 ANÁLISE TÉRMICA DA BRT

A BRT que já se encontrava na forma de pó foi enviada para dois tipos de análises térmicas: a termogravimetria (TGA) que analisa as variações de mudança de massa com o aumento da temperatura e a análise térmica diferencial (DTA) que faz uma comparação do comportamento da amostra com um corpo referencial também com o aumento da temperatura.

O equipamento utilizado foi um NETZSCH STA 449F3, com uma atmosfera oxidante e razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C por min}^{-1}$ .

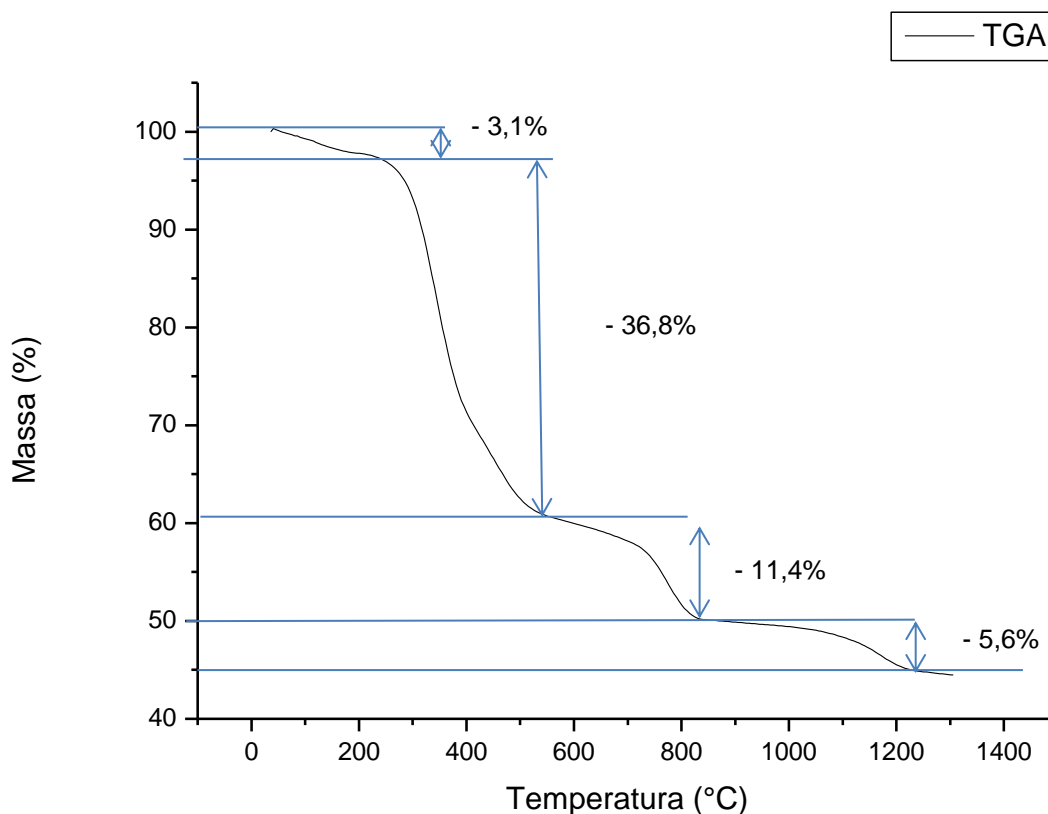


FIGURA 17 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA BRT

De acordo com a FIGURA 17 observa-se que a BRT apresenta um perfil térmico de decomposição em três etapas, pode-se verificar este padrão pelas rampas apresentadas no gráfico. A análise demonstra também que a quantidade de resíduo remanescente após uma queima oxidante de 1300 °C fica em torno de 45% da sua quantidade inicial.

Pode-se traçar um perfil do material durante a queima através das curvas de TGA (FIGURA 17) e DTA (FIGURA 18), e, juntamente com a composição química e mineralógica é possível entender os fenômenos de transformação que ocorrem na borra residual da tinta, como os que serão aqui apresentados listados.

Pode-se notar que até 150 °C a perda de massa foi de aproximadamente 1,7%. Nesta faixa de temperatura a perda é atribuída a evaporação da água livre dos poros e também da água adsorvida. Por se tratar de um material com a presença de solventes orgânicos pode-se atribuir uma contribuição destes compostos sendo volatilizados. Este valor foi bem baixo demonstrando que a amostra foi bem processada.



Até a temperatura de 320 °C pouco mais de 10% de massa havia sido perdido, mostrando que o material apresenta boa estabilidade nesta faixa. Somente após esta faixa de temperatura que realmente iniciam-se os processos de termo decomposição já que a perda de massa triplica com um ganho de pouco mais de 100 °C.

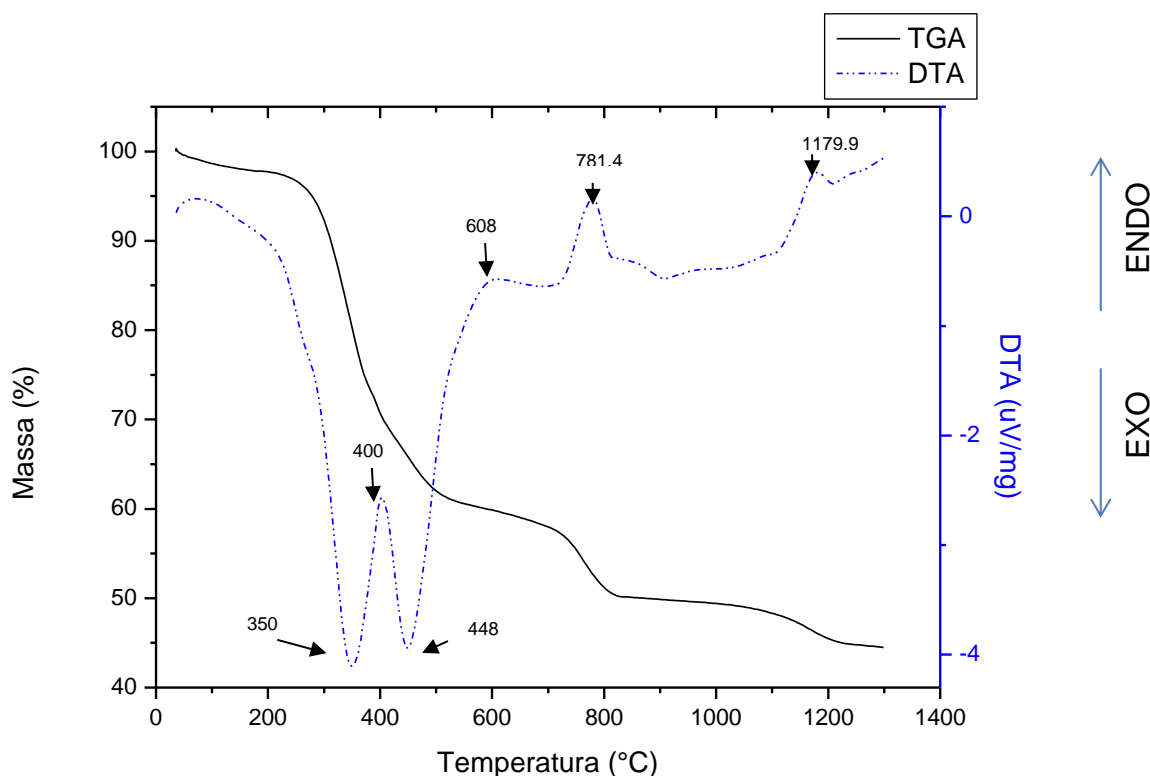
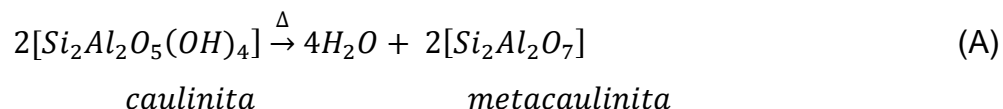


FIGURA 18 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DA AMOSTRA DA BRT PROVENIENTE DA INDÚSTRIA EM ESTUDO.

Através do gráfico da FIGURA 18 é possível ver um pico endotérmico em torno dos 400 °C entre dois picos exotérmicos em 350 °C e em 450 °C. Os picos de 400 °C e 450 °C são característicos da termodecomposição das resinas acrílicas e o pico exotérmico de 360 °C é atribuído a resinas alquídicas (SILVA *et al.*, 2000; RODRIGUES FILHO *et al.*, 2007).

De 450 °C a 608 °C observa-se uma região endotérmica com perda de massa de 6,7%. O que se observa neste caso é que como há presença de Al e Si e um ganho de temperatura, forma-se a caulinita ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) que através de um processo endotérmico (reação A) transforma-se em metacaulinita liberando moléculas de água, reduzindo assim a massa da amostra.

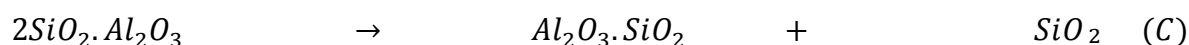


De 700 °C a aproximadamente 820 °C ocorre uma reação de termo decomposição endotérmica sendo esta formada a partir da reação (B) de decomposição da calcita cristalina presente nos pigmentos da tinta (SILVA, *et. al.*, 2000),(CARTY, SINTON; 2003), (SOLYON, 2009).

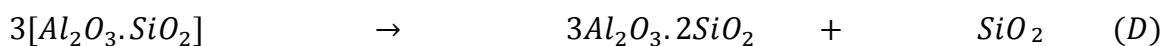


Este processo causou uma perda de peso de 10% acumulada dos 608 °C até os 820 °C.

O último pico exotérmico com extremo 1179,9 °C ocorre devido ao efeito da cristalização da mulita – uma classe de silicatos de alumínio com composição química inconstante – de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  até  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ – que é muito utilizada em todos os tipos de cerâmica, especialmente nas refratárias pois apresenta propriedades de elevada refratariedade, alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico (MAGLIANO, PANDOLFELLI, 2010). Os processos de formação da mulita foram descritos por Carneiro *et. al.*(2003) conforme as reações (C) e (D).



*Metacaulinita*    ~979 °C    *Mulita 1:1 primária*    +    *Sílica não Cristalina*



*Mulita 1:1*    ~1.300 °C    *Mulita 1:1 secundária*    +    *Sílica Cristalina*

De acordo com Borin *et. al.*, (2008) e Magliano e Pandolfelli, (2010) o aparecimento da forma mulita, é um processo importante já que é responsável por alterar as propriedades finais dos materiais. O alumínio e a sílica presentes na amostra da BRT e as condições de incrementos de temperatura geram fases líquidas e maior difusão no material propiciando a formação destas transformações cristalográficas.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS

Para caracterizar e analisar física e mecanicamente os efeitos da inserção da borra residual da tinta automotiva nos blocos refratários foram seguidas as metodologias descritas na NBR 6220/1997 e 6113/1997. Seguindo estas metodologias foi feita a determinação da Retração Linear, Absorção de Água e Densidade Aparente e, para avaliar as propriedades mecânicas, foram feitos ensaios de flexão em três pontos.

### 5.6.1 Retração linear

O volume da peça prensada é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Na queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. À medida que se aumenta a temperatura de queima, o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o molhamento das superfícies e por forças de capilaridade, a fase líquida provoca a aproximação das partículas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça.

Para se conseguir avaliar a retração linear dos CPs foi utilizado um paquímetro digital com precisão de duas casas decimais. As dimensões foram caracterizadas pelas medidas dos lados (comprimento e largura) e da espessura. Após todas as medidas serem averiguadas foi utilizada a Equação 01. Os valores encontrados para a retração linear do CP cerâmico encontram-se na TABELA 6 abaixo. Pode-se verificar que a temperatura de queima influenciou diretamente na retração dos blocos cerâmicos. Analisando as misturas pode-se verificar que, para a mesma composição, o aumento de temperatura representou um aumento da retração linear. Porém comparando as diferentes temperaturas de queima (coluna) verifica-se que

quanto mais BRT eu tenho no CP menor é a retração linear dentro da mesma temperatura. Essa diminuição mostrou-se discreta e pode ser considerada praticamente constante se levarmos em conta os desvios padrões.

TABELA 6 RETRAÇÃO LINEAR DOS CP

Nº	Composição (% em massa de sólidos)		Retração Linear (%)							
	BRT	Caulim	1000 °C	Desvio Padrão	1200 °C	Desvio Padrão	1250 °C	Desvio Padrão	1300 °C	Desvio Padrão
1	0,00	100,00	3,94	0,34	7,76	0,18	9,35	0,20	10,81	0,17
2	1,00	99,00	3,83	0,08	8,40	1,83	9,28	0,46	11,09	0,14
3	2,00	98,00	3,72	0,25	7,42	0,16	8,99	0,09	10,27	0,10
4	4,00	96,00	3,32	0,67	6,64	0,44	8,63	0,40	10,05	0,33
5	8,00	92,00	3,52	0,49	7,30	0,48	8,84	0,34	10,00	0,40

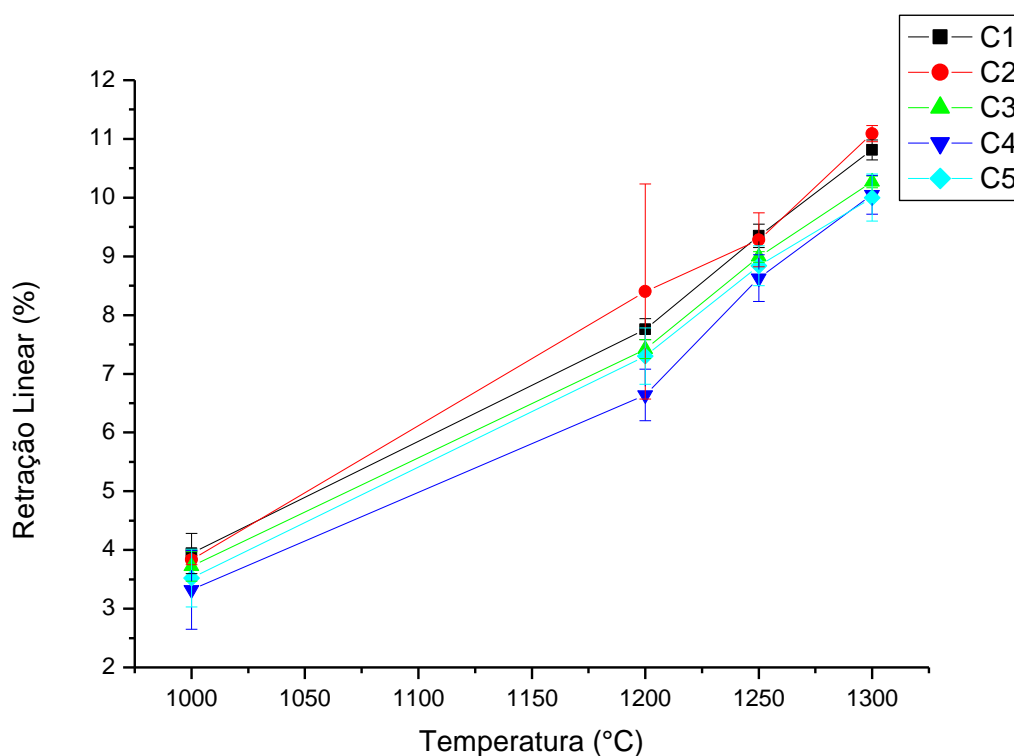


FIGURA 19 - GRÁFICO DA RETRAÇÃO LINEAR PELA TEMPERATURA DE QUEIMA DOS CP

Através da FIGURA 19 pode-se perceber mais claramente que a inserção de maior quantidade de BRT dentro da mesma faixa de temperatura fez com que os blocos tivessem um resultado discretamente menor na retração linear. Este fato também foi observado por Monteiro *et. al.*, (2008), Garcia *et. al.*, (2009) e Teixeira *et. al.*, (2011). O fato de a temperatura estar tão fortemente ligada à retração linear vem do mecanismo de sinterização que as moléculas passam, aproximando-se mais uma das outras conforme a temperatura aumenta (MONTEIRO *et. al.*, 2008). A formação da mulita também é um fator ligado a diminuição da variação dimensional dos blocos cerâmicos (PASCOAL; PANDOLFELLI, 2000).

### 5.6.2 Absorção de água (AA)

Pela TABELA 7 pode-se notar que a absorção da água dos blocos cerâmicos diminuiu com o aumento da temperatura.

TABELA 7 AA DOS CP

N°	Composição (% em massa de sólidos)		Absorção (%)							
	BRT	Caulim	1000 °C	Desvio Padrão	1200 °C	Desvio Padrão	1250 °C	Desvio Padrão	1300 °C	Desvio Padrão
1	0,00	100,00	26,90	1,08	24,09	2,94	17,41	0,84	16,04	3,10
2	1,00	99,00	29,01	0,17	21,03	3,71	19,90	1,64	16,17	2,98
3	2,00	98,00	29,69	0,95	21,39	0,56	20,28	1,49	16,61	0,84
4	4,00	96,00	30,19	0,53	21,84	0,10	19,34	0,43	16,73	0,60
5	8,00	92,00	30,05	-	22,58	0,39	19,37	0,80	16,17	0,37

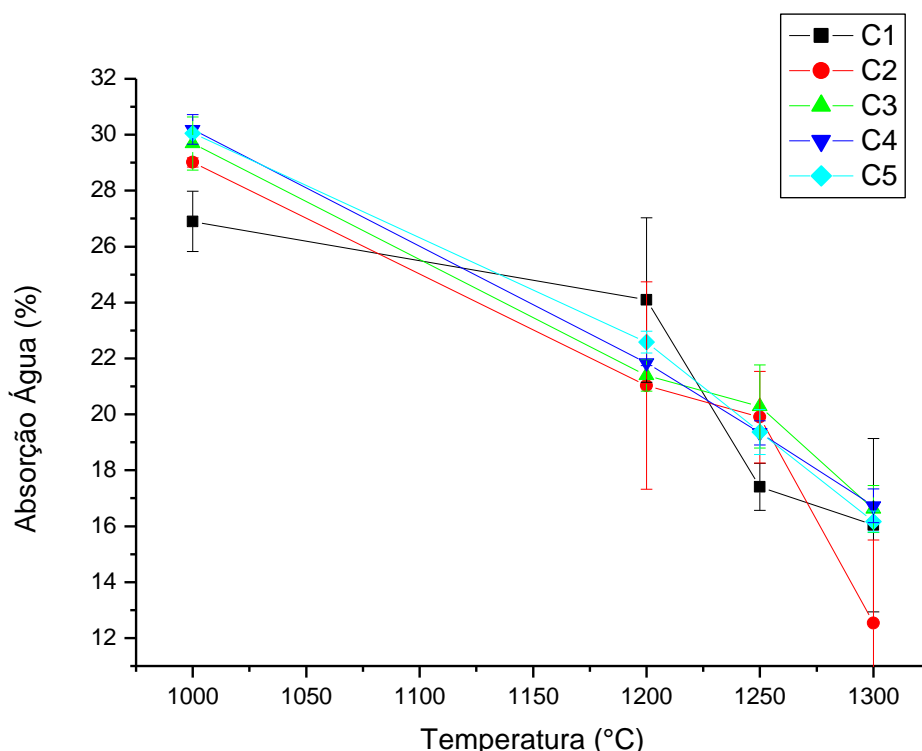


FIGURA 20 – GRÁFICO DA AA DOS CP PELA TEMPERATURA DE QUEIMA.

A presença da BRT gerou um pequeno aumento no valor da absorção da água já que pelo MEV pode-se ver partículas com morfologias diferentes. Este fato pode ter gerado uma diminuição no grau de empacotamento do caulim aumentando assim a porosidade do bloco e a AA. Nas temperaturas mais altas esta diferença foi muito pequena não chegando a 1%. Mas nas temperaturas mais baixas de 1000 °C, por exemplo, este aumento chegou a 11% entre os CP feitos somente com caulim e os adicionados BRT. Garcia *et. al.*, (2009) comentam que este tipo de comportamento é característico de materiais vítreos. Ou seja, ocorre uma redução da AA e um aumento da retração linear conforme a temperatura aumenta. Este perfil de comportamento pode ser melhor visualizado pela FIGURA 24.

De acordo com a classificação da ISO 13006/1998 este tipo de cerâmica pertence ao grupo III B já que a AA foi superior a 10%.

### 5.6.3 Densidade aparente

A densidade aparente do bloco foi calculada através da equação (04) e seus resultados podem ser observados na TABELA 8.

TABELA 8 DENSIDADE APARENTE DOS CP

Nº	Composição (% em massa de sólidos)		Densidade (g/cm <sup>3</sup> )							
	BRT	Caulim	1000°C	Desvio Padrão	1200°C	Desvio Padrão	1250°C	Desvio Padrão	1300°C	Desvio Padrão
1	0,00	100,00	1,57	0,01	1,53	0,04	1,57	0,01	1,55	0,045
2	1,00	99,00	1,57	0,01	1,56	0,02	1,54	0,03	1,60	0,025
3	2,00	98,00	1,57	0,03	1,56	0,03	1,56	0,01	1,57	0,009
4	4,00	96,00	1,56	0,02	1,58	0,01	1,57	0,01	1,58	0,012
5	8,00	92,00	1,60	-	1,61	0,01	1,60	0,02	1,62	0,009

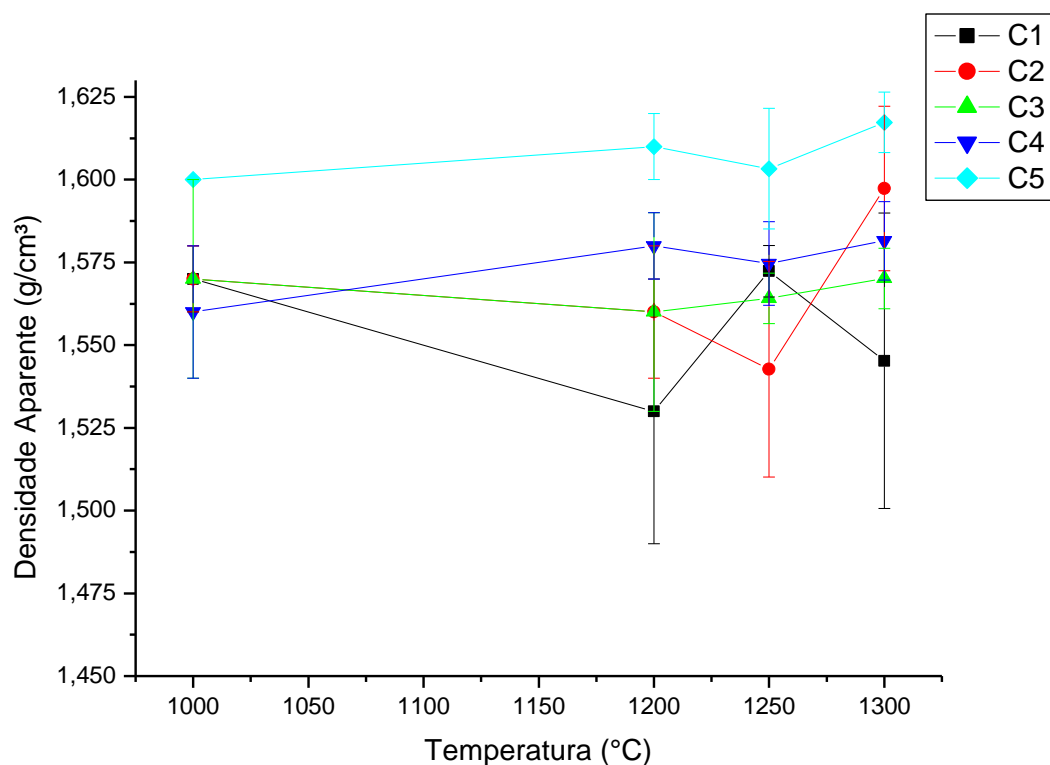


FIGURA 21 – GRÁFICO DA DENSIDADE APARENTE DOS CP PELA TEMPERATURA DE QUEIMA DOS CP.

Através da TABELA 8 e da FIGURA 21 pode-se verificar que houve um aumento da densidade aparente do material com a inserção da BRT. Como a densidade é a relação entre a massa do bloco pelo seu volume e a massa do bloco era constante o que ocorreu foi uma diminuição no volume dos poros com o aumento da temperatura. Essa diminuição é explicada pelo aumento nas fases líquidas do CP

que tem sua viscosidade diminuída conforme a temperatura é aumentada. Isto facilita o escoamento do material líquido nos poros que por forças da capilaridade aproxima as partículas tornando o CP menos poroso aumentando assim a retração linear e a densidade aparente (MELCHIADES *et. al.*, 2001; RIBEIRO, 2008).

#### 5.6.4 Resistência mecânica à flexão (RMF)

O ensaio de flexão foi realizado em uma prensa EMIC em 60 CPs. Pode-se notar pela FIGURA 22 que a temperatura está intimamente ligada à resistência à flexão. A inserção da BRT nos blocos cerâmicos manufaturados veio incrementar esta propriedade, pois para todas as temperaturas investigadas o aumento da incorporação da borra gerou um ganho na resistência como pode ser visto na FIGURA 22.

TABELA 9 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO

Nº	Composição (% em massa de sólidos)		Resistência à Flexão (MPa), após queima							
	BRT	Caulim	1000 °C	Desvio Padrão	1200 °C	Desvio Padrão	1250 °C	Desvio Padrão	1300 °C	Desvio Padrão
1	0,00	100,00	2,31	0,32	7,04	0,47	7,11	0,25	7,82	1,52
2	1,00	99,00	2,44	0,47	7,18	0,40	8,12	1,29	8,63	0,43
3	2,00	98,00	2,35	0,63	7,12	0,38	8,21	0,91	8,62	0,87
4	4,00	96,00	1,66	0,30	7,28	1,59	6,82	1,00	8,11	0,55
5	8,00	92,00	1,89	0,24	9,47	1,20	9,18	1,57	12,77	0,91



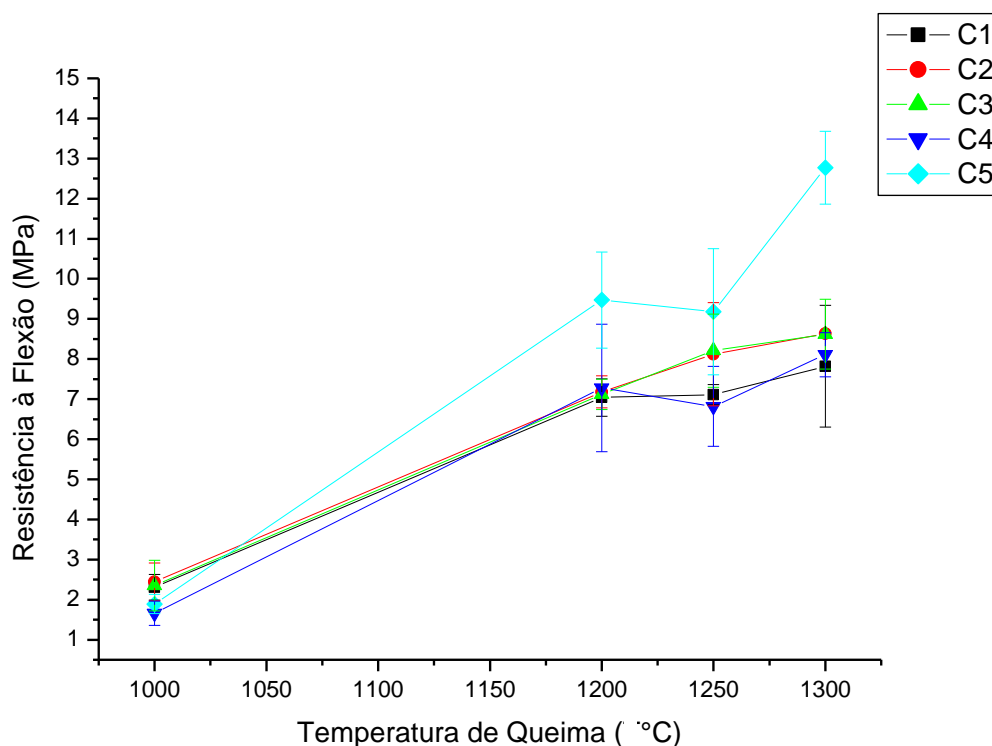


FIGURA 22 – GRÁFICO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM FUNÇÃO DAS TEMPERATURAS DE QUEIMA E DA COMPOSIÇÃO DOS CP.

O melhor resultado é o da composição n° 5 (TABELA 9) que apresenta 8% em massa de BRT incorporado na cerâmica e uma resistência de 12,77 MPa na temperatura de 1300 °C. Valor este praticamente 64% maior que o da composição n° 1 (7,82 MPa) na mesma temperatura.

A 1000 °C a composição 5 apresentou uma resistência menor que somente caulim (composição 1) pois como a BRT apresentou uma granulação heterogênea e nesta temperatura a quantidade de poros ainda encontra-se alta o suficiente para diminuir a RF.

De acordo com Prasad, *et. al.*, (1991) a RMF de um caulim utilizado para cerâmicas deve ficar entre 10-31 kgf/cm<sup>2</sup> (aproximadamente 0,98-3,04 MPa) e o caulim utilizado apresentou mesmo na mais baixa temperatura de queima um valor dentro desta faixa 2,31MPa como mostra a TABELA 9.

Motta, Zanardo e Cabral Jr., (2001) classificaram o uso desta cerâmica baseada na ISO 13.006/1998 como sendo um material classe III, pois apresenta AA>10% e, por apresentar RMF maior que 12 MPa um material com uma tipologia cerâmica de Azulejo fino.

## 5.7 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS CORPOS DE PROVA

Para a completa caracterização dos CP foram feitos ensaios de MEV e EDS nos blocos cerâmicos cujas propriedades tiveram um melhor desempenho.

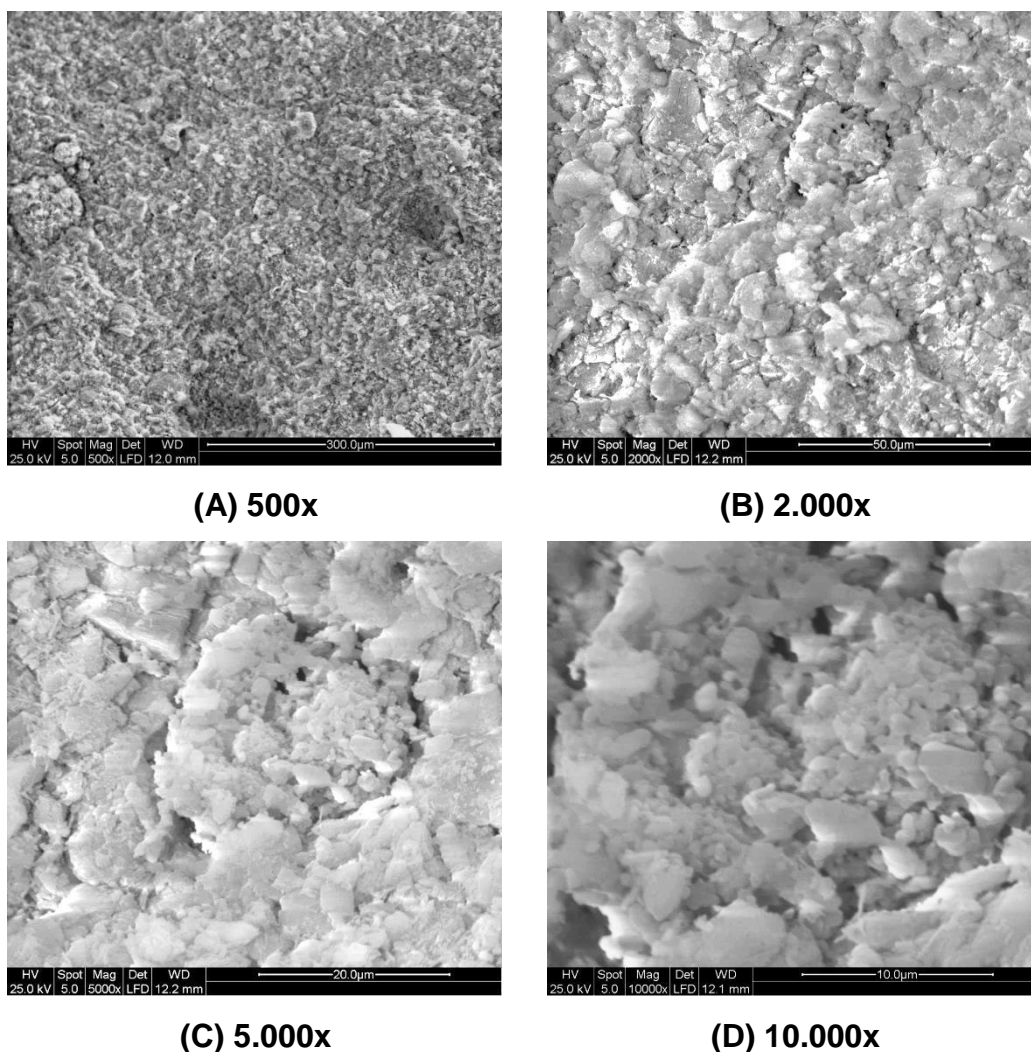


FIGURA 23 - MICROGRAFIA DOS CP COM 8% (M/M) DE BRT QUEIMADOS A 1000 °C (A) 500X, (B) 2.000X, (C) 5.000X E (D) 10.000X.

Os corpos de prova escolhidos foram os de maior concentração de BRT, ou seja, a composição 5 que apresentou 8% em massa de borra. Para entender melhor como a temperatura influenciou a melhoria do desempenho das propriedades dos corpos cerâmicos manufacturados foi feita uma comparação morfológica dos blocos

de composição 5 queimados a 1000 °C com os blocos da mesma composição queimados a 1300 °C.

Através das micrografias da FIGURA 23 percebe-se que no geral as partículas encontram-se unidas somente devido à pressão da modelagem. A temperatura de queima não foi suficiente para conseguir haver uma fusão destas partículas. Na FIGURA 23 (A e B) pode-se perceber que o bloco mais parece um aglomerado de pós com tamanhos diferentes entre si. Conforme se aumenta a magnificação percebe-se claramente pela FIGURA 23 (C e D) que as partículas continuam a manter suas formas originais, estando unidas superficialmente, sem uma completa fusão das partículas. Por isso eles estão com uma baixa coesão, ou seja, o processo de sinterização foi somente iniciado, pois já houve influência nos valores encontrados das propriedades mecânicas. Mas estes valores ainda são menores se comparados com os corpos queimados com temperaturas de queima maiores.

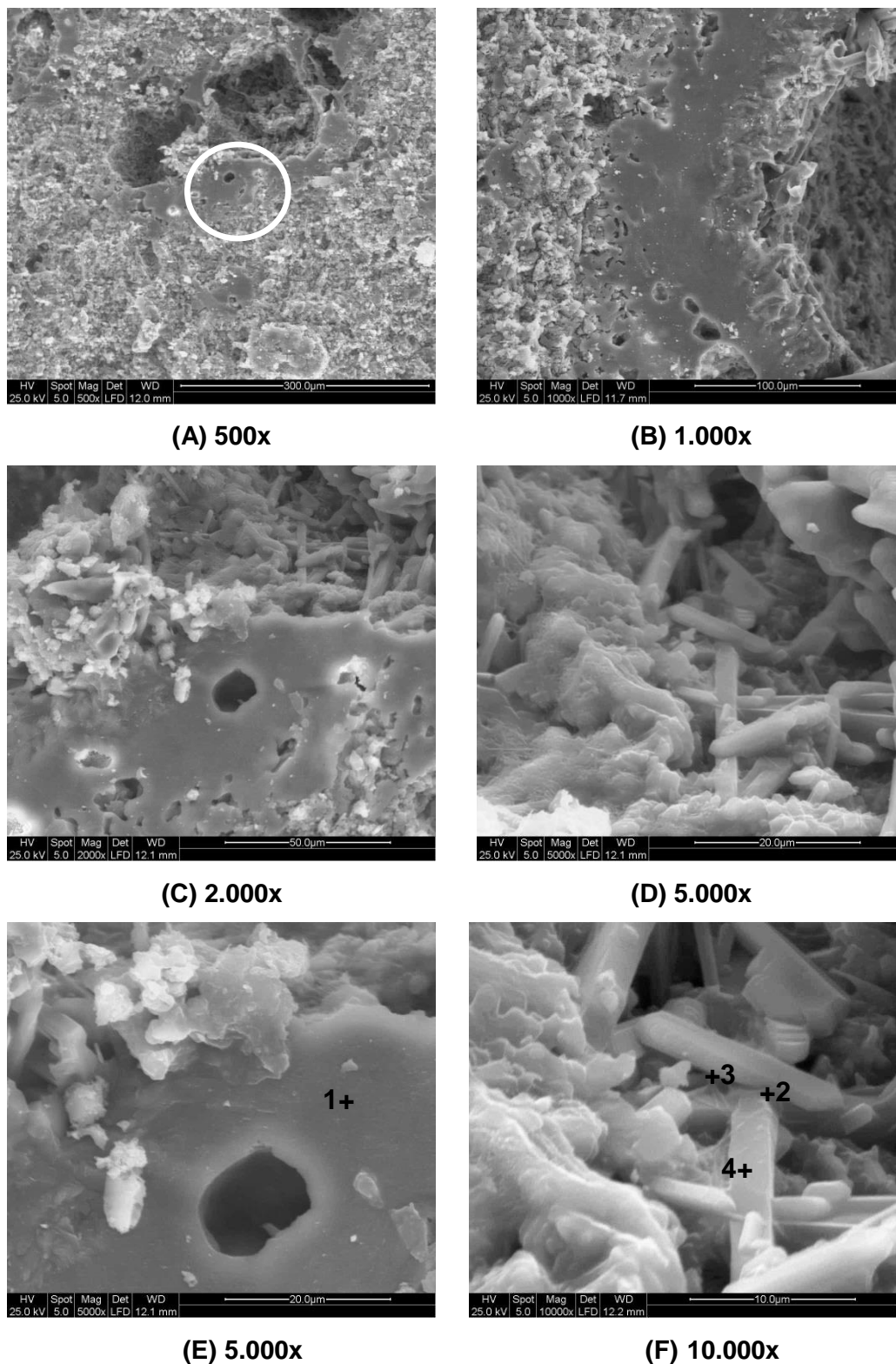


FIGURA 24 - MICROGRAFIA DOS CP COM 8% (M/M) DE BRT QUEIMADOS A 1300 °C (A) 500X, (B) 1.000X, (C) 2.000X (D) 5.000X, (E) 5.000X E (F) 10.000X.

Os CP com a mesma composição do descrito acima, mas queimados 1.300 °C (FIGURA 24) apresentaram estruturas morfológicas bem diferentes dos descritos

anteriormente. Estes CP assim como os apresentados na FIGURA 23 também apresentaram grande quantidade partículas não fundidas (FIGURA 24-D e F), isto significa que material tem uma reserva grande para um aumento de temperatura, reforçando sua característica refratária. Pode-se constatar também o aparecimento de formas alongadas parecidas às piramidais tetragonais. Estas formas podem pertencer às novas fases formadas durante a sinterização dos componentes nas altas temperaturas de queima.

TABELA 10 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PONTOS 1, 2, 3 E 4 DO CP COM COMPOSIÇÃO 5 QUEIMADOS A 1300 °C ANALISADOS POR EDS.

<b>Ponto (% m)</b>				
<b>Elemento</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>C</b>	27,29	6,6	36,26	51,81
<b>Al</b>	24,43	13,73	10,59	21,59
<b>Si</b>	34,14	12,08	7,75	14,04
<b>K</b>	1,23	0,23	0,22	0,2
<b>Ca</b>	3,01	2,09	1,36	2,08
<b>Ti</b>	2,89	64,1	43,48	9,94
<b>Fe</b>	0,56	0,46	0,33	0,36
<b>Ba</b>	6,45	-	-	-

Existem também vastas áreas de completa fundição– FIGURAS 24-B, C e E. Estas áreas são completamente vitrificadas com superfícies totalmente lisas e planas. Nas composições químicas obtidas por EDS das superfícies vitrificadas (TABELA 10) foram identificados os seguintes elementos: carbono, alumínio, silício, potássio, cálcio, titânio e ferro. Nos pontos 1 e 4 também apareceu identificado o bário. Todos estes pontos apresentaram composições muito diferentes entre si.

Mas é principalmente devido a presença destas áreas vitrificadas que pode ser explicada a mudança de resistência mecânica à flexão que passou de 1,89 MPa depois da queima à 1000 °C para 12,77 MPa 1300 °C de temperatura de queima.

Nas micrografias acima fica bem visível a presença de poros arredondados que podem ser explicados devido a geração de gases provenientes das interações químicas durante a queima. Outra explicação dada aos poros está no processo de

manufatura do CP que ao ser prensado úmido acaba comprimindo gases no seu interior e estes expandem de volume durante o processo de queima.

## 5.8 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS CORPOS DE PROVA

Para estudar a influencia da BRT na matriz de caulim, foram feitas análises mineralógicas (XRD) dos corpos de prova na temperatura de 1300 °C com diferentes porcentagens de BRT FIGURAS 25 a 28. Esta temperatura de queima foi escolhida por ter apresentado os melhores resultados mecânicos. A TABELA 11 demonstra a simbologia dos minerais encontrados nas amostras das FIGURAS 25 a 28.

TABELA 11 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DOS CORPOS DE PROVA MANUFATURADOS

Mineral	Composição Química	Código de Referência ICP	Legenda
Cristobalita	SiO <sub>2</sub>	01-076-0939	<b>C</b>
Mulita	(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	01-082-0037	<b>M</b>
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	01-082-0511	<b>Q</b>
Rutila	TiO <sub>2</sub>	01-076-1941	<b>R</b>

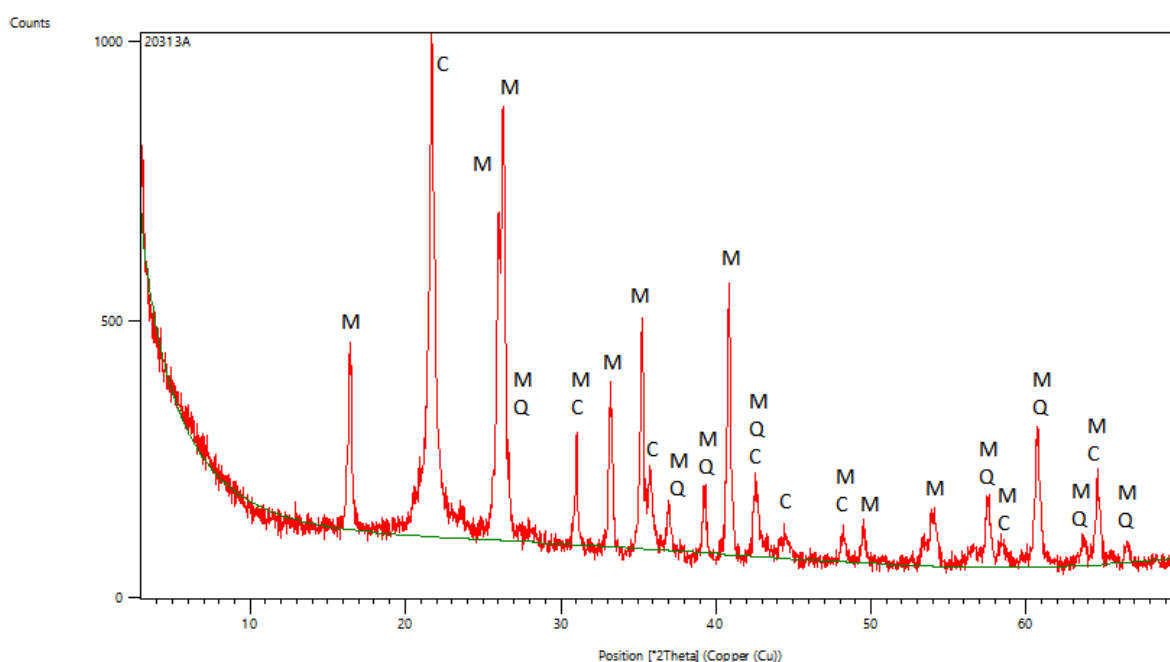


FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 1 NA TEMPERATURA DE 1300 °C.

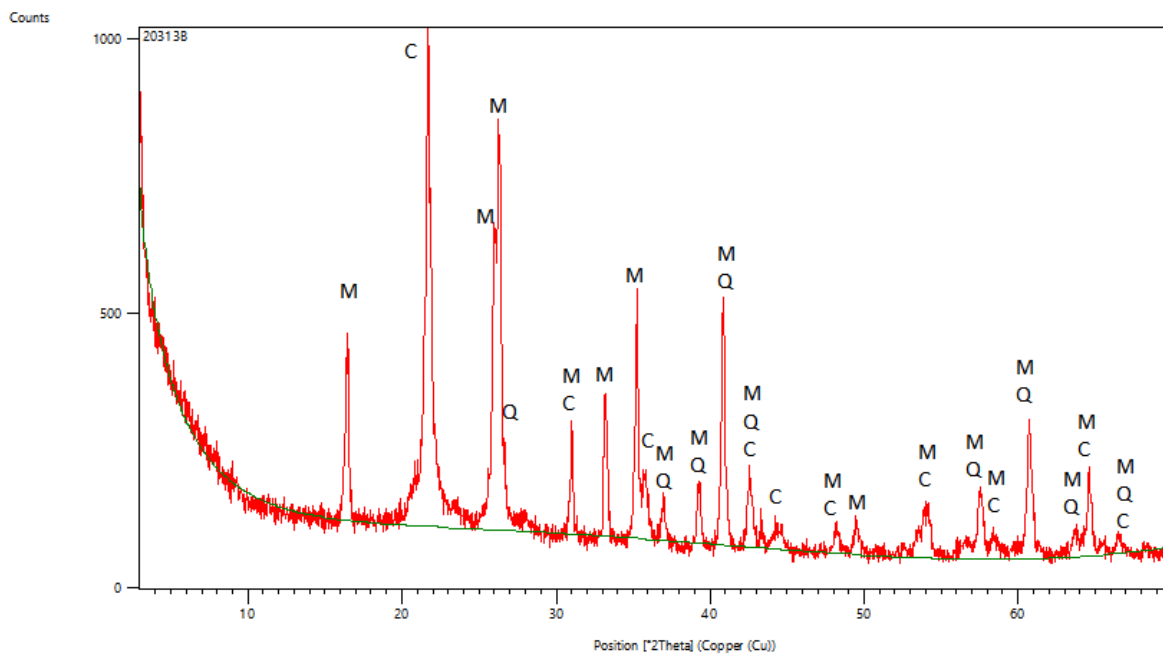


FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 2 NA TEMPERATURA DE 1300 °C

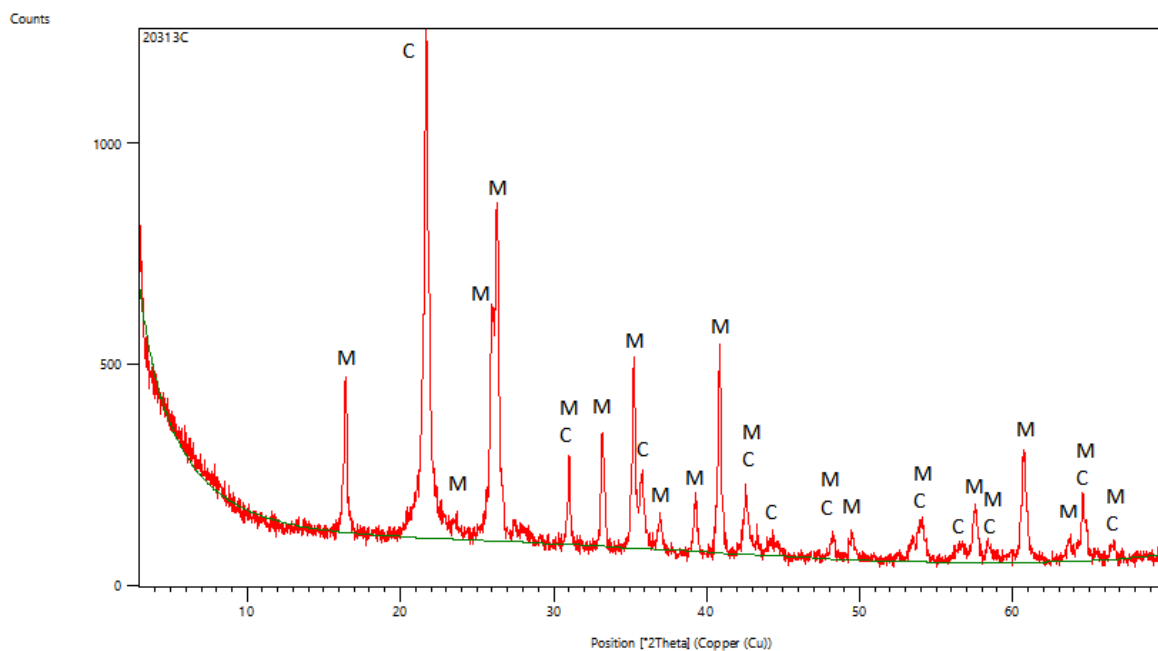


FIGURA 27 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 3 NA TEMPERATURA DE 1300 °C

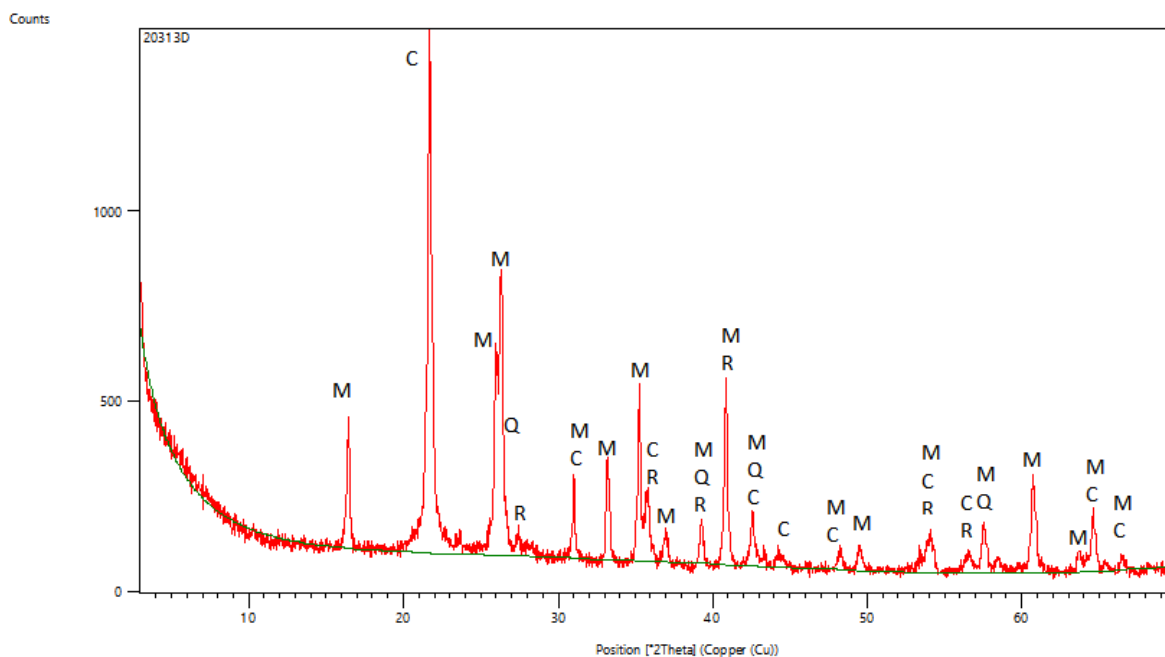


FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 4 NA TEMPERATURA DE 1300 °C

Pode-se notar nas FIGURAS 25, 26, 27 e 28 que todas as composições na temperatura de 1300 °C apresentam as fases cristalográficas da mulita, cristobalita e quartzo. Comparando os difratogramas das matérias primas (FIGURAS 6 e 8) com os difratogramas dos corpos de prova, nota-se o desaparecimento da caulinita e o surgimento da mulita *in situ*. As reações (A), (C) e (D) no item 5.5 descrevem este processo.

Há também a modificação da gibbsita que, em temperaturas na faixa de 350 °C, perde hidroxilas na forma de água e origina óxidos de alumínio metaestáveis. Estes óxidos, com o aumento da temperatura transformam-se em alumina alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Essa alumina alfa com temperaturas na faixa de 1200 °C acaba saturando a fase líquida, iniciando o processo de cristalização da mulita (PASCOAL; PANDOLFELLI, 2000).

Como os corpos de prova manufacturados com 8% de BRT (composição 5) tiveram os melhores desempenhos nas propriedades mecânicas, foram feitas análises de XRD para acompanhar o surgimento das fases cristalográficas durante as quatro temperaturas de queima (1000 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C).



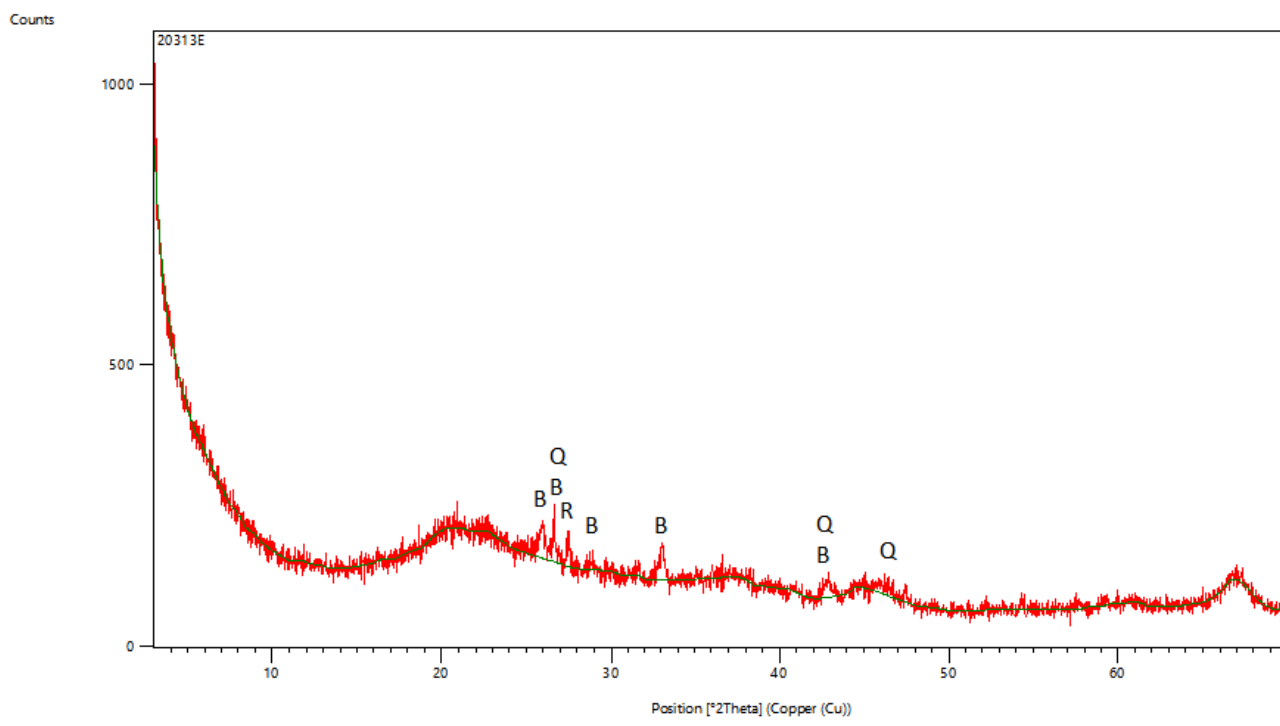


FIGURA 29 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 5 NA TEMPERATURA DE 1000 °C

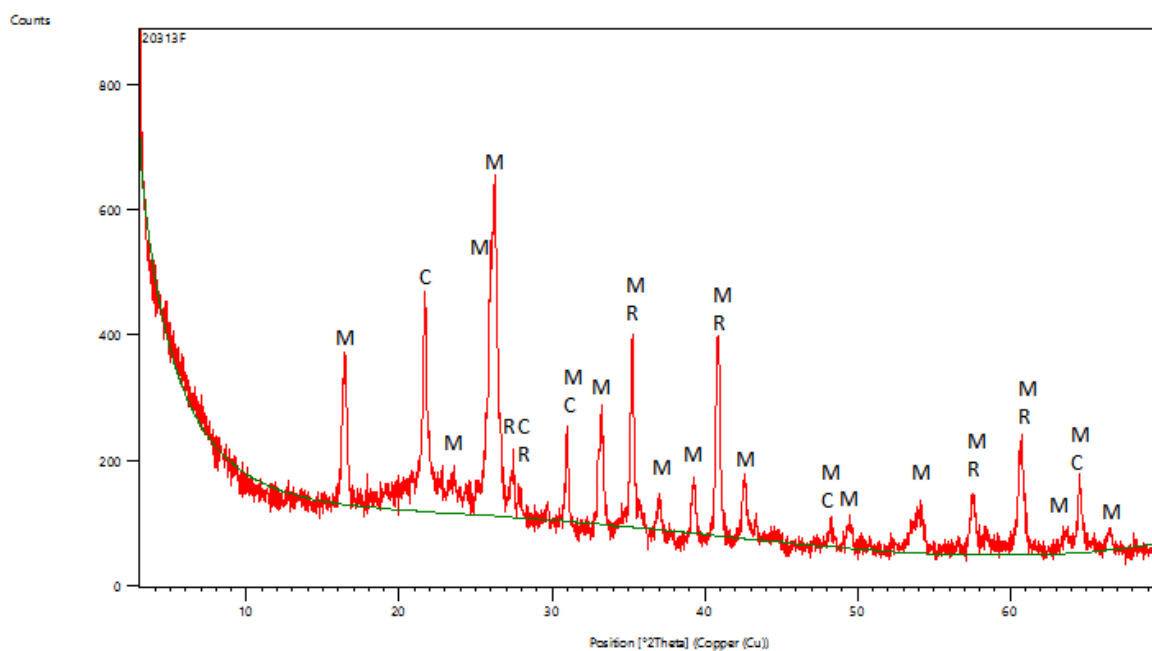


FIGURA 30 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO TEMPERATURA 5 NA DE 1200 °C

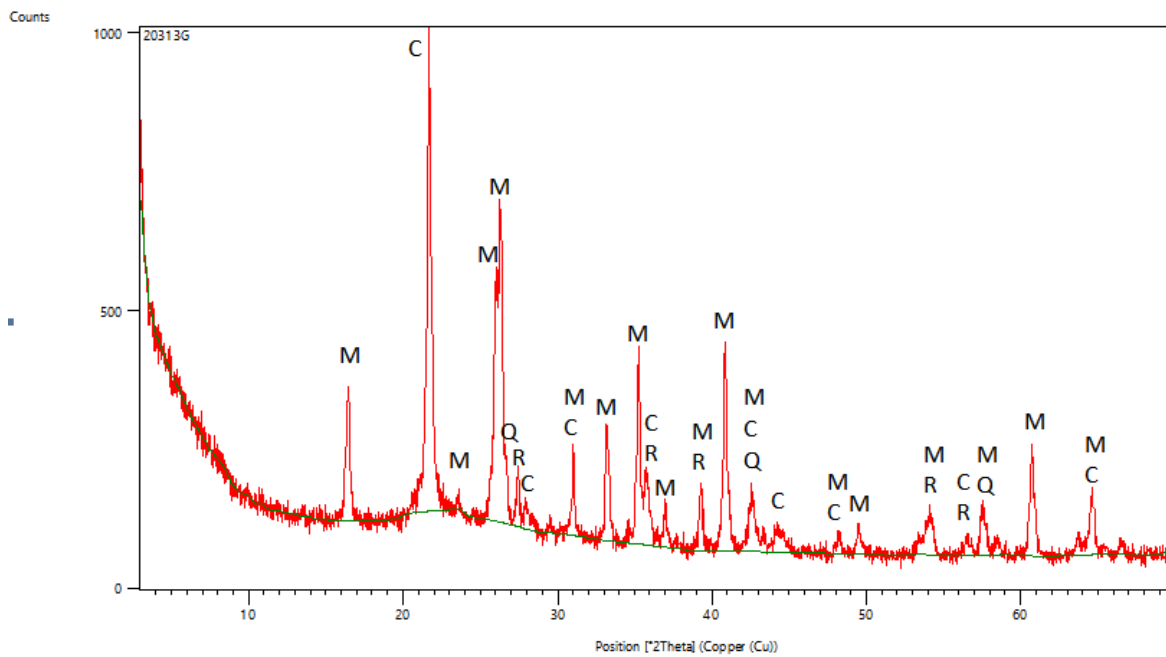


FIGURA 31 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 5 NA TEMPERATURA DE 1250 °C

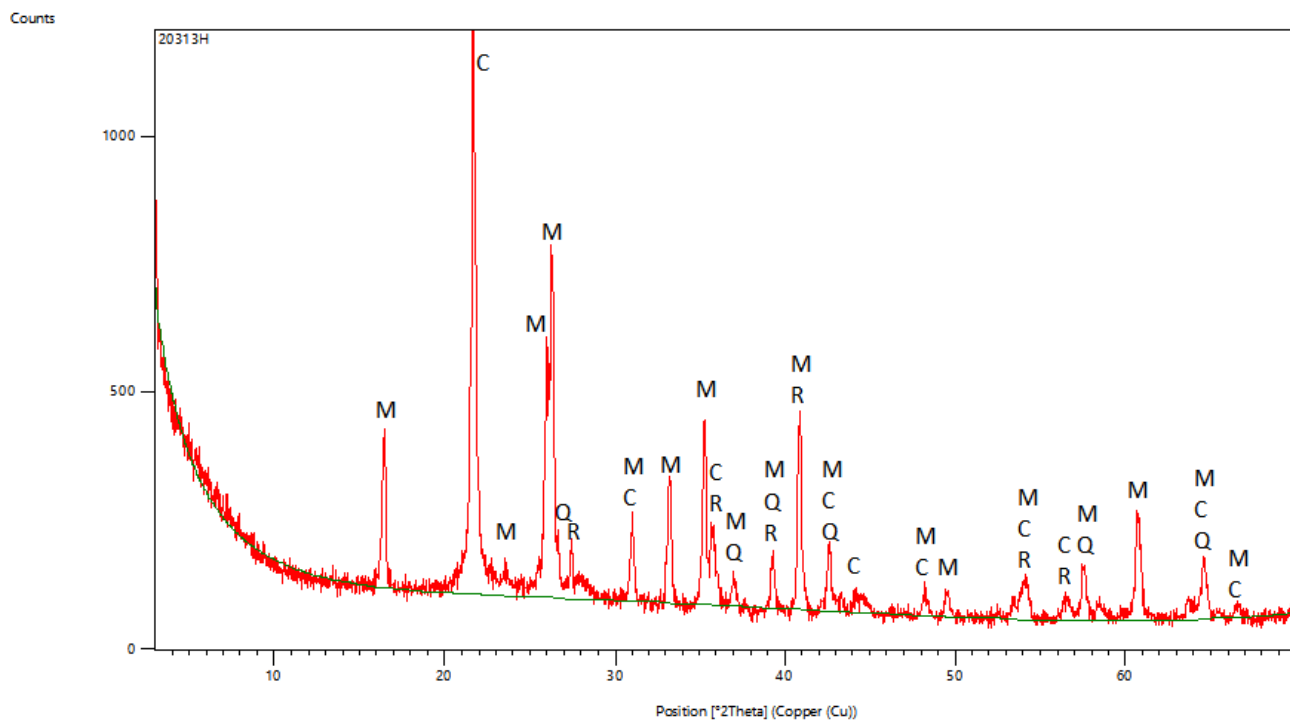


FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RX DA COMPOSIÇÃO 5 NA TEMPERATURA DE 1300 °C

Na figura do difratograma 34 pode-se verificar uma grande quantidade de materiais amorfos com picos de pequenas intensidades e um halo bem evidente. As únicas fases cristalográficas presentes nesta temperatura de 1000 °C foram o quartzo (Q) e a barita (B).

Comparando-se os difratogramas das figuras 34, 35, 36 e 37 pode-se verificar que com o aumento da temperatura há um aumento na intensidade dos picos com aparecimento de novas fases cristalográficas mulita (M), rutila (R), cristobalita (C) e o desaparecimento da barita (B).

A cristobalita, de acordo com Gerotto, Pileggi e Pandolfelli (2000), é formada a 1075°C devido às transformações da sílica amorfa e permanece nesta forma até 1200 – 1300°C. A partir dos 1200°C a cristobalita reage com a  $Al_2O_3$  e ocorre o aparecimento de mulita *in situ*. A mulita obtida *in situ* é considerada por Magliano, Pandolfelli, (2010) como uma boa alternativa para materiais refratários já que ela ocorre simultaneamente com o processo de sinterização da cerâmica. Mas, se este componente é adicionado a cerâmica ele acaba dificultando a sinterização do sistema, levando a deterioração das propriedades do refratário. Em geral esta estrutura é formada em altas temperaturas. A mulita também é responsável pelo aumento da RMF e este CP apresentou a maior densidade aparente e também a menor AA.

Pode-se verificar também que o halo que caracteriza materiais amorfos vai diminuindo gradativamente com o ganho de temperatura (FIGURAS 29 a 32).

## 6 CONCLUSÕES

Através do estudo feito pode-se comprovar que:

1 – Empiricamente pode-se constatar que a borra residual do processo de pintura automotiva em combinação com argila natural caolinítica pode ser utilizada como componente para produção de cerâmica branca.

2 - Os teores de borra residual do processo de pintura automotiva em cerâmica branca foram variados entre 1 e 8% em massa com temperaturas de queima 1000°, 1200°, 1250° e 1300°C.

3 - Os valores das propriedades mecânicas dos CP manufacturados foram as seguintes: resistência à flexão até 12,8 MPa, a absorção da água entre 12,53% e 30,05%, a densidade aparente de 1,53 a 1,62g/cm<sup>3</sup>, a retração linear entre 3,32 a 11,09%.

4 - Através das análises de (DRX, FRX, MEV e EDS) ficou comprovado que durante a queima das misturas iniciais acontecem fundição parcial dos componentes com formação de estrutura vítrea e interação química de componentes com síntese de novos minerais, tais como cristobalita SiO<sub>2</sub>, mulita (Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> e rutila TiO<sub>2</sub>. As formações das estruturas parcialmente vitrificadas explicam os altos valores encontrados nas propriedades mecânicas das cerâmicas brancas desenvolvidas.

5 – A inserção da BRT mostrou-se uma alternativa viável tanto do ponto de vista do material quanto do ponto de vista ambiental, pois o novo compósito gerado apresentou um ganho de resistência mecânica de aproximadamente 64% e não alterou outras propriedades importantes como a AA e a Retração Linear. Além do que seu uso gera uma diminuição na extração de recursos minerais e agrega valor a um resíduo que, de acordo com a NBR 10.004/2004 é considerado perigoso.

6 - O material desenvolvido de caulim com BRT apresentou um elevado potencial de uso como matéria-prima para a indústria de cerâmica branca já que somente com

8% de inserção de BRT o material cerâmico C5 foi classificado de acordo com a ISO 13006/1998 como um material pertencente ao grupo BIII e atende parte das especificações internacionais para ser utilizado como matéria-prima para uso em azulejos finos.

## REFERENCIAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 10.004**: Resíduos sólidos: Classificação. Rio de Janeiro/RJ, 2004.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 10.007**: Amostragem de Resíduos sólidos: Classificação. Rio de Janeiro/RJ, 2004.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.237**: Materiais Refratários: Classificação. Rio de Janeiro/RJ, 2001.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8826**: Materiais Refratários – Terminologia. Rio de Janeiro/RJ, 1997.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6113**: Materiais refratários densos conformados — Determinação da Resistência à Flexão à Temperatura Ambiente. Rio de Janeiro/RJ, 1997.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6220**: Materiais refratários densos conformados — Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida. Rio de Janeiro/RJ, 1997.

ABRAFATI -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTAS. Disponível em: <<http://www.abrafati.com.br/>. > Acessado em: 15/12/2012

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F.G., MACHADO, R., BALDO, J.B., BOSHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 305, Mar. 2002 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132002000100008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132002000100008&lng=en&nrm=iso)>. Acessado em: 21/05/2013.

ALUA, P. M. N. C.; **Optimização da opacidade de tintas aquosas**. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2012. Disponível em: <<https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/1109735/1/dissertacao.pdf>>. Acessado em: 08/02/2013.

AMARILLA, M., DA SILVA FILHO, J. L.; CARBONO, R., G., Replacement of solvent based resins by water-based resins, **Anales** 7º Congresso Internacional de Tintas, Brasil, Vol. 2, 459-468, 2001.

ANFACER – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/>> Acessado em 31 de janeiro de 2012.

ARFRAN. **Moinho de prato vibratório**. Catálogo. Disponível em: <http://www.maquinasarfran.com.br/moinhodeprato.html>. Acessado em: 24/02/2013. ASSIS, W. A., ALMEIDA, G. Pigmentos inorgânicos. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas & vernizes**. São Paulo:Edgard Blücher, 2005. p.340-363.

BALTAR, C. A. M., SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C. de., Titânio: minerais de titânio. In: DA LUZ, A. B., LINS, F. A.; **Rochas & Minerais Industriais – Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 655 – 676, 2005. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/livros/Livro%20Rochas%20e%20Min.%20Ind.%201a.pdf>>. Acessado em: 07/02/2013.

BORIN, P., RANILSON, A. S., MEDEIROS, J., TEIXEIRA, S. R., **Cinética de cristalização usando ATD de argila utilizada pela indústria cerâmica vermelha**. UNESP, 2008. Disponível em: [http://prope.unesp.br/xxi\\_cic/27\\_36569285840.pdf](http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_36569285840.pdf). Acessado em: 21/02/2013.

CALLISTER W. J., **Materials Science and Engineering Introduction**, 5ª Ed., John Wiley & Sons, 1999.

CALZA, C. **Fluorescência de Raios X aplicada à análise culturais**. Boletim Técnico Eletrônico da ABRACOR. n° 1, 2010. Disponível em: <http://www.abracor.com.br/boletim/062010/ArtigoCris.pdf>. Acesso em: 03/02/2013.

CAMPOS, P. S., WENDELL Q. L. Avaliação dos impactos ambientais aplicada aos resíduos sólidos do setor de pintura de uma indústria de equipamentos petrolíferos. **Exacta**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 53-58, 2011.

CAMPREGHER N., **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico**, 2005, Disponível em: <http://www.tede.ufsc.br/teses/PENQ0173.pdf>. Acesso em 12 de março de 2012.

CARDOSO, S.R.F., SANTOS, H.S., COELHO, A.C.V, SANTOS, P.S., Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usadas em

cerâmica branca no estado de São Paulo. **Cerâmica Industrial** 3, São Paulo, v.3, Maio/Junho, 1998. p. 47-57.

CARTY, W. M., SINTON, C. W., **Selective Batching for Improved Commercial Glass Melting**. New York: Alfred University -DE-PS36-02GO90014, 2003. 19p. Relatório Técnico. Disponível em: <[http://www.osti.gov/glass/Glass%20R&D%20Project%20Final%20Reports/selective\\_batching.pdf](http://www.osti.gov/glass/Glass%20R&D%20Project%20Final%20Reports/selective_batching.pdf)>. Acessado em: 09/02/2013.

CASAGRANDE M.N., **Efeito da adição de chamote e semi-greisificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2002

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), **Guia técnico ambiental tintas e vernizes – Série Produção mais limpa (P+L)**. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao\\_limpa/documentos/tintas.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao_limpa/documentos/tintas.pdf)> Acessado em 28/06/2011.

CHAMLA K. K., **Ceramic Matrix Composites**. 1<sup>st</sup>. Ed., New York: Chapman & Hall, 1993.

CIMINELLI, R. R., Desempenho Funcional dos Minerais Industriais: desafios tecnológicos, ferramenta de marketing e estratégia de valorização. In: DA LUZ, A. B., LINS, F. A.; **Rochas & Minerais Industriais – Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, v. 2, 2008. p.25-66.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H S.; Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, 2007. p. 146-152.

DA LUZ, A. B., **Rochas e Minerais Industriais. Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

DE MEDEIROS, E. N. M., SPOSTO, R. M., NEVES, A., MENEZES, R. R. Incorporação de cinza de lenha, lodo de estação de tratamento de água e cinza de casca de arroz em massa cerâmica. Utilização da técnica de planejamento. **Cerâmica**, v. 56, p. 399-404, 2010.

DUARTE, J. **Estudo de caso: emissão de carbono orgânico volátil (VOC) na fabricação de máquinas agrícolas, tratores e seus componentes**. Dissertação de



Mestrado Profissional pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Curitiba/PR, 2011.

DUARTE, L. C., JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., DE BRUM, T. M. M., CHODUR, N., LICCARDO, A., FISHER, A. C., ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. Porto Alegre, nº 30(2), p. 3-15, 2003. Disponível em: <<http://www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br/3002/01-3002.pdf>>. Acessado em: 03/02/2013.

FAZANO, C. A., **Tintas Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies.**, 6ª Ed. Hermus, 2002.

FAZENDA, J. M. R., **Tintas & vernizes. – Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

FREITAS, N.; **Influência da concentração de caulim campo alegre nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de carbetto de silício/alumínio**. Dissertação de mestrado em engenharia e ciências da UEPG, 2007.

GALDINO A.G.S., SILVA M.H.P., NOGUEIRA R.E.F.Q. **Estudo das propriedades mecânicas de cerâmicas porosas de alumina a 1450 e 1550**, Campinas. 48º CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO ANUAL DE CERÂMICA. Anais 2004.

GARBELLINI O., MORANDO C., BILONI H., PALACIO, H., Infiltration of saffil alumina fiber with Al-Cu and Al-Si alloys. **Scripta Materialia**, Vol. 41, nº 2, pg 187-193, 1999.

GARCIA, L. P., DA CRUZ, R. T., BRAGANÇA, S. R., Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluído de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos. **REVISTA CERÂMICA**, v. 55, p. 145-150, 2009.

GEROTTO, M. V., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C., Resistência Mecânica a quente de concretos refratários aluminosos zero-cimento auto-escoantes contendo adições de microssílica e microssílica coloidal. **Cerâmica**. 2000, vol.46, n.298,p. 91-96. Disponível em:< [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132000000200007&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132000000200007&script=sci_arttext)> . Acessado em:16/02/2013.

GARDOLINSKI, J.E., MARTINS FILHO, H. P., WYPYCH F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**. 2003, vol. 26, n. 1, p. 30-35. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/gn/v26n1/14297.pdf>> . Acessado em: 22/04/2013.

GIFFONI., P. O. & LANGE., L. C. A utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, nº 2 – abr-jun, 2005, p. 128-136.

GIUDICE, C. A., PEREYRA, A. M., **Tecnologia de pinturas y recubrimientos : componentes, formulación, manufactura y calidad** 1a ed. - Buenos Aires : Edutecne, 2009. EBOOK< [http://www.edutecne.utn.edu.ar/tecn\\_pinturas/A-TecPin\\_I\\_a\\_V.pdf](http://www.edutecne.utn.edu.ar/tecn_pinturas/A-TecPin_I_a_V.pdf)>

GOUVINHAS, R. P., MACÊDO, R. G., PIMENTA, R. C. D., “**Gestão Ambiental De Resíduos Sólidos Industriais: Proposição de um Modelo de Gerenciamento para Indústria de Tintas em Natal-RN**” XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, RJ, 2008

IKEMATSU, P., **Estudo da refletância e sua influência no comportamento térmico de tintas refletivas e convencionais de cores correspondentes**. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Construção Civil e Urbana) – Setor de Engenharia da Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007

INSTITUTO BRASILEIRO DE ECONOMIA “**Conjuntura econômica**” Volume 57, Edições 7-8, pg 118, 2003.

ISO, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13006**: Ceramic tiles — Definitions, classification, characteristics and marking. Genebra, 1998.

JORDÁN, M. M.; ALMENDRO-CANDEL, M. B.; ROMERO, M.; RINCÓN, J.Ma.; Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. **Applied Clay Science**, Spain, v. 30, p. 219-224, 2005.

LEACH, R. H., PIERCE, R. J., *The Printing Ink Manual*. 5ª Edição. Ed. Springer. 1999

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rem: Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 54, n. 2, June 2001. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672001000200014&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672001000200014&script=sci_arttext)>. Acessado em 03/02/2013.

LUZ, A. B. da, BALTAR, C. A. M., Barita. In: LINS, F. F., DA LUZ, A. B., Rochas e **Minerais Industriais. Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 263 – 278, 2005. Disponível em:

<<http://www.cetem.gov.br/publicacao/livros/Livro%20Rochas%20e%20Min.%20Ind.%201a.pdf>>. Acessado em: 07/02/2013.

LUZ, A. B. da, CAMPOS, A. R de., CARVALHO, E. A.de, SCORZELLI, R. B., Argila – Caulim. In: DA LUZ, A. B., LINS, F. A.; **Rochas & Minerais Industriais – Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p.255-294.

LUZ, A. B. da, LINS, F. A.; **Rochas & Minerais Industriais – Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C., Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. **Cerâmica**, v. 56, 2010, p. 368-375.

MATTHEWS, F. L., RAWLINGS, R. D., **Composite Materials: Engineering and Science**. Chapman &Hall, 1994.

MÁRTIRES, R. A. C.; **Caulim**. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2009. Disponível em:

<<http://simineral.org.br/arquivos/EconomiaMineraldoBrasil2009CaulimDNPM.pdf>>  
Acessado em: junho de 2012.

MENDES, T. C.; **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo de pintura proveniente da estação de tratamento da indústria automobilística para produção de cerâmica estrutural**. Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química, Florianópolis/SC 2008.

MENEZES, R. R., ALMEIDA, R. R., SANTANA, L.N.L, NEVES, G. A., LIRA, H. L., FERREIRA, H. C., Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos cerâmicos. **Revista Cerâmica**, v. 53, 2007, p. 192-199.

MONTEIRO, S. N.; ALEXANDRE, J.; MARGEM, J. I.; SÁNCHEZ, R.; VIEIRA, C.M.F.; Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 1281-1287, 2008.

MOTTA, J. F. M., ZANARDO, A., CABRAL JR., M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, v. 6(2), 2001.

MURRAY, H. H. Kaolin application. In: **Applied clay mineralogy occurrences. Processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite and common clays**. Bloomington: Elsie, 2006. p. 85-109,

NATALENSE, J. C.; WRIGHT, A.; MERTENS, J.; STEINBRUNNER, J.; SASKSHAUG, L.; PLATA, R.B.; ZWEIFEL, D.; PHUC, D.T.N. Solventes. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas & vernizes**. São Paulo:Edgard Blücher, 2005. p.498.

NOBRE, L. L. S., ACCHAR, W. Aproveitamento de rejeitos da mineração de caulim em cerâmica branca. **HOLOS**, Rio Grande do Norte, ano 26, v. 3, p. 13-27, 2010.

NITRO QUÍMICA, **Manual técnico**. Disponível em: <http://www.nitroquimica.com.br/produtos/nitrocelulose/manual/2013>. Acessado em: 13/02/2013.

PASCOAL, C., PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades – parte I. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 298, 2000.

PORTUGAL, P. J. S. C. **Apostila de química**. 2005. Disponível em: <http://profs.ccems.pt/PauloPortugal/CFQ/SAFQB10/sa5.pdf>. Acessado em: 04/02/2013

PRASAD, M.S., REID K. J., MURRAY, H. H., Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.6, 1991. p. 87-119.

RANGEL, M. C., CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**, Vol. 26, 2003, nº. 2, p. 265-277.

REED, J. S. **Principles of ceramic processing**. 2<sup>nd</sup>.Ed. New York: John Willey & Sons,1995. p. 565.

RIBEIRO, M. J., TULYAGANOV, D. U., FERREIRA, J. M., LABRINCHA, J. A., Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. **Ceramics International**, v. 28, p.319-326, 2002.

RIGOLETTO, I. P.; Meio ambiente, saúde e segurança na indústria de tintas. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas & vernizes**. São Paulo:Edgard Blücher, 2005. p.1006-1011.

ROCHA, A. N.; KAIRALLA, B. R.; FERRACIOLI, A. C.; ALFINITO FILHO, C.; Aditivos. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas & vernizes**. São Paulo:Edgard Blücher, 2005. p.436.

RODRIGUES, A. W., BRASILEIRO, M. I., ARAÚJO, W. D., ARAÚJO, E. M., NEVES, G. A. DE MELO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n. 3, 2007. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282007000300011&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282007000300011&lng=en&nrm=iso)>. Acessado em: 03/02/2013.

RODRIGUES FILHO, G., OLIVEIRA, A. P. S., DIAS, N. M., PAVANIN, L. A., DE ASSUNÇÃO, R. M. N., BARUD, H. S., RIBEIRO, S. J. L., MESSADDE, Y. **Caracterização de resíduos de tinta metálica por FTIR e TGA**. In: 30<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo, 2007.

SAITO, E., **Caracterização de concretos refratários bombeáveis para aplicação em Canais de Corrida e Carros Torpedos e determinação dos mecanismos de desgaste**. Lorena, 2009. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.

SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C. de, DUTRA, A. J. B., Bauxita. In: **Rochas e Minerais Industriais. Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 279-304, 2005. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/livros/Livro%20Rochas%20e%20Min.%20Ind.%201a.pdf>>. Acessado em: 07/02/2013.

SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia em Argilas**. v.1. 2.ed.São Paulo: Edgard BlücherLtda, 1992 p. 175-209.

SILVA, A. R.; VERONEZI, A.M; MANTOVANI, R.A, ZOREL Junior, H.E; RIBEIRO, C.A; CRESPI, M.S. Identificação e quantificação de resinas, cargas e pigmentos em tintas látex branca. **Revista Eclética Química**, São Paulo, v. 25, 2000. p.109-122.

SOLYON, G. J. P., **Minimização e reaproveitamento de resíduos de uma indústria de tintas e impressão de papéis decorativos**. Curitiba, 2009. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná.

TEIXEIRA, E.N.; BIDONE, F.R.A.; Conceitos básicos. In: Metodologias e técnicas de reutilização de resíduos sólidos urbanos. Programa de pesquisas em saneamento básico – **PROSAB**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 15-21

TEIXEIRA, S. R., SANTOS, G. T. A., SOUZA, A. E., ALESSIO, P., SOUZA, S. A, SOUZA, N. R., The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Revista Applied Clay Science**, v.53, p.561-565, 2011.

TRIGUEIRO, A. A máfia do lixo. **G1- Mundo Sustentável**, 30 agosto 2008. Disponível em: <<http://g1.globo.com/platb/mundo-sustentavel/2012/08/30/a-mafia-do-lixo/>>. Acesso em: 28/11/2012.

UEMOTO, K. L. **Influência da formulação das tintas de base acrílica como barreira contra a penetração de agentes agressivos nos concretos**. 178f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

UNESP Museu de Minerais e Rochas Heinz Ebert. **Banco de Dados Minerais**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/grm.html>>. Acesso em: 25/04/2012.

VIANA NETO, B. C.; **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO<sub>2</sub> dispersos em matriz vítrea porosa**. 50 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

VILLAS, M. R. A.; MAINIER, F. B.; **Processo de deposição de tintas catódicas por eletroforese e suas correlações com a qualidade e o meio ambiente**. Trabalho apresentado no II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia (SEGeT), Resende, Rio de Janeiro, 2005.

WENDHAUSEN, P. A. P., RODRIGUES, G. V., MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Apostila do Curso de Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

WIEMES, L. **Minimização de resíduos no processo de pintura da indústria automotiva**. Curitiba, 2003. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná.

## ANEXO

Análise da BRT utilizada foi realizada em um laboratório especializado contratado pela indústria estudada. Suas análises utilizaram a metodologia preconizada pelas normas brasileiras baseadas na metodologia da 20ª edição do STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER APHA – AWWA – WEF.

Borra de Tinta		
Parâmetros	Unidade	Resultados
	MG/KG	2735,00
ALUMINIO	MG/KG	< 50,00
ANTIMONIO	MG/KG	< 50,00
ARSENIO	MG/KG	283,00
BARIO	MG/KG	< 0,05
BENZENO	MG/KG	< 5,00
BERILIO	MG/KG	< 2,50
CADMIO	MG/KG	4991,00
CALCIO	MG/KG	< 25,00
CHUMBO	MG/KG	1,43
CIANETOS	MG/KG	8,80
CINZAS	%	110,00
CLORETOS	MG/KG	22,32
COBALTO	MG/KG	114,30
COBRE	MG/KG	
COR	-	HETEROGENEA
CROMO HEXAVALENTE	MG/KG	< 2,50

Compostos primários			Compostos secundários		
Elemento	resultado em mg/Kg	%	Elemento	resultado em mg/Kg	%
Alumínio	2.735,00	0,27350	Sódio	803,00	0,08030
Ferro	5.030,00	0,50300	Potássio	9,89	0,00099
Cálcio	4.991,00	0,49910	Magnésio	91,40	0,00914
Silica	143,00	0,01430	Enxofre	1.200,00	0,12000
Total		1,2899			0,2104

Parâmetros	Unidade	Resultados
CROMO TOTAL	MG/KG	< 12,50
DENSIDADE	G/CM3	0,647
ENXOFRE	%	0,12
ESTADO FISICO	-	SOLIDO
ESTANHO	MG/KG	< 150,00
ETIL BENZENO	MG/KG	13,75
FENOL	MG/KG	< 0,10
FERRO TOTAL	MG/KG	5030,00
FLUORETO	MG/KG	60,70
HIDROCARBONETOS BOMBÁVEIS	%	< 0,025
LIQUIDOS LIVRES	%	AUSENTE
M,P-XILENO	MG/KG	14,75
MAGNESIO	MG/KG	91,40
MANGANES	MG/KG	19,05
MATERIA ORGANICA	%	21,54
MERCURIO	MG/KG	< 0,025
MOLIBDENIO	MG/KG	< 50,00
NIQUEL	MG/KG	< 10,00
O-XILENO	MG/KG	5,25
ODOR	-	FRACO
OLEOS E GRAXAS	MG/KG	18031,20
PCS	CAL/G	1557,50
pH	-	6,85
PONTO DE FULGOR	oC	> 100,00
POTASSIO	MG/KG	9,892
PRATA	MG/KG	< 5,00
RADIOATIVIDADE	MR/HR	0,015
REATIVIDADE EM AGUA	-	NAO REAGE
REATIVIDADE EM MEIO ACIDO	-	NAO REAGE
REATIVIDADE EM MEIO ALCALINO	-	NAO REAGE
SELENIO	MG/KG	< 0,025
SILICA	MG/KG	143,00
SODIO	MG/KG	803,00
TALIO	MG/KG	< 50,00
TOLUENO	MG/KG	0,05
UMIDADE	%	69,86
VANADIO	MG/KG	< 150,00
ZINCO	MG/KG	4630,00