

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**USO DA TÉCNICA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA
OTIMIZAÇÃO DE MASSA CERÂMICA ALTERNATIVA PARA
REVESTIMENTOS**

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande
Dezembro/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

USO DA TÉCNICA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA
OTIMIZAÇÃO DE MASSA CERÂMICA ALTERNATIVA PARA
REVESTIMENTOS

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana

Co-orientador: Dr. Gelmires de Araújo Neves

Campina Grande

Dezembro/2007

M539u

2007 Mendonça, Ana Maria Gonçalves Duarte.

Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica alternativa para revestimentos / Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça. Campina Grande: 2007.

64f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores : Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana, Dr. Gelmires de Araújo Neves.

1. Resíduos. 2. Reciclagem. 3. Revestimentos. I. Título.

CDU – 666.32/.36(043)

A Deus pela proteção, coragem e força;
Ao meu filho *Emanuel*, ao meu pai *Manoel Duarte*, a minha mãe, a meus irmãos e a minha amiga *Aluska*.
Dedico.

VITAE DA CANDIDATA

Licenciatura Plena em Química – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB
(2000).

**USO DA TÉCNICA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA
OTIMIZAÇÃO DE MASSA CERÂMICA ALTERNATIVA PARA
REVESTIMENTOS**

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Dissertação aprovada em 20 de dezembro de 2007, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:

Lisiane Navarro de Lima Santana

Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientadora

UAEMa - UFCG

Gelmires de Araújo Neves

Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-Orientador

UAEMa - UFPB

Maria Roberta de Oliveira Pinto

Dr^a. Maria Roberta de Oliveira Pinto

Examinador Externo

UEPB

Vilma Maria Sudério

Dr^a. Vilma Maria Sudério

Examinador Externo

UFC

AGRADECIMENTOS

Em especial ao nosso Deus, pela proteção em todos os momentos, pela saúde e coragem e principalmente por permitir alcançar meus ideais e ajudar-me a suportar as provações e superar as dificuldades da vida.

Ao meu filho Emanuel, pelo amor e carinho que inocentemente me acolhia quando o cansaço da luta diária e os obstáculos eram transparecidos, e acima de tudo por compreender as minhas ausências... Amo-te infinitamente!

Ao meu amado e querido pai, Manoel Duarte, pelo amor, pela confiança, pelo incentivo e por acreditar em meu potencial... És a pessoa mais especial de minha vida!

A minha mãe, Doralice e aos meus irmãos por compreender as faltas e ausências nos momentos aos quais deveríamos estar juntos.

Aos professores/orientadores Dr^a Lisiane Navarro, Dr. Gelmires Neves, e ao PhD Romualdo Menezes, pela paciência, amizade e compreensão.

Aos alunos de Iniciação Científica Danúbia e Henry pelo desenvolvimento da parte experimental possibilitando a realização deste trabalho.

Ao Coordenador do Programa do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Sr. Tomás Jéferson, pelo incentivo, atenção, respeito e reconhecimento do esforço em busca do alcance dos meus objetivos.

Ao professor Flávio Luiz Honorato, pela amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, em especial a Prof^a. Dr^a. Crislene, pelos conhecimentos adquiridos e pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira acadêmica.

RESUMO

O volume de resíduos gerado pela mineração e o beneficiamento mineral vêm se intensificando a cada dia, em virtude do aumento da demanda causado pelo crescimento da economia mundial. As indústrias do beneficiamento do caulim e da serragem do granito são importantes segmentos econômicos do Estado da Paraíba, entretanto produzem enormes quantidades de resíduos. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a potencialidade do uso conjunto dos resíduos do beneficiamento do caulim e da serragem do granito para a produção de revestimentos cerâmicos. Utilizando o planejamento experimental foram formuladas composições com as matérias-primas em determinadas proporções e confeccionados corpos de prova por prensagem uniaxial. Os corpos de prova foram queimados e, em seguida, determinou-se à absorção de água, a retração linear e o módulo de ruptura à flexão. Foram ajustados modelos matemáticos de regressão relacionando a estas propriedades físico-mecânicas com as proporções das matérias-primas. Os resultados mostraram que o procedimento de planejamento experimental utilizado permite maximizar a quantidade de resíduo incorporado às formulações para revestimentos cerâmicos, sendo possível a incorporação de teores de resíduos de até 40% em composições para a produção de revestimentos cerâmicos.

Palavras-chave: resíduos, reciclagem, revestimentos

ABSTRACT

The amount of wastes generated by the miner and mineral processing industries has increasing day by day due to the high demand cause by the global economy grow up. The processing kaolin ad sawing granite industries are important economic segments in the state of Paraíba, but generate high amounts of wastes. Thus, this work has as aim the evaluation of granite sawing waste and kaolin processing waste use together for the production of ceramic tiles. Based on the raw materials, specific formulations were developed using the experimental design. The raw materials were mixed and sample bodies were produced by uniaxial pressing. The sample bodies were fired and characterized in terms of water absorption, shrinkage and mechanical strength after firing. Regression models were adjusted relating the physical-mechanical properties with the amount of raw materials. The results showed that the experimental design methodology maximizes the content of wastes incorporated in ceramic bricks and tiles formulations. Formulations containing up to 40% of waste can be used for the production of ceramic tiles.

Keywords: wastes, recycling, ceramic tiles

PUBLICAÇÕES

COSTA, D. L.; MENDONÇA, A.M.G.D.; MENEZES, R.R.; FERREIRA, H. C. Otimização de Massas Cerâmicas contendo Resíduos de Caulim e Granito aplicando Planejamento Experimental. In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Salvador-BA, Junho, 2007.

COSTA, D. L.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; SANTANA, L.N.L.; LIRA, H.L.; MENDONÇA, A.M.G.D. Reciclagem de Resíduos Minerais visando sua aplicação em Massas Cerâmicas para Revestimento. In: 1º Simpósio Nordeste sobre Resíduos Sólidos – Gestão e Tecnologias de Reciclagem. Campina Grande-PB, Março, 2007.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
1.1.OBJETIVOS	04
1.1.1. Objetivo Geral.....	04
1.1.2. Objetivos Específicos.....	04
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	05
2.1. Revestimento Cerâmico.....	05
2.2.1. A Industria de Revestimento Cerâmico.....	05
2.2. Caulim	06
2.1.1. Beneficiamento do Caulim	08
2.3. Granito	10
2.3.1. Beneficiamento de Granito	10
2.3.2. Resíduo de Granito	11
2.3.3. Incorporação de Resíduos de Granito e Caulim em Massas Cerâmicas.....	12
2.4. Planejamento e Otimização de Experimentos	15
2.4.1. Metodologia de Delineamento de Misturas.....	15
2.4.2. Uso do Delineamento de Misturas	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1. Materiais.....	21
3.2. Métodos.....	21
3.2.1. Ensaios de Caracterização.....	21
3.2.2. Composições.....	22
3.2.3. Conformações e características das placas cerâmicas	23

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1. Ensaio de Caracterização.....	27
4.2. Características Físicas e Mecânicas.....	27
	30
5. CONCLUSÕES	
	56
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	
	58
7. REFERÊNCIAS	
	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Composições obtidas através do planejamento em rede simplex {3,2} com ponto central-Etapa I.....	23
Tabela 3.2: Composições obtidas através do planejamento em rede simplex {3,2} com ponto central- Etapa II.....	24
Tabela 4.1: Valores da composição química das matérias-primas estudadas.....	27
Tabela 4.2: Valores da Absorção de água, Módulo de Ruptura das composições para produção de revestimento cerâmico.....	30
Tabela 4.3: Estatísticas relevantes da análise de variância das variáveis Absorção de Água e Módulo de Ruptura.....	31
Tabela 4.4: Composições utilizadas nos testes dos modelos e os respectivos valores observados e previstos de absorção de água (AA) e módulo de ruptura (MR).....	35
Tabela 4.5: Valores da absorção de água (AA), retração de queima (RQ) e módulo de ruptura à flexão (MR) das composições.....	36
Tabela 4.6: Estatísticas relevantes da análise de variância das variáveis absorção de água (AA), retração de queima (RQ) e módulo de ruptura à flexão (MR).....	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 (a): Espaço experimental para processos com três variáveis independentes.....	16
Figura 2.1 (b): Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes	16
Figura 2.1 (c): Curvas de nível dessa superfície de resposta.....	16
Figura 2.2 (a): Arranjo simplex para três componentes sem pontos no centróide.....	18
Figura 2.2 (b): Arranjo simplex para três componentes com pontos no centróide.....	18
Figura 4.1: Curvas dos difratogramas de raios-X das matérias-primas.....	28
Figura 4.2 (a): Distribuição granulométrica das partículas do resíduo de granito.....	29
Figura 4.2 (b): Distribuição granulométrica das partículas do resíduo de caulim.....	29
Figura 4.3: Superfícies de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1000°C.....	32
Figura 4.4: Superfícies de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1100°C.....	32
Figura 4.5: Superfícies de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1150°C.....	33
Figura 4.6: Superfícies de resposta para o módulo de ruptura à flexão das composições após queima a 1000°C.....	33
Figura 4.7: Superfícies de resposta para o módulo de ruptura à flexão das composições após queima a 1100°C.....	34
Figura 4.8: Superfícies de resposta para o módulo de ruptura à flexão das composições após queima a 1150°C.	34
Figura 4.9: Superfície de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1000°C – Etapa II.....	39

Figura 4.10: Superfície de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1100°C – Etapa II.....	40
Figura 4.11: Superfície de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1150°C – Etapa II.....	41
Figura 4.12: Superfícies de resposta para a retração de queima das composições após queima 1000°C – Etapa II.....	42
Figura 4.13: Superfícies de resposta para a retração de queima das composições após queima 1100°C – Etapa II.....	43
Figura 4.14: Superfícies de resposta para a retração de queima das composições após queima 1150°C – Etapa II.....	44
Figura 4.15: Superfícies de resposta para o módulo de ruptura das composições após queima a 1000°C – Etapa II.....	45
Figura 4.16: Superfícies de resposta para o módulo de ruptura das composições após queima a 1100°C – Etapa II.....	46
Figura 4.17: Superfícies de resposta para o módulo de ruptura das composições após queima a 1150°C - Etapa II.....	47
Figura 4.18: Sobreposição das superfícies de resposta da absorção de água e do módulo de ruptura após queima a 1100°C, com a indicação das regiões indicadas para a produção de revestimentos.....	50
Figura 4.19: Sobreposição das superfícies de resposta da absorção de água e do módulo de ruptura após queima a 1150°C, com a indicação das regiões indicadas para a produção de revestimentos.....	52

SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

AA — Absorção de Água

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

CAULISA indústria S/A

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DA — Densidade Aparente

DTP — Distribuição de Tamanho de Partícula

FRX — Fluorescência de raios X

MRF — Módulo de Resistência à Flexão

PA — Porosidade Aparente

POLIGRAN - Empresa de Polimento de Granitos do Brasil

UFCG — Universidade Federal de Campina Grande

ρ - Densidade Aparente

P_s - Peso da peça seca

P_u - Peso da peça úmida

P_i - Peso imerso da peça

1. INTRODUÇÃO

O Brasil detém grandes reservas de pedras ornamentais de revestimento (granito e mármore) com os mais variados aspectos estéticos. As pedras naturais ornamentais são produtos que competem com os pisos e revestimentos cerâmicos.

Para o uso destas rochas na construção civil, é necessário o seu desdobramento para obtenção de blocos e chapas brutas. Este processo de desdobramento e beneficiamento gera enormes quantidades de resíduos na forma de lama. A lama quando seca torna-se um resíduo sólido não biodegradável classificado como resíduo classe III - inerte. Entretanto, quando este resíduo não é descartado de forma correta pode alcançar rios, lagoas, córregos e até mesmo os reservatórios naturais de água, provocando problemas de assoreamento, causando danos ao meio ambiente. Esses resíduos de rochas ornamentais, aparentemente sem valor industrial, podem ser usados como componentes importantes de massas argilosas na fabricação de produtos cerâmicos para uso na construção civil.

A reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas matérias-primas cerâmicas, tem sido objeto de pesquisas em diversas instituições, que buscam soluções que conciliem vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem. Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria de papel e celulose, metalúrgica, energética etc. que, independentemente de sua origem, tem utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica.

A utilização destes materiais para a obtenção de um produto apresenta, dentre outras, a vantagem de diminuir a quantidade de rejeito a ser descartada na natureza, além de agregar valor a um resíduo indesejável, e possibilita também gerar novos empregos. Portanto, constata-se a importância de estudos buscando a reciclagem destes resíduos. Os resíduos de granito e caulim vêm

sendo pesquisados como uma possível matéria-prima usada em massas na fabricação de produtos cerâmicos, pois estes são constituídos de SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e CaO (resíduo de granito) e elevada quantidade de sílica e alumina (resíduo de caulim), destacando-se como grandes potenciais na reciclagem de matérias-primas alternativas para a obtenção de revestimentos cerâmicos.

Nas peças cerâmicas, os argilominerais atuam como uma liga para os constituintes no estado verde; também conferem plasticidade para modelagem do corpo quando na presença de água (Albuquerque et al., 2007).

Na fabricação de revestimentos cerâmicos, são sempre utilizadas matérias-primas plásticas e não plásticas, onde sua composição pode variar largamente e, suas proporções são ajustadas em conformidade, de forma a manter inalteradas as várias etapas do processamento e as características do produto final. Por isso, é freqüente o uso intensivo de certas propriedades (porosidade, absorção, tensão de ruptura, densidade aparente e retração linear) como parâmetro de controle das etapas do processo e de qualidade dos produtos finais. Por outro lado, a necessidade cada vez mais premente de diminuir os tem feito surgir novos tipos de produtos, de maior valor agregado, estimulando a procura de matérias primas alternativas de baixo custo.

As matérias-primas usadas na fabricação de revestimentos cerâmicos cumprem três funções distintas: materiais plásticos, como as argilas, materiais não-plásticos com o quartzo que mantêm a estabilidade dimensional; e materiais fundentes como os feldspatos. Então, qualquer matéria, e qualquer massa cerâmica, pode ser considerada como uma mistura destes três tipos de materiais.

O delineamento de misturas pode ser compreendido como sendo uma metodologia que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para modelar, simular e otimizar propriedades de uma mistura em função dos seus componentes. A modelagem de uma dada propriedade utilizando essa metodologia de otimização é muito comum em diversas áreas e tem permitido, em todos os casos relatados, obter uma maior confiança nos resultados e eficiência em termos de racionalização de custos (Correia et al., 2005).

A consideração básica é que a propriedade considerada depende exclusivamente das frações dos componentes da mistura (x_i , que variam entre 0 e 1 e cuja soma é igual a unidade), e não da quantidade da mistura, ou seja, o valor da propriedade (ou sua resposta) é função das proporções desses componentes e é inteiramente determinado por elas. A função resposta (superfície) pode ser geralmente expressa, na forma canônica, com um polinômio de primeiro, segundo ou terceiro grau, e é calculado por regressão a partir de valores da propriedade, obtidos experimentalmente, para misturas selecionadas. O número e a localização dessas misturas selecionadas no espaço fatorial em que representa as composições são, normalmente, definidos por uma rede de pontos uniformemente espaçados, conhecido como arranjo simplex $\{q, m\}$ onde q é o número de componentes e m é o parâmetro de espaçamento no arranjo.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar o uso da metodologia de delineamento de misturas para formular massas cerâmicas para revestimento utilizando argila, resíduos de granito e caulim como matérias-primas alternativas.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo principal estudar a mistura de argila, resíduos de granito e de caulim como matérias-primas alternativas para formular massas cerâmicas, com propriedades para uso em revestimentos, utilizando-se da metodologia de delineamento de mistura.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as matérias-primas convencionais e alternativas.
- Formular massas cerâmicas para uso em revestimento, através da metodologia de delineamento de misturas.
- Otimizar os experimentos.
- Determinar a região viável que conduzirá a gama de composições que satisfaçam as restrições estabelecidas por norma da ABNT NBR 13818.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 REVESTIMENTO CERÂMICO

Mundialmente a produção de revestimento cerâmico apresenta-se concentrada em cinco países: China, Itália, Espanha, Brasil e Turquia os quais respondem por cerca de 60% da produção mundial (Silva et al., 2005).

O Brasil desponta como o terceiro maior produtor e quarto exportador mundial (Silva et al., 2005). O panorama da indústria cerâmica brasileira é bastante promissor, a produção anual tem participação de aproximadamente 1% no PIB brasileiro correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares.

A produção brasileira de rochas ornamentais e de revestimento supera 5,2 milhões de toneladas, sendo três milhões de toneladas de granito, um milhão de toneladas de mármore e o restante referente à produção de ardósias, quartzitos foliados e pedra Miracema, entre outros (Ribeiro et al., 2007).

A indústria de cerâmica de revestimento ocupa uma posição de destaque no cenário mundial e internacional. Devido os diversos tipos de revestimentos cerâmicos produzidos. Internacionalmente, o grés porcelanato tem se destacado devido ao seu processo altamente tecnológico e suas notáveis características técnicas (Ramalho, 2005).

2.1.1 - A indústria de Revestimento Cerâmico no Brasil

O setor cerâmico é um importante segmento industrial no Brasil, responsável pela geração de empregos e divisas. Dentre seus diversos segmentos, o de cerâmicas ou materiais de revestimento é um dos mais relevantes (Martins, 2004).

A indústria cerâmica para revestimentos no Brasil surgiu a partir de antigas fábricas de tijolos, blocos e telhas de cerâmica vermelha, que no início

do século XX começaram a produzir ladrilhos hidráulicos e, mais tarde, azulejos e pastilhas cerâmicas e de vidro (Gorini,1999).

As exigências do mercado de cerâmica vermelha vêm crescendo nos últimos anos e, em consequência a indústria enfrenta novos desafios para se adequar à nova realidade de mercado (Dadam, 2006). Esta adequação passa por um completo rearranjo dos processos produtivos. No Brasil a produção de cerâmica ainda é de baixa qualidade devido aos processos e matérias-primas inadequadas, associado a um grande consumo energético e elevado impacto ambiental (Ferreira,2006).

Este cenário mundial tem levado as empresas brasileiras a travar uma luta árdua e constante na busca por redução nos custos produtivos de seus produtos, redução nas margens de lucro e, por conseguinte, ganho de escala. Este fato pode ser comprovado pela produção brasileira ao longo da última década, altamente automatizada que levou ao grande volume produzido, diminuindo preços e popularizando o uso das placas cerâmicas.

A cerâmica para revestimento constitui um segmento da indústria de transformação, de capital intensivo, inserido no ramo de minerais não-metálicos, e tem como atividade a produção de pisos e azulejos, representando, juntamente com a cerâmica estrutural vermelha (tijolos, telhas e outros refratários), as louças, a cal e o vidro, uma cadeia produtiva que compõe o complexo industrial de materiais de construção (Gorini ,1999).

O volume de exportação brasileiro é baixo, o Brasil exporta pouco mais de 10% de sua produção, enquanto a Itália exporta 64% e a Espanha 49%. Portanto além da alta demanda interna o Brasil tem grande potencial para aumentar a exportação de produtos de revestimento cerâmico (Silva, 2005).

2.2 CAULIM

O termo caulim é originário da China. O caulim é constituído principalmente por caulinita e/ou haloisita, é um dos mais versáteis minerais industriais, é quimicamente inerte dentro de uma faixa de pH, é uma rocha de

material argiloso, de coloração clara a branca e composição química essencialmente similar, porém diferenciadas apenas por seus sistemas cristalinos com baixo teor de ferro e podendo conter impurezas.

Geologicamente existem dois tipos de caulim: os residuais, quando são encontrados no local em que se formaram pela ação de intemperismo ou hidrotermal sobre rochas, e geralmente se apresenta constituído por quartzo, mica moscovita e por caulinita bem cristalizado; e os caulins sedimentares, quando resultam de transporte, deposição e purificação de caulins primários ou argilas caulinitas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica. Apresenta em sua composição, mica, quartzo e teor de 1 a 2% de dióxido de titânio (Carvalho, 2006).

Como minério, o caulim tem muitos usos devido a sua cor, após queima, baixa granulometria natural, pouca abrasividade, estabilidade química, forma específica das partículas do argilomineral constituinte, além das propriedades reológicas específicas, adequadas em diferentes meios fluidos (Ramalho, 2005).

Sob o ponto de vista de aplicação tecnológica, o caulim é um dos mais importantes derivados de argilominerais, sendo utilizado em inúmeros segmentos industriais como carga estrutural ou pigmento para formulação de revestimentos. Seu vasto campo de aplicação industrial deve-se às suas excelentes características tecnológicas de inércia química, capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para aplicações como carga, maciez e baixa abrasividade além de sua competitividade em relação aos materiais alternativos (Correia et al., 2004).

Acredita-se que a primeira utilização industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana há muitos séculos atrás. Porém, somente a partir da década de 1920 é que se teve início a aplicação do caulim na indústria de papel, sendo precedida pelo uso na indústria da borracha. Posteriormente, o caulim passou a ser utilizado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos, fertilizantes e outros, tendo atualmente uma variedade muito grande de aplicações industriais. No Brasil sua utilização está distribuída em: indústria de papel (53%), dispersão de

tintas (15%), artefatos de borracha (12%), refratários (11%), cerâmicas (7%) e inseticidas, adubos químicos e outras aplicações (Brasileiro, 2005).

2.2.1 Beneficiamento de Caulim

A indústria de beneficiamento de caulim produz resíduos que dependendo da sua composição e quantidade, podem implicar em sérios danos ao meio ambiente (Ramalho, 2005). Do ponto de vista ambiental, o beneficiamento do caulim pode causar sérios impactos ao meio ambiente, tanto pelas características físicas do resíduo como pela possível presença de substâncias químicas (Santana et al., 2007).

O resíduo obtido quando do beneficiamento do caulim, é constituído essencialmente da fração não plástica da massa (quartzo e fundentes), geralmente possui, matéria orgânica, carbonatos e outras substâncias cujas granulometria geralmente são mais grosseiras quando comparadas ao restante da composição (Ramalho, 2005).

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados no ecossistema. O primeiro resíduo é constituído basicamente por quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cujo volume gerado é cerca de 8%. O segundo resíduo é procedente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, em razão da quantidade resultante ser significativa, em torno de 26% da produção bruta, é que se configura como um problema, apesar de não ser tóxico. Esse processo de beneficiamento fornece ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes o que permite a sua utilização como matéria-prima de primeira qualidade, já que separa o quartzo da caulinita (Barata et al., 2002).

Do ponto de vista químico, o beneficiamento do caulim pode causar sérios impactos ambientais. Entre as substâncias poluidoras que podem estar contidas nos efluentes dessas indústrias destacam-se o Al, Fe, Zn e, possivelmente, Cd. Esses efluentes podem, ainda, conter elevadas concentrações de ácido sulfúrico. Tal tratamento, além de elevar o pH do meio, visando a precipitar os metais, também minimiza os problemas decorrentes da

natureza de adaptação do ecossistema, pois a maioria dos organismos estão adaptados a valores de pH próximos da neutralidade (Brasileiro, 2005).

O beneficiamento de caulins envolve um conjunto de operações a úmido, intimamente interligadas, utilizadas para a remoção de impurezas prejudiciais à suas aplicações. Durante estas operações, as propriedades reológicas das suspensões água / caulim são importantes, quer seja a baixas ou altas taxas de cisalhamento.

A Região Nordeste é uma área onde há concentração de grande quantidade de indústrias de beneficiamento, sendo responsável pela liberação de centenas de toneladas de resíduos por ano no meio ambiente, atingindo níveis altíssimos de desperdício, havendo a formação de rejeitos na forma de pó de 20% a 25% em massa, o que intensifica a quantidade de rejeitos gerados e o perigo de danos ambientais (Ramalho, 2005).

Nos últimos anos, a indústria de mineração principalmente as de caulim e granito vem sendo citadas como fontes de poluição e contaminação, devido a enorme quantidade de resíduos gerados e lançados no meio ambiente, sem processos de tratamento prévio para eliminar ou reduzir os constituintes presentes. O uso de resíduos em massa cerâmica, visando à obtenção de artefatos para usos diversos, contribui bastante para a redução do consumo de matérias-primas e auxilia na mitigação dos problemas ambientais advindos do descarte de resíduos no meio ambiente, bem como possibilita a redução da extração de argila, principal componente da massa cerâmica (Farias, 2006).

Segundo Silva (1998), todo processo de industrialização, constitui-se num dos componentes principais da poluição ambiental. Como consequência desse processo, são gerados os resíduos (sólidos, líquidos e gasosos). Dentre estes, destacam-se os resíduos combustíveis, os resíduos fundentes, as cinzas voláteis e os resíduos de mineração. Portanto, associar crescimento sem poluição é desafio que se impõe, cada vez com maior necessidade, tanto do ponto de vista econômico como ambiental, uma vez que a função da construção civil é transformar o ambiente natural em ambiente construído, adequando ao desenvolvimento das mais diversas atividades (Ferreira, 2003).

2.3 GRANITO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de granito, tanto na forma de blocos como em produtos acabados. Toda a pujança desse setor no país, não impede, e pelo contrário parece favorecer que as indústrias brasileiras de beneficiamento atinjam níveis altíssimos de desperdício, havendo a formação de rejeitos na forma de pó de 20% a 25%, em massa, do total beneficiado, o que intensifica a quantidade de rejeitos gerados e o perigo de danos ambientais (Menezes et al., 2002).

O granito é uma rocha ígnea formada nas grandes profundidades da crosta, constituída principalmente por feldspatos, quartzo e micas. Em geral, resíduos de granito apresentam um comportamento não plástico e, tal como a grande maioria dos materiais cerâmicos tradicionais, seus constituintes químicos majoritários expressos na forma de óxidos, são a sílica (SiO_2 e a alumina Al_2O_3) seguidos pela cal (CaO) e os óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O). Os teores de óxido de ferro também podem ser significativos, mas o seu papel durante o processamento não é tão importante (são fundentes só a altas temperaturas). Portanto, este tipo de rejeito industrial apresenta um bom potencial para ser incorporado em massas argilosas destinados à produção de materiais cerâmicos tradicionais.

2.3.1 Beneficiamento de Granito

A indústria da mineração e beneficiamento de granitos é uma das mais promissoras áreas de negócio do setor mineral, apresentando um crescimento médio da produção mundial estimado em 6% ao ano, nos últimos anos. Com uma movimentação de US\$ 6 bilhões/ano, no mercado internacional e cerca de US\$ 13 bilhões na cadeia produtiva dos países produtores (Menezes et al., 2002).

No processo de extração e corte de pedras ornamentais são gerados enormes quantidades de resíduos que geram um alto custo durante o

recolhimento e armazenamento, além da necessidade de grande espaço para a sua estocagem.

Os resíduos de serragem de rochas ornamentais, aparentemente sem valor industrial, podem ser usados como componente importante de massas argilosas na fabricação de produtos cerâmicos para uso na construção civil (Moreira et al., 2003).

As razões para isto estão relacionadas aos seguintes aspectos principais:

- i) a composição químico-mineralógica do resíduo;
- ii) a sua natureza não plástica;
- iii) não causa poluição durante a fabricação e uso dos novos produtos cerâmicos (Moreira et al., 2003).

2.3.2 - Resíduo de Granito

Todo tipo de resíduos deve ser avaliado quanto a sua periculosidade ao meio ambiente. Uma das normas para tal avaliação é a norma da ABNT NBR 1000412004. Esta norma tem como objetivo classificar os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, com isso fornecendo subsídios a um gerenciamento adequado. A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a composição destes constituintes (Lima, 2005).

O resíduo de pedras ornamentais pode apresentar diversos aspectos. No momento da lavra é grosseiro, enquanto que os resíduos formados nos teares e durante o polimento, são lamas abrasivas, pois são adicionados abrasivos e lubrificantes como aditivos de processamento. Além disso, durante o processo de polimento são adicionados produtos químicos variados. Essa lama aparentemente sem valor comercial, é um produto não biodegradável. Quando seco acarreta também problemas de saúde pública. O custo da estocagem deste material também é um fator relevante, pois devido o seu volume, é necessário uma grande área destinada ao depósito deste material (Silva,1998).

A lama obtida geralmente é constituída de pó de rochas, que corresponde a cerca de 20 a 25% do bloco beneficiado, além de outros acessórios como granalha metálica, cal e água.

Esse setor industrial gera elevada quantidade de rejeitos na forma de uma lama. Com elevados teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO , que podem provocar grandes agressões ambientais, se não adequadamente descartados.

A lama do beneficiamento do granito é em geral descartada em córregos, ravinas, lagos e rios, havendo a formação de grandes depósitos a céu aberto. A lama da serragem enquanto fluída afoga plantas e animais e deprecia o solo, quando seca, sua poeira inspirada é danosa à saúde de homens e animais, sendo comprovada a poluição de cursos de água e mananciais por parte dos resíduos da indústria do granito (Menezes et al., 2002).

2.3.3 Incorporação de Resíduos de Caulim e Granito em Massas Cerâmicas

Devido a crescente preocupação com o meio ambiente, bem como, as cobranças dos órgãos governamentais e não governamentais relacionados à geração, destino e aproveitamento de resíduos, algumas pesquisas vêm sendo realizadas buscando incorporar resíduos sólidos em massas cerâmicas. Trabalhos reportados na literatura têm demonstrado o potencial da utilização de resíduos de rochas ornamentais, particularmente de mármore e granito, no desenvolvimento de produtos cerâmicos para construção civil. Enfatizam ainda que estes resíduos são atrativos para o aproveitamento cerâmico por serem constituídos de SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e CaO . Ressalta-se também que a reutilização destes resíduos contribui para a diminuição do consumo de matérias-primas naturais, resultando em ganhos ambiental e econômico.

As placas de cerâmica para revestimentos apresentam grande diversidade de produtos, em consequência de uma série de possibilidades de combinações, destacando-se a escolha da massa (combinação balanceada de várias matérias-primas para que ela apresente comportamento adequado em

cada uma das etapas do processo de fabricação e o produto final possua as propriedades desejadas), a forma de preparo, o tipo de conformação da peça, o tipo de acabamento da superfície, o processamento térmico e as características técnicas do produto.

A possibilidade de variadas combinações nas formulações de massa cerâmicas permite a utilização de resíduos de granito e caulim, substituindo as matérias-primas naturais.

Segundo Farias (2006), o aproveitamento de resíduo como matéria-prima cerâmica juntamente com argilas, tem na realidade, efeitos positivos nas propriedades dos produtos cerâmicos semi-acabados e acabados, influenciando em todas as fases do processo (moldagem, secagem e sinterização) e repercutindo nas propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos utilizados em cerâmica vermelha, tais como: tijolos, telhas e revestimento.

A inserção dos resíduos num ciclo produtivo vem mostrando ser uma opção de recuperação alternativa desses materiais, o que é interessante no aspecto ambiental e econômico (Costa et al., 2007).

A incorporação de resíduos de granito e caulim em massas cerâmicas objetiva substituir matérias-primas tradicionais, como quartzo e feldspato. Em geral, os resíduos de granito e caulim são constituídos essencialmente por quartzo, feldspato, caulinita e pequena proporção de mica.

Esses resíduos apresentam características similares às matérias-primas cerâmicas convencionais não plásticas (feldspato e quartzo), e uma distribuição granulométrica bem semelhante aos dos materiais convencionais com grau de finura levemente superior ao das matérias-primas utilizadas comercialmente o que possibilita uma redução do custo energético para cominuição do quartzo e feldspato brutos, quando da substituição das matérias-primas convencionais por essas alternativas, bem como não interfere de forma significativa no grau de empacotamento das massas após conformação.

Menezes (2002) caracterizou amostras de resíduo de serragem de granito provenientes de indústrias da Paraíba, Ceará e Pernambuco, com provável uso na construção civil. Os resultados da pesquisa evidenciaram que

os resíduos estudados apresentaram características físicas e mineralógicas adequados para uso como matéria-prima cerâmica alternativa para uso em cerâmica vermelha para fabricação de blocos maciços, blocos furados e telhas e em revestimentos cerâmicos e grés sanitário.

Correia (2005) estudou a possibilidade de utilização dos rejeitos de serragem de granitos gerados na indústria e beneficiamento como uma alternativa na produção de blocos e revestimento cerâmico, visto que estes resíduos apresentam massas específicas reais, distribuição granulométrica e áreas específicas semelhantes às das matérias-primas cerâmicas convencionais, situando-se entre os valores das matérias-primas plásticas e não-plásticas, e verificou que os resíduos analisados são constituídos essencialmente por quartzo, feldspato, calcita e mica, sendo um deles composto basicamente por quartzo e caulinita e que a adição de resíduo às massas cerâmicas para blocos provoca uma elevação na absorção de água e uma redução na resistência à compressão simples dos blocos cerâmicos, e que blocos com teores de até 50% de resíduos apresentam características cerâmicas dentro das especificações da normalização.

Moreira (2003) realizou um estudo objetivando reaproveitar o resíduo do corte de rochas ornamentais como matéria-prima para cerâmica vermelha. Foi preparada uma série de misturas argila/resíduo contendo até 20% em peso de resíduo de rocha ornamental, e sinterizadas entre 850 °C e 1150 °C. Os resultados experimentais mostraram que adições de até 20% em peso do resíduo de rocha ornamental, não promovem variações significativas na generalidade das propriedades físico-mecânicas da massa argilosa padrão.

Costa (2007) realizou estudos com o objetivo de desenvolver formulações constituídas por misturas de argila, resíduo de granito e caulim, para uso em revestimento cerâmico através de planejamento experimental. Foram estabelecidos limites inferiores e superiores de 60 e 80% de argila respectivamente e limites inferiores e superiores de 10 e 30% de resíduos, respectivamente, e verificou que é possível maximizar a quantidade de resíduo nas formulações cerâmicas utilizando a técnica de delineamento de mistura.

2.4 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

2.4.1 Metodologia do Delineamento de Misturas

O propósito geral em um experimento com misturas é tornar possível, por meio de superfícies de resposta, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, a partir de um número limitado de observações. Essas observações são obtidas de combinações pré-selecionadas dos componentes na tentativa de se determinar quais delas, de alguma maneira otimizam a resposta (Barros Neto et al.,1996).

O planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais, uma vez que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes e não pela quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas deve totalizar 100%. Para uma mistura de q componentes tem-se:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (1)$$

Sendo x_i a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100 % corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito. Para sistemas com três fatores independentes é possível investigar todos os pontos contidos no cubo mostrado na Figura 1. Um estudo da variação da viscosidade de suspensões com x_1 = concentração de sólidos, x_2 = teor de defloculante e x_3 = temperatura, por exemplo, seria um caso típico.

No caso de misturas de três componentes, a Equação 1 torna-se $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, (Figura 1(a)). As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a

composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta acima do triângulo, como mostrado na Figura 1(b). Representando essa superfície por suas curvas de nível seria obtido o diagrama triangular da Figura1(c).

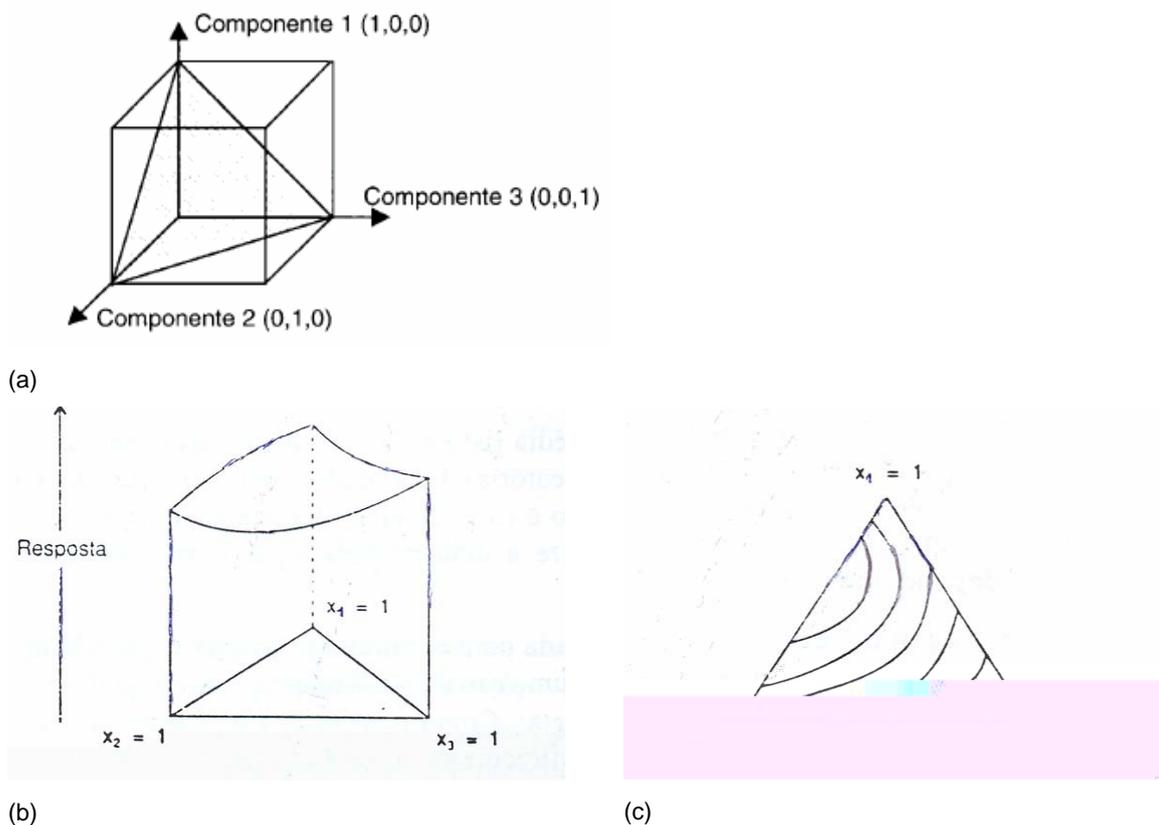


Figura 2.1 (a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes; (b) Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3; (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta (Montgomery, 1997).

Uma abordagem natural é tomar uma distribuição uniformemente espaçada de pontos experimentais no espaço de fator disponível. Isso resulta em planejamentos em rede simplex.

Foi demonstrado que se o número de componentes na mistura é q , o espaço de fator disponível torna-se uma figura simples com $(q - 1)$ dimensões (por exemplo, um triângulo para $q = 3$, um tetraedro para $q = 4$) (Montgomery, 1997).

Um planejamento simplex $\{q, m\}$ para q componentes (onde m é o grau do modelo) consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, onde as proporções de cada componente são tomadas a $m+1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1,

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \text{ onde } i=1, 2, \dots, q \quad (2)$$

e todas as combinações possíveis – ou misturas – são formadas usando as proporções dos componentes da Equação 2.

Para um sistema com $q = 3$ componentes, o fator de espaço disponível é um triângulo equilátero e as proporções de cada componente serão 0, $\frac{1}{2}$, 1 quando $m = 2$. Então o simplex $\{3, 2\}$ consiste de seis pontos localizados nas arestas do triângulo: $(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Os três pontos $(1, 0, 0)$ ou $x_1 = 1, x_2 = x_3 = 0$, $(0, 1, 0)$ ou $x_1 = x_3 = 0, x_2 = 1$ e $(0, 0, 1)$ ou $x_1 = x_2 = 0, x_3 = 1$ representam os componentes puros e estão localizados nos três vértices do triângulo. Os pontos $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ representam as combinações binárias ou misturas de dois componentes $x_i = x_j = \frac{1}{2}, x_k = 0, k \neq i, j$, e estão localizados no centro das arestas (lados) do triângulo.

O simplex $\{3, 2\}$ é mostrado na Figura 2(a). Cada uma das proporções dos componentes na mistura é um número fracionário e a soma das frações é igual a um. Quando delimitados numa rede esses pontos formam um arranjo simétrico com relação aos vértices e lados do simplex.

Uma abordagem alternativa da rede simplex é o simplex com pontos no centróide (aumentado) (Figura 2(b)). Nesse tipo de planejamento, existirão além de $2q - 1$ pontos, os pontos do centróide $(1/q)$. Assim, quando pretende-se observar a influência real da mistura dos q componentes, utiliza-se o planejamento simplex aumentado.

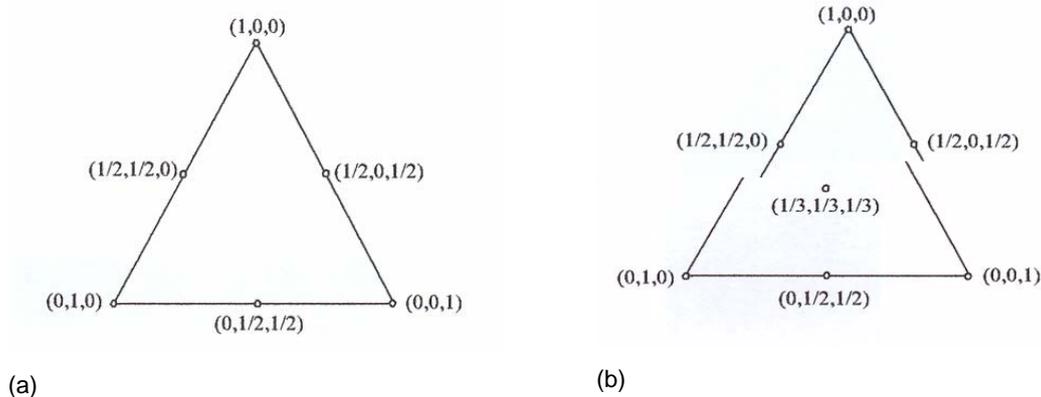


Figura 2.2. Arranjos simplex para três componentes sem e com pontos no centróide (Cornell ,1990).

Algumas propriedades atrativas do arranjo simplex $\{q, m\}$ são:

- a rede consiste de um arranjo simétrico e uniforme dos pontos sobre o simplex, e assim, é dada igual segurança para cada componente do sistema;
- o arranjo é extremamente simples para montar (determinar as combinações dos componentes) e
- as estimativas dos mínimos quadrados dos coeficientes do modelo de regressão (superfícies de resposta) são facilmente calculadas das médias das observações dos pontos do delineamento.

Uma desvantagem do arranjo simplex $\{q, m\}$ acontece quando q é grande e $m > 2$, pois o número de pontos experimentais pode se tornar excessivo.

Freqüentemente, há casos em que não se explora totalmente o simplex, por causa de certas restrições nos limites das proporções dos componentes. Restrições nos limites inferiores de x_i limitam as misturas a uma sub-região do simplex. Essa limitação a uma sub-região também resulta na definição dos limites superiores de alguns componentes da mistura. Um outro caso que ocorre com freqüência é quando os limites inferiores e superiores de algumas ou de todas as proporções dos componentes são limitadas, ou seja, requer-se a presença de todos os componentes para que se tenha um produto aceitável.

Em qualquer uma dessas situações, o fato de se ter um subconjunto do simplex, ou uma região menor de experimentação para a análise, diminui o custo e o tempo de experimentação, bem como aumenta a precisão das estimativas do modelo.

2.4.2 Uso do Delineamento de Misturas

A estatística lida com a coleta, a apresentação, a análise e o uso dos dados para tomar decisões, resolver problemas e planejar produtos e processos. Devido a muitos aspectos na prática da engenharia envolverem o trabalho com dados, torna-se importante o conhecimento desta ferramenta estatística (Montgomery e Runger, 2003).

Dentre as diversas técnicas de análise e planejamento experimental, o uso do delineamento de misturas vem crescendo continuamente, despertando interesse, não só nas universidades, como também na indústria. Isso porque muitos materiais são formados pela mistura de vários componentes e as propriedades do produto manufaturado dependem das proporções dos componentes na mistura. Este tipo de ferramenta tem se mostrado útil no desenvolvimento de formulação de massas cerâmicas e esmaltes (Zauberas, 2004).

Com esta metodologia é possível otimizar os custos envolvidos no desenvolvimento de novos materiais em função das quantidades de matérias-primas e aditivos cerâmicos. Nardi & Hotza (2002 e 2004), demonstraram a possibilidade de minimizar custos, na produção de materiais cerâmicos cimentantes compostos por três componentes, através da análise de superfície de resposta.

Uma prática que é comumente adotada durante a confecção de peças cerâmicas é a mistura de diferentes tipos de argilas, realizada muitas vezes, de maneira intuitiva e empírica, onde as características do produto são fortemente dependentes das proporções usadas nessas misturas. Alexandre et al.,(2001) apresenta uma metodologia numérica, utilizando o planejamento em rede simplex, na previsão das propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas. O delineamento de misturas permitiu a escolha de modelos

matemáticos significativamente eficazes para previsão das propriedades mecânicas a partir do conhecimento prévio das propriedades de cada componente original, bem como das misturas em determinadas proporções fundamentais, fazendo apenas alguns experimentos.

Correia et al., (2004), afirmam que no desenvolvimento e fabricação de revestimentos cerâmicos, propriedades tecnológicas são determinadas basicamente pela combinação de matérias-primas e condições de processamento e quando os parâmetros são mantidos constantes, a técnica de delineamento de misturas pode ser usada para modelar as propriedades (resistência mecânica, densidade aparente, coeficiente de dilatação térmica linear, retração linear e absorção de água) em corpos cerâmicos, sendo possível, através do uso da metodologia de superfícies de resposta, delimitar a gama de composições que permite produzir um corpo cerâmico com características pretendidas, sujeito as restrições impostas pelo processo de fabricação.

Curto et al.,(2003), apontam à importância da utilização do delineamento de misturas na investigação da composição e da plasticidade na resistência mecânica de massas cerâmicas triaxiais.

Gomes (2004) utilizou o delineamento de misturas no estudo da defloculação de composições cerâmicas triaxiais (argila/feldspato/quartzo) com o objetivo de modelar matematicamente a concentração ideal de defloculante em função das frações mássicas dos componentes das misturas. Neste trabalho, a autora conclui que a utilização do delineamento de misturas mostrou-se bastante adequada, sendo possível à obtenção de um modelo matemático que correlacionasse a concentração ideal de defloculante com as proporções das matérias-primas nas misturas.

Utilizando técnicas de delineamento experimental e otimização, Correia et al., (2005), avaliaram o efeito simultâneo das características e conteúdo de três argilas nas propriedades de composições para cerâmica vermelha estrutural. Os autores concluem que através das técnicas foi possível selecionar as melhores combinações das três argilas para produzir um tijolo estrutural com propriedades específicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram:

- Resíduo da serragem de granito, resultantes do beneficiamento de blocos de granito da Empresa POLIGRAN S/A – Polimento de Granitos do Brasil - Alça Sudoeste, Rodovia Alça Sudoeste, Quadra 18 km 1,4 - Campina Grande-PB.
- Argila, procedente da Cerâmica Espírito Santo, município de Espírito Santo-PB;
- Resíduo do processamento de Caulim: derivado da segunda etapa do beneficiamento de caulins primários, extraídos da planície pegmatítica da Borborema, que esta localizada no município de Juazeirinho-PB e foi cedido pela CAULISA indústria S/A.

3.2 MÉTODO

Inicialmente foram realizados ensaios de caracterização através da determinação da composição química e difração de raios-X das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

3.2.1 Ensaios de Caracterização

Análise Química

Inicialmente as matérias-primas foram beneficiadas em peneira ABNT Nº 200 (0,074 mm) e posteriormente caracterizadas quanto à composição química

através do Equipamento EDX-900 da marca Shimadzu, pelo método de Espectrofotometria Fluorescente de Raio-X. Os ensaios foram realizados no Centro de Tecnologia em Materiais em Criciúma-SC.

Difração de Raios X

As análises por difração de raios X das amostras estudadas nesta pesquisa foram realizadas em um equipamento modelo XRD 6000 da Shimadzu, operando com radiação $\text{Cu } k\alpha$ (30kV/40mA), com varredura entre $2\theta(3^\circ)$ e $2\theta(60^\circ)$ e com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.2 Composições

As composições foram formuladas utilizando-se planejamento experimental através da metodologia de delineamento de misturas. O desenvolvimento das composições foi efetuado em duas etapas, na primeira trabalhou-se com um delineamento simplex simples com ponto central, utilizando-se restrições no teor de matérias-primas, e na segunda utilizou-se um delineamento simplex simples aumentado, sem nenhuma restrição quanto aos teores de matérias-primas.

Etapas I

Foram formuladas composições, segundo a metodologia de delineamento de misturas do planejamento experimental, contendo argila, resíduo de granito e caulim para avaliar a viabilidade da mistura dessas matérias-primas para produção de revestimentos cerâmicos. Foram estabelecidas, por necessidades de processamento, limites inferiores e superiores de 60 e 80% de argila,

respectivamente e limites inferiores e superiores de 10 e 30 % de resíduos, respectivamente. A Tabela 3.1 apresenta as composições obtidas, tanto em termos dos componentes originais, como dos pseudocomponentes, das formulações para a produção de revestimentos cerâmicos. Os ensaios foram realizados em quatro replicatas.

Tabela 3.1 - Composições obtidas através do planejamento em rede simplex simples {3,2} com ponto central para as formulações visando à produção de revestimentos cerâmicos.

Composições	Proporção (%) Componentes Originais			Proporção (%) Pseudo-componentes		
	Argila B	Granito ^a	Caulim ^a	A	G	C
1	80	10	10	1	0	0
2	60	30	10	0	1	0
3	60	10	30	0	0	1
4	70	20	10	1/2	1/2	0
5	70	10	20	1/2	0	1/2
6	60	20	20	0	1/2	1/2
7	66,6	16,7	16,7	2/3	1/6	1/6

^a Resíduos de granito e caulim

Etapa II

Na segunda etapa foi utilizada a metodologia de delineamento de misturas utilizando um simplex aumentando. Na Tabela 3.2 estão apresentadas às formulações estudadas. Tal como na primeira etapa, os ensaios foram realizados em quatro replicatas.

3.2.3 Conformação e Caracterização das Placas Cerâmicas

Inicialmente as matérias-primas foram misturadas em moinho de bolas para distribuir de forma uniforme todos os componentes na massa. Após a etapa de mistura, as massas foram secas e passadas em peneiras ABNT N° 80. Em seguida, foram confeccionados corpos-de-prova com dimensões de 60 mm x 20 mm x 5 mm por prensagem uniaxial (prensa hidráulica SCHWING SIWA) a 27,0 MPa.

Tabela 3. 2 – Composições obtidas através do planejamento em rede simplex simples {3,2} com ponto central para as formulações visando à produção de revestimentos cerâmicos.

Composições	Proporção (%)			Proporção (%)		
	Componentes Originais			Pseudo-componentes		
	Argila B	Granito ^a	Caulim ^a	A	G	C
1	100,00	0,00	0,00	1	0	0
2	0,00	100,00	0,00	0	1	0
3	0,00	0,00	100,00	0	0	1
4	50,00	50,00	0,00	1/2	1/2	0
5	50,00	0,00	50,00	1/2	0	1/2
6	0,00	50,00	50,00	0	1/2	1/2
7	33,33	33,33	33,33	1/3	1/3	1/3
8	66,67	16,67	16,67	2/3	1/6	1/6
9	16,67	66,67	16,67	1/6	2/3	1/6
10	16,67	16,67	66,67	1/6	1/6	2/3

^a Resíduos de granito e caulim

Os corpos-de-prova foram submetidos à queima rápida (Forno Maitec FE 50rp), em ciclos de aquecimento de 30 minutos nas temperaturas de 1000 °C, 1100°C e 1150 °C. Após queima, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de caracterização física e mecânica. Foram determinadas as seguintes propriedades: absorção de água, retração de queima e módulo de ruptura à flexão. A absorção de água foi determinada através da NBR 13818 (1997). A resistência à flexão (MRF) foi determinada através do ensaio de flexão em três pontos, de acordo com a norma ABNT NBR 13818 (1997), com velocidade de deslocamento do braço de aplicação da carga de 0,5 mm/min. Deste modo, pode-se calcular tais propriedades a partir das equações mostradas abaixo.

A absorção de água (AA), é expressa percentualmente pela equação a seguir:

$$AA = \frac{p_u - p_s}{p_s} \times 100 \quad (1)$$

onde: p_u é o peso saturado.
 p_s é o peso seco.

A retração linear de queima refere-se à diminuição nas dimensões lineares da peça e foi calculada a partir dos comprimentos antes e após queima segundo a seguinte equação:

$$RL = \frac{l_i - l_f}{l_i} 100 \quad (2)$$

onde: l_i é o comprimento inicial do corpo de prova, em cm;
 l_f é o comprimento final do corpo de prova, em cm;

Os módulos de resistência à flexão (MRF) foram determinados pelo ensaio de flexão em três pontos, nas condições de temperatura ambiente e com velocidade de 0,5 mm/min. e foram calculados a partir da seguinte equação:

$$RF = \frac{3F \times L}{2b \times h^2} \times \frac{1}{0,981} \quad (3)$$

onde: F = força de ruptura (N)
 L = distância entre os apoios (mm)
 b = largura da peça (mm)
 h = espessura da peça (mm).

Em seguida, foram utilizados para o ajuste dos valores de resposta (da AA e do MR) os modelos linear (Equação 3), quadrático (Equação 4) e cúbico especial (Equação 5) e cúbico (Equação 6) em termos dos pseudo-componentes A, G e C;

$$Y(A,G,C) = b_1A + b_2G + b_3C \quad (3)$$

$$Y(A,G,C) = b_1A + b_2G + b_3C + b_4AG + b_5AC + b_6GC \quad (4)$$

$$Y(A,G,C) = b_1A + b_2G + b_3C + b_4AG + b_5AC + b_6GC + b_7AGC \quad (5)$$

$$Y(A,G,C) = b_1A + b_2G + b_3C + b_4AG + b_5AC + b_6GC + b_7AG(A-G) + b_8AC(A-C) + b_9GC(G-C) + b_{10}AGC \quad (6)$$

Sendo

Y a estimativa da resposta absorção de água, retração de queima ou módulo de ruptura á flexão:

b_x os coeficientes da equação e;

A, G e C as proporções das matérias-primas presentes nas formulações, argila, resíduo de granito e resíduo de caulim respectivamente.

Os resultados obtidos na caracterização foram usados para o calculo dos coeficientes das equações de regressão, utilizando o programa Statistica 6.0 da StatSoft. Os modelos e coeficientes foram determinados estatisticamente em um nível de significância de 5%. Os coeficientes da equação A, G e C as proporções das matérias-primas presentes nas formulações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores da composição química das matérias-primas estudadas.

Tabela 4.1 – Composição química dos materiais utilizados

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	PF ^a
Argila	53,49	22,25	11,15	3,87	1,44	2,66	-	5,12
Resíduo de Granito	62,87	14,48	6,59	3,78	-	6,28	3,52	2,28
Resíduo de Caulim	52,68	33,57	0,93	5,72	0,12	-	0,08	6,75

^a Perda ao Fogo

Observando os valores da composição química, verifica-se que o resíduo de caulim é constituído basicamente de sílica (52,68 %), Al₂O₃ (33,57 %), teor de óxido de ferro inferior a 1% e óxido fundente (K₂O= 5,72 %). O óxido de potássio irá atuar como agente fundente, ajudando na sinterização das peças cerâmicas.

O resíduo de granito apresenta teor elevado de sílica superior a 60% e elevados teores de Fe₂O₃ e CaO. A presença de óxido de cálcio e óxido de ferro (CaO e Fe₂O₃) encontrados na amostra de granito é oriunda principalmente da granalha e da cal utilizados como abrasivo e lubrificante no processo de beneficiamento de granito. Os óxidos de ferro (Fe₂O₃), cálcio (CaO), sódio e potássio (Na₂O e K₂O) presentes no resíduo são agentes fundentes. Com relação ao uso cerâmico o teor de ferro (Fe₂O₃) superior a 6% presente no resíduo de granito, conduzirá, provavelmente após sinterização, a colorações avermelhadas. Em relação à argila, os teores de sílica, alumina e ferro são típicos de argila para cerâmica vermelha.

Na Figura 4.1 estão apresentadas as curvas dos difratogramas de raios-X das matérias-primas estudadas.

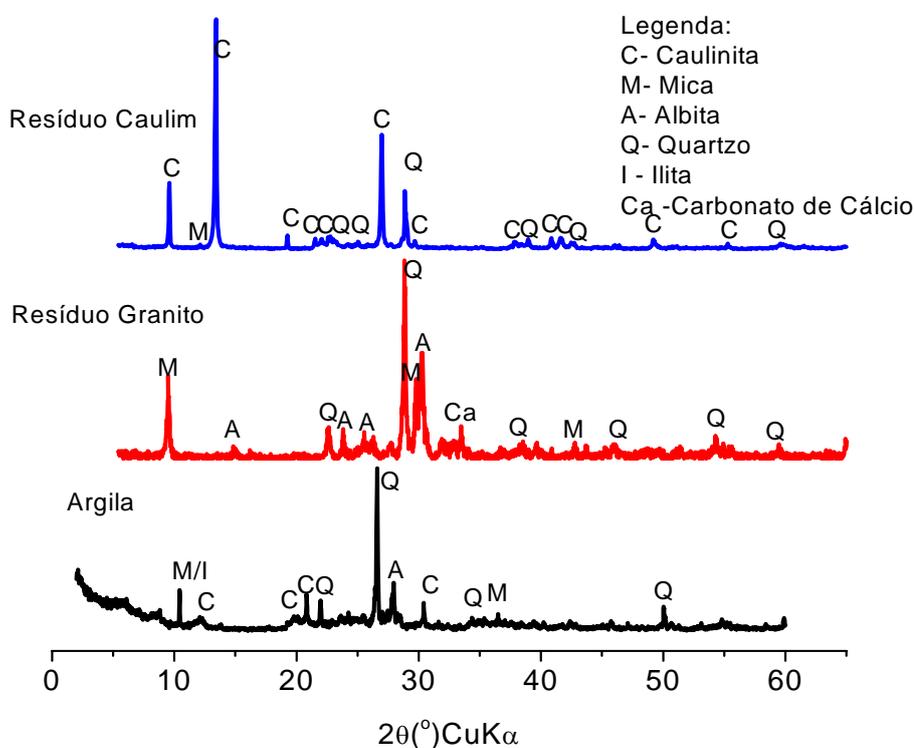


Figura 4.1 – Difrações de raios X dos resíduos estudados

Observando o difratograma do resíduo de caulim, verifica-se a presença de mica, caracterizada pelas distâncias interplanares de $9,47\text{Å}$; e de caulinita caracterizada pela distância interplanar de $7,32\text{Å}$; de quartzo (SiO_2), caracterizada pela distância interplanar de $3,34\text{Å}$; e de mica moscovita, caracterizada pela distância interplanar $10,04\text{ Å}$. Para o resíduo de granito, observa-se a presença de quartzo (SiO_2), caracterizada pela distância interplanar de $3,34\text{Å}$; de albita (feldspato sódico- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), caracterizada pela distância interplanar de $3,19\text{Å}$, e, em menor quantidade de mica moscovita, caracterizada pela distância interplanar de $10,04\text{ Å}$, e de calcita (CaCO_3), caracterizada por $3,03\text{ Å}$. Para a argila utilizada na pesquisa, observa-se a presença das seguintes fases: mica/ilita, caulinita, quartzo e feldspato do tipo albita.

Com base na Figura 4.1 observa-se que o elevado teor de K_2O presente no resíduo de caulim é proveniente da mica, enquanto o alto teor de Na_2O e K_2O presente no resíduo de granito é oriundo da mica e feldspato presentes no resíduo.

A distribuição do tamanho de partículas dos resíduos estudados estão apresentados na Figura 4.2. O resíduo de caulim apresentou um tamanho médio de partícula de $54,4 \mu m$ e uma faixa de tamanho de partículas larga, com D_{10} de $2 \mu m$ e D_{90} de $130 \mu m$. O resíduo de granito apresentou um tamanho médio de partícula de $24,5 \mu m$ e uma faixa de distribuição de tamanho de partículas significativamente mais estreita que a observada no resíduo de caulim, D_{10} de $2 \mu m$ e D_{90} de $60 \mu m$.

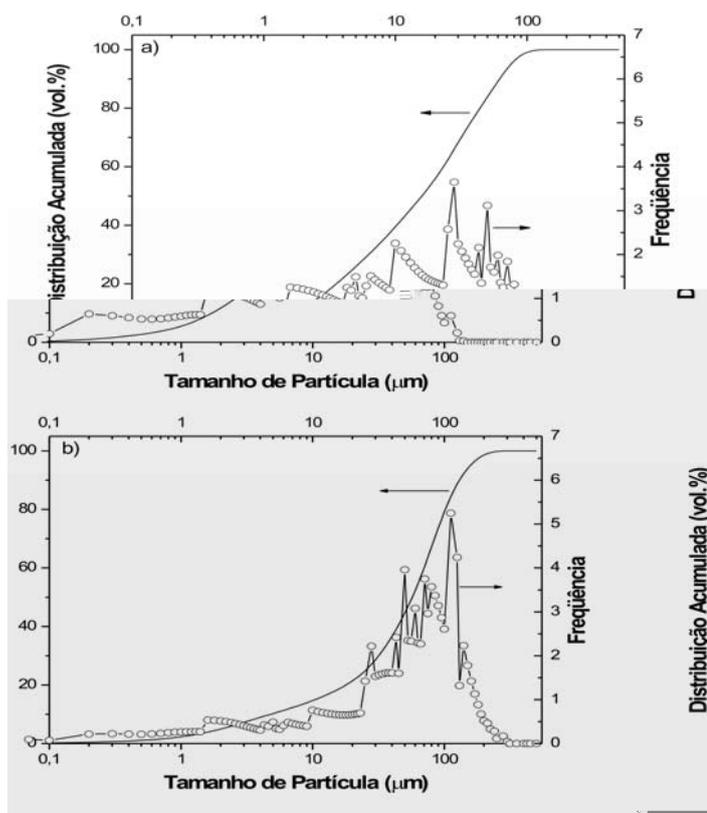


Figura 4.2. Distribuição do tamanho de partículas a) do resíduo de granito e b) do resíduo de caulim.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA

4.2.1 Resultados da I Etapa

A Tabela 4.2 apresenta os valores das absorções de água (AA) e módulo de ruptura à flexão (MR) (nas quatro replicações) dos corpos de prova preparados com as formulações presentes na Tabela 3.1 e queimados a 1000, 1100 e 1150°C. A partir dos resultados obtidos para os módulos de ruptura e absorção de água foi possível obter equações de regressão correlacionando as proporções dos componentes na mistura com esses parâmetros, sendo escolhidas as equações estatisticamente significantes em um nível de significância de 5% e preditivas.

Tabela 4.2. Valores da absorção de água (AA) e módulo de ruptura (MR) das composições para a produção de revestimentos cerâmicos.

Formulações	Temperatura de 1000°C		Temperatura de 1100°C		Temperatura de 1150°C		
	AA (%)	MR (MPa)	AA (%)	MR (MPa)	AA (%)	MR (MPa)	
Replicata 1	1	14,87	4,81	6,74	17,06	0,81	26,81
	2	15,34	4,29	4,95	19,34	1,55	29,02
	3	15,71	4,54	7,95	16,33	0,53	23,14
	4	13,33	9,41	4,00	20,56	1,31	28,38
	5	13,14	11,65	4,86	19,21	0,17	24,85
	6	14,88	7,94	4,63	20,80	1,45	28,30
	7	12,88	11,37	3,83	16,60	1,00	26,00
Replicata 2	1	15,46	4,49	6,46	15,64	0,16	26,19
	2	16,19	6,70	4,64	21,03	1,62	31,46
	3	15,77	4,77	10,15	14,78	0,59	21,74
	4	13,40	10,02	3,81	23,95	1,31	28,37
	5	12,54	9,37	5,79	18,38	0,80	26,59
	6	14,00	8,70	6,23	20,81	1,16	24,76
	7	12,22	11,28	6,83	20,36	1,20	25,00
Replicata 3	1	13,60	4,40	5,92	17,21	0,20	27,86
	2	16,83	6,35	4,67	23,46	1,26	34,28
	3	14,78	5,98	8,49	14,66	0,20	23,97
	4	12,74	10,22	2,68	27,15	1,64	29,82
	5	13,15	10,66	6,35	23,02	0,19	22,75
	6	12,10	10,03	5,00	20,64	1,50	27,69
	7	14,67	9,77	5,45	22,30	1,10	25,50
Replicata 4	1	14,03	5,34	6,30	4,95	0,84	26,96
	2	15,72	7,53	4,57	24,67	1,65	34,58
	3	15,18	6,18	7,76	16,55	0,53	23,17
	4	13,63	9,97	2,78	27,24	1,40	27,25
	5	12,61	9,03	4,93	18,98	0,20	20,57
	6	12,52	10,64	5,00	22,29	1,14	25,81
	7	13,15	11,36	6,76	24,01	0,80	23,00

As equações 7 a 12 apresentam os modelos matemáticos obtidos, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de AA e MR com as proporções dos componentes. Os termos A, G e C representam os teores de argila, resíduo de granito e caulim.

$$AA_{1000^{\circ}C} = 25,26A + 121,51G + 123,01C - 172,00AG - 180,09AC - 205,62GC \quad (7)$$

$$MR_{1000^{\circ}C} = -30,10A + -222,56G - 268,71C + 431,06AG + 500,92AC + 343,05GC \quad (8)$$

$$AA_{1100^{\circ}C} = 44,07A + 423,73G + 429,38C - 786,96G - 764,02AC - 3534,02GC + 5651,54AGC \quad (9)$$

$$MR_{1100^{\circ}C} = -30,72A - 253,08G + 588,13AG + 433,15AC \quad (10)$$

$$AA_{1150^{\circ}C} = -19,29G + 38,42AG + 29,77GC + 1,22GC \quad (11)$$

$$MR_{1150^{\circ}C} = 25,23A + 52,65G + 5,81C \quad (12)$$

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros estatísticos principais dessas equações (foi usada a nomenclatura estatística usual, teste F, valor p, e coeficiente de múltipla determinação, R²). Pode-se observar que todos os modelos foram estatisticamente significantes ao nível estipulado (valor do teste F > cinco vezes o valor tabelado (BARROS NETO et al., 1995) e valor p δ nível de significância). A maioria dos modelos apresentou variabilidade muito baixa (coeficiente de múltipla determinação elevados), o que evidencia os bons resultados obtidos.

Tabela 4.3 – Estatísticas relevantes da análise de variância das variáveis absorção de água (AA) e módulo de ruptura (MR).

Propriedade	Temperatura	Modelo	Teste F	Valor p ^a	R ²
AA	1000°C	Quadrático	14,8279	0,0000	0,7041
AA	1100°C	Cúbico Especial	10,0547	0,0066	0,8138
AA	1150°C	Quadrático	5,1049	0,0078	0,8370
MR	1000°C	Quadrático	57,9414	0,0000	0,8888
MR	1100°C	Quadrático	5,3398	0,0064	0,6033
MR	1150°C	Linear	32,2954	0,0000	0,7270

^a Nível de significância da análise de 5%

As Figuras 4.3 - 4.8 apresentam as superfícies de resposta obtidas com as equações 6 a 11 para as absorções de água e módulos de ruptura à flexão das composições. Pode-se observar o efeito sinérgico das matérias-primas, particularmente quando da queima a 1000 e 1100°C.

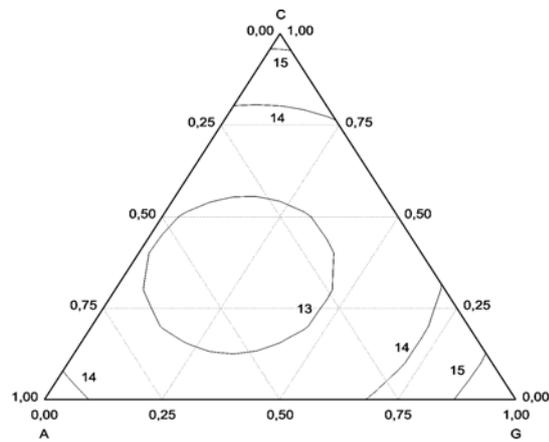


Figura 4.3: Superfícies de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1000°C.

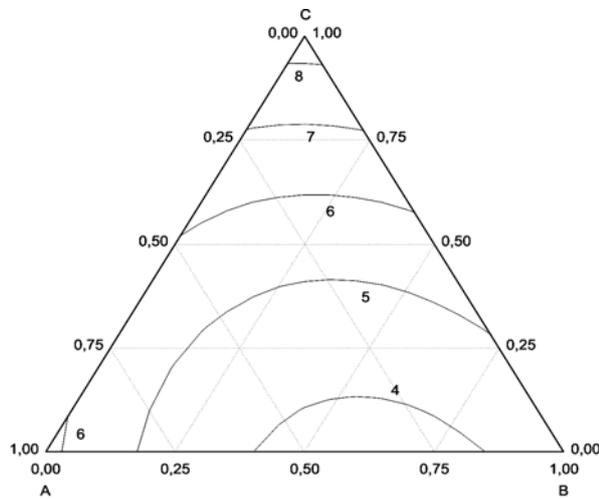


Figura 4.4: Superfícies de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1100°C.

De acordo com a figura 4.3 verifica-se que a influência da combinação das matérias-primas sobre a absorção de água e módulo de ruptura se altera conforme a temperatura de queima. Quando se realiza a queima a 1000°C,

observa-se que a adição de resíduo de caulim, analisando em teores fixos de argila, aumenta a absorção de água.

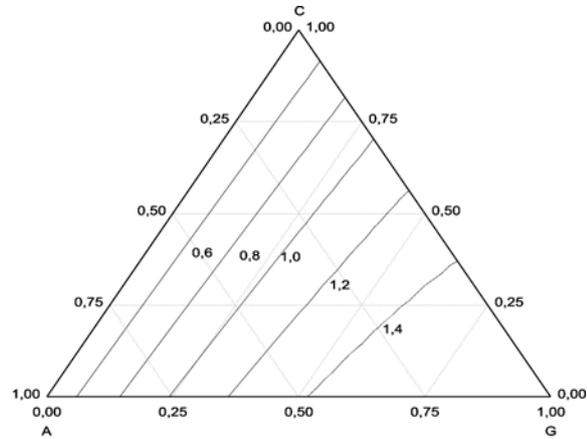


Figura 4.5: Superfícies de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1150°C.

Pode-se observar variações na influência da combinação das matérias-primas sobre os parâmetros estudados. Como por exemplo, tem-se a diminuição da absorção de água, quando da queima a 1000°C com a utilização conjunto do resíduo de caulim e do resíduo de granito. Enquanto que a 1100°C a absorção de água aumenta com o acréscimo na quantidade de resíduo de caulim e a 1150°C a elevação da absorção é observada com o incremento na quantidade de resíduo de granito.

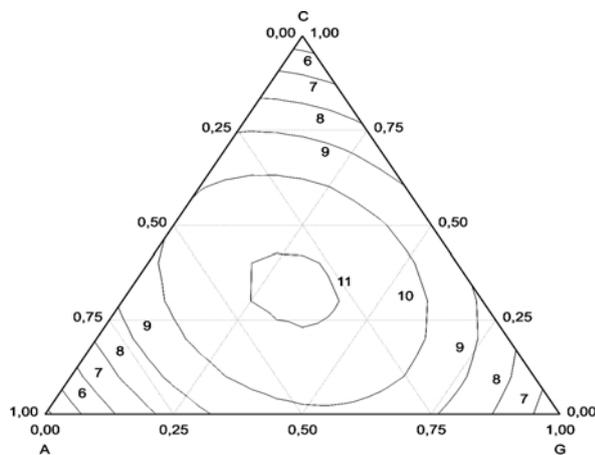


Figura 4.6: Superfícies de resposta para o módulo de ruptura à flexão das composições após queima a 1000°C

Com o objetivo de avaliar os modelos calculados e os resultados obtidos foram utilizadas composições localizadas no interior dos sistemas estudados para a produção de revestimentos. A Tabela 4.4 apresenta as composições utilizadas (em termos de pseudocomponentes) e os valores de absorção de água e módulo de ruptura obtidos e previstos pelos modelos calculados.

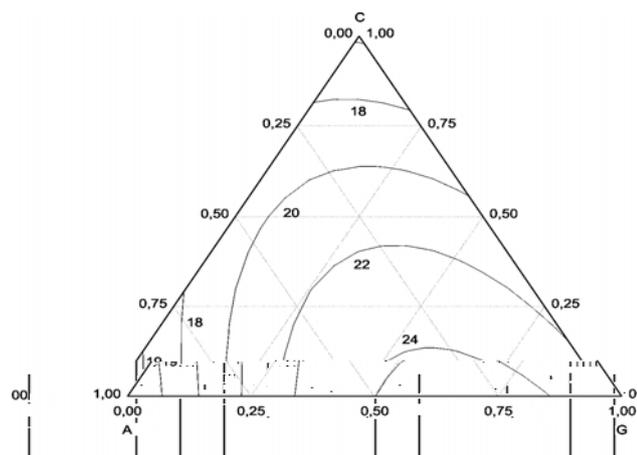


Figura 4.7. Superfícies de resposta para o módulo de ruptura à flexão das composições após queima a 1100°C.

Pode-se observar que a diferença entre os valores previstos e os observados para a absorção de água variou de 12 a 17%, enquanto que para o módulo de ruptura essa diferença foi inferior a 10%.

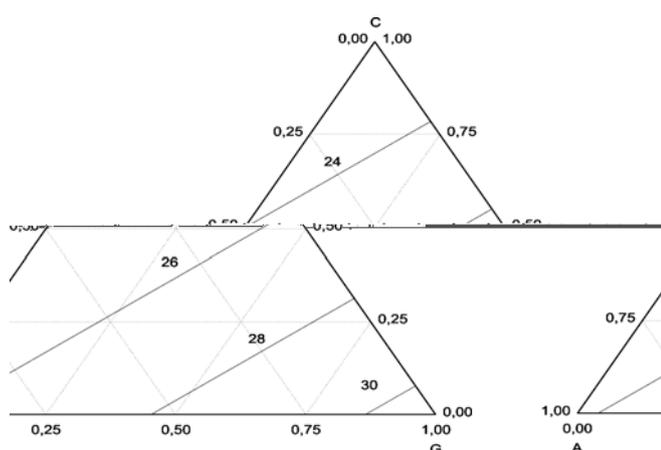


Figura 4.8. Superfícies de resposta para o módulo de ruptura à flexão das composições após queima a 1150°C.

Tabela 4.4 – Composições utilizadas nos testes dos modelos e os respectivos valores observados e previstos de absorção de água (AA) e módulo de ruptura (MR).

Composição ^a	Valores Previstos	Valores Observados
-------------------------	-------------------	--------------------

Tabela 4.5 – Valores da absorção de água (AA), retração de queima (RQ) e módulo de ruptura à flexão (MR) das composições.

Formulações		Temperatura de 1000 ^o C			Temperatura de 1100 ^o C			Temperatura de 1150 ^o C		
		AA (%)	RQ (%)	MR (MPa)	AA (%)	RQ (%)	MR (MPa)	AA (%)	RQ (%)	MR (MPa)
Replicata 1	1	9,47	3,19	10,84	3,83	7,63	22,08	1,31	7,59	30,49
	2	28,91	-1,78	1,30	1,41	13,44	50,00	0,42	14,21	45,60
	3	20,82	-1,61	0,43	19,96	-0,81	1,70	18,85	0,31	3,03
	4	16,09	0,43	6,21	6,47	5,40	20,37	1,28	7,31	34,11
	5	14,18	-0,02	3,81	9,65	1,66	8,78	7,26	3,36	12,46
	6	26,82	-1,45	1,30	17,62	2,64	9,59	1,35	10,06	29,15
	7	16,49	0,33	5,60	9,00	3,85	16,12	1,36	7,36	28,15
	8	14,16	1,15	10,37	4,62	5,95	28,16	0,86	6,57	29,46
	9	21,31	-0,51	2,70	8,23	5,91	19,77	0,31	9,47	42,40
	10	16,95	-0,43	2,52	13,21	1,38	10,11	7,21	4,15	13,80
Replicata 2	1	10,26	3,00	10,88	4,19	7,56	23,33	1,64	7,81	26,56
	2	28,04	-1,98	1,32	0,85	13,80	49,00	0,85	14,23	46,05
	3	20,80	-1,25	0,47	19,89	-0,91	1,87	19,75	-0,48	3,09
	4	15,18	0,76	6,88	6,16	6,11	22,26	0,42	7,82	44,00
	5	12,71	0,03	4,09	9,92	1,66	8,66	5,93	3,24	13,20
	6	25,23	-1,30	1,09	18,04	2,42	9,01	1,88	9,98	27,10
	7	16,02	-0,20	5,33	9,35	3,72	15,44	1,26	7,67	26,01
	8	13,11	1,56	9,72	4,93	6,52	25,96	1,18	7,28	30,00
	9	20,50	-0,59	2,57	6,05	6,29	21,09	0,64	9,42	43,21
	10	16,79	-0,48	2,66	12,95	1,38	10,06	6,41	3,92	16,45
Replicata 3	1	10,12	3,34	9,94	3,18	7,81	20,04	1,86	7,94	29,91
	2	29,01	-1,88	1,23	1,32	13,70	50,64	0,62	14,03	48,88
	3	20,87	-1,80	0,44	19,96	-0,53	1,70	17,46	0,16	3,18
	4	15,35	0,38	6,64	6,87	5,71	19,90	1,05	7,59	35,00
	5	15,71	0,08	3,43	9,97	1,73	9,11	5,90	3,33	13,88
	6	26,64	-1,35	1,02	16,67	2,92	9,54	2,09	10,33	26,33
	7	16,33	0,16	5,24	8,52	3,89	15,39	1,05	7,48	23,78
	8	12,82	1,05	9,07	4,82	6,55	28,38	1,61	7,02	28,00
	9	23,25	-0,40	2,28	6,92	5,67	20,18	0,94	9,91	40,87
	10	16,92	-0,61	2,62	13,15	1,40	10,45	6,53	3,95	17,46
Replicata 4	1	11,05	3,21	11,85	3,85	7,58	21,39	2,31	7,84	28,06
	2	28,77	-1,71	1,26	1,22	13,98	49,75	0,00	13,57	47,75
	3	21,01	-1,35	0,35	19,68	-0,77	1,54	18,42	-0,12	2,67
	4	15,18	0,53	6,54	6,65	5,40	21,58	0,53	7,18	40,61
	5	13,92	-0,05	4,68	10,67	1,88	8,77	6,88	3,08	13,49
	6	26,34	-1,43	0,99	16,67	2,60	9,48	1,73	10,31	20,62
	7	17,85	-0,18	5,37	8,31	4,02	14,84	1,47	7,59	24,94
	8	13,23	1,32	10,03	5,69	6,13	22,77	1,39	6,52	28,88
	9	20,04	-0,36	2,50	7,72	6,21	20,07	0,94	9,60	40,87
	10	16,91	-0,44	2,77	12,96	1,45	9,90	7,18	4,12	14,95

$$AA_{1000}^{\circ}C = 10,69A + 28,53G + 20,36C - 15,36AG - 5,75AC - 51,58AGC \quad (13)$$

$$RQ_{1000}^{\circ}C = 3,12A - 1,79G - 1,44C - 3,31AC + 1,36GC + 13,53AGC \quad (14)$$

$$MR_{1000}^{\circ}C = 10,69A + 28,53G - 5,75AC - 51,59AGC \quad (15)$$

$$AA_{1100}^{\circ}C = 3,69A + 1,30G + 19,55C - 16,29AG - 7,85AC + 26,42GC - 51,58AGC \quad (16)$$

$$RQ_{1100}^{\circ}C = 7,67A + 13,76G - 0,72C - 19,98AG - 6,71AC - 15,24GC + 51,89AGC + 24,72AG(A - G) \quad (17)$$

$$MR_{1100}^{\circ}C = 21,95A + 50,08G + 1,95C - 58,02 AG - 10,52AC - 64,51GC + 209,39 AGC + 153,46AG (A-G) \quad (18)$$

$$AA_{1150}^{\circ}C = 3,71A + 0,80G + 18,45C - 15,99 AC - 31,48GC \quad (19)$$

$$RQ_{1150}^{\circ}C = 7,75A + 13,96G + 13,86AG - 2,68AC + 12,54GC + 12,87AG (A - G) \quad (20)$$

$$MR_{1150}^{\circ}C = 28,59A + 49,24G + 2,74C \quad (21)$$

A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros estatísticos principais dessas equações (foi usada a nomenclatura estatística usual: teste F, valor p e coeficiente de múltipla determinação, R^2). Pode-se observar que os modelos foram estatisticamente significantes ao nível estipulado e preditivos (valor do teste F > cinco vezes o valor tabelado e valor p δ nível de significância).

Tabela 4.6 – Estatísticas relevantes da análise de variância das variáveis absorção de água (AA), retração de queima (RQ) e módulo de ruptura à flexão (MR)

Propriedade	Temperatura	Modelo	Teste F	Valor p ^a	R ²
AA (%)	1000°C	Cúbico Especial	8,09	0,007571	0,9661
AA (%)	1100°C	Cúbico Especial	84,79	0,000000	0,9852
AA (%)	1150°C	Quadrático	209,85	0,000000	0,9882
RQ (%)	1000°C	Cúbico Especial	16,71	0,000262	0,9826
RQ (%)	1100°C	Cúbico	78,02	0,000000	0,9963
RQ (%)	1150°C	Cúbico	22,31	0,000001	0,9944
MR (MPa)	1000°C	Cúbico Especial	14,15	0,000658	0,9573
MR (MPa)	1100°C	Cúbico	77,89	0,000000	0,9874
MR (MPa)	1150°C	Linear	454,51	0,000000	0,9609

^a Nível de significância da análise de 5%

As Figuras 4.9 - 4.17 apresentam as superfícies de resposta obtidas com as equações 13 a 22 para as absorções de água, as retrações de queima e os módulos de ruptura à flexão das composições contendo resíduos (Tabela 3.2).

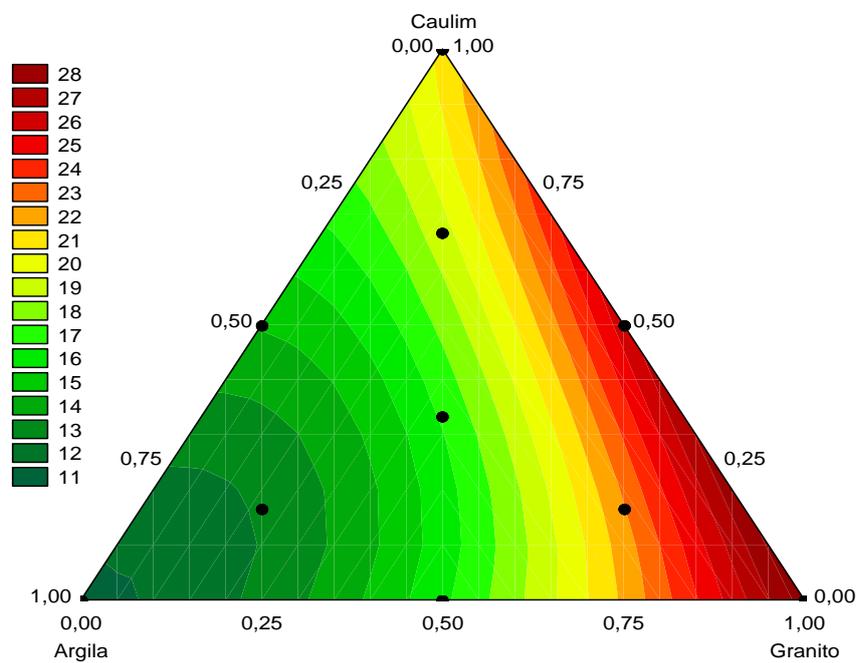
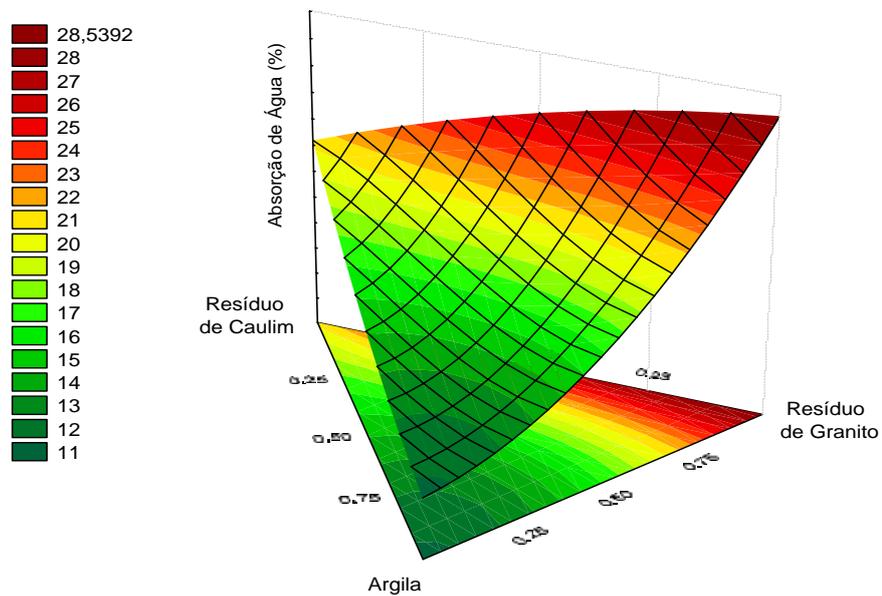
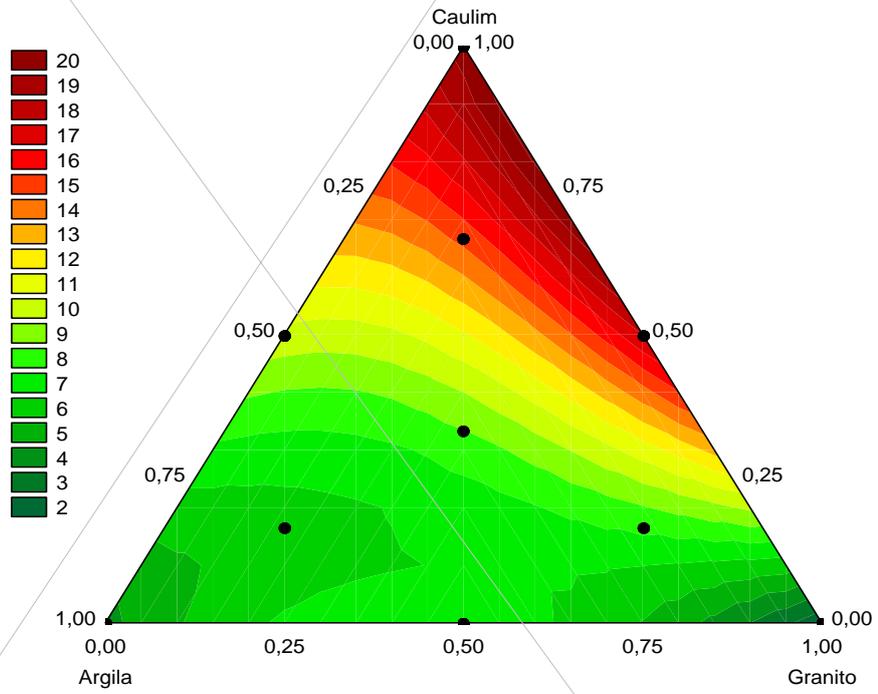
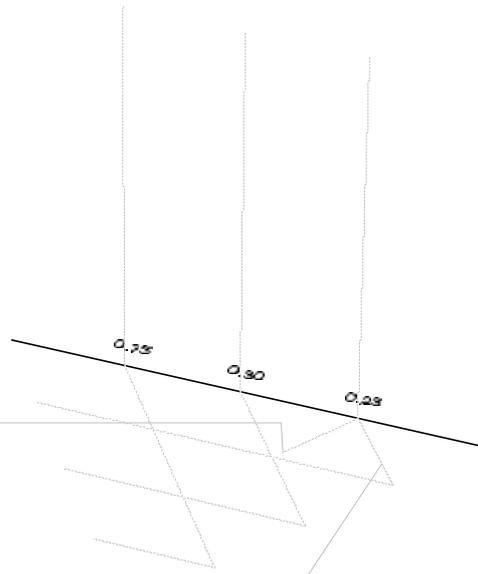
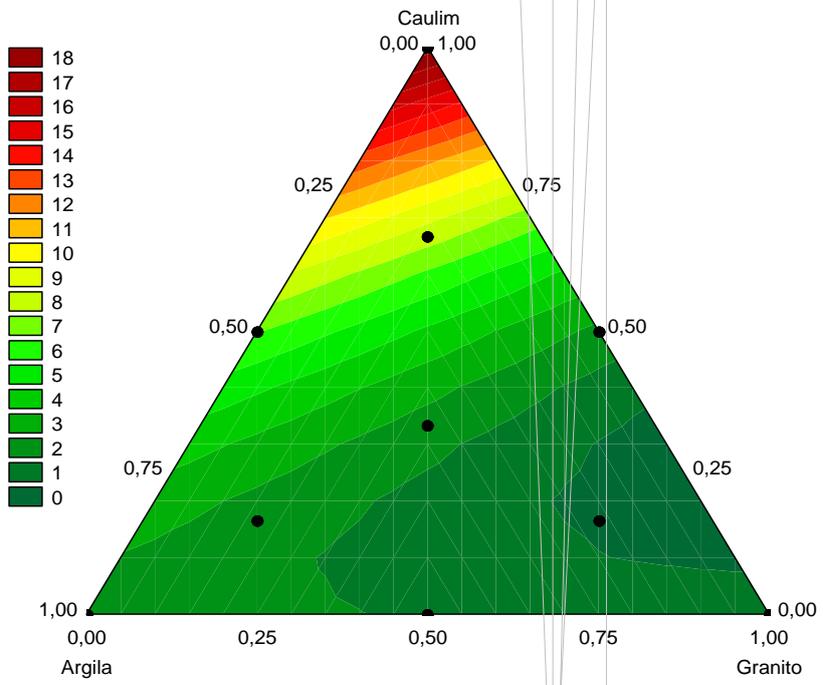
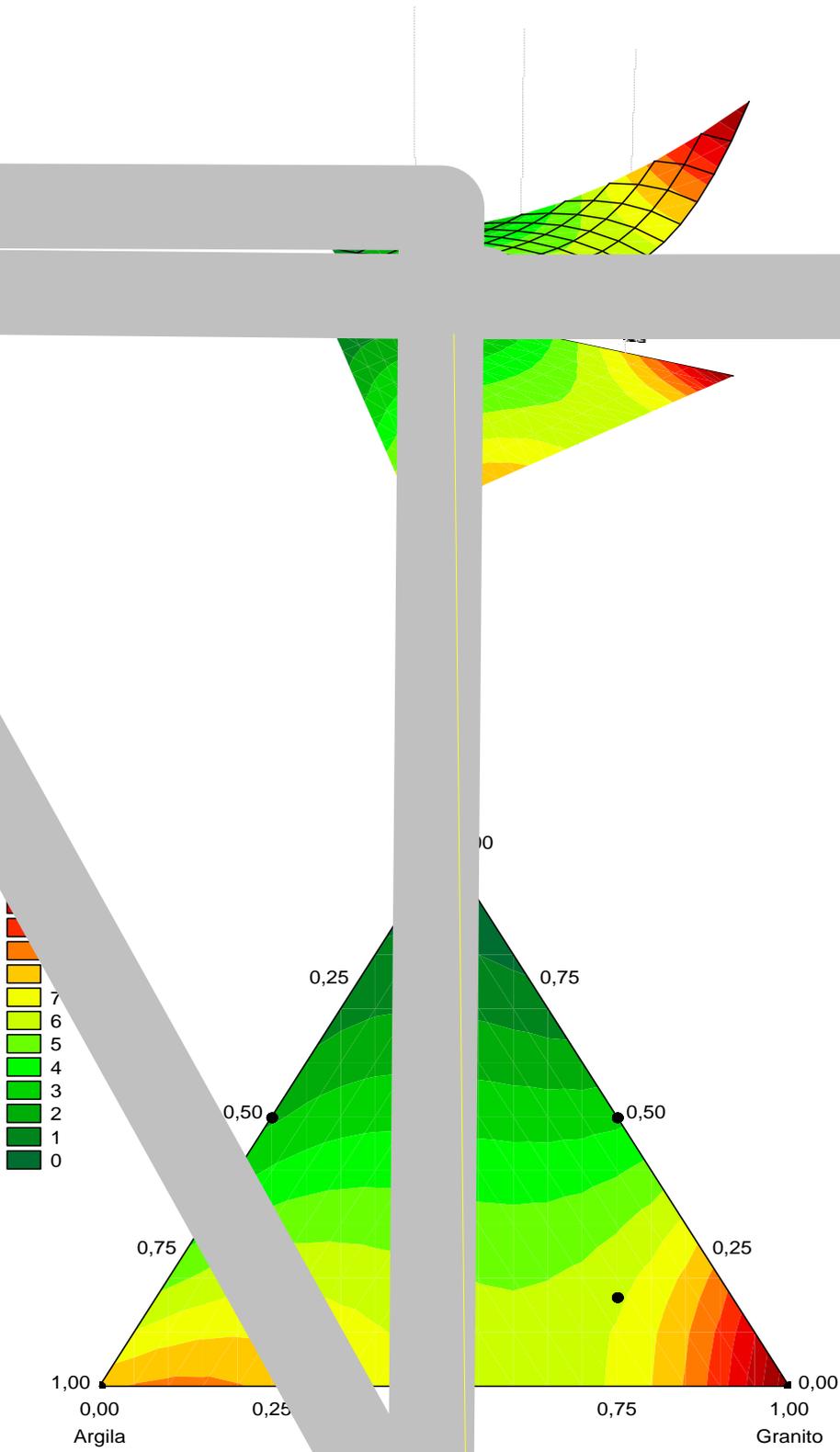


Figura 4.9: Superfície de resposta para a absorção de água das composições após queima a 1000°C – Etapa II.







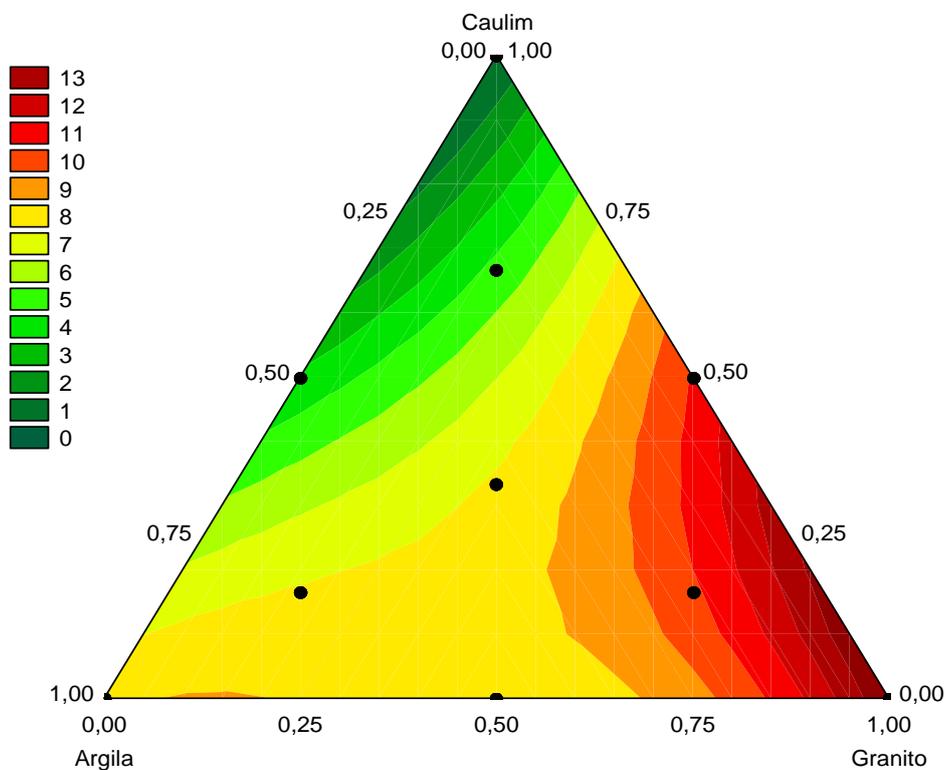
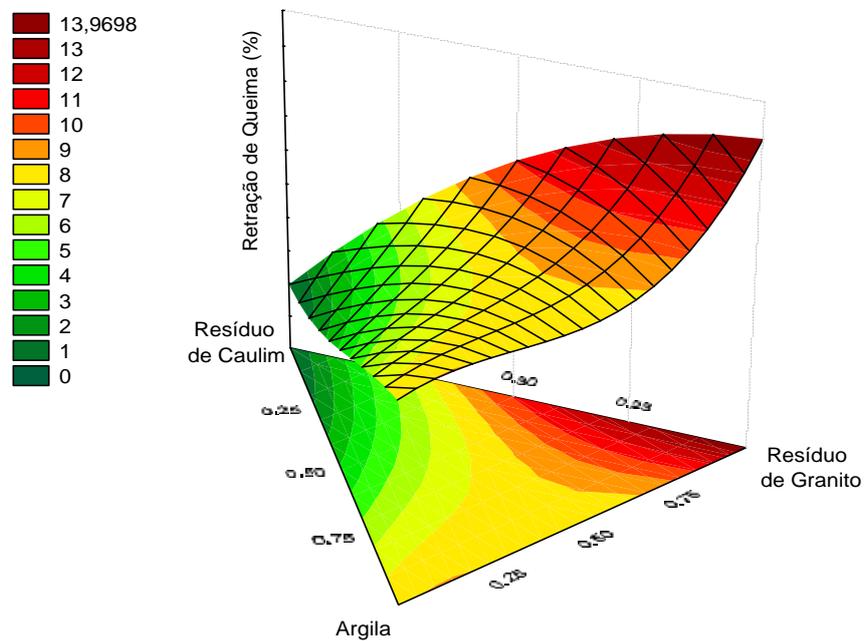


Figura 4.14: Superfícies de resposta para a retração de queima das composições após queima 1150°C – Etapa II.



Módulo de Ruptura à Flexão (MPa)

Resíduo de Caulim

Resíduo de Granito

Argila

Caulim
0,00 1,00

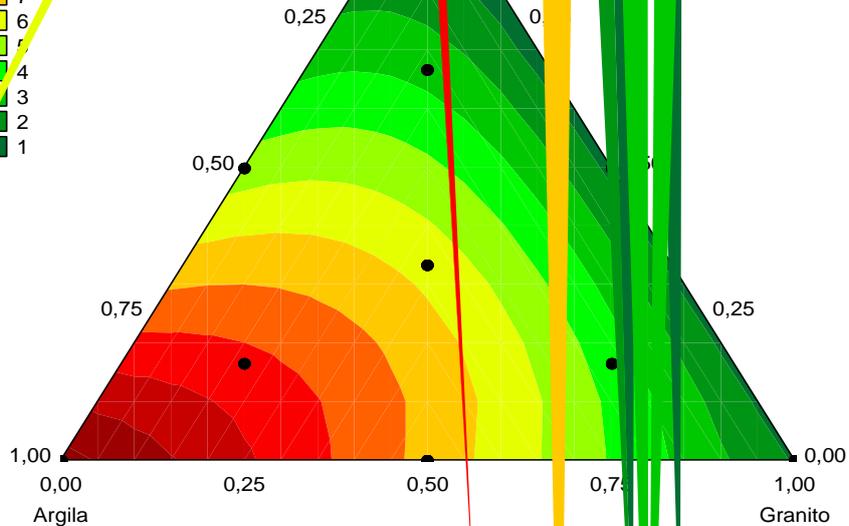
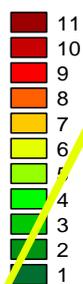


Figura 4.15: Superfícies de resposta para o módulo de ruptura das composições após queima a 1000°C – Etapa II.

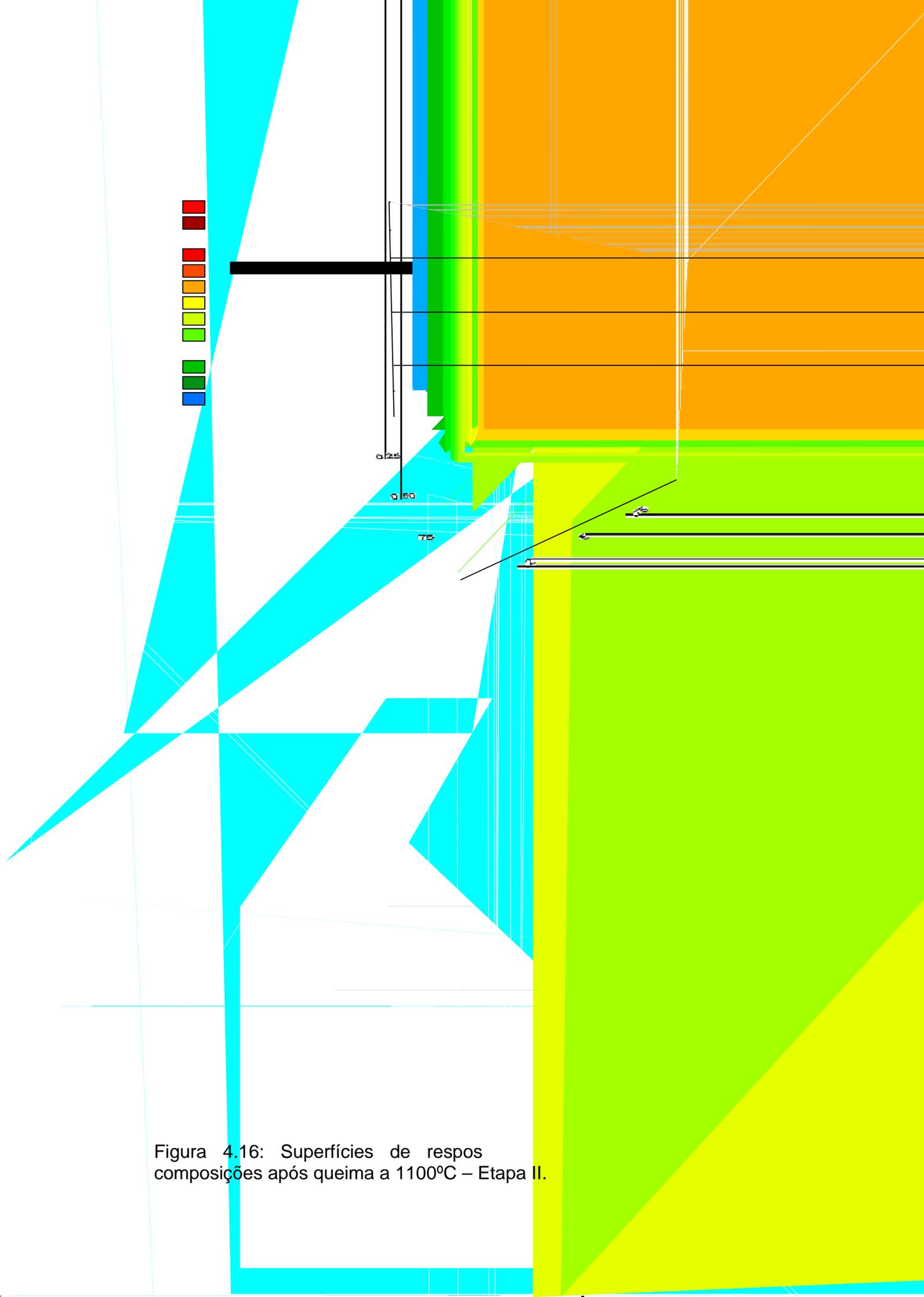
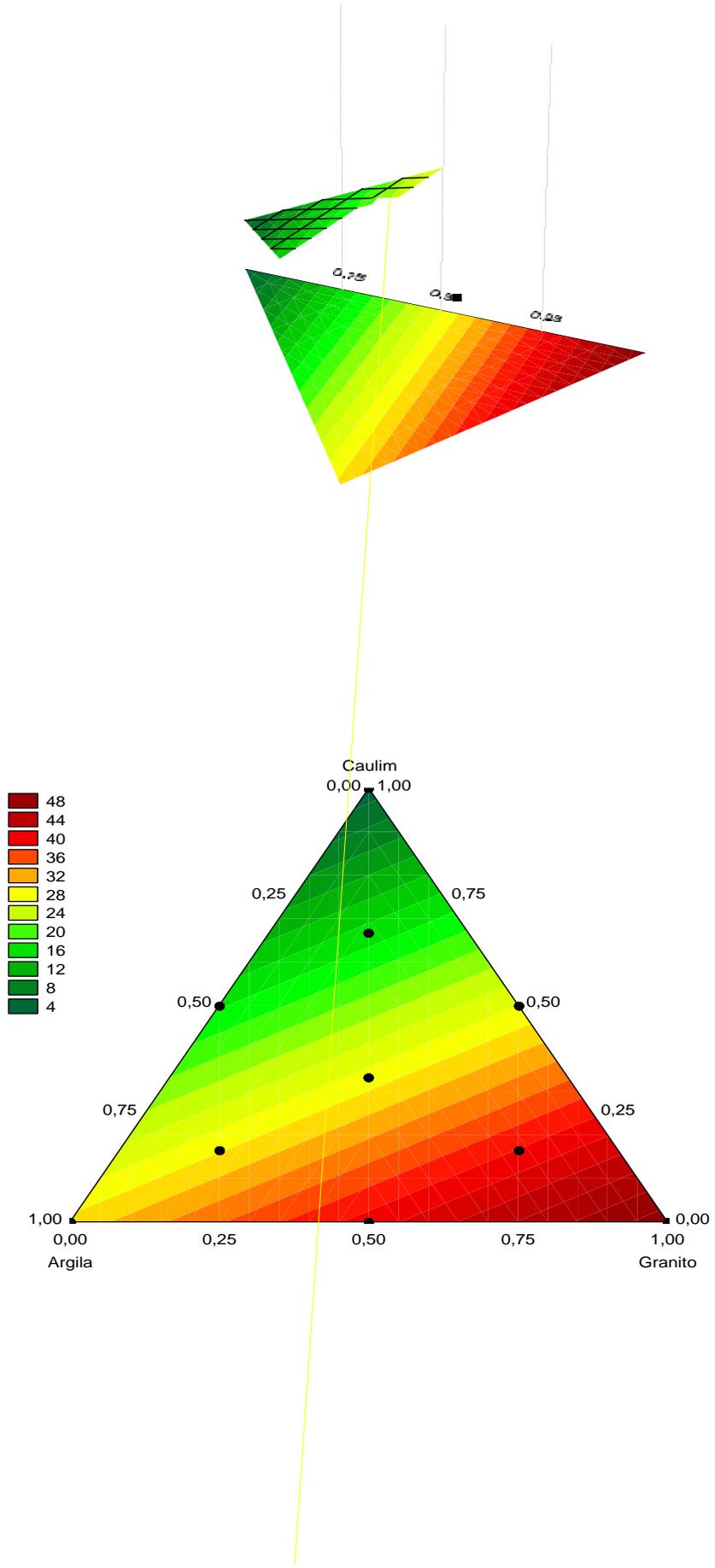


Figura 4.16: Superfícies de respos composições após queima a 1100°C – Etapa II.



Com base nas Figuras 4.9 - 4.17 pode-se observar o efeito da combinação das matérias-primas, sobre as propriedades analisadas e a variação do seu efeito nas propriedades de acordo com a temperatura de queima.

Após queima a 1000°C, pode-se observar, de forma geral, que as composições com maiores teores de argila apresentam as menores absorções de água, enquanto as composições com maiores teores de resíduos de granito possuem as maiores absorções. Verifica-se também que a maior retração de queima e módulo de ruptura ocorre com as composições ricas em argila, enquanto as composições com alto teor de resíduos apresentam baixas retrações de queima e os menores módulos de ruptura.

Após queima a 1100°C verifica-se que, de forma geral, as formulações ricas em resíduo de granito e argila são as que apresentam as menores absorções, diferentemente do observado anteriormente após queima a 1000°C. Observa-se também, que as composições com maiores teores de resíduo granito apresentam as maiores retrações de queima e módulo de ruptura, enquanto as com maiores quantidades de resíduo de caulim apresentam as menores retrações e módulos de ruptura. As composições com elevados teores de argilas apresentam módulos elevados mas inferiores aos observados para as composições ricas em resíduos de granito.

Após queima a 1150°C, observa-se que a absorção de água apresenta um comportamento semelhante ao observado após queima a 1100°C, apenas com a diferença que as composições com maiores teores de resíduo de granito apresentam absorções levemente inferiores às composições com elevados teores de argila. Verifica-se que o comportamento da retração de queima também é semelhante ao observado após queima a 1100°C. A variação do módulo de ruptura também é muito semelhante a observada após queima a 1100°C, com a diferença de que a 1100°C sua variação se dá de forma cúbica, enquanto que após queima a 1150°C sua variação é linear.

Visando avaliar os modelos calculados e os resultados obtidos, foram utilizadas composições constituídas por argila e resíduos de granito e caulim a

fim de comparar os valores de suas absorção de água, retração de queima e módulo de ruptura à flexão com os resultados previstos pelas equações 13-22.

A Tabela 4.6 apresenta as composições utilizadas (em proporções dos originais) e os valores de absorção de água, retração de queima e módulo de ruptura obtidos e previstos pelos modelos calculados.

Tabela 4.6 – Composições utilizadas nos testes dos modelos e os respectivos valores observados e previstos de absorção de água (AA), retração de queima (RQ) e módulo de ruptura (MR)

Temperatura	Composição (%)			Valores Previstos			Valores Observados		
	Argila	Granito ^a	Caulim ^a	AA	RQ	MR	AA	RQ	MR
1000°C	10	45	45	21,08	-0,74	2,25	21,35	-0,75	2,88
1100°C	10	45	45	13,23	3,01	11,29	11,99	3,37	13,95
1150°C	10	45	45	1,74	8,66	26,25	2,58	9,37	30,11
1000°C	55	10	35	12,92	0,71	6,16	12,84	0,58	8,66
1100°C	55	10	35	7,16	4,03	18,12	7,78	3,39	17,83
1150°C	55	10	35	3,30	5,14	21,61	3,10	5,41	23,19

^a resíduos de granito e caulim

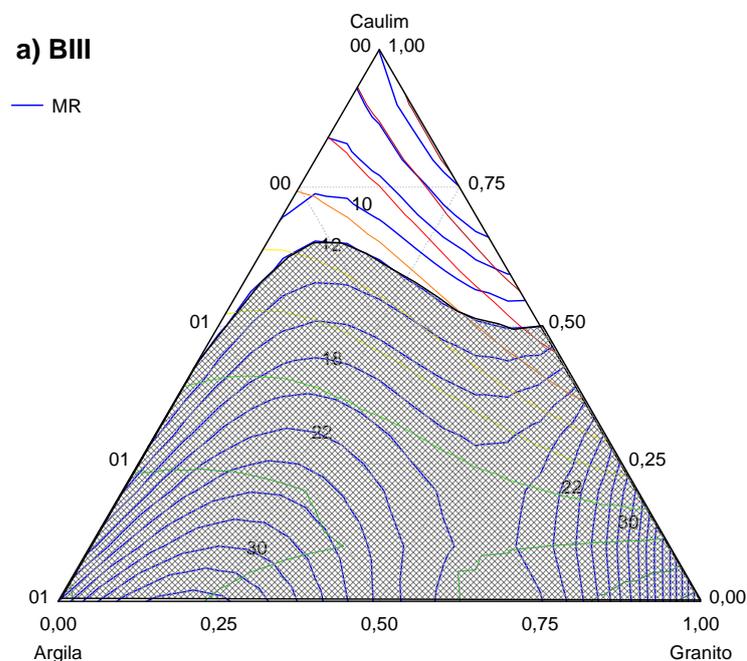
Com base na Tabela 4.6 verifica-se que a diferença entre os valores observados e previstos para a absorção de água, a exceção da absorção após queima a 1150°C da composição com 10% de argila, foi inferior a 10%. Verifica-se também que essa diferença foi, de forma geral, inferior a 16% para a retração de queima. O módulo de ruptura foi à propriedade que apresentou maiores variações entre os valores previstos e os observados, no entanto, ao analisarmos em termo absolutos são em geral inferiores a 2,5 MPa, o que indica uma grande proximidade entre os valores previstos e observados.

De forma geral, esses resultados evidenciam que os modelos calculados são adequados para se estimar as características físicas dos corpos produzidos contendo resíduo de caulim e granito. Assim, é possível otimizar

(maximizar) a quantidade de resíduos, de modo a obter as maiores resistências e as menores absorções.

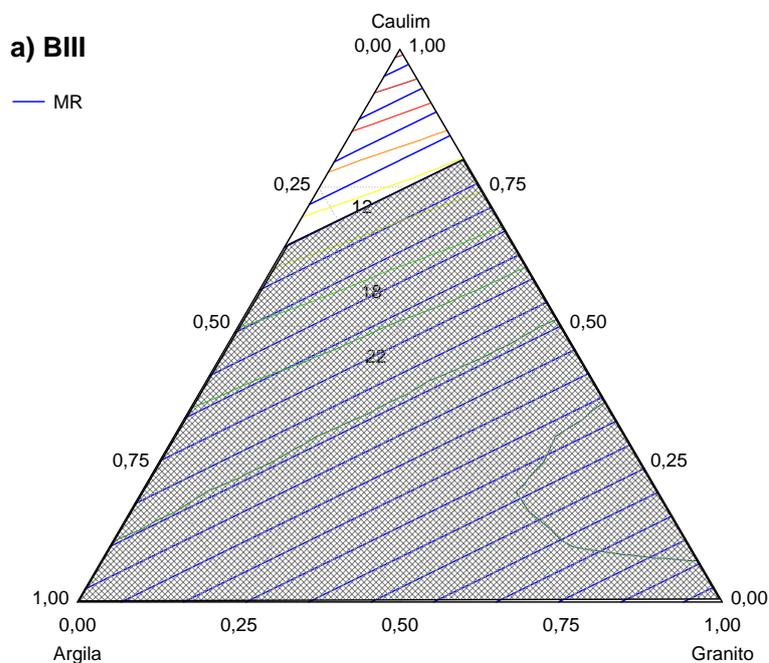
As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam as sobreposições das superfícies de resposta da absorção de água e do módulo de ruptura após as queimas a 1100 e 1150°C respectivamente. Com base nas figuras pode-se observar as regiões do diagrama argila - resíduo de granito - resíduo de caulim indicadas (com base nas equações 13 - 22) para a produção de revestimentos cerâmicos BIII, BIIb e BIIa (ABNT NBR 13818, 1997).

Através da Figura 4.18 observa-se que após queima a 1100°C é possível à produção de revestimentos BIII utilizando elevados teores de resíduos. Como, por exemplo, observa-se a possibilidade de produção de peças com 75% de resíduos de granito e 25% de argila ou 20% de argila, 60 de resíduo de granito e 20% de resíduo de caulim.



Através da Figura 4.18 verifica-se também que é possível a produção de revestimentos com elevados teores de resíduos e menores absorções de água, tais como o BIIb e o BIIa (absorção entre 10 e 6% e entre 6 e 3% respectivamente), mesmo após queima de 1100°C. Fazendo-se necessário apenas, a redução no teor de resíduos de caulim nas formulações. Como por exemplo, verifica-se que as composições com 25% de argila e 75% de resíduo de granito e com 20% de argila, 10% de resíduo de caulim e 70% de resíduo de caulim atingiram os requisitos da normalização brasileira (ABNT NBR 13818, 1997) para revestimentos BIIb.

Nesse sentido observa-se também que revestimentos BIIa podem ser confeccionados utilizando-se altos teores de resíduos, quando da queima a 1100°C, como indicam as áreas rachuradas na Figura 4.18c. Como por exemplo ter-se-ia a composição com 20% de argila e 80% de resíduo de granito.



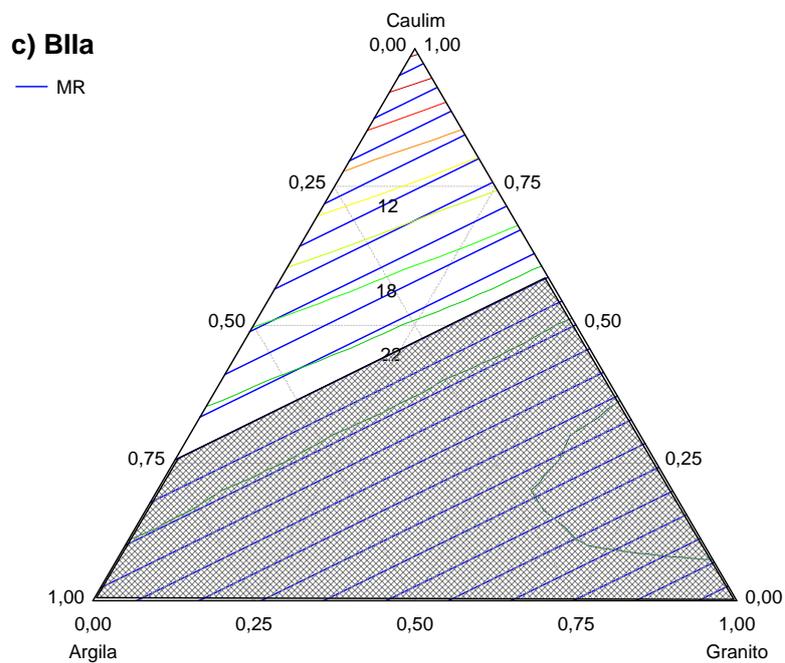
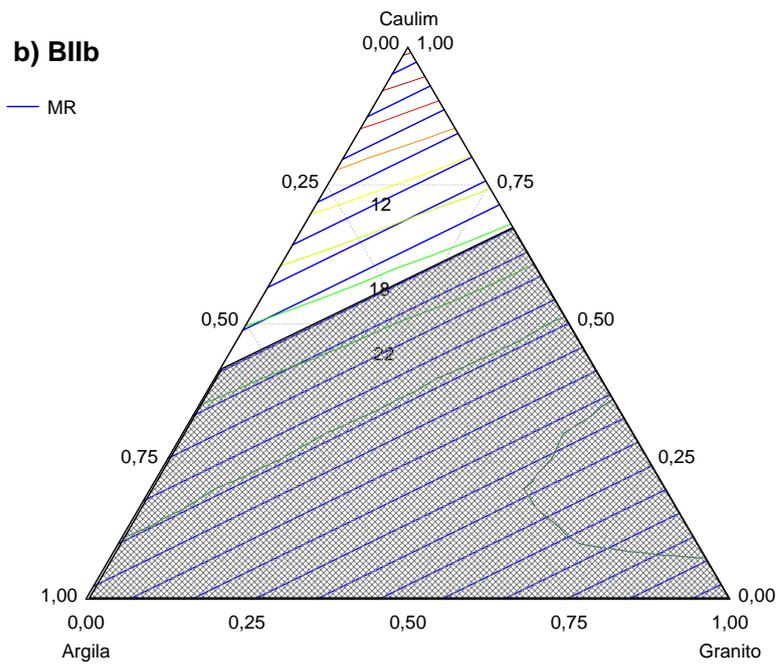


Figura 4.19 – Sobreposição das superfícies de resposta da absorção de água e do módulo de ruptura após queima a 1150°C, com a indicação das regiões indicadas para a produção de revestimentos a) BIII, b) BIIb e c) BIIa.

Tal como analisado anteriormente para a temperatura de queima de 1100°C, pode-se otimizar as composições de modo a maximizar o teor de resíduos quando da queima a 1150°C. Assim, com base na Figura 4.19a verifica-se que é possível a produção de revestimentos BIII com elevados teores de resíduos. Como por exemplo pode-se observar as composições: 20% argila, 40% resíduo de granito e 40 % de resíduo de caulim e 30% argila, 30% de resíduo de granito e 50% de resíduo de caulim.

Observa-se, através da Figura 4.19b e c, que a região do diagrama argila-resíduo de granito-resíduo de caulim para a produção de revestimentos BIIb e BIIa aumentou significativamente com a queima a 1150°C, comparativamente a queima a 1100°C, sendo possível a inserção de uma quantidade muito maior de resíduo de caulim nas composições. Assim, observa-se, por exemplo, que as composições 20% argila, 35% resíduo de caulim e 45% de granito e 20% argila, 30% resíduo de caulim e 50% de resíduo de granito podem ser utilizadas, segundo a Figura 4.19b e c, para a produção de revestimentos BIIb e BIIa respectivamente.

Com base nos resultados observados, verifica-se que utilização de planejamento experimental através do delineamento de misturas possibilita otimizar as composições cerâmicas contendo resíduos, tanto melhorando suas propriedades físicas, como maximizando a quantidade de resíduos presentes nas composições. O que é de grande importância para o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem, que em geral vem sendo realizadas de forma empírica, e que ganham a cada dia mais importância, com a necessidade crescente de tecnologias limpas e que respeitem o meio ambiente de modo a atingir o desenvolvimento sustentável.

Assim, evidencia-se a grande importância dos resultados obtidos e da metodologia de trabalho utilizada, que possibilitam a visualização rápida e simples das composições “ótimas” e que permitem que se desenvolva uma quantidade de esforços e recursos muito inferior as utilizadas atualmente na formulação tradicional de massas cerâmicas contendo resíduos. O que tem

implicações econômicas direta nos custos de produção e grande aplicação no setor industrial.

Ademais, o procedimento de delineamento de mistura também é de grande importância para a economia de matérias-primas de boa qualidade, o que é fundamental para a indústria cerâmica. Com base nos resultados observa-se também que o delineamento é extremamente interessante quando da necessidade de incorporar às formulações cerâmicas, resíduos que provocam dificuldades de densificação no corpo cerâmico, como o resíduo de caulim, sendo possível reciclá-los sem, no entanto, afetar significativamente as propriedades do produto final. Além de dar um importante passo na busca pela sustentabilidade e preservação dos recursos naturais.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos com a utilização do método de delineamento de mistura juntamente com a metodologia de superfície de resposta tem-se as seguintes conclusões:

- O resíduo de caulim é constituído basicamente de, Al_2O_3 , baixo teor de ferro e óxido fundente.
- O resíduo de granito apresenta teor elevado de SiO_2 (60%), CaO e Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O , que presentes são agentes fundentes;
- As fases presentes no resíduo de caulim foram mica, caulinita, quartzo e de mica moscovita.
- Para o resíduo de granito, observou-se a presença de quartzo (SiO_2), de albita, mica moscovita e de calcita.
- Que o aumento da temperatura de queima, provoca um aumento do módulo de ruptura à flexão e uma diminuição da absorção de água dos corpos-de-prova.
- Que as composições com o menor teor de resíduo de caulim apresentaram os maiores valores de resistência à flexão após queima a $1150^\circ C$.
- Que após queima rápida a $1100^\circ C$, corpos-de-prova com até 40% de resíduo podem ser classificados, de acordo com a norma NBR 13818, com poroso BIII, enquanto que os corpos-de-prova com até 35% podem ser classificados como semi-poroso BIIa.
- Que após queima rápida a $1150^\circ C$, corpos-de-prova de praticamente todas as composições, com até 40% de resíduo, são classificados como sendo poroso BIIa;

- Que após queima rápida a 1150°C, corpos-de-prova de praticamente todas as composições, com até 40% de resíduo, são classificados como sendo poroso BIIa.
- O delineamento de misturas mostrou-se adequado para a obtenção de modelos matemáticos, estatisticamente significativos e preditivos, que relacionam a absorção de água e o módulo de ruptura à flexão com as proporções das matérias-primas utilizadas e que é possível maximizar a quantidade de resíduo nas formulações cerâmicas utilizando a técnica de delineamento de misturas.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para aprimorar os estudos desta pesquisa, sugere-se:

Realizar a moagem dos resíduos, em tempos superiores aos utilizados nesta pesquisa, com o intuito de diminuir e tornar mais homogêneo os tamanhos de partículas dos mesmos.

Avaliar a influência dos parâmetros estudados neste trabalho em composições comerciais, acompanhado as transformações térmicas que ocorrem com presença dos resíduos de caulim e granito.

Expandir o estudo para os resíduos do caulim e do granito.

Realizar o teste de solubilização e lixiviação para caracterizar ambientalmente os resíduos e os produtos obtidos com a adição destes as massas cerâmicas.

7. REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 13 818. **Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e métodos de ensaios**, Rio de Janeiro, 1997.

ALBUQUERQUE, F.R.; SANTOS; I.M.G.; LIMA, S.J.G.; CÁSSIA-SANTOS, M.R.; SOLEDADE, L.E.B.; SOUZA, A.G. & MARTINELLI, A.E. Planejamento Experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais, *Cerâmica*, 53, p 300-308, 2007.

ALEXANDRE, J.; TOLEDO, R.; SABOYA, F. e PEREIRA, M. Utilização de Planejamento em Rede Simplex na Previsão de Propriedades Mecânicas de Peças Cerâmicas Vermelhas, *Cerâmica*, 47, 303, p.170, 2001.

ALMEIDA, R. R. Reciclagem de resíduo de caulim e granito para produção de blocos telhas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

BARATA, Márcio Santos. Avaliação Preliminar do Resíduo Caulinitico das Indústrias de Beneficiamento de Caulim como Matéria-prima na Produção de uma Metacaulinita Altamente Reativa , Universidade Federal do Pará-UFPa , Belém,PA, 2002.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, J.S. e BRUNS, R.E. Planejamento e Otimização de Experimentos, 2^a Edição, Editora UNICAMP, Campinas, SP, 1996.

BNDS, A indústria de cerâmica para revestimento. Informe Setorial nº 17. Setembro/2001. disponível em: http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is17_gs2.pdf. Acesso dia 15/01/2007.

BRASILEIRO, M. I. Obtenção de mulita a partir do resíduo de caulim. Campina Grande. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

CARVALHO, J.B.Q. Utilização do Resíduo de Caulim para uso em Bloco de Concreto sem Função Estrutural, Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau-SC, 2006.

CORNELL, J.A. Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data, 3rd edition, New York: John Wiley e Sons, 1990.

CORREIA, S.L.; HOTZA, D. e SEGADÃES, A.M. Otimização da Resistência Mecânica de Corpos Cerâmicos em Função de Matérias-Primas e Restrições de Propriedades Tecnológicas, Anais do Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul, Joinville, SC, 2004.

CORREIA,S.L.; CURTO , K.A.S.; HORTZA, D. e SEGADÃES, A. M. Uso de Técnicas de Planejamento Experimental e programação não linear para otimização de Massas cerâmicas triaxiais. Revista Matéria, v.9,º4.pp271-279,2004.

CORREIA, S.L., GRUN, E., DENARDI, C.D., HOTZA, D. & FOLGUERAS, M.V. Aplicação de Delineamento Experimental e Otimização para Avaliar o Efeito de Argilas na Microestrutura e Propriedades Tecnológicas de Composições Cerâmicas, Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP, 2005.

COSTA, D. L.; A. M. G. D. MENDONÇA; R.R. MENEZES; L. N. L. SANTANA;G. A. NEVES e H. C. FERREIRA. Otimização de Massas Cerâmicas contendo resíduos de caulim e granito aplicando o planejamento experimental, Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador-BA, 2007.

CURTO, K.A.S.; COSTA, A.F.; REIS, J.P.; CORREIA, S.L. e HOTZA, D. Utilização de Experimentos com Misturas na Investigação do Efeito da Composição e da Plasticidade na Resistência Mecânica de Massas Cerâmicas

Triaxiais, Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, PB, 2003.

DADAM, A.P.T.G., JOHN, V.P. Nicolau, Estudo da Eficiência Energética de Forno a Rolos, Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau-SC, 2006.

DNPM - Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. Jesus, C. A. G., Caulim, Balanço Mineral Brasileiro de 2001. Belém: 5º,p.15, 2001.

Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. Silva, S. P. Feldspato, Oferta Mundial. Minas Gerais: DNPM, p. 61-62, 2005. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2005/FELDSPATO%202005rev.doc>. Acesso em 06/01/2007.

FARIAS F. F. Reciclagem de resíduo de caulim e granito para uso em composições de massas para produção de cerâmicas convencionais de baixo custo. Relatório PIBIC/CNPQ/UFMG – Agosto de 2006.

FERREIRA,H.C., M.A.F. Ramalho, G.A. Neves, L.N.L.Santana, In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa - PB, 2003.

FERREIRA H.C., G.A. Neves, R.R. Almeida, L. N. L. Santana. Blocos Cerâmicos Utilizando Resíduo de Caulim- Parte III, Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau-SC, 2006.

FILHO, L. C. D. QUARTZO. Pág.109. Lourival Cruz Diniz Filho - DNPM/14. DS/RN. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2004/QUARTZO%202004.pdf>. Acesso em: 20/01/2006.

GOMES, C.M. Avaliação do Comportamento Reológico de Suspensões Cerâmicas Triaxiais Utilizando Abordagem do Delineamento de Misturas, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC, Florianópolis, SC, 2004.

GORINI, A.P.F. , Cerâmica para Revestimento, Estudo do efeito pelo BNDES Setorial, nº. 10 – Rio de Janeiro-RJ,1999.

MARTINS, M.F.; DI PIERO,H.G e ROMACHELLI, J.C. Utilização da Metodologia de Planejamento de Experimentos na Determinação de Parâmetros de Processos de Compactação na Indústria de Revestimento Cerâmico. 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-PR, 2004.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. e FERREIRA, H. C. Uso de Rejeitos de Granitos como Matérias-Primas Cerâmicas. Cerâmica, 48, 306, p. 92-101, 2002.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. e FERREIRA, H. C. O Estado da Arte sobre o Uso de Resíduos como Matérias-primas Cerâmicas Alternativas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 6, 2, p.303-313, 2002.

MENEZES, R. R.; BRASILEIRO, M. I.; L. N.L. SANTANA;G. A. NEVES; H. L. LIRA e H. C. FERREIRA. Utilization of kaolin processing waste for the production of porous ceramic bodies. Waste Management and Research, No Prelo

MONTGOMERY, D.C. e RUNGER, G.C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros, 2ª edição, Rio de Janeiro, 2003.

MONTGOMERY, D.C., Design and Analysis of Experiments, 4 th ed., New York: John Wiley e Sons, 1997.

MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N. e HOLANDA, J. N. F. Utilização de Resíduo de Serragem de Granito Proveniente do Estado do Espírito Santo em Cerâmica Vermelha. Cerâmica, 49, 312, p.262-267, 2003.

NARDI, J.V. e HOTZA, D. Otimização das Proporções de Pastas Pozolânicas através de Método de Delineamento de Misturas e Superfície de Respostas, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, 2002.

NARDI, J.V. & HOTZA, D., Minimização de Custos em Misturas Cerâmicas Cimentantes, Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2004.

NUNES, R.L.S.; G.A.NEVES; L.N.L. SANTANA e H.C. FERREIRA. Placas Cerâmicas obtidas pelo processo de laminação utilizando Resíduo de Granito. 47º Congresso Brasileiro de cerâmica, João Pessoa - PB, 2003.

OLIVEIRA, G. E. e HOLANDA, J. N. F. Reaproveitamento de Resíduo Sólido Proveniente do Setor Siderúrgico em Cerâmica Vermelha. Cerâmica, 50, 314, p.75-80, 2004.

RAMALHO, M.A.F.; ALMEIDA, R.R.; NEVES G. A. e SANTANA. L.N.L. Caracterização de resíduos de Caulim e Granito para uso em massas cerâmicas-Parte I, 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro-SP, 2005.

RIBEIRO, K.F.S.; GONÇALVES, W.P.; MORAIS, C.C.G; SANTANA, L.N.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. e MENEZES, R. R. Utilização do Resíduo de granito em massas cerâmicas empregadas na obtenção de revestimento, Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador-BA, 2007.

SANTANA, L.N. L; OLIVEIRA, M.F.; BRASILEIRO, M. I.; LIRA, H.L.; NEVES, G.A. e MENEZES, R.R.. Influencia das Matérias-primas em corpos cerâmicos contendo resíduos de caulim, Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador-BA, 2007.

SILVA, J. B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. e ACCHAR, W. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. Cerâmica, 51, 320, 2005.

SILVA, S. A. Caracterização do Resíduo da Serragem de Blocos de Granito. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, DEA, Vitória, ES (1998).

SOUZA, F. J. P.; NEVES, W. F. e ALARCON, O. E. Estudo da viabilidade de obtenção de isoladores elétricos a partir de resíduo de esmaltação. *Cerâmica*, 50, p.214-224, 2004.

SOUZA SANTOS, P. *Tecnologia de Argilas* 2^o Edição. São Paulo, 1989. Vol. I e II Edgar Blücher Ltda.

ZAUBERAS R. T., GOMES P. L. S., DINIZ C. A. R. e BOSCHI A. O. Planejamento Estatístico de Experimentos Aplicado ao Desenvolvimento de Formulações para Revestimentos Cerâmicos, *Cerâmica* 50, p.33-37, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)