

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

LANA LOPES DE SOUZA

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE CAULIM EM CERÂMICA
BRANCA**

Natal/ RN

2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

LANA LOPES DE SOUZA

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE CAULIM EM CERÂMICA
BRANCA**

Dissertação submetida à UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE como parte dos requisitos para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Trabalho Orientado pelo Prof. Dr Wilson Acchar

**Natal/RN
2007**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE CAULIM EM CERÂMICA BRANCA

LANA LOPES DE SOUZA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Dr. Wilson Acchar

Prof. Dr. Marcílio Nunes Freire

Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Natal/RN
2007

Aos meus queridos pais, Socorro e Antonimá, minha irmã Liane, meu marido Luciano e ao meu filho Otávio.

AGRADECIMENTOS

Para a realização de um trabalho de pós-graduação foi preciso muita dedicação, disciplina e ajuda de pessoas que direta ou indiretamente compartilharam dificuldades e vitórias ocorridas ao longo do processo. Aqui fica o meu agradecimento aos principais responsáveis pela finalização deste trabalho.

Aos meus pais, irmã, marido e filho pelo apoio e incentivo de todos os dias.

Ao Prof. Dr. Wilson Acchar, orientador, e ao Prof^o. José Yvan que mesmo com as inúmeras atribuições e trabalhos não mediram esforços para incentivar-me durante toda a Pós-Graduação com críticas, sugestões e exposições de caminhos que não só me orientaram à conclusão de pesquisas e apresentações de trabalhos mas também me fizeram enxergar a tamanha importância da Engenharia Mecânica nos vários ramos.

Ao Prof^o. Rubens Maribondo , coordenador do curso da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pelo esforço e dedicação à coordenação do curso.

Aos amigos que sempre estiveram presentes Antônio P. A. Dantas, Franciulli S. D. Araújo, Letícia Raboud, Phiética Raíssa, e todos que compoem o Laboratório de Processamento Mineral e Resíduo do CEFET-RN pelas sugestões, idéias, apoio e amizade recebido durante todo o período do curso.

Ao CEFET-RN pelo apoio e liberação dos laboratórios para realização dos vários ensaios executados.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Cerâmica Branca	15
2.1.2. Revestimento e Materiais Cerâmicos.....	18
2.2. Resíduos Industriais	19
2.2.1. Estratégia e Monitoramento dos Resíduos.....	21
2.2.2. Resíduos Industriais com Aplicação na Indústria Cerâmica	23
2.2.3. Reciclagem de Resíduos Industriais.....	26
2.3. Matérias-Primas do Rio Grande do Norte.....	27
2.3.1. Caulim	27
2.3.1.1. Mineração do Caulim.....	30
2.3.2. Resíduo de Caulim.....	31
2.3.3. Argila	36
2.4. Legislações Destinadas aos Empreendimentos que Exploram os Recursos Minerais.....	37
2.5. Processamento Cerâmico	37
2.5.1. Distribuição Granulométrica	38
2.5.2. Plasticidade de Massas Argilosas	40
2.5.3. Secagem	41
2.5.4. Sinterização	42
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	46
3.1 Procedimento Experimental	46
3.2. Homogeneização e Quarteamento.....	47
3.3. Determinação da Densidade Real	47

3.4. Limite de Liquidez.....	48
3.5. Limite de Plasticidade	50
3.6. Índice de Plasticidade.....	51
3.7. Análise Granulométrica	52
3.8. Análise Química.....	53
3.9. Análise Mineralógica.....	53
3.10. Análise Dilatométrica	55
3.11. Preparação da Massa Cerâmica.....	56
3.12. Confecção dos Corpos-de-Prova	57
3.13. Sinterização	61
3.14. Caracterização do Produto Final	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1. Análise Química.....	64
4.2. Análise Mineralógica	66
4.3. Análise Granulométrica	67
4.4. Limite de Liquidez.....	68
4.5. Limite de Plasticidade	69
4.6. Índice de Plasticidade	69
4.7. Comportamento Térmico.....	72
4.7.1. Análise Dilatométrica da Mistura Argila/Resíduo de Caulim	72
4.7.2. Análise Térmica	72
4.8. Caracterização Físico-Mecânica dos Coros-de-Prova.....	74
4.8.1. Difração de raios-X.....	74
4.8.2. Absorção de Água.....	75
4.8.3. Retração Linear de Queima	77
4.8.4. Porosidade Aparente	79
4.8.5. Tensão de Ruptura	80
4.8.6. Análise Microestrutural.....	81
4.8.6.1. Avaliação da Superfície de Fratura	81
5. CONCLUSÕES.....	83
6. REFERÊNCIAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Foto do Acumulado.....	13
Figura 2.1	Padrão de difração de raios-X do resíduo de caulim.....	32
Figura 2.2	Curvas de a) análise térmica diferencial e b) termogravimétrica e diferencial termogravimétrica da resíduo de caulim.....	33
Figura 2.3	Distribuição do tamanho de partícula do resíduo de caulim.....	34
Figura 2.4	Absorção de água e módulo de ruptura dos corpos-de-prova.....	35
Figura 2.5	Diagrama de Winkler.....	39
Figura 2.6	Diagrama de Casagrande.....	40
Figura 2.7	Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra sinterizada de porcelana (ampliação de 1500X), (H.G Brinkies, Swinburne, University Technology, Hawthorn Campus, Hawthorn, Victoria, Austrália.....	43
Figura 2.8	Imagens de MEV das superfícies de fratura de composições diferentes de caulim. (a) 5% de mulita. (b) 25% de mulita (SANCHEZ, et al, 2001).....	45
Figura 3.1	Fluxograma usado para caracterização do Caulim.....	46
Figura 3.2	Representação de pilhas quarteadas.....	47
Figura 3.3	Picnômetro ensaio de densidade.....	48
Figura 3.4	Aparelho de Casagrande.....	50
Figura 3.5	Difratômetro de raios-X.....	54
Figura 3.6	Espectrofotômetro de fluorescência de raio-X por energia dispersiva.....	54
Figura 3.7	Dilatômetro.....	56
Figura 3.8	Prensa e molde.....	57
Figura 3.9	Corpos-de-prova.....	58
Figura 3.10	Mufra utilizada para a sinterização dos corpos-de-prova localizada no CEFET RN.....	59
Figura 4.1	Difratograma de raio-X da argila.....	66
Figura 4.2	Difratograma de raio-X do rejeito de caulim.....	67
Figura 4.3	Análise granulométrica da argila.....	68
Figura 4.4	Análise granulométrica do rejeito de caulim.....	68
Figura 4.5	Limite de liquidez e plasticidade da argila e do resíduo de caulim.....	70
Figura 4.6	Proposição da mistura baseado no gráfico de casagrande.....	70
Figura 4.7	Diagrama de casagrande para as misturas realizadas.....	71
Figura 4.8	Curva dilatométrica.....	72

Figura 4.9	Curva termogravimétrica (TG) com sua respectiva (DrTG).....	73
Figura 4.10	Curva termodiferencial (DTA) da mistura argila-resíduo de caulim.....	74
Figura 4.11	Difratograma de raios-X da argila adicionada ao resíduo de caulim	75
Figura 4.12	Absorção de água x temperatura para as misturas estudadas.....	76
Figura 4.13	Retração linear de queima para as misturas estudadas.....	79
Figura 4.14	Porosidade aparente em função da temperatura de queima.....	80
Figura 4.15	Resistência a flexão da temperatura de queima.....	81
Figura 4.16	Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura das misturas a uma temperatura de 1175°C.....	82
Figura 4.17	Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura das misturas de 46% de argila ao resíduo nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Limite de liquidez, limite plástico e índice de plasticidade (H. S. Ferreira et. Al 2003).....	17
Tabela 2.2	Composição química das amostras plasticidade (H. S. Ferreira et. Al 2003)...	17
Tabela 2.3	Propriedade físico-mecânica visando fins cerâmicos das amostras plasticidade (H. S. Ferreira et. Al 2003).....	18
Tabela 2.4	Propriedades físicas dos tijolos lateríticos (Dan & Sankar, 1991).....	24
Tabela 2.5	Reserva de caulim 2000.....	28
Tabela 3.1	Formulação das massas cerâmicas estudadas.....	56
Tabela 3.2	Classificação da cerâmica para revestimento segundo a absorção de água (ANFACER 2002).....	60
Tabela 3.3	Classificação do produto cerâmico e uso recomendado.....	60
Tabela 3.4	Classificação da cerâmica para revestimento segundo a tensão de ruptura (ANFACER 2002).....	62
Tabela 4.1	Análise química da argila.....	65
Tabela 4.2	Caracterização química do caulim.....	65
Tabela 4.3	Limite de liquidez, plasticidade e índice de plasticidade da argila e do resíduo de caulim.....	69
Tabela 4.4	Limite de liquidez, plasticidade e índice de plasticidade das misturas.....	71
Tabela 4.5	Absorção de água em porcentagem para as amostras sinterizadas em patamar de 30 min.....	75
Tabela 4.6	Propriedades físicas dos corpos de prova sinterizados (M. F. Oliveira et. al.....	77
Tabela 4.7	Resultado dos ensaios físicos e cerâmicos de corpos de prova de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca (M. A. F. Melo, et. al.....	78
Tabela 4.8	Retração linear de queima porcentagem para amostras sinterizadas em patamar de 30 min.....	78
Tabela 4.9	Porosidade aparente.....	79
Tabela 4.10	Tensão de ruptura a flexão em três pontos.....	80

Resumo da dissertação apresentada ao PPGEM-UFRN como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE CAULIM EM CERÂMICA BRANCA

Lana Lopes de Souza

O mercado mundial de caulim tem se mostrado cada vez mais competitivo, considerando-se o investimento crescente no desenvolvimento de novos produtos com maior qualidade.

Esse mercado gera uma quantidade de resíduo que são dispostos no meio ambiente de maneira inadequada, causando grandes impactos ambientais. Na busca de minimizar esses impactos, estudos estão sendo elaborados para aproveitamento do resíduo de caulim em massas cerâmicas.

Os descartes de resíduos gerados pelas indústrias de beneficiamento de caulim nos estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba incidem negativamente sobre toda a sociedade. Na maioria das vezes esses resíduos são dispostos clandestinamente em locais como terrenos baldios, margens de rios, ruas e periferias das cidades.

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar o rejeito de caulim proveniente de empresa de mineração localizada em Junco do Seridó - PB, no Seridó Oriental, a 300 km de Natal, divisa entre os Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba e, em seguida, estudar as suas propriedades físicas e químicas verificando se os resultados obtidos fazem com que o mesmo possa vir a ser usado em composição de partida para obtenção de cerâmica branca.

As amostras coletadas foram submetidas à peneiramento em malha de 325 mesh. A caracterização tecnológica foi realizada visando a sua aplicação do resíduo como produto para cerâmica branca. Para isso, foi feita a caracterização das matérias-primas por análise dilatométrica, ATG e ATD, elaborando-se três formulações que foram sinterizadas em quatro temperaturas: 1175, 1200, 1250 e 1300 °C com patamar de 30 minutos.

Após a sinterização, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de absorção de água, retração linear, porosidade aparente, massa específica aparente, resistência à flexão e MEV. Obtiveram-se para uma das misturas, propriedades compatíveis com as exigidas para um material semi-poroso segundo a norma NBR 13.

Palavras-chave: caulim, mineração, resíduo.

Abstract presented to the PPGEM-UFRN to get the Master certificate of Mechanic Engineering.

UTILIZATION OF WAST OF KAOLIN IN WHITE CERAMIC

Lana Lopes de Souza

The world market of Kaolin has been growing as new investments for better quality of materials have been applied.

This market produces amounts of dross that are put in the environment in a wrong way, causing damages to it. Trying to reduce these damages, researches have been done in an attempt to use kaolin dross in ceramic.

The disposal of kaolin dross in the environment by the industries of the states of Rio Grande do Norte and Paraiba have great impact in society. Usually this dross is disposed clandestinely in places like roads, river banks and lands of small cities.

The present work shows the characteristics of the kaolin produced by the mining company in Junco do Seridó, Paraiba state, western Seridó, 300 km from Natal, in the border of both states. After that, researches were done to study its physical and the chemistry characteristics, trying to see if it can be used in white ceramic.

The samples got were bolted in fabric of 325# . The technological characteristics tried to use it as a product in white ceramic. For that, it was made a characterization of the subject matter through enlargement analyses, ATG and ATD, elaborating three formulations that were burned in four different temperatures, 1175, 1200, 1250 and 1300 degrees centigrade up to 30 minutes.

After the burning, the subjects were submitted to water absorbing tests, linear retreating, apparent porosity, apparent specific mass, resistance to flexibility and MEV. For one of the mixtures it was obtained demanded properties for a semi porous material.

Key words: kaolin, mining, dross.

1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista químico, o beneficiamento do caulim pode causar sérios impactos ambientais. Entre as substâncias poluidoras 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, razão pela qual algumas indústrias instalam filtros de cal na saída da descarga desses efluentes (Silva, 1997). 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 as maiorias dos organismos estão adaptados a valores de pH próximos da neutralidade.

O caulim é um tipo de argila constituída principalmente por caulinita, sendo empregada na fabricação de vários produtos, tais como papel, porcelana, adubos, cosméticos etc. Apesar de sua elevada importância sócio-econômica para o país, sua extração e beneficiamento provocam impactos ambientais. Para minimizar esses impactos existem leis, que atualmente exigem a elaboração de EIAs/RIMAs (Estudos de Impactos Ambientais/Relatórios de Impactos Ambientais), nos quais é imprescindível a inclusão de PRADs (Plano de Recuperação de Áreas Degradadas). É preciso que as empresas que atuam nessa área se conscientizem da necessidade da preservação ambiental e da necessidade de um desenvolvimento sustentável, a fim de poderem usufruir das ISOs 9000 e 14000, tendo o privilégio de receber um "Selo Verde" de Qualidade Ambiental, o que favorecerá a comercialização de seus produtos a nível nacional e internacional.

No processo de beneficiamento de caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados, na maioria das vezes, de maneira inadequada no meio ambiente. O primeiro resíduo é constituído basicamente de quartzo, o segundo resíduo é procedente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem.

O Brasil é um grande produtor de materiais cerâmicos possui um grande número de jazidas de argila. Essas argilas são de grande importância na fabricação de grés sanitários, porcelanas, bem como tijolos e telhas. O Brasil é o quarto maior fabricante mundial de revestimentos cerâmicos; também está entre os quatro maiores exportadores mundiais, atrás apenas da Itália, da Espanha e da Turquia. Conta com um parque fabril altamente capacitado tecnologicamente e, principalmente, realiza um trabalho de inovação e marketing que fará um grande diferencial competitivo no mercado externo e trará diversos benefícios aos consumidores brasileiros. As empresas de pisos e azulejos encerraram o ano

de 2003 com ligeiro crescimento, tanto no mercado interno quanto em exportações. A produção total no ano foi de 473,4 milhões de m², 4,5 % a mais que 2002. O total de metros quadrados vendidos no Brasil superou em 5,8 % do anterior, chegando a 476,3 milhões de m². Já no mercado externo, foram comercializados 46,5 milhões de m². Em faturamento, as indústrias alcançaram R\$ 2,25 bilhões em vendas no mercado interno e US\$ 176,8 milhões no mercado externo (CERÂMICA ELIZABETH, 2006 e ANFACER, 2004).

De acordo com dados do Departamento Nacional de Produção Mineral, os dois maiores detentores de reservas de caulim são os Estados Unidos (58,4 %) e o Brasil (28,2 %). Em território nacional, a saber, Amazonas, Pará e Amapá possuem as jazidas mais expressivas, apesar do material ser encontrado em quantidades consideráveis em pelo menos mais 13 estados dentre esses, o Rio Grande do Norte ocupa a última posição da lista.



Figura 1 – Foto do Acumulado

O descarte de resíduos gerado pelas indústrias de beneficiamento de caulim entre os estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba incidem negativamente sobre toda a sociedade. Na maioria das vezes esses resíduos são retirados e dispostos clandestinamente em locais como terrenos baldios, margens de rios e nas ruas das periferias das cidades. (CONAMA n° 307, 2002).

Face aos prejuízos ambientais e conseqüentemente, os sociais, de saúde e econômicos, resultantes da destinação inadequada desses resíduos se faz necessário o desenvolvimento de critérios e procedimentos para a gestão dos mesmos. É necessária também a implantação de diretrizes públicas para acelerar o processo de redução dos impactos ambientais.

Outro aspecto importante é a viabilização de processos de produção de produtos mais baratos que podem vir a ser desenvolvidos fazendo-se uso desse resíduo gerado e disposto de maneira inadequada.

Este trabalho propõe estudar as propriedades físicas e mecânicas dos resíduos de caulim provenientes do município de Equador na divisa dos estados da Paraíba com o Rio Grande do Norte e, verificar a sua aplicação na cerâmica branca, dessa forma, dando um destino adequado a esse resíduo, minimizando o impacto ambiental causado pelo mesmo. Desta forma, é necessário realizar um estudo de viabilidade do processo cerâmico e caracterização do produto final. Para se atingir essa meta, o presente trabalho segue as seguintes etapas:

- 1) Seleção de argila de caráter caulinítico;
- 2) Coleta do resíduo de caulim;
- 3) Caracterização das matérias-primas;
- 4) Preparação das matérias-primas;
- 5) Formulação, conformação e sinterização dos corpos-de-prova preparadas;
- 6) Caracterização dos corpos-de-prova.

O presente trabalho está dividido em capítulos. O primeiro consiste na introdução, com a apresentação do trabalho, contendo a justificativa e os objetivos a serem alcançados; o segundo composto pela revisão bibliográfica, o terceiro relata os materiais e métodos utilizados, o quarto capítulo os resultados obtidos com suas respectivas discussões; quintos capítulos apresentam-se as principais conclusões e no sexto e último capítulo as referências bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica que abrange os temas: cerâmica branca, resíduos industriais, resíduo de caulim, matérias-primas do Rio Grande do Norte, legislação que deve ser obedecida pelos empreendimentos que exploram os recursos minerais, mineração e balanço econômico do caulim, caracterização da cerâmica de revestimento, assim como a apresentação do processamento cerâmico.

2.1. CERÂMICA BRANCA

São produtos cerâmicos obtidos através da utilização de argilas quase isentas de óxido de ferro, apresentando cor branca, rósea ou creme claro quando queimadas a temperaturas usuais de 950 °C ou 1250 °C. Dão origem a louças de pó-de-pedra porosa, com absorção de 15 % a 20 %, como os azulejos e a louça sanitária e as louças de grês, com absorção de 1 a 2 %, que são as mais usuais para pisos ou revestimentos nas indústrias de cerâmicas de vanguarda, como as porcelanas.

A cerâmica branca geralmente apresenta uma cobertura que é um esmalte cerâmico constituído de um vidro, um pigmento e um opacificante ou um vidrado.

O setor de cerâmica branca agrupa uma grande variedade de produtos, tais como louças e porcelanas (utilitárias e decorativas), sanitários e porcelana técnica, que se diferenciam, entre outros fatores, pela temperatura de queima e pela composição da massa, notadamente o tipo de fundente. A massa é do tipo composta, constituídas de argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzo e fundentes (feldspato, filito, rochas feldspáticas, carbonatos).

Uma classificação usual da cerâmica branca baseia-se no teor em peso da água absorvida pelo corpo cerâmico: denomina-se porcelana quando a absorção é zero (pode-se admitir até 0,5 %); grês são designados os materiais com baixíssima absorção (geralmente entre 0,5 % e 3 %); e louça (ou faiança, maiólica, pó-de-pedra) refere-se os corpos mais porosos (geralmente superior a 3 %).

Mineralogicamente, as argilas brancas são constituídas por caulinita, mica (ilita) e quartzo, podendo apresentar teores de esmectita e possivelmente clorita, sendo a caulinita, geralmente, mal cristalizada e de fina granulometria (A. K. BOUGHER, 1995)

Os depósitos de argilas plásticas para cerâmica branca não são comuns. Assim, os materiais estritamente classificados como "ball clays" se encontram apenas no Reino Unido, Estados Unidos e República Checa. Por outro lado, Alemanha, França, Brasil e alguns outros países possuem argilas plásticas de queima branca com propriedades semelhantes (A. BARBA et al, Espanha 1997).

Um grande problema atual da indústria de cerâmica branca no Brasil é a falta de jazidas de argilas plásticas com as propriedades das "ball clays" estrangeiras. Apenas duas jazidas sedimentares são conhecidas, a do município de São Simão (SP) e a do município de Oeiras (PI). Ambas as argilas têm composição química e mineralógica e propriedades cerâmicas semelhantes às das "ball clays" inglesas, sendo as argilas nacionais de referência para a indústria de cerâmica branca. Outras argilas plásticas, queimando com cor branca, são usadas em substituição parcial ou total à argila São Simão em indústrias de cerâmica branca nos estados do sul e sudeste, como as argilas dos municípios de Suzano, Ribeirão Pires, Itaquacetuba, Jundiaopeba e Moji das Cruzes (SP) e Magé (RJ).

Buscando descobrir novos jazimentos de argilas plásticas para cerâmica branca no nordeste do Brasil, em 1974 foram conduzidos estudos de argilas das várzeas do Rio Capibaribe, PE, sendo identificadas argilas plásticas para uso tanto em cerâmica branca como cerâmica vermelha. Seguindo essa diretriz, A. M. GUSMÃO et al mencionaram os depósitos de argila plástica para cerâmica branca da faixa costeira do nordeste do país, se estendendo do Estado de Alagoas ao sul do Estado da Paraíba, bem como, os jazimentos de Oeiras no Piauí, havendo grande destaque às argilas do Município de Alhandra na Paraíba, cujas matérias-primas eram utilizadas por indústrias de Recife (PE), Natal (RN) e Campina Grande (PB) e cujos jazimentos eram pouco conhecidos.

H. S. FERREIRA et al analisaram argilas extraídas do litoral paraibano, realizando sua caracterização para fins cerâmicos e constataram que os limites de liquidez variaram de 48,0% a 56,0% e que os limites de plásticos variaram de 22,3% a 27,1%. Os índices de plasticidade situaram-se no intervalo de 20,9% a 30,7%, verificando que todas as amostras são consideradas altamente plásticas por apresentarem índices de plasticidade superiores a 15%.

Tabela 2.1 – Limite de Liquidez, Limite Plástico e Índice de Plasticidade (H. S. FERREIRA et al 2003)

Amostra	LL (%)	LP (%)	IP (%)
A	56,0	25,4	30,6
B	53,0	22,3	30,7
C	56,0	29,2	26,8
D	48,0	27,1	20,9

A composição química das amostras indica que os teores de Fe_2O_3 são baixos nas amostras B, C e D e elevado na amostra A. O K_2O presente na amostra A está provavelmente relacionado a uma possível presença de mica. A presença de MgO na amostra B está relacionada à provável presença de esmectita, que é dificilmente identificada por se encontrar em pequena quantidade e geralmente aderida as faces do material caulínico.

Tabela 2.2 – Composição Química as Amostras (H. S. FERREIRA et al 2003)

Amostras	Composição Química (% em massa)								
	PF ^a	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	RI ^b
A	12,60	49,34	6,87	20,50	3,50	*	2,40	3,00	ND [#]
B	13,95	51,02	1,35	32,12	*	0,73	*	*	ND [#]
C	13,17	57,20	1,60	27,68	*	*	*	*	ND [#]
D	11,97	52,27	3,11	31,44	*	*	*	*	1,15

As propriedades físico-mecânicas das amostras estudadas (H. S. FERREIRA et al 2003) mostram tensão de ruptura à flexão após secagem a 110 °C variando de 1,70 a 4,52 MPa. Comparando com os valores indicados em literatura para a argila São Simão (3,90 a 5,12 MPa), observa-se que os valores obtidos são, de forma geral, inferiores aos indicados para a argila São Simão. De acordo com classificação da literatura os valores obtidos são considerados medianos, com exceção da amostra A, cuja tensão de ruptura seria classificada como intermediária superior.

Tabela 2.3 – Propriedade físico-mecânicas Visando fins cerâmicos das amostras (H. S. FERREIRA et al. 2003).

Amostras	Temperatura (°C)	RL ^a (%)	AA ^b (%)	TRF ^c (MPa)	Cor
A*	110	0,90	-	4,52	-
	1250	7,10	5,76	17,48	Vermelho*
	1450	9,90	2,71	28,36	Marrom*
B	110	0,24	-	1,80	-
	1250	5,34	2,15	32,71	Creme
	1450	6,03	0,76	52,37	Creme
C	110	0,37	-	1,70	-
	1250	4,84	1,20	35,87	Creme
	1450	5,54	0,75	38,91	Creme
D	110	0,80	-	2,50	-
	1250	6,75	5,94	22,44	Branca
	1450	10,37	2,30	38,21	Creme

Após estudos e análises dos resultados, H. S. FERREIRA et al 2003 verificaram que as amostras apresentaram uma fração argila situada em torno de 36% a 50%, que as argilas eram constituídas basicamente por material caulínico e pequenos teores de quartzo e material acessório e apresentaram valores de resistência mecânica, após secagem absorção de água e porosidade, após queima dentro da faixa indicada na literatura, bem como apresentaram cores claras após queima em temperaturas de até 1450 °C.

2.1.2 REVESTIMENTO E MATERIAIS CERÂMICOS

O revestimento cerâmico é um material muito antigo que era utilizado apenas pela nobreza. Nesta época os azulejos eram ricamente decorados pelos artesãos ceramistas e iam revestir as paredes dos grandes palácios. Graças à produção industrial em massa e à evolução tecnológica o revestimento cerâmico tornou-se acessível a todas as camadas sociais e as possibilidades de uso cresceram muito. Atualmente existem revestimentos cerâmicos para todos os tipos de ambientes: áreas comerciais, industriais, residenciais, fachadas, piscinas etc. Suas características de impermeabilidade, estabilidade de cores, facilidade de limpeza, resistência à abrasão e a manchas somadas à sua beleza estética fazem do revestimento cerâmico o produto ideal para atender às suas necessidades.

A produção de materiais cerâmicos compreende uma seqüência de etapas de manufaturas para o processamento de sólidos e líquidos, sendo que, pelo menos uma das etapas consiste em fazer com que ocorram reações em temperaturas elevadas para que os produtos cerâmicos adquiram as propriedades úteis desejadas.

As principais etapas do processamento dos materiais cerâmicos podem ser agrupadas da seguinte forma: preparação das matérias-primas (cominuição e mistura), conformação (extrusão, prensagem, colagem), processamento térmico e acabamento. (JORDÃO, 1988)

Por meio de um processamento adequado, as propriedades dessas matérias-primas são alteradas em composição química, em estrutura cristalina e no arranjo das diversas fases componentes. (SANTOS, 1989).

Os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas que incluem argilas, quartzo, caulim, feldspatos, magnesita, cromita, além de matérias-primas sintéticas como carbetos de silício (SiC), coríndon (Al₂O₃), titanato de bário, etc. (JORDÃO, 1988).

Os materiais cerâmicos de revestimento, dada a grande variedade de tipos de produtos, utilizam as mais variadas matérias-primas, algumas típicas de produtos de cerâmica vermelha, outras típicas de produtos classificados como cerâmica branca e outras intermediárias entre um tipo e outro de material cerâmico. (JORDÃO, 1988).

De uma maneira muito genérica, na fabricação de materiais cerâmicos de revestimentos, são usadas matérias-primas: plásticas – argila, caulim e filito e não plásticas - quartzo, calcita, dolomita, talco, feldspato, feldspatóides.

2.2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A década de 70 foi a década da água, a de 80 foi a década do ar e a de 90, de resíduos sólidos, conforme Cavalcanti (1998).

Os problemas relacionados com a geração de resíduos sólidos e suas implicações na saúde, meio ambiente e qualidade de vida têm se agravado nas últimas décadas particularmente pela falta de políticas institucionais para o setor.

No tocante as normas relacionadas aos resíduos sólidos não se tem uma política definida em lei apesar da existência de projetos tramitando no Congresso Nacional há alguns anos. Com isso, fica evidente a lacuna na legislação que estabelece a Política Nacional contendo diretrizes gerais, bem como a disciplina sobre essa questão. Entretanto os instrumentos legais existentes encontram-se principalmente nas Normas da ABNT, de forma pontual e assistemática.

O crescimento populacional e o desenvolvimento das cidades têm contribuído para o aumento da produção per capita de resíduos gerados pelo homem, que geralmente agravam o quadro ambiental, uma vez que a falta de novas tecnologias, de políticas gerenciais e de educação ambiental levam a disposição inadequada dos resíduos.

A reutilização surge como uma ferramenta indispensável para viabilizar a disposição destes resíduos, transformando-os em matéria-prima.

De acordo com a revisão feita por SANTOS (2001) resíduo industrial é um material resultante de processos industriais ou manufaturados e desprovido de utilidade por parte de seu possuidor. Esse tipo de resíduo pode apresentar-se nos estados sólidos ou líquido, bem como ser inerte ou perigoso em relação a saúde humana e ao meio ambiente. Quanto ao grau de periculosidade, segundo a norma NBR-10004, são definidos em três categorias de resíduos industriais sólidos: a) resíduos perigosos, classe I – são aqueles que apresentam características tais como: inflamabilidade, toxicidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade; b) resíduos não inertes ou classe II – são aqueles que apresentam propriedades a combustibilidade, a biodegradabilidade ou a solubilidade em água; c) resíduos inertes ou classe III – definidos como aqueles que em ensaio de solubilização dos resíduos, após sete dias de água solubilizada apresenta condições de potabilidade, exceto pela cor, turbidez e sabor.

O lixo gerado pelas atividades agrícolas e industriais é tecnicamente conhecido como resíduo e os geradores são obrigados a cuidar do gerenciamento, transporte, tratamento e destinação final de seus resíduos, e essa responsabilidade é para sempre. O lixo doméstico é apenas uma pequena parte de todo o lixo produzido. A indústria é responsável por grande quantidade de resíduo – sobras de carvão mineral, resíduos gerados pelo beneficiamento de caulim, refugos da indústria metalúrgica, resíduo químico e gás e fumaça lançados pelas chaminés das fábricas.

O resíduo industrial é um dos maiores responsáveis pelas agressões fatais ao ambiente. Nele estão incluídos produtos químicos (cianureto, pesticidas, solventes), metais

(mercúrio, cádmio, chumbo) e solventes químicos que ameaçam os ciclos naturais onde são despejados. Os resíduos sólidos são amontoados e enterrados; os líquidos são despejados em rios e mares; os gases são lançados no ar. Assim, a saúde do ambiente, e conseqüentemente dos seres que nele vivem, torna-se ameaçada, podendo levar a grandes tragédias.

O consumo habitual de água e alimentos - como peixes de água doce ou do mar - contaminados com metais pesados coloca em risco a saúde. As populações que moram em torno das fábricas de baterias artesanais, indústrias de cloro-soda que utilizam mercúrio, indústrias navais, siderúrgicas e metalúrgicas, correm risco de serem contaminadas.

Todo processo industrial está caracterizado pelo uso de insumos (matérias-primas, água, energia, etc.) que, submetidos a uma transformação, dão lugar a produtos, subprodutos e resíduos.

Quando se fala em meio ambiente, no entanto, o empresário imediatamente pensa em custo adicional. Dessa maneira passam despercebidas as oportunidades de uma redução de custos. Sendo o meio ambiente um potencial de recursos ociosos ou mal aproveitados, sua inclusão no horizonte de negócios pode resultar em atividades que proporcionam lucro ou pelo menos se paguem com a poupança de energia ou de outros recursos naturais.

Neste sentido, para proporcionar o bem-estar da população, as empresas necessitam empenhar-se na manutenção de condições saudáveis de trabalho; segurança, treinamento e lazer para seus funcionários e familiares; contenção ou eliminação dos níveis de resíduos tóxicos, decorrentes de seu processo produtivo e do uso ou consumo de seus produtos, de forma a não agredir o meio ambiente de forma geral; elaboração e entrega de produtos ou serviços, de acordo com as condições de qualidade e segurança desejadas pelos consumidores.

2.2.1 ESTRATÉGIA DE MONITORAMENTO DOS RESÍDUOS

O custo do controle ambiental e da recuperação deve ser coberto pelos beneficiários da mineração, em última análise pelos preços dos bens minerais. A única prática de repassar este custo é através das empresas. Elas devem apresentar um planejamento prévio de controle de recuperação. A execução deve ser fiscalizada e a recuperação acompanhada até a estabilização final. As práticas nefastas usadas pelas empresas de todo o mundo de minerar e em seguida abrir uma falência sem recuperar, são controladas pela exigência de depósito de uma caução, que é devolvida a medida que a mineração se desenvolve, até a recuperação final. Falhas no controle e na recuperação são

supridas utilizando os recursos do calção. Este deve ser de valor inicial suficiente para cobrir o custo total do controle ambiental e da recuperação (MACEDO, 1998).

SZEKELY E TRAPAGA (1995) propuseram um novo conceito para o ciclo de materiais, no qual os resíduos gerados em cada etapa do processamento devem ser utilizados como matéria-prima para obtenção de outros produtos. O novo ciclo de materiais envolve: estrutura, propriedades, processamento, conservação e energia, minimização dos resíduos e fatores de custo. Esta nova perspectiva do ciclo de materiais baseou-se no redirecionamento da indústria para aplicações civis, anteriormente voltada principalmente para a área militar, na preocupação com o consumo de energia e com a geração de resíduos, bem como a fortificação da legislação ambiental em todo o mundo

O impacto da atividade extrativa sobre o território e o meio ambiente pode manifestar-se sob vários aspectos e com incidências variadas de acordo com a localização geográfica e a situação morfológica local, com a dimensão de lavras adotada e com a tecnologia empregada.

As possíveis agressões ao meio ambiente pelas indústrias de mineração podem ser perfeitamente controladas, desenvolvendo-se um plano de lavra racional, aproveitando os resíduos dos blocos para confecção de paralelepípedos, construindo aterros e muros de contenção que evitem o carreamento de fragmentos de rachas e areia para os mancais e lagos, quando em contato com águas de chuvas (MELO & CASTRO, 1989)

Estudos sobre o impacto ambiental causado pela atividade minerária de caulim, mostram que por sua própria natureza, alteram as condições ambientais. Os trabalhos de lavra iniciam-se com a pesquisa para a caracterização do corpo e qualidade do minério e se estendem até o beneficiamento e transporte dos resíduos. A extração de um volume expressivo de argila e de materiais rochosos, em todas as suas fases, envolve atividades que provocam impactos para o meio físico e biótico e acarretam problemas sócio-econômicos. Alguns desses impactos dependem de fatores como tipo de minério, técnicas de extração e beneficiamento, o que requer diferentes medidas para a recuperação ambiental (Williams et al., 1997).

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, razão pela qual algumas indústrias instalam filtros de cal na saída da descarga desses efluentes (Silva, 1997).

2.2.2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS COM ALPICAÇÃO NA INDÚSTRIA CERÂMICA

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com respeito à reciclagem e ao reaproveitamento de resíduos proveniente de diferentes processos industriais como nova matérias-prima cerâmicas. De modo geral, as principais metas propostas são a atenuação do problema ambiental e o estudo da influência dos resíduos nas propriedades do produto final, visando também o ganho econômico. Estes resíduos industriais são incorporados à argila, devido ela ser um material de composição química variada e, portanto, com condições de incorporar novos materiais sem prejudicar as suas propriedades.

A incorporação de resíduos nos processos cerâmicos implica sempre obter pelo menos três vantagens: a reciclagem e inertização dos resíduos frequentemente poluentes e de difícil eliminação, economia de matérias-primas e consequentemente aumento de vida útil das jazidas e redução dos custos. Na realidade essa alternativa ainda tem como ganho, efeitos positivos nas propriedades dos produtos cerâmicos semi-acabados e acabados, ainda que em alguns casos, o desempenho possa piorar em alguns aspectos. Esses efeitos influenciam em todas as fases do processo (moldagem, secagem e sinterização) e tem repercussão em propriedades dos produtos acabados tais como: retração, porosidade, absorção e resistência mecânica (MARSIGLI, FABRI & DONDI, 1999).

Objetivando desenvolver materiais altamente resistentes as condições ambientais e obter produtos com características comerciais, vários estudos têm-se detido a análise de comportamento de vitrificação e formulações obtidas pela mistura de vários tipos de resíduos (indústria metalúrgica, da mineração, do vidro etc) com cinzas volantes. Em alguns desses trabalhos foram oportunas a adição de matérias-primas convencionais a formulação (MISHRA et al., 2000; CRESPO & RINCON, 2001).

DAN & SARKAR (1991) avaliaram a utilização de um resíduo laterítico na obtenção de tijolos. Laterita é uma mistura de resíduos de minerais primários e neoformados (geotita, gipsita e caulinita) e quartzo em menor quantidade. O resíduo foi misturado com ácido fosfórico (H_3PO_4) em cinco percentuais (1-5%), atuando com um ligante reativo, e água para manter a umidade próxima de 10%. As amostras foram compactadas em matriz rígida cilíndrica. Foi mostrado que a adição de ácido fólico aumentou suavemente a densidade e diminuiu a absorção de água dos tijolos lateríticos, consequentemente reduzindo o nível de porosidade. A resistência a compressão dos tijolos aumentou com a

elevação da temperatura de queima, sendo que a resistência obtida foi superior a aquela alcançada em tijolos argilosos comum. Além disso, os tijolos latiríticos obtiveram resistência mecânica a absorção de água adequadas já em 500 °C durante 5 horas, resultando em economia de energia. na tabela 2.4 (DAN & SANKAR, 1991) resume as propriedades físicas obtidas para as amostras desse material. A faixa de valores para algumas propriedades pode ser explicada pela variação no percentual de ácido fosfórico adicionado. Uma adição de 205 % de H₃PO₄ já foi suficiente para garantir as especificações técnicas dos tijolos comuns.

Tabela 2.4. Propriedades físicas dos tijolos lateríticos (DAN & SANKAR, 1991)

Propriedades	Valores
Resistência a Compressão (Mpa)	8,0 – 25,0
Retração Linear de Secagem (%)	0,02 – 0,03
Durabilidade sob condições atmosféricas normais	Boa
Resistência a Combustão	Alta
Propriedades plásticas	Boas
Uniformidade Dimensional	Muito boa
Absorção de água (%)	10
Densidade Bulk (g/cm ³)	1,5 – 1,8
Dureza Rockwell C	15 - 5

As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênia, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto aspecto de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em percentuais significantes.

De acordo com suas características e influências sobre as propriedades das formulações e corpos cerâmicos, pode-se agrupar os resíduos sólidos, quando absorvidos pela indústria em: redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes, e radioativos.

Os resíduos redutores de plasticidade caracterizam-se por serem materiais friáveis que, quando adicionados às massas cerâmicas, provocam a redução de sua plasticidade; em geral eles são provenientes das indústrias de mineração e beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variável, dependendo da origem dos materiais. As quantidades de resíduos incorporados às matrizes cerâmicas

podem variar entre 10 e 60%, provocando ligeiras mudanças nas propriedades mecânicas, retração e absorção de água (SABRAH & EBIED, 1987).

Os resíduos fundentes apesar de diminuir a temperatura de maturação dos corpos cerâmicos, não necessariamente por si só, possibilitam uma adequada maturação do corpo (MONTANO et al, 201) ou a formação de vidros com características adequadas ao processamento cerâmico.

Os resíduos combustíveis são provenientes de processos industriais que contém elevado teor de substâncias orgânicas e lhes conferem alto poder calorífero. Esta categoria inclui os resíduos das estações de tratamento de resíduos urbanos, resíduos da exploração de carvão, resíduos da indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados de extração e refino do petróleo e da indústria do papel e da madeira.

A utilização de carvão como combustível em centrais termoelétricas produz resíduos, designados cinzas volantes, que chegam a conter 16% de carbono incombustível e possuem características físico-químicas extremamente diferenciadas em função, sobretudo, do tipo de carvão e de fornos utilizados, sendo uma termoelétrica de porte médio responsável por centenas de toneladas de cinzas por ano. Essas cinzas volantes são correntemente depositadas ou utilizadas como aterros, o que causa um impacto ambiental altamente negativo, em virtude da potencialidade de lixiviação de substâncias tóxicas para o solo e o lençol freático, da mudança de composição elementar da vegetação que cresce nas circunvizinhanças dos depósitos e do aumento de elementos tóxicos através da cadeia alimentar (EROL *et al*, 2000)

Os resíduos radioativos não são necessariamente considerados matérias-primas cerâmicas a não ser que estejam trabalhando com materiais nucleares; todavia, esses resíduos são, há muito tempo, incorporados aos materiais cerâmicos, a fim de se poder armazená-los de forma mais segura, enquadrando-se, então, como resíduos absolvidos pela indústria cerâmica.

L. N. L. Santana *et al* estudaram o efeito da utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. Para realização desse estudo o resíduo foi caracterizado através da determinação da análise química por fluorescência de raios X, difração de raios X, análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), determinação da distribuição do tamanho de partícula e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O resíduo foi seco a 110°C e desaglomerado em moinho de bolas. Após breve desaglomeração o material foi passado em peneira com abertura de 991 µm para a retenção do material grosseiro, cerca de 6% em massa. O restante

do material foi reconduzido ao moinho de bolas para desaglomeração e moagem e em seguida passado através de peneira com abertura de 300 μm . Em seguida foram preparadas formulações através da mistura a seco em moinho de bolas por 2h do resíduo de caulim e da argila vermelha. Foram confeccionados corpos-de-prova de 60 mm x 20 mm x 5 mm por prensagem uniaxial de 25MPa e de 200 mm x 20 mm x 5 mm por extrusão Os corpos-de-prova foram queimados a 800, 900 e 1000°C.Os corpos-de-prova queimados foram submetidos a ensaio de caracterização física, com determinação da absorção de água e módulo de ruptura a flexão pelo método dos três pontos. Após estudo, determinou-se que: a incorporação do resíduo em formulações para produção de tijolos e telhas é uma excelente alternativa para a reciclagem do resíduo de caulim, sendo possível a incorporação de até 50% de resíduo em formulações cerâmicas para a produção de tijolos e telhas. O que representa uma significativa economia de matérias-primas, nem sempre abundantes, para os produtores cerâmicos e uma alternativa economicamente viável, devido ao seu grande volume de produção, para os mineradores e beneficiadores de caulim para a reciclagem de seus resíduos.

2.2.3 RECICLAGEM DE RESÍDUO INDUSTRIAL

Pesquisas sobre reciclagem de resíduos industriais vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo. No Brasil, diversos pesquisadores têm intensificado estudos sobre este assunto. A reciclagem pode ser classificada como primária, secundária ou reaproveitamento.

O reaproveitamento de resíduo pode ser entendido como sendo um “re-emprego ou uma reutilização de um produto para determinada finalidade que não seja a mesma que gerou” (GNR, 1996).

O reaproveitamento de resíduo pode ser entendido como sendo uma forma de utilizá-lo sem que haja necessidade de submetê-lo a qualquer processo de beneficiamento, tal como: britagem ou moagem (LEVY, 1997).

De acordo com WASTER AGE (1992) na América do Norte em especial nos EUA a reciclagem é vista como um mercado altamente rentável pela iniciativa privada. Muitas empresas possuem equipamentos sofisticados, o que acaba aumentando a qualidade do produto reciclado e a eficiência do sistema.

A reciclagem e a reutilização de resíduos como novos materiais ultrapassam, então, o conceito da análise de resistência mecânica e estabilidade dimensional de um novo

produto e deve ser inserida em um contexto mais geral de avaliação ambiental. Essa avaliação envolve um melhor conhecimento do produto e conseqüentemente a caracterização e análise do seu comportamento (CAVALCANTE E CHERIA, 1996).

A vantagem mais visível da contribuição ambiental da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, substituindo por resíduos, prolongando a vida útil das reservas naturais e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora

Segundo DIAS & JOHN (2001) a reciclagem vislumbra os seguintes benefícios: eliminação das despesas com descarte, eliminação dos pontos de depósitos – focos de problemas – melhorias das condições de insalubridade e visuais no entorno das cidades produtoras, redução da exploração de agregados naturais – com preservação das áreas de terra com potencial produtivo, instalações de nova atividade produtora – geração de empregos, mudança cultural na cidade e região com valorização das atividades sustentáveis e fontes de novos recursos para as indústrias.

Tradicionalmente, resíduos são dispostos em aterros e muito geralmente descartados diretamente no meio ambiente, sem qualquer processo de tratamento ou imobilização. Todavia, alternativas de reciclagem e/ou reutilização devem ser investigadas e, sempre que possível, implementadas. A abordagem ambiental mais recente objetiva obter o desenvolvimento sustentável, minimizando o descarte de materiais, estimulando o reaproveitamento dos resíduos gerados nos diversos setores da economia. (R. R., Menezes *et al*).

A reutilização e a reciclagem de resíduos, após a detecção de suas potencialidades são consideradas atualmente alternativas que podem contribuir para a diversificação de produtos, diminuição dos custos de produção, fornecer matérias-primas alternativas para uma série de setores industriais, conservação de recursos não renováveis, economia de energia e, principalmente, melhoria da saúde da população.

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS DO RIO GRANDE DO NORTE

2.3.1.CAULIM

O caulim é o nome comercial dado a uma argila branca ou quase branca, constituída essencialmente de caulinita. Há mais de três mil anos, os chineses já usavam o caulim para fazer porcelana (ROSKIL, 1996). GRIM (1995) define caulim como sendo uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca. Os caulins são

silicatos, cuja composição química aproxima-se de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, contendo outros elementos como impurezas.

O caulim cerâmico deve possuir um teor de caulinita entre 75% e 85% e não ter minerais que afetem a cor de queima, como o Fe_2O_3 , cujo teor deve ser menos que 0,9%, de modo que a cor de alvura, após a queima, esteja na faixa de 85-92.

O caulim, quando queimado, sofre transformações termoquímicas e termomecânica que afetam o comportamento do produto apresentando propriedades específicas, tais como: retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica, módulo de ruptura à flexão e compressão. Durante o processo de queima o caulim apresenta comportamento distinto, como mudança de fase, variação dimensional e perda de massa.

Essas propriedades são afetadas dependendo de como é realizada cada etapa de processamento, da composição química e mineralógica dos mesmos e, principalmente, da temperatura e do tempo em que as peças são submetidas a uma curva de queima.

A morfologia do caulim tem particular importância para o uso em cargas e cobertura de papel. O tamanho, a distribuição, a estrutura e a forma de suas partículas influenciam diretamente em suas propriedades reológicas, opacidade e alvura (Hurst & Pickering Jr., 1997). Suas especificações de uso são baseadas no método de preparação ou purificação industrial e em características físicas e químicas específicas das indústrias a que se destinam (Comig, 1994).

Tabela 2.5 – Reserva de Caulim 2000

UF	Minério			Total
	Medida	Indicada	Inferida	
AP	245.374.632	115.738.000	-	361.112.632
AM	1.586.500.400	995.273.000	-	2.581.773.400
BA	6.308.505	2.649.550	2.651.298	11.609.353
CE	138.065	-	-	138.065
GO	17.360.814	10.319.028	51.564.500	79.244.342
MG	9.070.104	4.439.714	2.731.318	16.241.136
PA	249.337.049	300.540.334	218.757.763	768.635.146
PB	194.275	144.000	19.000	357.275
PR	35.561.819	8.093.931	9.607.361	53.263.111
PE	1.514.247	-	-	1.514.247
PI	3.290.804	1.212.083	886.656	5.389.543
RJ	563.749	28.762	-	592.511
RN	987.128	727.000	-	1.714.128
RS	7.008.885	-	-	7.008.885
SC	59.461.018	17.144.805	6.057.480	76.605.823
SP	37.382.506	23.684.620	23.009.721	84.076.847
Total	2.260.054.006	1.485.153.593	323.687.739	4.068.895.338

Fonte: DNPM-DIRIN

As principais aplicações industriais do caulim incluem: cerâmicas, cargas para tintas, borrachas, plásticos e cobertura para papel (Smart & Zbik 1998). 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 (Petri & Fularo, 1983).

Segundo o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 1991), as reservas brasileiras de caulim são de 708.296.856 ton., demonstrando que na última década houve um acréscimo de cerca de 13,1%. Essa situação pode ter sido ocasionada pela maior fiscalização, que promoveu a reavaliação das áreas e concessões de lavras, através de novas pesquisas e aprovações de relatórios de pesquisa.

Os tipos de caulim variam de acordo com suas características físicas: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade, forma das partículas etc.

Murray (1986) considera que o vasto campo de aplicação industrial do caulim deve-se as suas características tecnológicas: quimicamente inerte branco ou quase branco, tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para aplicações de cargas, possui baixa condutividade térmica e elétrica, macio e pouco abrasivo e é competitivo com os materiais alternativos.

Além de conferir certa cor branca à massa cerâmica, o caulim é um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual, durante a fase de vitrificação da peça, regula a reação de equilíbrio. Na verdade, durante a queima a temperaturas superiores a $1000^{\circ}C$, o caulim se converte para mulita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), formando uma fase vítrea que, devido a sua estrutura, atua como esqueleto, para os produtos resultantes, além de contribuir para o aumento da resistência mecânica e redução da deformação piropelástica (na etapa de queima da fabricação de revestimentos cerâmicos, as peças são submetidas a temperaturas elevadas e podem sofrer deformações causadas pela temperatura, descaracterizando o formato do produto. A deformação piropelástica surge como uma consequência do excesso de fases líquidas formadas durante a queima, ou mesmo da viscosidade reduzida das mesmas) durante o processo de queima.

Quando se necessita de uma peça branca, isenta de porosidade, muitos fabricantes de porcelana utilizam somente o caulim, como a parte de argila necessária para a composição da peça. No entanto, o caulim apresenta uma pequena plasticidade quando comparada a outras argilas. Portanto, quando se trabalha com a produção de peças onde é necessário certo índice

de plasticidade da argila, para auxiliar na moldagem, torna-se indispensável à adição de outras argilas plásticas.

Como as partículas de caulinita são maiores do que as de argila plásticas, com as quais são misturadas, elas aceleram o processo de moldagem da massa cerâmica, uma vez que são mais permeáveis à passagem de água.

A alta refratariedade do caulim permite o seu uso em grande parte de peças refratárias. O revestimento de forno, por exemplo, é feito, normalmente, com uma mistura de 50% de caulim e 50% de sílica.

Na fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados, a adição de caulim deve-se, principalmente, à sua capacidade de manter a estabilidade da suspensão aquosa das partículas (barbotina - A barbotina é uma suspensão de partículas sólidas das matérias primas cerâmicas em água. Ao depositarem-se nas paredes do molde estas partículas vão começando a formar a parede da peça que se deseja conformar) de fritada, aplicado sobre o biscoito cerâmico, a fim de obter uma camada consolidada de esmalte que forma o vidrado durante a queima (Belda et al., 1998).

2.3.1.1 MINERAÇÃO DO CAULIM

A atividade mineradora de caulim, por sua própria natureza, altera as condições ambientais. Os trabalhos de lavra iniciam-se com a pesquisa para a caracterização do corpo e qualidade do minério e se estendem até o beneficiamento e transporte dos resíduos. A extração de um volume expressivo de argila e de materiais rochosos, em todas as suas fases, envolve atividades que provocam impactos para o meio físico e biótico e acarretam problemas sócio-econômicos. Alguns desses impactos dependem de fatores como tipo de minério, técnicas de extração e beneficiamento, o que requer diferentes medidas para a recuperação ambiental (Williams *et al.*, 1997).

O Brasil é um grande produtor de matérias primas cerâmicas, em virtude do grande número de jazidas de argilas que possui, nas diversas áreas da indústria cerâmica. Todavia a grande maioria destas reservas natural é desconhecida ou permanece indevidamente estudada, não havendo assim dados técnico-científicos que orientem sua utilização e aplicação

industrial, bem como sua utilização de maneira mais racional e otimizada por parte do setor industrial.

Embora exista uma preocupação ambiental, por parte das empresas e dos órgãos ambientais, a indústria do caulim ainda causa transtornos, tais como a produção excessiva de particulados, gerados durante o transporte de caulim (matéria-prima bruta) e produção de resíduos (resíduos). Esses resíduos, quando secos, transformam-se em pó e, pela ação dos ventos, esse pó espalha-se pelas ruas e avenidas, poluindo o ar e comprometendo o aspecto visual do local onde a empresa atua. Segundo Environment (1992), empresas localizadas em centros urbanos são as mais prejudiciais no que tange a esses impactos.

2.3.2 RESÍDUO DE CAULIM

A demanda contínua por maiores índices de produtividade na economia mundial levou ao rápido decréscimo dos recursos naturais e ao mesmo tempo, à geração de grandes quantidades de resíduos e sub-produtos, a maioria deles não reciclados diretamente. Nos últimos anos diferentes setores industriais têm sido mencionados como fonte de contaminação e poluição do meio ambiente, devido às enormes quantidades de resíduos produzidos.

A indústria da mineração e beneficiamento de caulim é um importante segmento da indústria mineral do estado da Paraíba e parte do Rio Grande do Norte com importante papel econômico e social em várias regiões do Estado, entretanto, produz uma enorme quantidade de resíduo por ano. Dois tipos de resíduos são gerados pela indústria de processamento do caulim, um oriundo da primeira etapa do beneficiamento, separação da areia do minério caulim, que representa cerca de 70% do total do resíduo produzido e é gerado pelas empresas mineradoras em etapa logo após a extração. O outro resíduo origina-se na segunda fase do beneficiamento, que compreende processos de tratamento a úmido que objetivam separar a fração fina do minério purificando o caulim, mas que geram um resíduo na forma de lama.

A maioria do resíduo gerado pela indústria do caulim é, em geral, descartada em campo aberto e em várzeas de riachos e rios, o que causa vários danos ao meio ambiente, com agressão à fauna e flora da região e à saúde da população. Essa postura das empresas da região vem sendo alvo de severas fiscalizações por parte dos órgãos de proteção ambiental, fazendo com que o resíduo gerado torne-se uma fonte de custos para as empresas

e um limitante no aumento de suas produções. O que vislumbra um grande potencial de lucro para as empresas que poderem reaproveitar ou incorporar esses resíduos em suas linhas de produção.

Recentemente, considerável esforço vem sendo dedicado aos estudos e pesquisas visando à reutilização e aplicação segura dos resíduos originados das indústrias de mineração e beneficiamento mineral. A maioria desses estudos mencionou que os resíduos podem ser considerados importantes recursos minerais secundários.

R. R., Menezes *et al.* (2007) estudaram a possibilidade do uso do resíduo de beneficiamento de caulim em massa cerâmica. A composição química do resíduo de caulim mostrou a presença de SiO_2 e Al_2O_3 como principais constituintes e Fe_2O_3 , K_2O e TiO_2 em menores proporções. Observaram também uma elevada quantidade de fundentes (particularmente K_2O) no resíduo de caulim.

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	P.F.a
R. de Caulim	52,68	33,57	0,93	5,72	0,12	-	-	-	6,75

O difratograma do resíduo de caulim estudado por R. R., Menezes *et al.* (2007) indicou a presença de fases cristalinas; essas fases foram: caulinita, quartzo e mica concluindo, desse modo, que a mica é provavelmente a fonte da elevada quantidade de potássio observada na composição química, o que indica que uma possível ação fundente do K_2O em baixas temperaturas (em torno de 900°C), favorecendo a densificação, com a formação de fase líquida pode não ser observada.

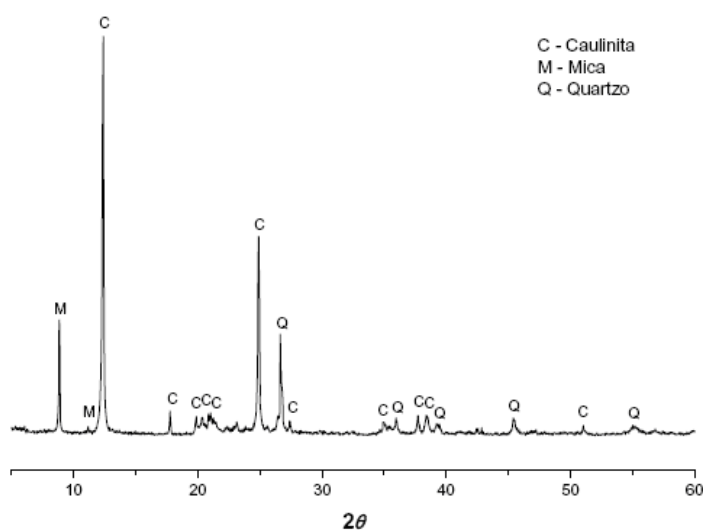
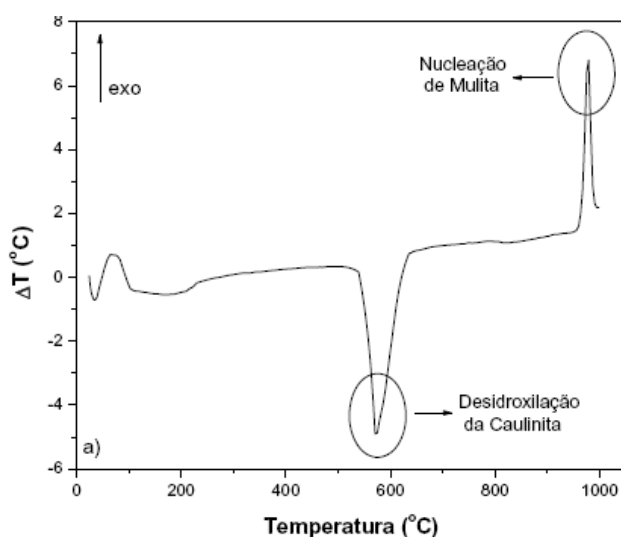


Figura 2.1 - Padrão de difração de raios - X do resíduo de caulim.

O autor estudou também as curvas das análises térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (TG/DTG - diferencial da curva termogravimétrica) do resíduo de caulim. Segundo o mesmo, a curva de ATD apresentou um pico endotérmico em torno de 580°C, provavelmente associado à desidroxilação da caulinita e um pico exotérmico em torno de 980°C, provavelmente relacionado à nucleação de mulita. Com base na curva de TG e DTG observa-se uma acentuada perda de massa entre 450 e 600°C e entre 780 e 860°C, associadas provavelmente com a desidroxilação da caulinita e da mica respectivamente. Verifica-se uma perda total de massa de 6,5%.

a)



b)

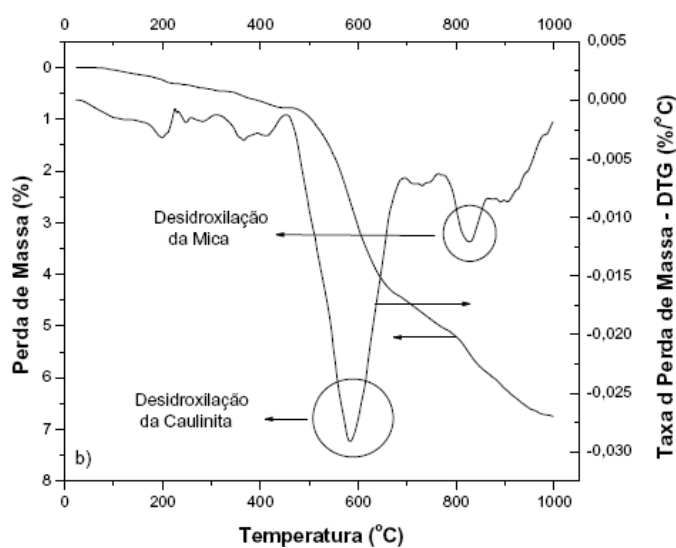


Figura 2.2. Curvas de a) análise térmica diferencial e b) termogravimétrica e diferencial termogravimétrica do resíduo de caulim

L. N. L. Santana e outros estudaram a distribuição do tamanho de partículas do resíduo de caulim e verificaram que o resíduo apresenta um tamanho médio de partículas de 54,35 μm e uma larga distribuição de tamanhos, com $D_{10} = 5 \mu\text{m}$, $D_{50} = 58 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 130 \mu\text{m}$. Observaram uma distribuição de tamanho de partículas multi-modal, com uma elevada fração de partículas com diâmetro médio equivalente superior a 40 μm .

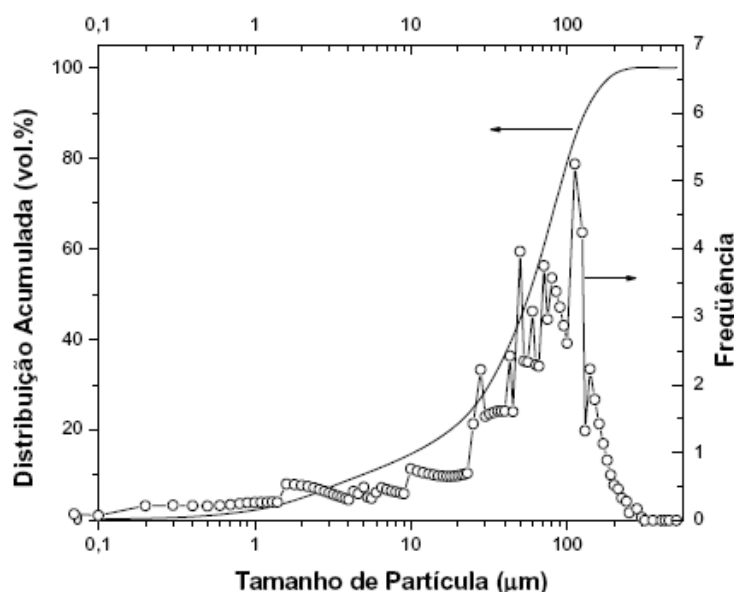


Figura 2.3 - Distribuição do tamanho de partícula do resíduo de caulim

L. N. L. Santana e outros também verificaram a absorção de água e módulo de ruptura à flexão dos corpos-de-prova confeccionados por prensagem uniaxial e observaram um aumento da absorção de água com a elevação da quantidade de resíduo incorporado às formulações, independentemente da temperatura de queima. Concluíram que esse aumento foi mais acentuado nos corpos-de-prova queimados na temperatura de 1000°C. Com a queima a 1000°C a formulação sem resíduo apresenta uma absorção de água significativamente inferior às determinadas após queima a 800 e 900°C, fazendo com que a variação da absorção com a adição de resíduo seja mais acentuada.

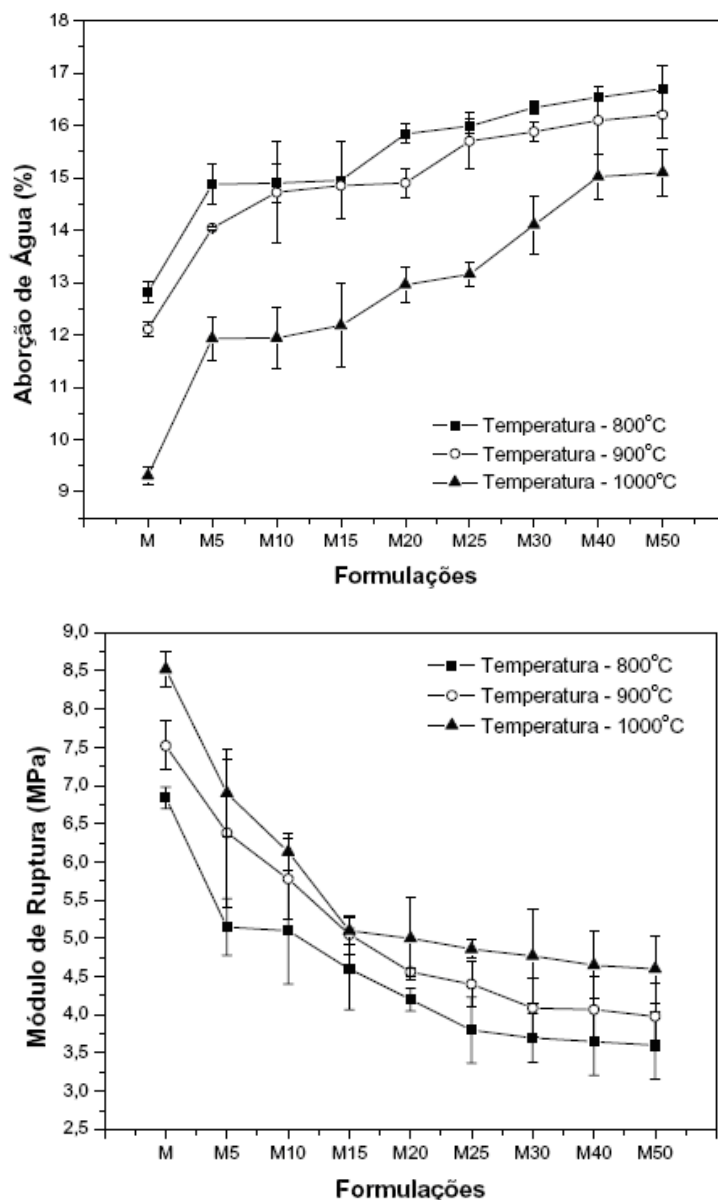


Figura 2.4 - Absorção de água e módulo de ruptura dos corpos-de-prova.

Observaram a diminuição do módulo de ruptura à flexão com o aumento da quantidade de resíduo incorporado às formulações. Esse comportamento foi observado em todas as temperaturas de queima utilizadas no estudo desses autores. Verificaram também que a queda do módulo de ruptura é mais acentuada até teores de 15% de resíduos, a partir de então o decréscimo é mais suave.

Com base em indicações da literatura de SOUZA SANTOS (módulo de ruptura mínimo de 5,0 MPa), os autores constataram que as formulações com incorporações de resíduo em teores de até 20% podem ser utilizadas em cerâmica vermelha. Analisando que atualmente a técnica de prensagem é utilizada comercialmente apenas para confecção de blocos maciços, tem-se, de acordo com BARZAGHI, L., SALGE, A. (módulo de ruptura

mínimo de 1,5 MPa), que composições com teores de até 50% de resíduo podem ser utilizadas na confecção de blocos maciços.

2.3.3. ARGILA

Argilas estão espalhados pela superfície da terra chegando a basicamente 75% das rochas sedimentares do planeta. Há uma grande variedade de materiais possíveis de classificação neste grupo, quase todos possuem composição semelhante, mas há pequenas variações. São materiais plásticos, pois têm a propriedade de quando misturados com água em devidas proporções, apresentarem a possibilidade de serem amassados e trabalhados mantendo a forma que se quer. Quando secos ainda crus basta adicionar água para que voltem ao estado de plasticidade.

A argila tem como função fornecer as características plásticas a verde, portanto, garantindo melhores propriedades durante a fase de compactação e resistência mecânica após secagem. Da mesma forma que as argilas, o caulim confere plasticidade, sendo fundamental, do ponto de vista composicional, para aumentar o teor de alumina e auxiliar na brancura do produto. (RODRIGUEZ, 2004).

As argilas apresentam uma grande variedade de composições, e são formadas principalmente por uma mistura de argilominerais (partículas cristalinas extremamente finas) as quais adquirem plasticidade quando umedecida e tornando-se duras após a secagem e queima. Esse material é composto principalmente por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Fazem parte também da argila, matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e também certos minerais não cristalinos. (SOUZA SANTOS, 1989, GOMES, 1986, NORTON, 1973).

O campo de aplicação das argilas é bastante amplo, podendo ser aplicada em cargas para enchimento, como ligantes, agente catalítico, pigmentos, abrasivos e agentes de suspensão.

Para GRIM (1962), as propriedades das argilas utilizadas na produção de materiais cerâmicos, são determinadas pela composição mineral, presença de matéria orgânica, sais solúveis e pela distribuição do tamanho de suas partículas.

A granulometria da argila, segundo Gomes (1988) é uma das características mais importantes dos minerais argilosos e que governa muito de suas propriedades.

A plasticidade da argila é definida como a propriedade do material que permite a ele ser deformado através de uma força sem sua ruptura e manter a sua forma após a remoção desta força. Quando misturados à pequena quantidade água, os materiais argilosos em geral desenvolvem a plasticidade.

2.4 LEGISLAÇÕES DESTINADAS AOS EMPREENDIMENTOS QUE EXPLORAM OS RECURSOS MINERAIS

Em 1989, o Decreto Federal nº 97.632 definiu, em seu artigo 1º, que os empreendimentos que se destinam à exploração dos recursos minerais deverão submeter seus projetos à aprovação dos órgãos federais, estaduais e municipais competentes deverão executar o Estudo de Impacto Ambiental (EIA), o Relatório de Impacto Ambiental, bem como o Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD). E aqueles empreendimentos já existentes deverão regularizar sua situação por meio de um PRAD.

No Brasil, o primeiro dispositivo legal, visando a minimizar os impactos negativos causados por mineração, entre elas as de argila (caulim), foi a Lei nº 6938, de 31/08/1981, que, através do Decreto Federal nº 88.351, instituiu o Licenciamento Prévio (LP), Licenciamento de Instalação (LI) e Licenciamento de Operação (LO). A partir de 1986, com a Resolução do CONAMA nº 01, estabeleceram-se as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para o uso e implementação da Avaliação de Impactos Ambientais (AIA) como instrumento da Política Nacional do Meio Ambiente (Bursztyn, 1994).

2.5 PROCESSAMENTO CERÂMICO

2.5 PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O processamento cerâmico é constituído de várias etapas, desde a preparação da matéria-prima (coleta, tratamento do material coletado, moagem, mistura e homogeneização), para em seguida ser conformado de acordo com o tipo do produto. Após a conformação, os corpos verdes são submetidos à secagem para a retirada da umidade das peças. Na etapa de queima as peças são submetidas a tratamento térmico em fornos sendo aí em que os produtos adquirem as propriedades finais.

Conforme (ZANDONADI,1988), na indústria cerâmica os processos são tão variados quanto os produtos, havendo desde o mais rudimentar, como produção de tijolos, até os mais complicados que exigem rigorosos controles das matérias-primas e de cada etapa do processo, como na fabricação de sanitários ou de pisos por monoqueima, em modernas instalações industriais.

Ressalve-se que, nem todas as indústrias devem realizar seu processamento da mesma maneira ou com os mesmos equipamentos e operações indicadas. A quantidade de equipamentos e formato da planta da fábrica depende do tipo de produto, da quantidade e qualidade das peças fabricadas.

A lavra das argilas é feita como atividade informal através de retroescavadeiras, tratores de esteira, tratores de pneu com buldozer, escavadeiras Ponklan, etc. Em todos os casos, as jazidas são a céu aberto, com as cavas apresentando formatos irregulares de diversas profundidades

O processamento do caulim não difere muito ao da cerâmica; a lavra do caulim no município do Equador é feita como atividade informal onde, por muitas vezes a principal máquina é o próprio homem. Esses trabalhadores são conhecidos por homens tatus devido à precariedade de condições de trabalho.

No Rio Grande do Norte, não há um planejamento para a realização da lavra nem se conhece a espessura da camada ou a sua variação composicional, ela é feita de maneira improvisada. Não há a preocupação ambiental de recuperar a área lavrada, embora esta atividade necessite de planejamento e acompanhamento feito por profissionais qualificados (CARVALHO, 2001).

Após a lavra, os minerais são transportado por caminhões até o pátio das industrias para serem estocados.

2.5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Na indústria de cerâmica, o critério geral para formular composições argilosas é utilizar um componente plástico - que naturalmente é argila - um material fundente, é um material relativamente inerte que atua como enchimento. O argilomineral predominante existente nas argilas para uso em cerâmica vermelha é a ilita, e na cerâmica branca é a caulinita.

A composição granulométrica das argilas e seus respectivos campos de aplicação são previstos no diagrama triaxial de Winkler, apresentado na Figura 2.5. Este diagrama ternário apresenta a distribuição granulométrica e dá uma idéia da composição mineralógica e das características físico-químicas das argilas (ELIAS,1995).

A Tabela 1 apresenta as diversas regiões do diagrama de Winkler e suas respectivas composições granulométricas que as massas cerâmicas podem assumir em função do produto desejado. A própria distribuição granulométrica dá uma idéia da composição mineralógica e das características físico-mecânicas das argilas.

As diferentes faixas de granulometria são determinantes na textura, plasticidade retração de secagem e resistência dos produtos fabricados.

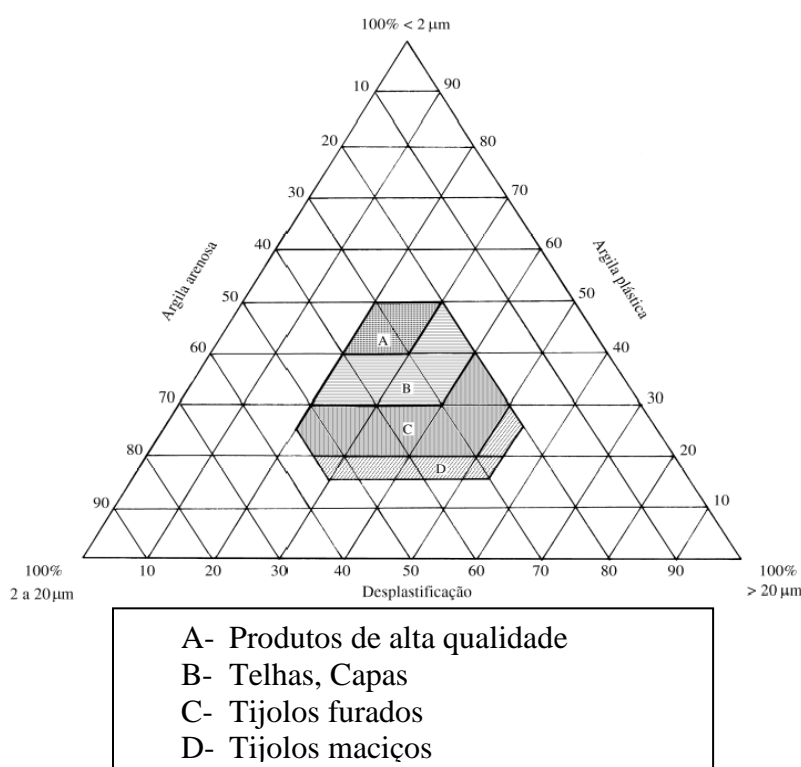
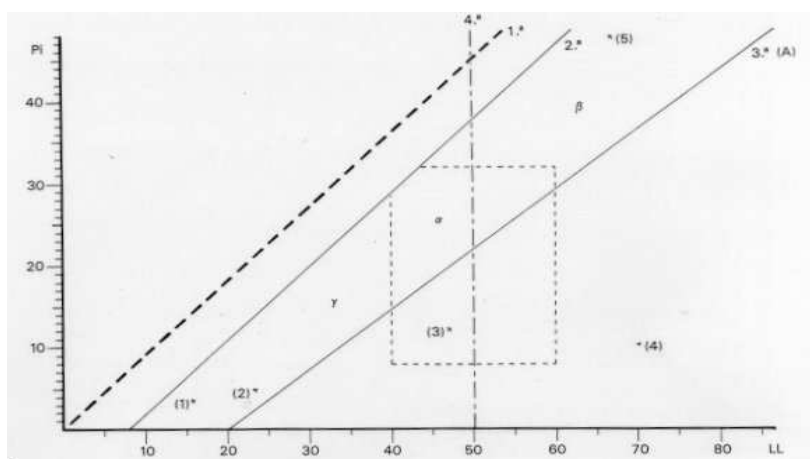


Figura 2.5 - Diagrama de Winkler (PRACIDELLI E MELCHIADES, 1997).

A análise granulométrica foi realizada através da técnica de classificação de partículas por difração à laser. O equipamento utilizado foi um Granulômetro à Laser modelo 920L, Cilas, alocado no Laboratório de Cerâmica e Metais Especiais da UFRN. Utilizou-se para dispersar, 2 g de amostra para 2 mL de detergente neutro em 10mL de água destilada. A dispersão se deu no tempo de 60 s.

2.5.2 PLASTICIDADE DE MASSAS ARGILOSAS

A plasticidade é uma propriedade fundamental das argilas e aparece pela adição de quantidades de água adequadamente, formando-se uma massa pastosa, que possa manter a forma após a retirada do esforço deformante. Os índices de Atterberg são conhecidos como a quantidade de água necessária para o início do fenômeno denominado *limite de plasticidade*, e para o fim do estado denominado limite de liquidez. A diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade denomina-se *índice de plasticidade*, o qual define as zonas que determinam características das argilas para a aplicação requerida. O diagrama de Casagrande apresentado na Figura 2.6, tem sido utilizado com sucesso para a caracterização da plasticidade de uma argila.



α = Zona de máxima trabalhabilidade;

β = Zona de argilas demasiadamente plásticas;

γ = Zona de argilas demasiadamente não plásticas; (1) Argila não utilizável; (2) Argila demasiadamente não plástica; (3) Argila usada normalmente; (4) Argila tipo Caulim; (5) Argila muito plástica.

Figura 2.6 - Diagrama de Casagrande (BRUGUERA, 1986).

A Plasticidade em argilas é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e da ação lubrificante da água entre as partículas; sua influência é determinante na conformação das peças e na resistência mecânica dos corpos verdes, necessária para o seu manuseio até o secador.

Alguns fatores influem na plasticidade, são eles: granulometria e distribuição do tamanho das partículas; forma das partículas; anisotropia das partículas (comprimento, largura e espessura); presença de maior ou menor quantidade de água, que é o lubrificante

natural; presença ou não de matéria orgânica que, sendo substância coloidal, aumenta a plasticidade; presença de sais solúveis e/ou eletrólitos que interferem nas forças de atração (Van der Waals) entre as partículas, aumentando ou principalmente reduzindo estas forças;

Normalmente, numa argila, a água de plasticidade é levemente superior ao índice de plasticidade de argilas que serão trabalhadas na forma plástica. Esta água de plasticidade, que é necessária para a formação de peças por extrusão, fica em torno de 20% do índice de plasticidade (SOUZA SANTOS, 1986).

2.5.3 SECAGEM

A secagem pode ser natural, artificial ou mista. Esta etapa consiste na eliminação da água utilizada na conformação das peças.

Logo após a conformação da peça cerâmica, a água está distribuída quase que homogeneamente entre as partículas de argila da peça cerâmica. A água precisa ser retirada homogeneamente, já que sua saída faz com que as partículas se aproximem, diminuindo o tamanho da peça, produzindo retração linear em todas as suas dimensões. No caso de não haver uma eliminação homogênea da água, poderá acarretar roturas, trincas e até a quebra da peça.

Quanto mais espessa a peça, mais demorada e difícil é o seu processo de secagem (ELIAS,1995). A velocidade de evaporação da água em uma superfície livre depende de vários fatores, sendo os principais: temperatura do ar, velocidade do ar, teor de água no ar (umidade) e temperatura da água.

Peças cerâmicas quando submetidas à secagem apresentam uma propriedade de retrair-se, chamada retração linear de secagem. Esta propriedade é determinada pela medida da variação do comprimento ou volume de um corpo de prova, quando a argila é seca a 105-110 °C. Apresenta grande influência na conformação ou moldagem de peças grandes, pois uma grande retração necessita de secagem muito lenta para evitar trincas e se obter as dimensões desejadas.

Nas cerâmicas do Rio Grande do Norte a secagem é predominantemente natural, em razão do clima quente, mas também existe a artificial. A secagem em galpões é usada com sucesso para qualquer produto. Neste caso, o tempo de secagem é bastante variável.

2.5.4 SINTERIZAÇÃO

A sinterização de materiais cerâmicos pode envolver uma série de reações físicas e químicas complexas e mecanismos de reação.

No estágio inicial, o crescimento do pescoço ocorre devido ao fluxo viscoso de material vítreo dotado de suficiente tensão superficial. A sinterização alcança taxas elevadas quando o vidro é aquecido até seu ponto de amolecimento. Nesta fase, se o aquecimento não for devidamente controlado pode haver uma queda brusca na taxa de sinterização. Além disso, gás aprisionado ou com elevada pressão devido a altas temperaturas, bem como coalescência de poros, podem causar alargamento dos poros e expansão do volume, um fenômeno conhecido como inchamento.

Quando um líquido cobre eficientemente os grãos, o material é geralmente sinterizado em temperaturas mais baixas e a densidade alcançada é superior, bem como pode apresentar menor crescimento de grãos. A sinterização em presença de fase líquida geralmente é distribuída de forma homogênea no sistema, para se evitar taxas de densificação diferenciadas e conseqüente anisotropia nas propriedades do corpo sinterizado. O líquido aproxima as partículas, sendo que partículas angulares podem rotacionar, permitindo seu deslizamento e rearranjo espacial para uma configuração mais empacotada. Além disso, é importante notar que o sólido deve apresentar boa solubilidade no líquido, bem como o líquido deve ter alta difusividade. Estes requisitos aumentam a taxa de transporte de massa e a contração do material sinterizado.

JÚNIOR (2000) evidencia que os materiais à base de argila quando aquecidos a temperaturas elevadas, passam por reações consideravelmente complexas. Uma dessas reações é a vitrificação, a formação de um vidro líquido que flui para dentro e preenche parte do volume dos poros. O grau de vitrificação depende da temperatura e do tempo de cozimento, bem como da composição do corpo. A temperatura na qual a fase líquida se forma é deduzida pela adição de agentes fundentes, como o feldspato. Essa fase fluida escoar ao redor das partículas não fundidas que permanecem no meio e preenche os poros, como resultado de forças de tensão superficial (ou ação capilar); uma contração de volume também acompanha esse processo. Com o resfriamento, essa fase fundida forma uma matriz que resulta em um corpo denso e resistente. Dessa forma, a microestrutura final consiste em uma fase vitrificada com partículas de quartzo e alguma porosidade. A Figura 2.7 mostra uma

micrografia eletrônica de varredura de uma porcelana sinterizada onde estes elementos microestruturais podem ser vistos.

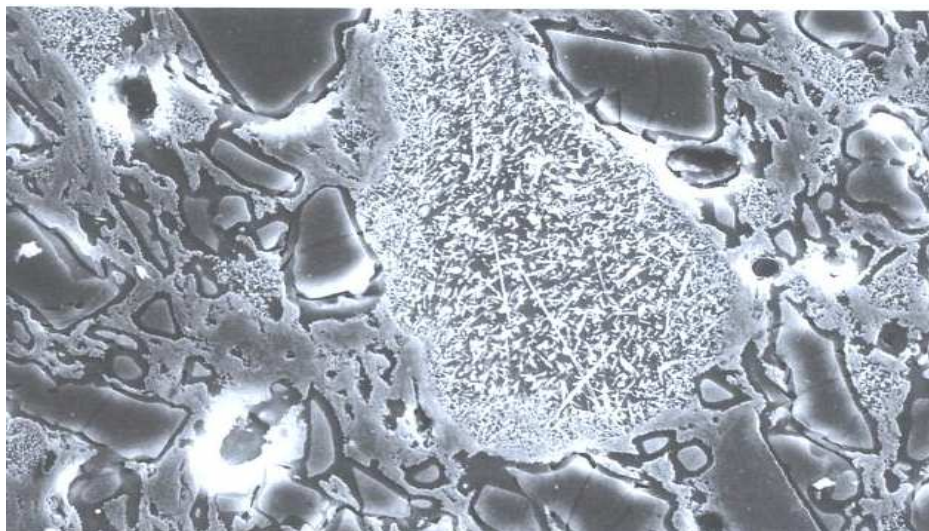


Figura 2.7 - Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra sinterizada de porcelana (ampliação de 1500X), (H.G Brinkies, Swinburne, University Technology, Hawthorn Campus, Hawthorn, Victoria, Austrália).

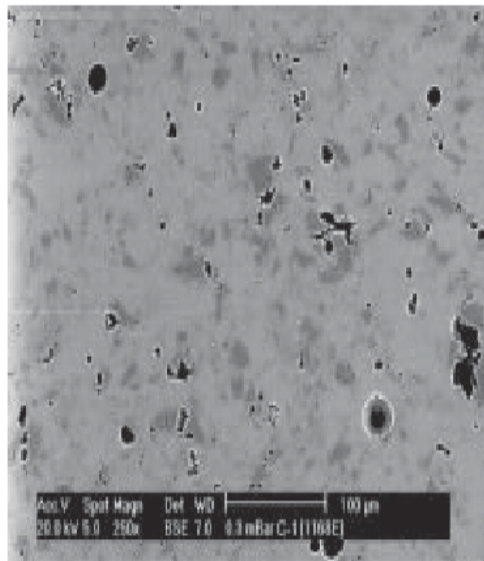
Podem ser vistas as seguintes características distintas: grãos de quartzo (grandes partículas escuras envolvidas por escuras bordas), regiões de feldspato parcialmente dissolvido (pequenas áreas sem características distintas); agulhas de mulita; e poros (buracos de borda branca). Além disso podem ser observadas trincas dentro das partículas de quartzo, as quais foram formadas durante o resultado da diferença na contração de volume entre a matriz vítrea e o quartzo.

Com relação às transformações termoquímicas por que passam as argilas ao serem submetidas a tratamento térmico, alguns autores descrevem vários eventos. Segundo (BRUGUERA, 1986, SOUZA SANTOS, 1986, ZANDONADI, 1996), as argilas iliticas perdem água entre 100 e 200°C. A desidroxilação ocorre entre 450 e 600°C, podendo ou não haver destruição da estrutura cristalina nessa faixa de temperatura. Acima de 600°C, as iliticas sofrem pequena expansão. Ao redor de 880°C, completa-se a destruição da estrutura cristalina, seguindo-se a recristalização na forma de espinélio, o que se mantém até 1200°C, quando ocorre a formação de mulita e sílica amorfa; por volta de 1400°C ocorre a fusão completa.

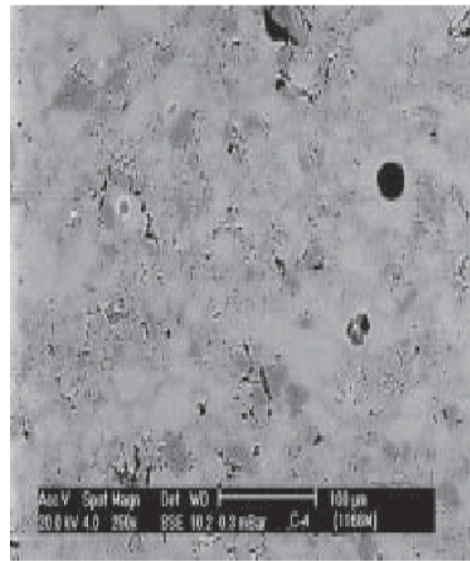
A influência da composição das matérias-primas sobre as fases também foram estudadas por SANCHEZ *et al* (2001), na queima de gres-porcelanato a partir da brancura como na resistência mecânica. As matérias-primas utilizadas na fabricação do gres porcelanato caracterizam-se por serem compostas geralmente por uma porcentagem variável (30-50% em peso) de caulim e/ou argilas ilitico-cauliníticas, e uma proporção similar a anterior de feldspatos sódico-potássicos. Adicionalmente, são empregadas outras matérias-primas, tais como, areia, bentonitas, carbonatos alcalinos-terrosos, talco, dentre outros.

Durante a queima, as matérias-primas que contêm minerais alcalinos, produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Isso faz com que este líquido penetre nos poros, sendo eliminados gradativamente por força de capilaridade. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina se forma – a mulita. O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e partículas de quartzo que não se dissolveram vão se dispersando por todo o material.

A Figura 2.8, corresponde as imagens de superfícies de corpos de prova com composições de 5% e 25% de mulita. As imagens escurecidas das superfícies de fratura dos corpos-de-prova correspondem a partículas de quartzo, parcialmente dissolvidas, com se pode observar pelos contornos arredondados e por muitas trincas, como consequência devido a diferença dos coeficientes de expansão térmica entre as partículas de quartzo e a matriz vítrea. Nesta imagem também se observa regiões com poros irregulares de tamanho pequeno. Estes poros permanecem no *bulk*, devido à alta viscosidade da fase vítrea. A Figura 7(b) apresenta um número maior de poros devido ao volume maior do teor de mulita do que a Figura 7 (a).



7 (a)



7 (b)

Figura 2.8 - Imagens de MEV das superfícies de fratura de composições diferentes de caulim. (a) 5% de mulita. (b) 25% de mulita (SANCHEZ, et al, 2001).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão descritos os procedimentos experimentais desde a coleta das matérias-primas, processamento, caracterização química e mineralógica, e conformação dos corpos-de-prova. Estão ainda relatados, os procedimentos de secagem, queima e caracterização tecnológica dos produtos acabados, incluindo-se, a análise microestrutural dos corpos-de-prova sinterizados em diversas temperaturas.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais e a metodologia utilizados, bem como os equipamentos e técnicas de caracterização são apresentados neste capítulo. No fluxograma da figura 3.1 está contido de uma forma geral, o procedimento utilizado à metodologia.

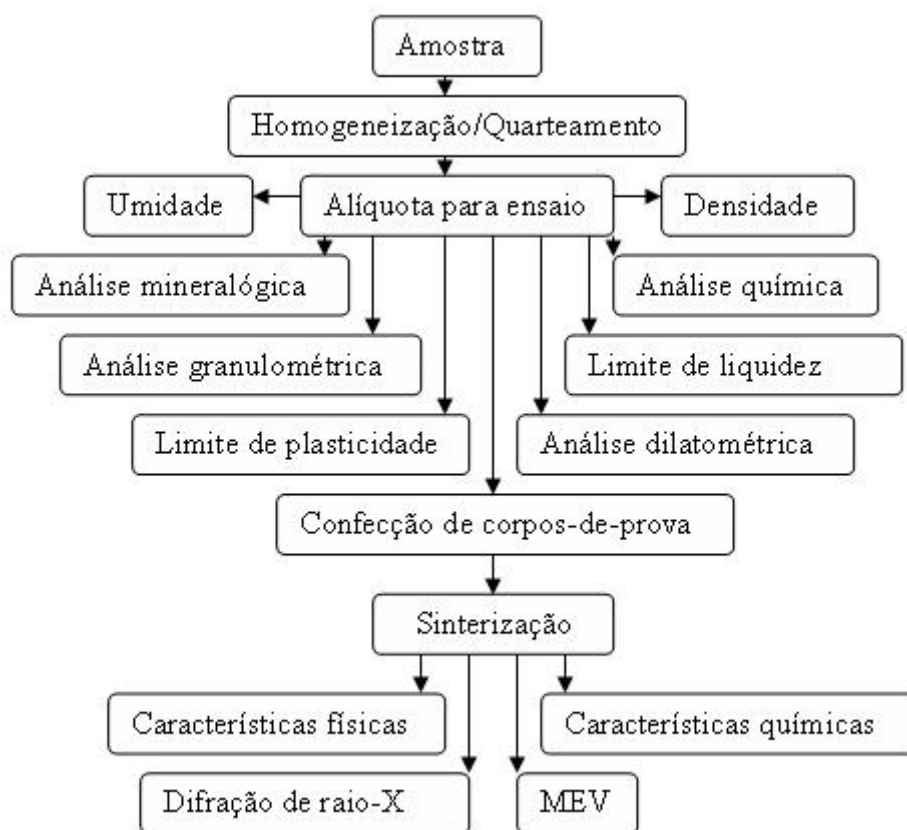


Figura 3.1 - Fluxograma usado para a caracterização do caulim.

Foi coletada amostra do resíduo de caulim de uma empresa localizada na divisa dos estados do Rio Grande do Norte com a Paraíba.

A primeira etapa do trabalho estará voltada para caracterização o resíduo de caulim visando uma valorização do mesmo; após essa etapa, o resíduo em questão será adicionado à argila para a obtenção de cerâmica branca. A argila também será caracterizada para verificação de suas propriedades.

Para realizar o estudo de obtenção da cerâmica branca usando resíduo de caulim, foram utilizadas duas matérias-primas básicas: argila caulínica e resíduo de caulim.

3.2 HOMOGENEIZAÇÃO E QUARTEAMENTO

Os ensaios realizados foram feitos com amostras representativas obtidas a partir da homogeneização e quarteamento da amostra primária.

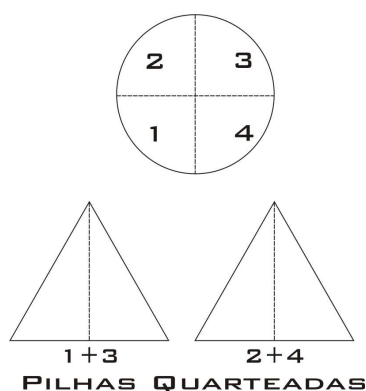


Figura 3.2 - Representação de pilhas quarteadas

O método de homogeneização e quarteamento utilizado foi o do tipo Pilha Cônica devido a este método proporcionar na preparação da pilha cônica uma boa homogeneização do material. Dividiu-se a amostra em quatro setores iguais.

O quarteamento é feito formando-se duas novas pilhas. Caso seja necessário dividir ainda mais a amostra, toma-se uma destas pilhas e repete-se a operação.

3.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL

Para a determinação da densidade real do caulim, usou-se o método do picnômetro. Esse método se procede da seguinte forma:

- a) Massa do picnômetro vazio com sua rolha (P_p); b) Massa do picnômetro e os fragmentos de caulim ($P_{p+amostra}$); c) Massa do picnômetro mais água destilada mais amostra ($P_{p+amostra+água}$), tomando cuidado para que a água suba o capilar da rolha e que nenhum excesso de água estivesse presente; d) Massa do picnômetro mais água destilada ($P_{p+água}$).

Após determinação das massas os valores são substituídos na equação

$$D = \frac{P_{p+amostra} - P_p}{(P_{p+água} + P_{p+amostra} - P_p - P_{p+amostra+água})} \quad (5.1)$$



Figura 3.3 - Picnômetro – ensaio de densidade.

3.4 LIMITE DE LIQUIDEZ

O Limite de Liquidez é o teor de umidade que separa o solo do estado líquido para o estado plástico. É o teor de umidade a partir do qual o solo pode ser moldado e conservar a forma que lhe foi dada.

A determinação do Limite de Liquidez é normalizada pela NBR 6459/1984.

A aparelhagem ou o dispositivo com o qual se executa o ensaio é o que se segue: cápsula de porcelana, espátula, aparelho de casa grande, cinzel, balança.

Toma-se 150 g da amostra com granulometria inferior a 325# e coloca-se numa cápsula de porcelana, adicionando água destilada em pequenos incrementos, amassando e revolvendo, vigorosa e continuamente com auxílio da espátula, de forma a obter uma pasta homogênea, com consistência tal que sejam necessários cerca de 30 golpes para fechar a ranhura.

Transfere-se parte da mistura para a concha, moldando-a de forma que na parte central a espessura seja da ordem de 10 mm.

Realizar esta operação de maneira que não fiquem bolhas de ar no interior da mistura.

Dividir a massa de solo em duas partes, passando o cinzel através da mesma, de maneira a abrir uma ranhura em sua parte central, normalmente à articulação da concha. O cinzel deve ser deslocado perpendicularmente à superfície da concha.

Golpeia a concha contra a base do aparelho, deixando-a cair em queda livre, girando a manivela à razão de duas voltas por segundo. Anotar o número de golpes necessários para que as bordas inferiores da ranhura se unam.

Transferir imediatamente uma pequena quantidade do material de junto das bordas que se uniram para uma cápsula de alumínio para determinação da umidade.

Adicionar água destilada à amostra e homogeneizar durante pelo menos 03 (três) minutos, amassando e revolvendo vigorosa e continuamente com auxílio da espátula.

Repetir as operações de modo a obter pelo menos 05 (cinco) pontos no ensaio, cobrindo o intervalo de 30 a 15 golpes.

Com os resultados obtidos, construir um gráfico no qual as ordenadas (em escala logarítmica) são os números de golpes e as abscissas (em escala aritmética) são os teores de umidade correspondentes e ajustar uma reta pelos pontos assim obtidos. Com isso pode se obter na reta o teor de umidade correspondente a 25 golpes que é o Limite de Liquidez do solo.

O resultado obtido para o Limite de Liquidez deve ser expresso em porcentagem, aproximando para o número inteiro mais próximo.

Deve ser indicado o processo de preparação da amostra (com ou sem secagem prévia ao ar).

Na impossibilidade de se conseguir a abertura da ranhura ou o seu fechamento com mais de 25 golpes, considerar a amostra como não apresentando Limite de Liquidez.



Figura 3.4 - Aparelho de Casagrande.

3.5 LIMITE DE PLASTICIDADE

O Limite de Plasticidade é o teor de umidade que separa o solo do estado plástico para o estado semi-sólido. É o teor de umidade à partir do qual o solo não mais pode ser moldado pois começa a apresentar sinais de fissuras, rachaduras, quebras.

A determinação do Limite de Plasticidade é normalizado pela NBR 7180/1984.

A aparelhagem ou dispositivo com o qual se executa o ensaio é o que se segue: cápsula de porcelana, espátula, vidro esmerilhado, cápsula de alumíneo.

Toma-se 150 g da amostra com granulometria inferior a 325# e coloca-se numa cápsula de porcelana, adicionando água destilada em pequenos incrementos, amassando e revolvendo, vigorosa e continuamente com auxílio da espátula, de forma a obter uma pasta homogênea, com consistência plástica.

Tomar cerca de 10 g da amostra assim preparada e formar uma pequena bola, que deve ser rolada sobre a placa de vidro com pressão suficiente da palma da mão para lhe dar forma de cilindro.

Se a amostra se fragmentar antes de atingir o diâmetro de 3 mm, retorna-la a cápsula de porcelana, adicionar água destilada, homogeneizar durante pelo menos 03 (três) minutos, amassando e revolvendo vigorosa e continuamente com auxílio da espátula e repetir o passo anterior.

Se a amostra atingir o diâmetro de 3 mm e comprimento da ordem de 100 mm, transfere-a imediatamente as partes do mesmo para a cápsula de alumínio, para determinação da umidade.

Repetir as tomadas de pontos de forma a obter-se pelo menos mais 03 (três) teores de umidade.

Considerar satisfatórios os valores de umidade obtidos quando, de pelo menos 03 (três), nenhum deles diferir da respectiva média em mais de 5% dessa média.

O resultado final, média de pelo menos 03 (três) valores de umidade considerados satisfatórios deve ser expresso em porcentagem, aproximado para o inteiro mais próximo.

Deve ser indicado o processo de preparação da amostra (com ou sem secagem prévia ao ar).

Na impossibilidade de se obter o cilindro de 3 mm de diâmetro considerar a amostra como Não Plástica (**NP**).

3.6 ÍNDICE DE PLASTICIDADE

O índice de plasticidade do material é obtido segundo a equação

$$IP = LL - LP \quad (5.2)$$

Onde:

IP = Índice de Plasticidade;

LL = Limite de Liquidez;

LP = Limite de Plasticidade.

O resultado final deve ser expresso em porcentagem.

Quando não for possível determinar o Limite de Liquidez ou o Limite de Plasticidade, anotar o IP como Não Plástico (**NP**).

A classificação dos solos quanto ao índice de plasticidade se dá da seguinte forma: fracamente plástico ($0\% < IP < 5\%$), Medianamente plástico ($5\% < IP < 15\%$), altamente plástico ($IP > 15\%$)

3.7 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A classificação tem como objetivo a separação de um material em duas ou mais frações com partículas de tamanhos distintos. A classificação a úmido foi escolhida devido à amostra ser composta por partículas com granulometria muito fina, o que impossibilitaria a separação eficaz a seco por peneiramento.

Quando uma partícula cai livremente no vácuo, ela está sujeita a uma aceleração constante e sua velocidade aumenta indefinidamente, qualquer que seja o seu tamanho ou densidade. Se, contudo, a partícula cai num outro meio que não seja o vácuo, este oferece uma resistência ao seu movimento, a qual aumenta em razão direta com a velocidade, até atingir um valor constante. Quando as duas forças que atuam na partícula (gravitacional e de resistência do fluido) se tornam iguais, a partícula atinge uma velocidade denominada terminal e passa a ter uma queda com velocidade constante.

A natureza da resistência do fluido depende da velocidade de queda. Para baixas velocidades o movimento é suave, pois a camada de fluido em contato com a partícula move-se com ela, enquanto o fluido como um todo permanece estático. Para altas velocidades a principal resistência é atribuída à perturbação do fluido, como um todo, pela partícula, caracterizando um regime denominado turbulento.

Independente do regime que predomine, a aceleração da partícula tende a decrescer rapidamente com o tempo, sob a ação das forças atuantes, e a velocidade terminal é sempre atingida.

3.8 ANÁLISES QUÍMICA

A composição química das matérias-primas foi obtida por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX). Para isso, utilizou-se o equipamento de raios X XRD-7000, do Laboratório de Ensaio de Materiais do CTGÁS.

Para realizar as análises, as amostras encontravam-se com granulometria inferior a 325 mesh (44 μm). Foi utilizado o método semiquantitativo, numa atmosfera de vácuo. Os resultados obtidos são apresentados em forma de óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes. Por limitação do método, somente elementos entre Na (12) e U (92), na tabela periódica, são detectados.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios-X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases. (ALBERS, 2002)

3.9 ANÁLISE MINEALÓGICA

A caracterização mineralógica engloba a identificação dos minerais numa amostra e a sua quantificação. A identificação dos minerais é baseada nas propriedades que o definem como o mineral, ou seja, composição química e estrutura, e propriedades físicas decorrentes.

Para a caracterização, normalmente, se trabalha em escala microscópica, apesar das observações em escala mesoscópica (amostra de mão) serem muito úteis, permitindo a identificação de boa parte dos minerais mais importantes. Os métodos mais empregados para identificação dos minerais nessa escala são as microscopias ópticas (lupa, microscópio estereoscópico, microscópio petrográfico de luz transmitida e luz refletida) e eletrônica, e a difração de raios X.

Para analisar a mineralogia das matérias-primas, ensaios de DRX foram realizados. Para cada amostra, separou-se uma quantidade suficiente para a análise e moeu-se toda esta parte até granulometria inferior a 325 mesh (44 μm). Em seguida usou-se o procedimento padrão de preparação das amostras por prensagem manual do pó. O equipamento utilizado foi o XRD-6000 da Shimadzu com tubo de Cu (1,54056 Å). A tensão utilizada foi de 40kV e a corrente de 30mA, com varredura de 2° a 80° para 2 θ , com

velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A identificação das fases de cada matéria-prima analisada foi dada por comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões no software JCPDF cadastradas no ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data).

O método empregado para analisar as amostras em estudo foi a difração de raios X e para determinação mineralógica e fluorescência de raios X para determinação da composição química.



Figura 3.5 - Difratômetro de raios-X XRD-7000



Figura 3.6 - Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva

3.10 ANÁLISE DILATOMÉTRICA

Os corpos-de-prova utilizados apresentavam secção circular de aproximadamente 9mm e altura de 10 de diâmetro. As amostras foram aquecidas a uma velocidade de 5°C/min até a temperatura de 1000°C, utilizando-se uma atmosfera de ar sintético a uma vazão de 50mL/min.

O coeficiente de dilatação térmica linear é aproximadamente constante para a maior parte dos materiais para intervalos pequenos de variação de temperatura, sendo função do tipo de ligação química predominante no material e podendo também variar com a direção em substâncias cristalinas anisotrópicas.

As medidas de expansão térmica podem ser tanto absolutas quanto diferenciais. A escala de medição situa-se fora do forno e os deslocamentos da amostra (e da referência, no caso de medidas diferenciais) são transmitidas por hastes idênticas.

A curva de dilatação-retração deve ser sempre obtida com aumento lento de temperatura, de modo a ser estabelecido o equilíbrio entre a amostra e o forno, uma vez que, devido à diferença de calor específico e densidade do corpo cerâmico e da haste metálica, eles se comportam diferentemente durante o aquecimento e resfriamento; também as reações endo ou exotérmicas produzidas no interior do corpo cerâmico tem por efeito aumentar ainda mais a diferença entre as temperatura do forno e a temperatura do corpo-de-prova. Para amostras cruas, a velocidade máxima de aquecimento deve ser de 33°C/h para a obtenção de medidas precisas, enquanto que para amostras já queimadas, ela pode variar de 100°C/h ata 280°C/h.

A secagem prévia da amostra não deve ultrapassar 60°C para evitar a perda da água absorvida.



Figura 3.7 - Dilatômetro

3.11 PREPERAÇÃO DA MASSA CERÂMICA

Após a caracterização das matérias-primas, em peneiras de 325 mesh, as massas cerâmicas foram elaboradas a partir de três formulações conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Formulação das massas cerâmicas estudadas

Massa Cerâmica	Argila (g)	Resíduo de Caulim(g)	% de Argila adicionada ao Resíduo
1	60	140	30
2	70	130	35
3	92	108	46

Essas formulações foram devidas aos resultados obtidos nos ensaios de liquidez e plasticidade como será mostrado e explicado nos resultados e discussão.

As massas tiveram uma adição de 10% da massa de água. Para a dosagem das massas foi utilizada uma balança analítica com resolução de 0,001g da Shimadzu. Misturou-se cada formulação até obter homogeneidade da massa.

3.12 CONFECÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVAS

Para prensar as amostras utilizou-se uma matriz retangular (Figura 9) com punções inferior e superior, fabricada em aço VC 131. Para cada corpo-de-prova foi utilizada uma quantidade de 12 gramas de cada mistura com umidade de 10%. As dimensões da largura e comprimento dos corpos-de-prova obtidos são de 100 mm x 10 mm x 10 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 20 MPa.

Para conferir a densidade dos corpos-de-prova à verde, secaram-se as amostra em estufa a 110°C por 24 h.

Após a secagem, as mesmas foram medidas com um paquímetro digital com resolução de 0,05 mm e pesadas em balança analítica com resolução de 0,001 g da Shimadzu.



Figura 3.8 - Prensa hidráulica

Os corpos-de-prova retangulares foram confeccionados com o objetivo de estudar a absorção d'água, densidade e retração linear de secagem e de queima assim como a resistência a flexão dos mesmos.

O processo de confecção desses corpos não considerou a umidade em que o caulim e a argila se encontravam durante o processo de prensagem.

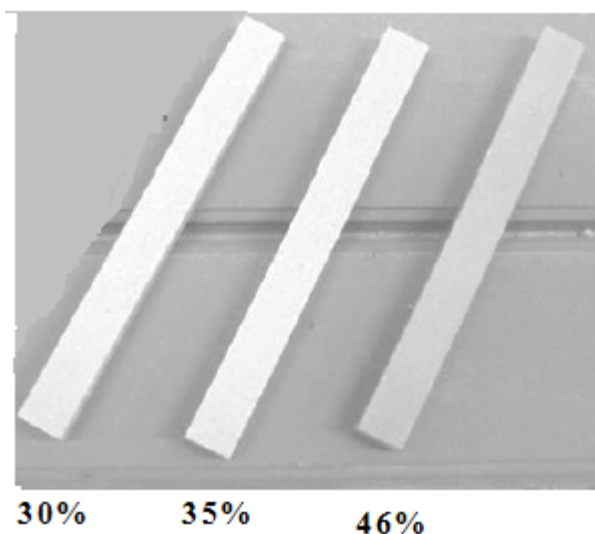


Figura 3.9 – Corpos-de-prova

3.13 SINTERIZAÇÃO

É um processo termicamente ativado, que consiste na consolidação, densificação, recristalização e ligação, obtida por tratamentos térmicos de pós, durante ou após compactação, e em temperatura abaixo do ponto de fusão do componente principal, que envolve transporte de massa em escala atômica.

Do ponto de vista termodinâmico, a sinterização é um processo de não equilíbrio onde a força motora provém da redução de área superficial específica do sistema. Neste sentido, o tamanho das partículas envolvidas exerce grande influência no processo, uma vez que quanto menor o tamanho de partículas maior será a superfície específica de um sistema de partículas (solta ou aglomerada), embora o parâmetro fundamental envolvido no processo seja a temperatura

A força motriz termodinâmica para a densificação é a redução de energia superficial presente no pó a ser compactado. Com o decorrer da sinterização há um decréscimo da área superficial e diminuição da energia livre de superfície pela eliminação de interfaces sólido-vapor, com surgimento simultâneo de interfaces sólido-sólido.

Propriedades como absorção de água, porosidade e massa específica aparente estão relacionadas com sinterização (ZANDONADI, 1995)

A etapa de queima dos corpos-de-prova foi realizada em uma mufla da marca JUNG, modelo 0713, ano 2000 (Figura 13) localizado no CEFET-RN, em atmosfera natural sob patamar de 30 min e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Foram empregadas as temperaturas de patamares: 1175, 1200, 1250 e 1300°C em virtude do gráfico de dilatométrico o qual indica que as amostras iniciam o seu processo de sinterização a partir da temperatura de 1175°C como será mostrado nos resultados e discussão. O resfriamento ocorreu naturalmente com o forno desligado e fechado até temperatura ambiente.



Figura 3.10 – Fotografia da mufla utilizada para a sinterização dos corpos-de-prova localizada no CEFET-RN

3.14 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL

Para conferir as características do produto final obtido, foram realizados ensaios de retração linear (RL), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF) e, análises microestrutural por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

a) ABSORÇÃO D'ÁGUA

A absorção de água é utilizada para classificar todos os revestimentos cerâmicos e definir as especificações a serem seguidas pelo fabricante. A absorção de água também é um indicativo da resistência mecânica de um revestimento cerâmico. Veja a classificação:

Tabela 3.2 – Classificação da cerâmica para revestimento segundo a absorção de água (ANFACER 2002)

Grupos	Absorção de água (%)	Produto
Ia	< 0,5	Grês Porcelanato
Ib	0,5 - 3,0	Grês
IIa	3,0 - 6,0	Semi-Grês
IIb	6,0 - 10,0	Semi-poroso
III	10,0 - AA	Poroso

Segundo CASAGRANDE (2002, p. 25), o uso recomendado para o produto pela ISO 13006 - 6 - Especificações, está definido na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Classificação do produto cerâmico e uso recomendado

Tipo de Produto	Uso recomendado
Porcelanato	Piso e parede
Grês	Piso e parede
Semi-grês	Piso e parede
Semi-poroso	Parede
Poroso	Parede

Fonte Casagrande 2002

Os corpos-de-prova foram pesados em balança analítica logo após a queima e depois submersos em água por 24 h. Passado esse tempo, foram novamente pesados a fim de calcular o quanto de água cada corpo-de-prova absorveu, de acordo com a seguinte equação:

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (5.5)$$

Onde: AA – Absorção d'água em porcentagem

P_u – Peso do corpo-de-prova úmido

P_s – Peso do corpo-de-prova seco (NBR 13818:1997)

b) RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA

Os corpos-de-prova foram medidos com paquímetro digital, antes e depois da queima e com os valores dos seus comprimentos, calculou-se a retração linear de queima, utilizando-se a seguinte equação:

$$RL (\%) = \frac{(L_o - L_f)}{L_o} \times 100 \quad (5.6)$$

Onde: RL – Retração linear de queima em porcentagem;
L_o – Comprimento inicial do corpo-de-prova (mm);
L_f – Comprimento do corpo-de-prova pós queima (mm).

c) POROSIDADE APARENTE

Além das medições realizadas para o cálculo da absorção de água, os corpos-de-prova foram pesados imersos em água, após as 24hs submersos em água, a fim de se calcular a porosidade aparente, de acordo com a seguinte equação:

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (5.7)$$

Onde: PA – Porosidade aparente em porcentagem;
P_u – Peso do corpo-de-prova úmido (g);
P_s – Peso do corpo-de-prova seco (g);
P_i – Peso do corpo-de-prova imerso em água (g).

d) TENSÃO DE RUPTURA E FLEXÃO

De acordo com a NBR 13818, a resistência mecânica a flexão (classificação que determina a carga máxima suportada pela peça, em experimento determinado ensaio de flexão em três pontos), classifica a cerâmica de acordo com a tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Classificação da cerâmica para revestimento segundo a tensão de ruptura em três pontos (ANFACER 2002)

GRUPO	TENSÃO DE FLEXÃO	PRODUTO
la	350-500 MPa	Grés porcelanato
lb	300-400 MPa	Grés
lia	220-350 MPa	Semi-grés
lib	150-220 MPa	Semi-poroso / poroso

Os corpos-de-prova foram medidos nas três dimensões e ensaiados pela máquina de ensaios universal da CONTENCO, modelo 3058A com 250 kN de capacidade.

$$\text{MRF (N/mm}^2\text{)} = \frac{3F \times L}{2b \times h^2} \quad (5.8)$$

Onde: F = força aplicada (em N);

L = distância entre as duas barras de apoio (em mm);

b = medida da base do corpo-de-prova (em m);

h = altura do corpo-de-prova.

e) ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para identificação das fases remanescentes e as novas fases formadas durante o processo de sinterização, foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Para isso, os corpos-de-prova após sinterização foram triturados e utilizada a fração passante em peneira de 200 mesh.

f) ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A caracterização da microestrutura de um material é importante, uma vez que ela é a principal responsável pela ligação entre o seu processamento e as propriedades físicas macroscópicas resultantes. Neste contexto de caracterização, a utilização de imagens, oriundas de variadas fontes (microscopia ótica, microscopia eletrônica, microtomografia com raios-X, etc.) vêm recentemente, com o avanço computacional, se mostrando como técnicas poderosas para a descrição da geometria microestrutural.

De fato, técnicas de análise quantitativa de imagens desempenham um papel essencial permitindo acessar e medir diretamente características da morfologia e da topologia de microestruturas.

Em Coster e Chermant (1989) a análise de imagens é dividida em dois grandes domínios:

I - O domínio de reconhecimento de padrões, cujo objetivo é a identificação de formas, comparando-as com formas conhecidas. Um exemplo é o reconhecimento de caracteres em um documento;

II - O domínio de quantificação das imagens, com o objetivo de uma análise quantitativa da morfologia e da topologia de estruturas.

Trabalha-se com a caracterização dos materiais multifásicos sendo os materiais porosos considerados um caso especial, constituídos de pelo menos, uma fase sólida e uma fase fluídica, os poros.

A caracterização é fundamental uma vez que as propriedades macroscópicas dos materiais multifásicos dependem das propriedades de cada uma das suas fases e do arranjo espacial destas fases, isto é, de sua microestrutura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, será apresentado, comentado e discutido os resultados obtidos nos ensaios realizados, a partir matéria-prima, incluindo-se caracterização química, mineralógica, índices de plasticidade, análises granulométrica e térmicas. Também será discutida a caracterização dos produtos, através dos ensaios de retração de secagem e queima, porosidade, absorção de água, massa específica, ruptura à flexão dos corpos-de-prova e análise microestrutural através de microscopia ótica e eletrônica de varredura para verificação das condições de sinterização dos corpos-de-prova. Nestas análises, procura-se verificar se os resultados obtidos para os diversos ensaios condizem para o uso do resíduo de caulim na cerâmica.

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

As composições químicas das amostras de argila e do resíduo de caulim foram realizadas a partir das alíquotas dos mesmos e estão representados na Tabela 4.1 e 4.2 respectivamente. Dentre os óxidos quantificados para a argila, os que aparecem em maior concentração são Al_2O_3 e SiO_2 . Esses valores são compatíveis com os valores desses óxidos para aplicação em cerâmica branca.

Os percentuais dos óxidos de sílica variaram de 46,61% para a argila a 45,08% para o resíduo, bem próximo aos percentuais da caulinita teórica - 46,5% (SOUZA SANTOS, 1989). Os teores de alumina variaram na argila e no resíduo de caulim de 49,23% a 51,46%, respectivamente. As percentagens de ferro para a argila é de 1,32% constituinte indesejável para materiais de queima clara, pois confere a coloração avermelhada nas cerâmicas após a sinterização. Contudo, este teor constitui um valor aceitável, tendo em vista que muitas empresas da Europa utilizam argilas com porcentagens de Fe_2O_3 acima desse valor, para cerâmica branca (BIFFI, 2002). Para o resíduo de caulim, a porcentagem de óxido de ferro é de 0,75%, caracterizando o material próprio para aplicação em cerâmica branca, uma vez que esse valor é muito baixo. Os outros agentes, óxidos alcalinos e alcalinos terrosos para ambos, argila e caulim, apresentaram, individualmente, baixos valores percentuais, caracterizando assim, a baixa refratariedade dos materiais. No entanto, estes óxidos quando combinados, atuam como fundentes juntamente com o óxido de ferro, que está presente na argila, contribuindo para formação de fase líquida no processo de sinterização (JORDÁN, 1999).

Todos os óxidos se encontram em faixas aceitáveis, para o mercado de cerâmica branca (BIFFI, 2002).

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são mostrados os resultados da composição química em forma de óxido, da argila e do resíduo de caulim, respectivamente, obtidos por fluorescência de raios-x.

Tabela 4.1– Análise química da argila

ÓXIDOS PRESENTES	PROCENTAGEM
Al ₂ O ₃	49,23
SiO ₂	46,61
Fe ₂ O ₃	1,32
TiO ₂	1,22
K ₂ O	0,36
CaO	0,33
Na ₂ O	0,28
MgO	0,22
ZrO ₂	0,9
V ₂ O ₅	0,7
SO ₃	0,5
Outros	0,178

Tabela 4.2 – Caracterização química do caulim

ÓXIDOS PRESENTES	PROCENTAGEM
Al ₂ O ₃	51,43
SiO ₂	45,08
K ₂ O	1,94
Fe ₂ O ₃	0,75
MgO	0,39
CaO	0,09
Outros	0,29

4.2 ANÁLISE MINERALÓGICA

As análises mineralógicas da argila e do resíduo de caulim podem ser observadas nas Figuras 4.1 e 4.2, através dos seus respectivos difratogramas de raios X.

De acordo com os picos característicos de difração é possível constatar que a argila é constituída principalmente das fases cristalinas Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e quartzo (SiO_2). Embora na composição química desta argila (Tabela 4.1), o ferro apareça, o mesmo não ocorre no difratograma, provavelmente, devido a sua baixa concentração.

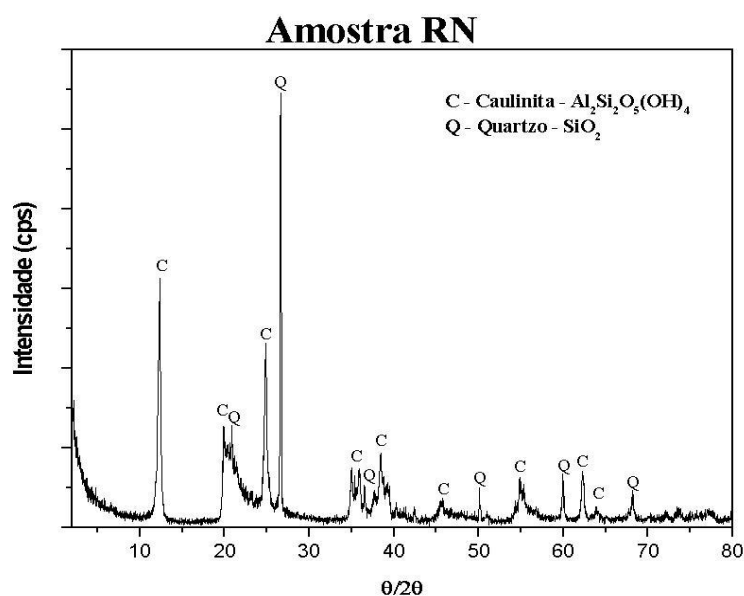


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X da argila

O difratograma do resíduo de caulim, Figura 4.2, indica a presença das fases cristalinas Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) com presença menos significativa da ilita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) e do quartzo (SiO_2). Comparando esses resultados com os resultados da argila pode-se observar uma diferença pela presença da fase cristalina ilita. A ausência da fase cristalina Fe_2O_3 no difratograma do resíduo de caulim acontece, provavelmente, porque o ferro apresenta-se em baixa concentração nesse resíduo, não sendo suficiente para formar fases que possam ser identificadas facilmente pela difração de raio-X.

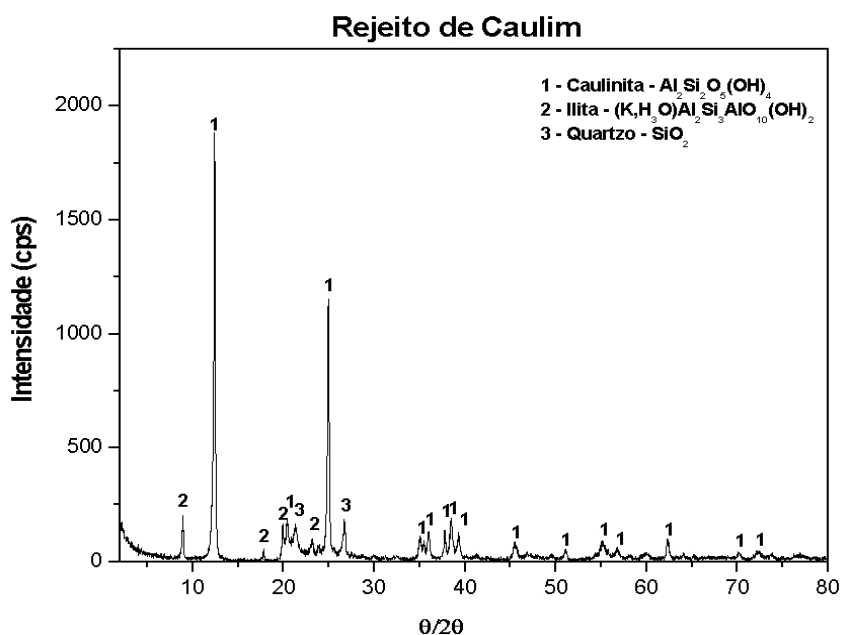


Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X do resíduo de caulim

4.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os resultados da análise granulométrica da argila e do resíduo de caulim, respectivamente. Nota-se que a argila apresentou uma distribuição granulométrica com os diâmetros das partículas variando na faixa entre $0,04\mu\text{m}$ e $48\mu\text{m}$, dos quais 10% em volume passante correspondem à partícula com diâmetro de $1,02\mu\text{m}$, 50% corresponde à partícula com diâmetro de $4,78\mu\text{m}$ e 90% em volume passante correspondem a partículas com diâmetro de $16,48\mu\text{m}$ apresentando, portanto, diâmetro médio de partículas de $6,98\mu\text{m}$.

O resíduo de caulim apresentou distribuição granulométrica com diâmetros de partículas variando da seguinte forma: 10% em volume passante correspondem a partículas com diâmetro de $0,95\mu\text{m}$, 50% correspondem a partículas com diâmetro de $4,76\mu\text{m}$ e 90% em volume passante correspondem a partículas com diâmetro de $20,04\mu\text{m}$ apresentando, portanto, diâmetro médio de partículas de $7,96\mu\text{m}$.

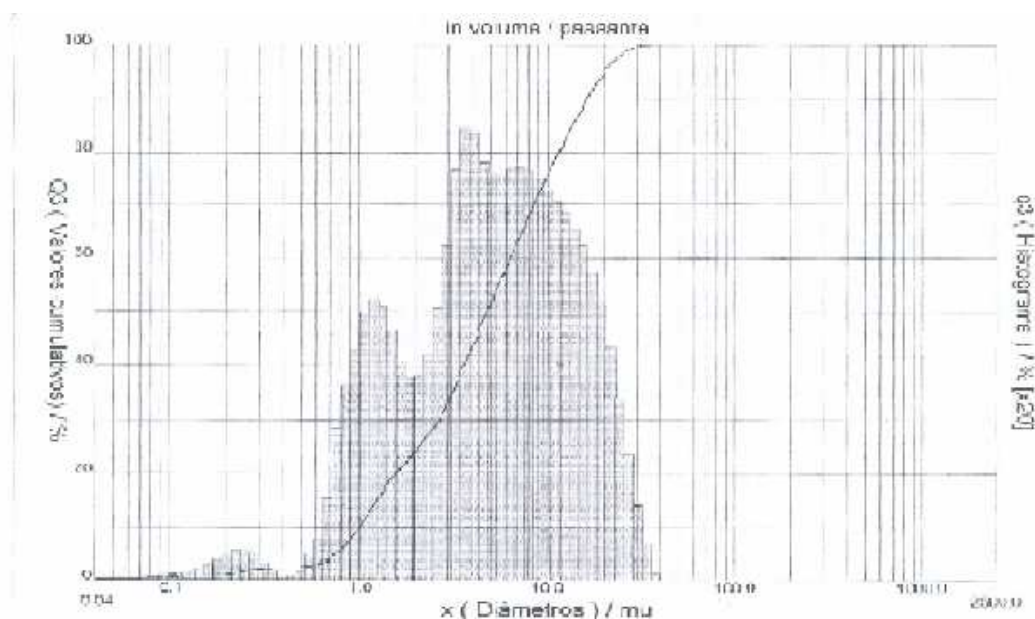


Figura 4.3 – Análise granulométrica da argila

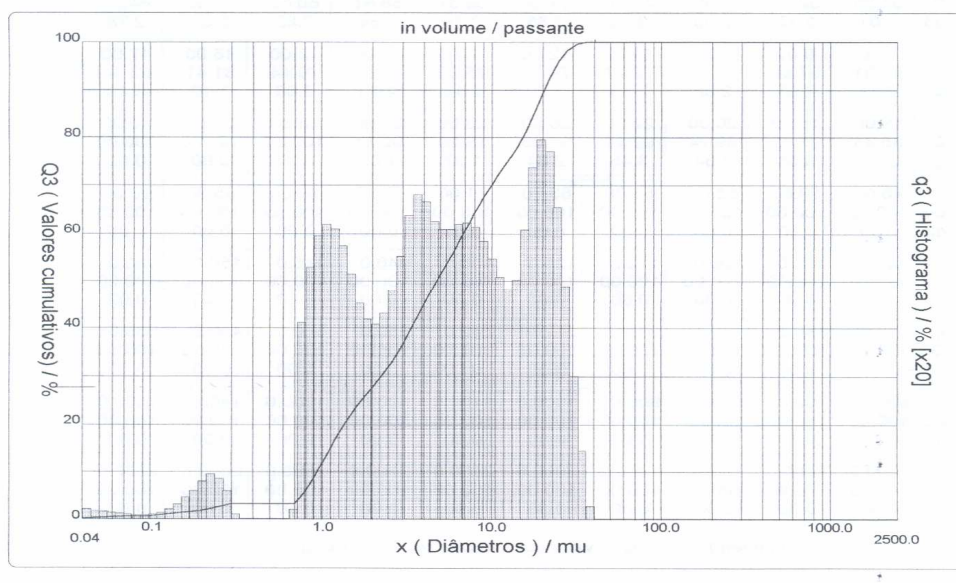


Figura 4.4 – Análise granulométrica do resíduo de caulim

4.4 LIMITE DE LIQUIDEZ

Os limites de liquidez dos materiais estudados mostrados a partir dos dados da Figura 4.5, indicam os seguintes valores: para a argila o limite de liquidez equivale a 48% e para o caulim 35%. Estes valores sugerem classificar a argila e o resíduo de caulim como

tendo limites de consistência medianamente plásticos. Pode-se avaliar também que quanto mais a argila é não plástica, menor será o limite de liquidez (ELIAS,1995;GOMES, 1986). Verifica-se ainda, existir uma relação entre a distribuição granulométrica da argila e do caulim com limite de liquidez, quanto maior o tamanho de grão, menor será o limite de liquidez do solo, corroborando ainda com a composição química e mineralógica da argila (Tabela 4.1 e Figura 4.1).

4.5 LIMITE DE PLASTICIDADE

O limite de plasticidade da argila e do resíduo de caulim estão representados na Tabela 4.3 e no diagrama de Casa Grande, exibido na Figura 4.5

Tabela 4.3 – Limite de liquidez, plasticidade e índice de plasticidade da argila e do resíduo de caulim

Amostra	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
Argila	48	35	13
Caulim	33	24	9

4.6 ÍNDICE DE PLASTICIDADE

O índice de plasticidade da argila caracteriza a mesma como medianamente plásticas uma vez que está situada numa região de boa trabalhabilidade que está delimitado pela linha pontilhada, conforme pode ser observado no diagrama de Casagrande reportado na Figura 4.5. Já o resíduo de caulim não se situa na área de máxima trabalhabilidade, apesar de também ser medianamente plástico. Para que o mesmo se inclua na área em questão, é preciso que se formule uma mistura da argila ao resíduo.

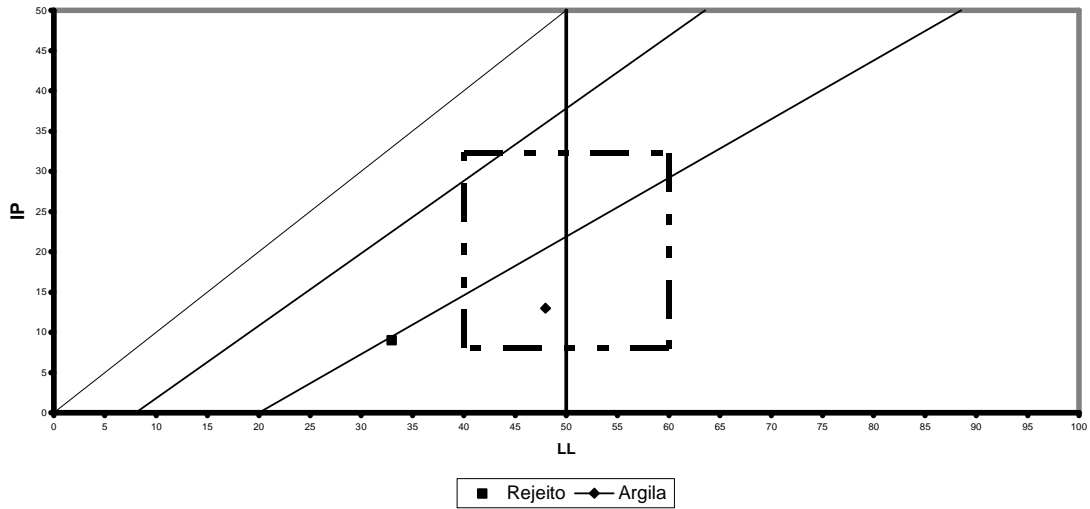


Figura 4.5. Limite de liquidez e plasticidade da argila e do resíduo de caulim

Como já foi mencionado o uso do resíduo de caulim está comprometido devido o mesmo está fora da área de máxima trabalhabilidade. Uma solução para o problema é a adição de argila ao resíduo de modo que o mesmo venha a ocupar o seu ponto na área desejada.

Com os dados da figura acima, é possível propor uma composição argila-caulim para que o resíduo venha a se posicionar dentro da zona de máxima trabalhabilidade (Figura 4.6).

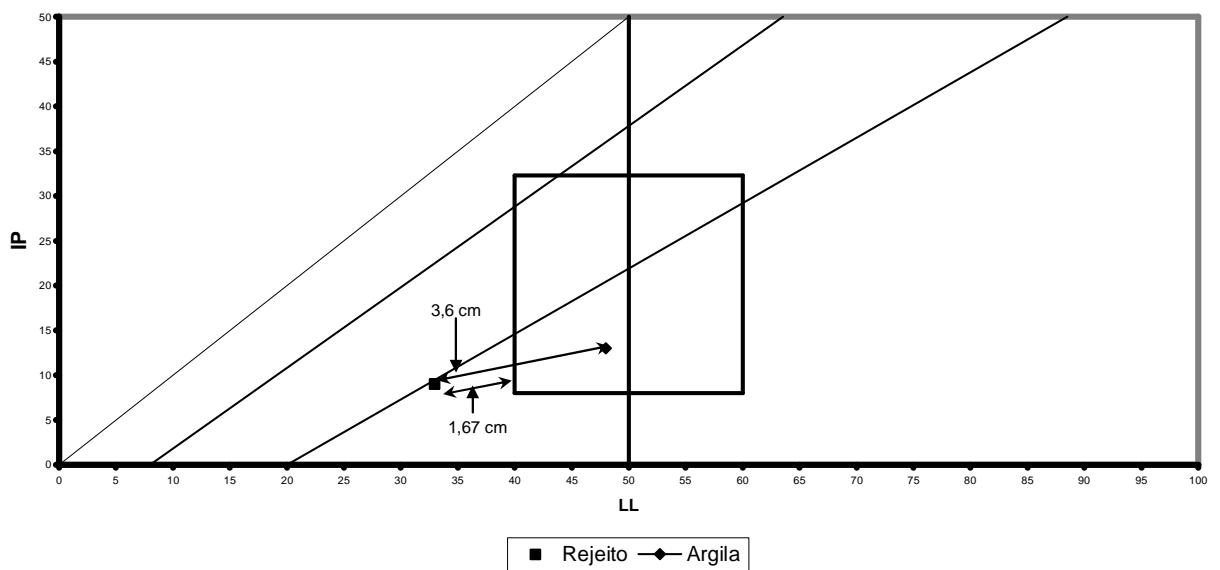


Figura 4.6 – Proposição da mistura baseado no gráfico de Casagrande

Segundo os dados obtidos no ensaio de Casagrande é possível propor uma mistura de até 46% de argila adicionada ao resíduo, o que faria a mistura se posicionar dentro da zona de máxima trabalhabilidade, porém essa proposta leva em consideração apenas o suposto deslocamento linear no diagrama do sistema argila - resíduo.

Com base nos dados acima foram realizadas misturas de acordo com a Tabela 4.4 para verificar o comportamento do sistema argila - resíduo no Diagrama de Casagrande. Os resultados estão apresentados na Figura 4.7.

Tabela 4.4 – Limite de liquidez, plasticidade e índice de plasticidade das misturas

Amostra	Limite de Liquidez	Limite de Plasticidade	Índice de Plasticidade
Resíduo de caulim + 30% de Argila	40	22	18
Resíduo de caulim + 35% de Argila	46	26	20
Resíduo de caulim + 46% de Argila	44	24	14

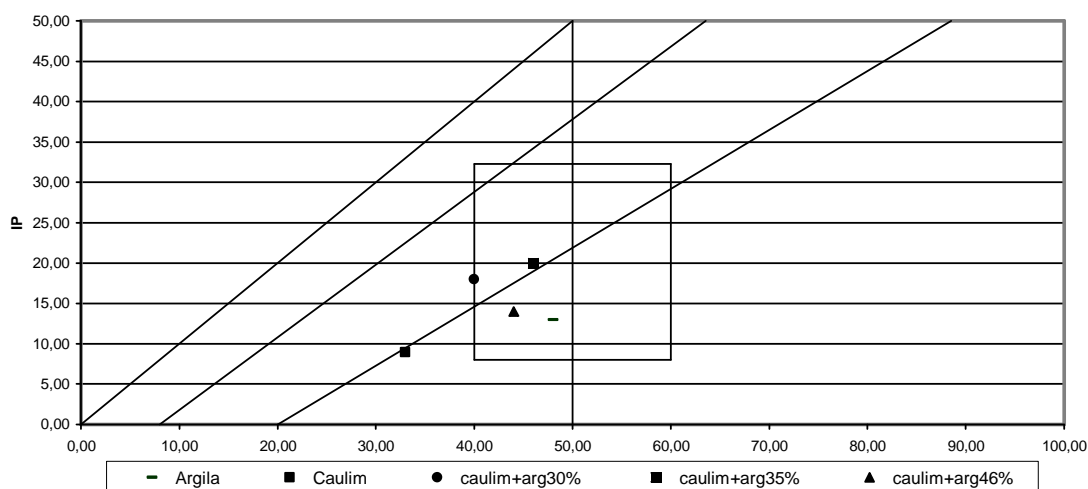


Figura 4.7 - Diagrama de Casagrande para as misturas realizadas

4.7 COMPORTAMENTO TÉRMICO

4.7.1 ANÁLISE DILATOMÉTRICA DA MISTURA ARGILA/RESÍDUO DE CAULIM

A Figura 4.8 apresenta o comportamento dilatométrico do corpo de prova composto pela mistura de argila ao resíduo de caulim, obtido através de análise por TMA. Na curva observa-se uma dilatação constante até a temperatura de 510 °C onde se dá início à perda de água, seguida de duas variações volumétricas a temperatura de, aproximadamente, 570°C e 890°C ponto onde há a formação da alumina. Em torno de 1000°C há a mudança de fase da caulinita para metacaulinita. Depois apresenta uma contração violenta em torno de 1175°C onde se dá início a sinterização do material. Este comportamento é comum ao comportamento da caulinita (AQUINO 2004).

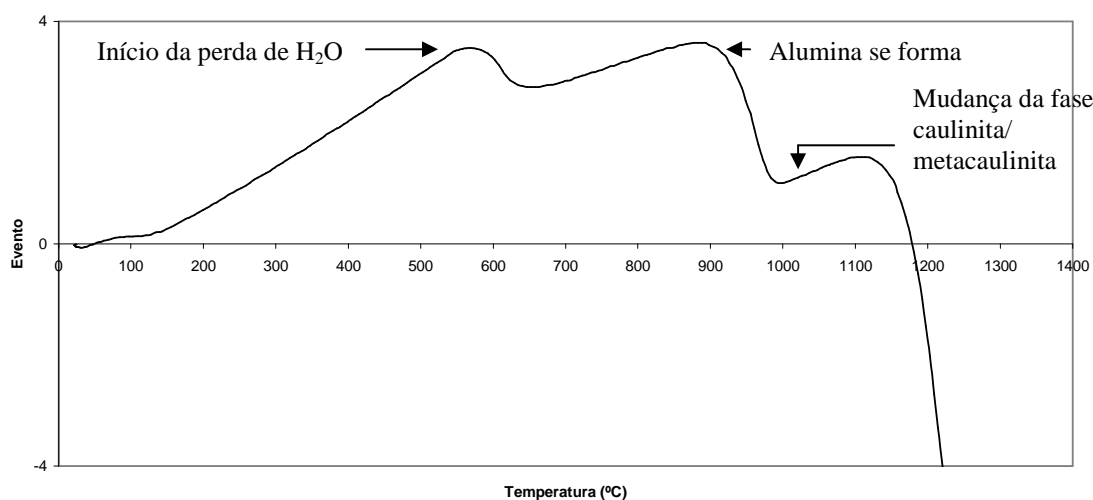


Figura 4.8 – Curva dilatométrica

4.7.2 ANÁLISE TÉRMICA

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam o comportamento termogravimétrico e termodiferencial, respectivamente da mistura argila-resíduo de caulim. Observando-se a curva TG, nota-se perda de massa de 0,658% entre as temperaturas de 30°C e 110°C (com máxima em 45,07°C), corresponde à perda de água livre e adsorvida. Em seguida redução contínua de massa, seguida de uma perda acentuada (11,047%) entre as temperaturas de 300°C e 780°C

correspondente a desidroxilação da illita/caulinita. Conforme se observa na literatura SANCHÉS et al (1997), para faixas de temperatura entre 500°C e 700°C a caulinita perde água constitucional.

Na curva DTA, nota-se um pequeno pico endotérmico a aproximadamente 40°C e outro, mais acentuado a 499,97°C, esses picos correspondem à liberação de água livre, seguida de um pequeno pico exotérmico a 998,17°C, provavelmente correspondente a mudança de fase da caulinita para metacaulinita segundo (PÉRSIO DE SOUZA SANTOS).

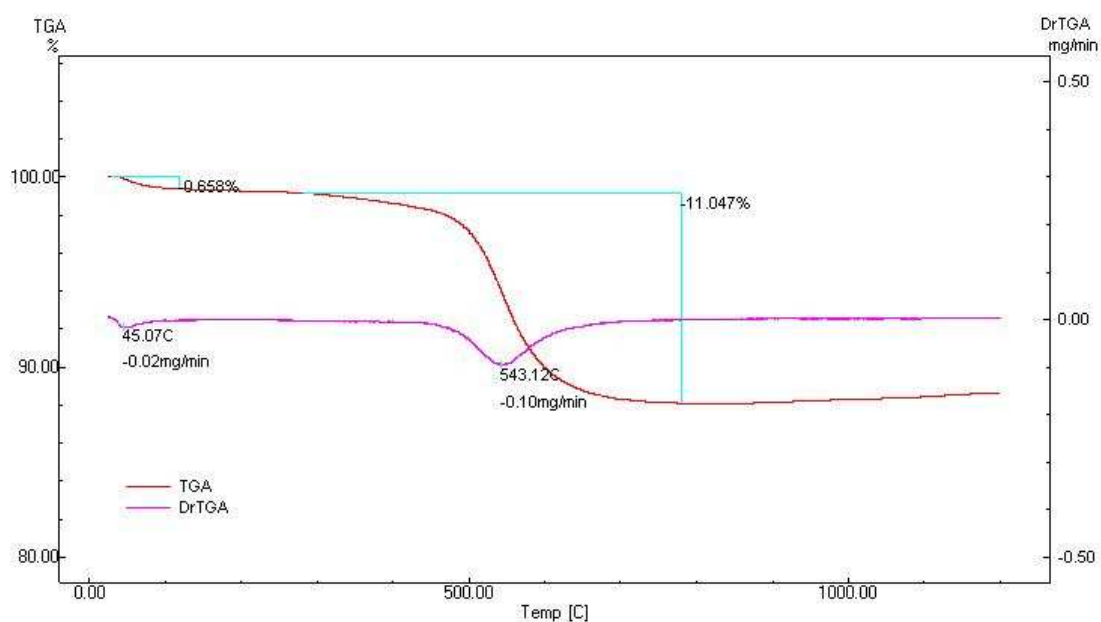


Figura 4.9 – Curva Termogravimétrica (TG) com sua respectiva derivada (DrTG)

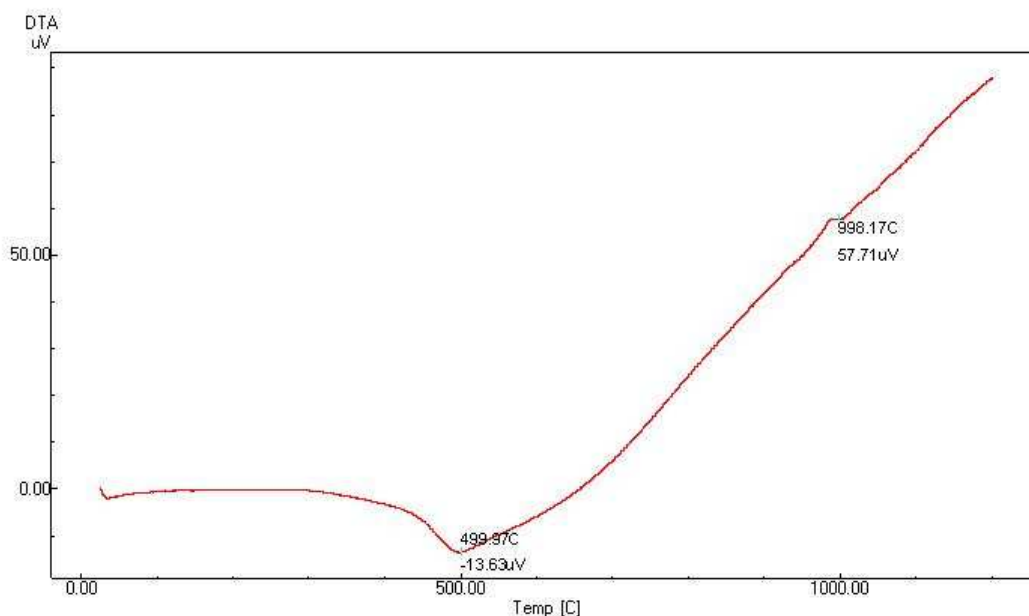


Figura 4.10 – Curva Termodiferencial (DTA) da mistura argila-resíduo de caulim

4.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA DOS CORPOS-DE-PROVA SINTERIZADOS

4.8.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A figura abaixo apresenta o difratograma de raios-X da amostra de argila adicionada ao resíduo de caulim nas seguintes proporções: 35% de argila ao resíduo. De acordo com os picos característicos de difração é possível constatar que a mistura resíduo de caulim e argila é constituída principalmente das fases cristalina mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), quartzo (SiO_2), cristobalita (SiO_2). O mineral cristobalita aparece em pequenas concentrações, indicado pela presença de picos de baixa intensidade; esse mineral é resultado da mudança da estrutura química do quartzo devido à temperatura de queima.

O argilomineral caulinita presente tanto no resíduo de caulim como na argila que por sua vez é rico em Al_2O_3 quando em elevadas temperaturas reage formando a mulita que aparece no difratograma de raios-X.

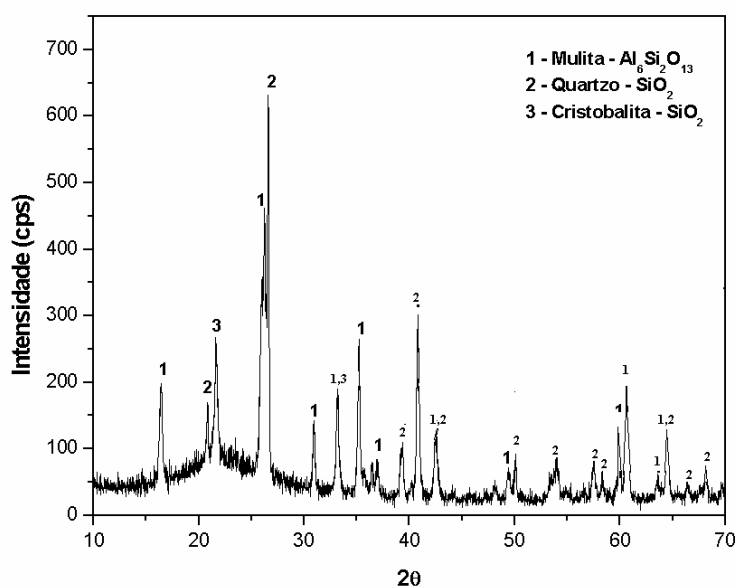


Figura 4.11 – Difratograma de raios-X da argila adicionada ao resíduo de caulim

4.8.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A Tabela 4.5 e a Figura 4.11 apresentam o comportamento da absorção de água dos corpos-de-prova confeccionados por prensagem uniaxial das amostras sinterizadas as temperaturas de 1175°C, 1200°C, 1250°C, e 1300 °C sob um patamar de queima de 30 min. Com base na Tabela pode-se observar uma diminuição da absorção de água com a elevação da temperatura e da quantidade de argila incorporada às formulações.

Tabela 4.5 – Absorção de água em porcentagem para amostras sinterizadas em patamar de 30 min

Absorção de água (%)				
Mistura	Patamar 30 min			
	1175°C	1200°C	1250°C	1300°C
30% de argila ao resíduo	18,9	15,3	10,6	8,5
35% de argila ao resíduo	16,6	14,4	10,9	6,4
46% de argila ao resíduo	15,7	12,3	9,8	6,3

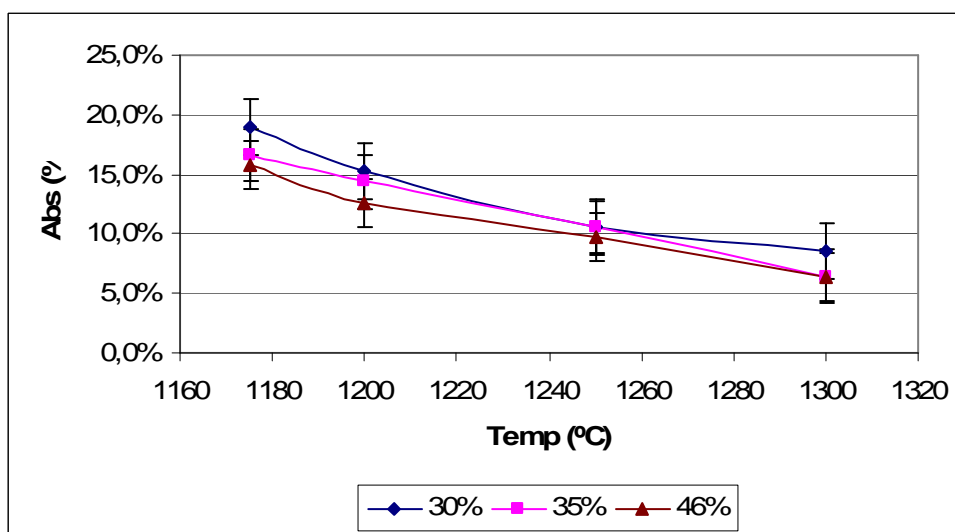


Figura 4.12 – Absorção de água x temperatura para as misturas estudadas

Em relação à influência da concentração de argila ao resíduo de caulim, pode-se afirmar que o aumento da concentração contribui fortemente para a diminuição do índice de absorção de água em todas as temperaturas estudadas. Este comportamento está relacionado à granulometria e principalmente às características plásticas da argila e do resíduo de caulim que facilita o empacotamento durante o processo de sinterização. Já a contribuição da temperatura para a redução da absorção de água é devida ao maior fechamento dos poros provocado pela fusão dos elementos com característica fundente existente no material (OLIVIRA et al., 2000; VIEIRA et al., 2001)

M. F. OLIVEIRA et al estudaram a influência das matérias-primas em corpos cerâmicos contendo resíduo de caulim (AI – 69% de resíduo de caulim adicionado a massa AII – 67% de resíduo de caulim adicionado a massa) e obtiveram para a absorção de água, retração linear e porosidade aparente os resultados expressos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Propriedades físicas dos corpos-de-prova sinterizados (M. F. OLIVEIRA *et al*)

Composição	Temperatura (°C)	RL (%)	AA (%)	PA (%)
AI	1400	2,93	15,26	29,15
AII	1400	2,08	16,29	30,15
AI	1450	2,66	14,84	27,74
AII	1450	1,72	16,06	28,96
AI	1500	2,44	14,04	26,22
AII	1500	2,38	14,00	25,63

Esses valores são semelhantes aos valores expressos na Tabela 4.5 mesmo sendo usadas temperaturas de queima inferiores.

Segundo a classificação ANFACER (Tabela 3.2), os corpos-de-prova sinterizados a 1175°C e 1200°C classificam-se como porosos nas três misturas, apresentando absorção de água superior a 10% (10 – AA). Para a temperatura de queima 1250°C quando a proporção de argila adicionada ao resíduo é de 46% e a 1300°C para as três misturas, o material se classifica como semi-poroso, absorção de água de 6 a 10%.

4.8.3 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA

A Tabela 4.7 e a Figura 4.13 apresentam o comportamento da retração linear dos corpos-de-prova confeccionados por prensagem uniaxial das amostras sinterizadas as temperaturas de 1175, 1200, 1250, e 1300 °C sob um patamar de queima de 30 min. Em todas as amostras estudadas a retração linear de queima ficou na faixa de 5,84% a 13,12% estando dentro dos valores especificados por M. A. F. MELO, et al para uso em cerâmica branca (5 – 12%).

Tabela 4.7 – Resultados dos ensaios físicos e cerâmicos de corpos-de-prova de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca (M. A. F. MELO, et al)

ARGILAS ASPECTOS	Variação 950 °C **					
	Cor	Retração Linear (5-12)%	Absorção de água (10-55)%	Porosidade aparente (19-57)%	Massa específica aparente (1,1-2,1) g/cm ³	Tensão de ruptura à flexão (5-245) kg/cm ²
AM-01 *	Creme	2,10	20,70	35,80	1,72	91,00
AM-02 *	Branco	3,63	24,70	35,80	1,56	8,90
AM-03	Branco	1,85	20,20	32,50	1,60	20,70
AM-04	Creme-claro	2,47	18,60	29,50	1,58	48,50
AM-05	Creme-escuro	5,31	4,71	9,10	1,90	169,70

O aumento da concentração de argila ao resíduo de caulim contribuiu para o aumento da retração linear de queima. Este comportamento é notado, principalmente, nas maiores temperaturas de sinterização (1250 °C e 1300 °C).

Tabela 4.8 – Retração Linear de Queima porcentagem para amostras sinterizadas em patamar de 30 min

Retração Linear de Queima (%)				
Mistura	Patamar 30 min			
	1175°C	1200°C	1250°C	1300°C
30% de argila ao resíduo	5,84	7,15	8,96	11,30
35% de argila ao resíduo	6,36	7,77	9,46	12,04
46% de argila ao resíduo	6,79	8,46	10,15	13,12

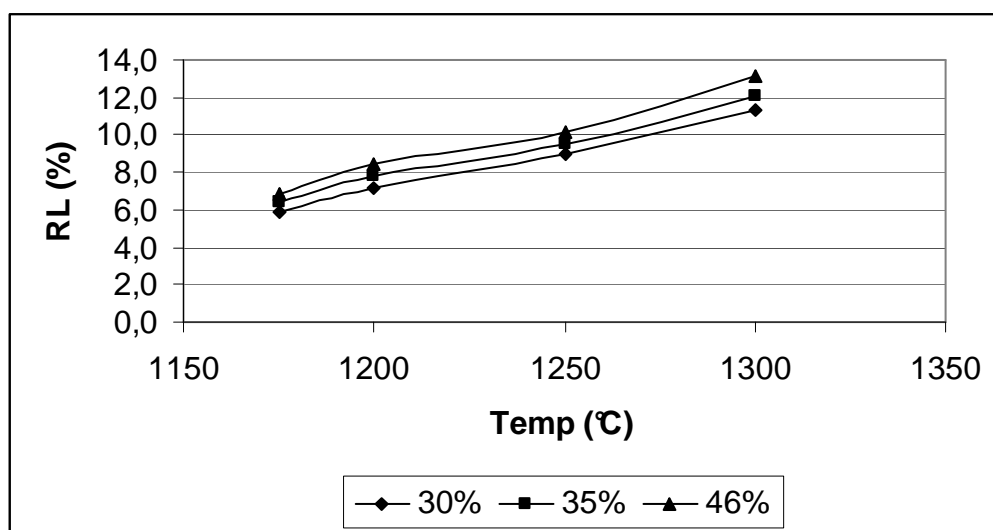


Figura 4.13 – Retração Linear de queima para as misturas estudadas

4.8.4 POROSIDADE APARENTE

Os resultados da porosidade aparente dos corpos cerâmicos do resíduo de caulim com argila são apresentados na Tabela 4.8 e na Figura 4.13. Os resultados estão na faixa de 0,332 a 0,126%. Para a temperatura de queima de 1300°C os resultados obtidos estão fora da faixa estabelecida para uso em cerâmica branca, as demais, estão dentro dos valores especificados por M. A. F. MELO, et al para uso em cerâmica branca (19 – 57%), conforme Tabela 4.7 (página 82). Nota-se uma diminuição considerável da porosidade com o incremento da concentração de argila e da temperatura. Comportamentos semelhantes foram obtidos nos resultados da absorção de água, conforme já era esperado, tendo em vista que a absorção de água é diretamente proporcional à porosidade do material.

Tabela 4.9 – Porosidade Aparente

Porosidade Aparente				
Mistura	Temperatura			
	1175°C	1200°C	1250°C	1300°C
30% de argila ao resíduo	0,332	0,280	0,252	0,159
35% de argila ao resíduo	0,306	0,275	0,198	0,132
46% de argila ao resíduo	0,251	0,229	0,184	0,126

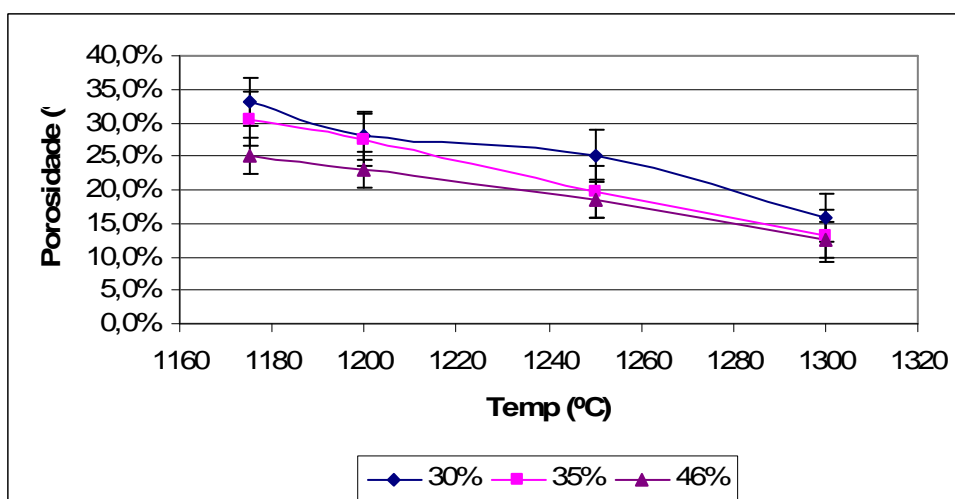


Figura 4.14 – Porosidade Aparente em Função da Temperatura de Queima

4.8.5 TENSÃO DE RUPTURA

A Tabela 4.10 e Figura 4.15 apresentam o comportamento da resistência mecânica sob flexão, dos corpos-de-prova em função da temperatura de sinterização estudadas. Em todas as amostras estudadas, os valores obtidos ficaram na faixa de 4,27 a 18,55 MPa, portanto, o único valor dentro dos valores estabelecidos para aplicação em material semi-poroso é o de 18 MPa (183 Kgm/cm^2), Tabela 3.4 que apresenta 46% de argila adicionada ao resíduo de caulim sinterizado a 1300°C podendo ser empregado na fabricação de produtos de cerâmica branca semi-porosos cujo uso é recomendado em paredes conforme Tabelas 3.3.

Tabela 4.10 – Tensão de Ruptura a Flexão em Três Pontos

Tensão de Ruptura				
Mistura	Temperatura			
	1175°C	1200°C	1250°C	1300°C
30% de argila ao resíduo	4,275	7,160	11,440	15,130
35% de argila ao resíduo	5,310	7,790	11,773	17,507
46% de argila ao resíduo	6,750	9,493	11,793	18,553

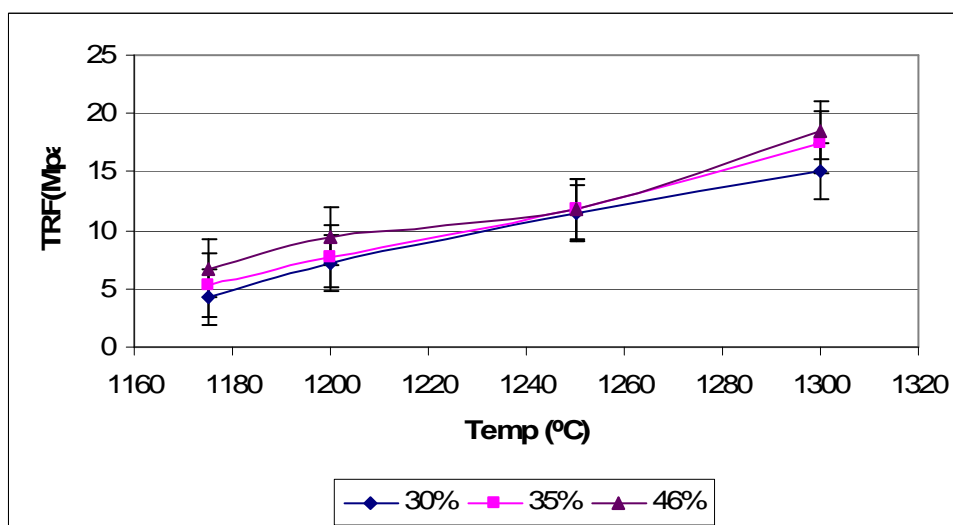


Figura 4.15 – Resistência a Flexão em função da temperatura de queima

Observa-se que a curva de tensão de ruptura apresentada na figura, mostra um comportamento crescente com o aumento da porcentagem de argila adicionada ao resíduo, e se mantém diretamente proporcional ao aumento da temperatura de queima.

Assim como as propriedades de retração linear de queima e porosidade aparente, percebe-se que a tensão de ruptura à flexão aumentou de acordo com o aumento da temperatura máxima de queima.

4.8.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

4.8.6.1 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

A figura de 4.16 exemplifica as micrografias da superfície de fratura das misturas de 30, 35 e 46% de argila ao resíduo de caulim, a uma temperatura de queima igual a 1175°C. Nota-se que as amostras apresentam superfície rugosa que está associada ao processo de sinterização não totalmente consolidado além da presença de poros. Esta característica microestrutural está relacionada às características da argila caulínica tais como o baixo teor de fundentes, o elevado teor de alumina e a elevada perda de massa durante a queima.

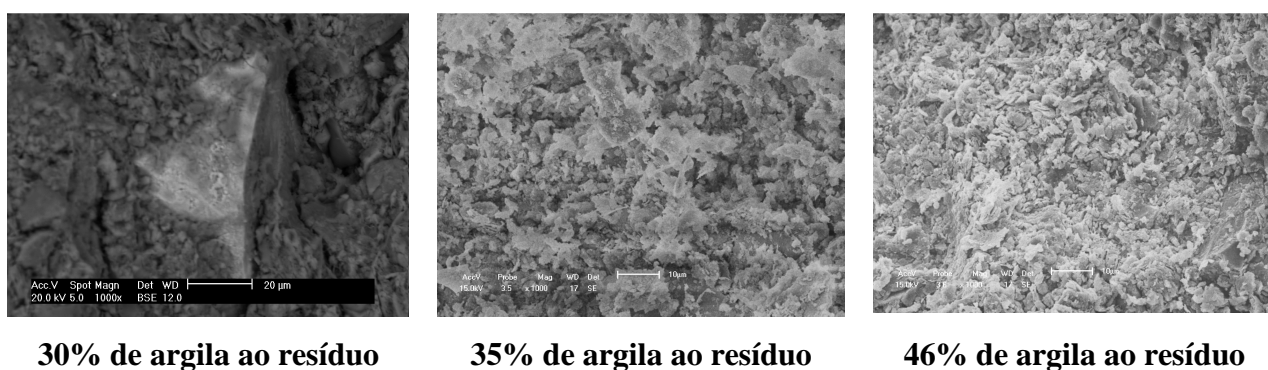


Figura 4.16 - Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura das misturas a uma temperatura de 1175°C.

A figura 4.17 exemplifica as micrografias da superfície de fratura das misturas estudadas, a uma temperatura de queima igual a 1200°C, 1250°C e 1300°C, respectivamente com uma porcentagem de 46% de argila adicionada ao resíduo, essa porcentagem foi a escolhida devido ao comportamento da porosidade aparente do material com o incremento de argila ao resíduo.

As micrografias obtidas permitem visualizar uma microestrutura com textura também rugosa. Pode-se observar que a porosidade diminui à medida que aumenta a porcentagem de argila adicionada ao resíduo e a temperatura de queima conforme é visto no resultado da porosidade aparente Tabela 4.9 (página 83)

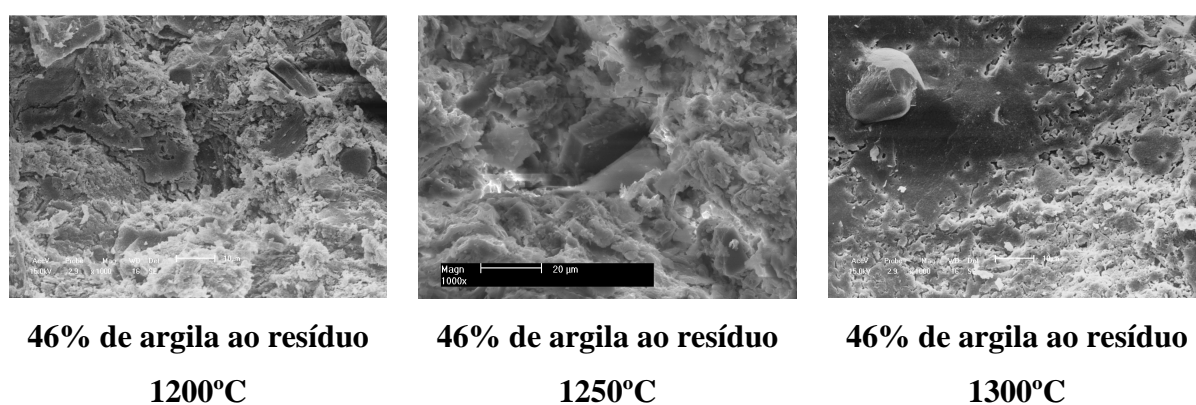


Figura 4.17 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da mistura de 46% de argila ao resíduo nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C.

5. CONCLUSÕES

Neste capítulo, serão apresentadas as conclusões a partir das discussões dos diversos resultados das características químicas, mineralógicas, análises térmicas, propriedades tecnológicas e análises microestrutural realizadas nos corpos.

1. A argila estudada neste trabalho apresenta, na sua composição, principalmente, as fases cristalinas caulinita e quartzo.
2. O resíduo de caulim estudado é formado principalmente, pelas fases caulinita, illita e quartzo.
3. De acordo com o gráfico de Casagrande, o resíduo de caulim usado neste trabalho tem características impróprias para ser utilizado isoladamente na fabricação de produtos de cerâmica, tendo em vista que se apresenta fora da área de máxima trabalhabilidade.
4. A introdução da argila ao resíduo de caulim atenua este problema inserindo o resíduo de caulim na área de máxima trabalhabilidade.
5. A maioria das composições estudadas apresenta porosidade dentro dos valores aceitáveis para aplicação na fabricação de produtos de cerâmica branca. A quantidade de argila adicionada ao resíduo influencia no aumento da retração linear dos corpos sinterizados.
6. A adição da argila ao resíduo de caulim, propicia uma diminuição dos valores da porosidade dos corpos cerâmicos. Em virtude disso, os corpos-de-prova com adição de 46% de argila ao resíduo de caulim e sinterizados a uma temperatura de 1300°C não estão de acordo com os valores aceitáveis para aplicação em cerâmica branca.
7. As incorporações de argila ao resíduo contribuíram para o aumento da resistência a flexão dos corpos-de-prova, porém, o único valor aceitável para aplicação em produtos de cerâmica branca semi-poroso foi o valor obtido com adição de 46% de argila ao resíduo e sinterizados a uma temperatura de 1300°C (18 MPa).

8. De uma maneira geral, pode-se concluir que a incorporação de argila ao resíduo de caulim, não é prejudicial às propriedades tecnológicas dos produtos cerâmicos, quando aliado a um estudo detalhado das condições de processamento. É importante para isso, levar-se em conta os custos financeiros envolvidos, e a sua compensação quanto aos ganhos com a preservação ambiental.

9. Este trabalho conseguiu atingir os objetivos, demonstrando que tecnicamente é possível a substituição de matéria-prima da indústria cerâmica branca ao resíduo de caulim que atualmente são inconvenientes para proprietários de empresas de processamento de caulim, ambientalistas e órgãos governamentais, tendo em vista a inexistência de um destino final para o mesmo.

6. REFERÊNCIAS

CAVALCANTI, J. E. A década de 90 é dos resíduos sólidos. Revista Saneamento Ambiental – nº 54, p. 16-24, nov./dez. 1998. Acesso em 05 jan. 2005.

CERÂMICA ELIZABETH. Brasil, 2004. Disponível em www.ceramicaelizabeth.com.br. Acessado em agosto de 2006

MENEGAZZO, A.P.M.; LEMOS, F. L. N.; PASCHOAL, J.O.A. ; GOUVÊIA, D.; CARVALHO, J.C. ; NÓBREGA, R.S.N. Grês porcelanato parte I: uma abordagem mercadológica. Cerâmica Industrial, 5 (5) Setembro/Outubro, 2000.

MENEGAZZO, A.P.M. ; PASCHOAL, J.O.A. ; GOUVÊIA, D. ; CARVALHO, J.C.; NÓBREGA, R.S.N. Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. Cerâmica Industrial, 7 (24-32) Janeiro/Fevereiro, 2002.

JORDÃO, M. A. Pacheco. Curso Internacional de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica. IPT/JICA, 1988.

RODRIGUEZ, Adriana Marin ; PIANARO, Sidnei Antônio ; BERG, Egon Antônio Torres ; Santos, Alessandro Hilário. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. Cerâmica Industrial, 9 (33-38) Janeiro/Fevereiro, 2004.

SANTOS, P. Souza. Ciência e Tecnologia de Argilas. Vol. I, 2ª edição. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1989. 408p.

ARANTES, F. J. S.; GALESI, D. F.; QUINTEIRO, F. G.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Efeito de condições de processamento sobre a resistência ao manchamento de placas de grês porcelanato_parte 1: Análise qualitativa da dimensão dos grânulos utilizados no processo de fabricação. CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, 2001, Florianópolis. Anais.

MELCHIADES, Fábio G. ; QUINTEIRO, Eduardo. ; BOSCHI, Anselmo O. A curva de gresificação: parte 1. *Cerâmica Industrial*, 4 (30-31) Agosto/Dezembro, 1996.

QUINTEIRO, Eduardo. Efeito das características de pós granulados sobre o processamento e qualidade de revestimentos cerâmicos. Dissertação de mestrado. UFSCAR – 1996, 132p.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Rochas e Minerais Industriais, pág 247-249, CETEM – MCT – Rio de Janeiro 2005.

GRIM, R. E., *Applied Clay Mineralogy*, New York: Mc Graw – Hill Book Company, INC., 1962.

GOMES, C. F., 1988 – *Argilas – O que são e para que servem*, Lisboa, Fund. Calouste Gulben Kian, pág 457.

BELDA, A.; MARCO, J.; GIMENO, R.; ESCARDINO, A.; BOU, E., *Influência da Porcentagem de Caulim Contida na Camada de Esmalte, Sobre o seu Comportamento sobre a Queima – Cerâmica Industrial*, n3, pág 14-22 – 1995.

LUZ, A. B.; CHAVES, A., P., *Tecnologia do Caulim: Ênfase Industrial de Papel – Série Rochas e Minerais Industriais*.

CALLISTER JUNIOR, Willian D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2002.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Placas cerâmicas para revestimento – Classificação*. ABNT – NBR 13.817/1997.

_____. Solo: Determinação do Limite de Liquidez: NBR 6459-84. Rio de Janeiro, 1984.

_____. Solo: Determinação do Limite de Plasticidade: NBR 7180-84. Rio de Janeiro, 1984.

_____. Solo: Determinação da Massa específica e Absorção de Água: NBR 6480-85. Rio de Janeiro, 1985.

BARZAGHI, L., SALGE, A., "Resistência a Flexão e Moldagem de Argilas", *Cerâmica*, v. 28, n. 151, pp. 15-17, 1982.

BRUGUERA, J., *Manual Práctico de Cerámica*; 1ª Edição, Editora Omega, Barcelona, 1986.

ELIAS, X., *A fabricação de materiais cerâmicos*. Editora Ecnotermia cerámica S. L. Matardepera- Barcelona, 1995.

JÚNIOR, W.D.C., *Ciência e Engenharia de Materiais*. 5. ed. LTC- Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, 2000.

SANCHEZ, E., et al., Efeito da compactação das matérias-primas empregadas na fabricação de gres porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. *Cerâmica Industrial*, 6 (5), 2003.

WILLIAMS, D. D., BUGIN, A., REIS, J. L. B. C. *Manual de recuperação de áreas degradadas pela mineração: técnicas de revegetação*. Brasília: IBAMA, 1997. 96p.

ENVIRONMENT, LEVANTAMENTOS E PROJETOS. *Dossiê de ambiência do município de Ubá-MG*. Santa Maria - RS, 1992. 163p.

SILVA, A. C., JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., VIANA, R. F. *Revista Escola de Minas*, v. 52, n. 2, p. 94-99, 1999.

BARBA, A.; BELTRAN, V.; C.; GARCIA, J.; GINÉS.; SÁNCHEZ, E.; E.; SANZ, V. (1997). *Matérias Primas para la Fabricación de soportes de Baldosas Cerámicas*. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas – AICE & ITC – Instituto de Tecnología Cerámica – Universitat de Valencia, 291p.

BIFF, G.; BOSSI, N. (1984) Confronto Fra Prodotti in monocottura Porosa Ottenuti Com Macinazione a Secco e a Umido. P. 53-69

DAN, T. K.; SARKAR, B. K., Properties of bricks from Lateritic Waste. *Ceramics International*. 17, (1991), 351-357.

DNPM. Sumário Mineral de Rochas Ornamentais e de Revestimento, 2004

DOMINGUES, E. A.; UILMANN, R., Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*. 11, (1996), 237-249.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação, 1987.

CAVALCANTE, J. R.; CHERIA, F. M., Ensaios de Avaliação para Controle Ambiental de Materiais em Resíduo Incorporados. In: *Reciclagem e Reutilização de Resíduos Com Materiais de Construção Civil*, 1996, São Paulo-SP, Anais. São Paulo, WORKSHOP, (1996), 31-37.

CONAMA: Resoluções N 001, Ano 1986 – “ Disposições sobre Critérios Básicos e Diretrizes Gerais para o Relatório de Impacto Ambiental – RIMA” – Data da legislação: 23/01/1986 – Publicação DOU: 17/02/1986.L

GOMES, C. F., argilas – O que são e para que servem. Lisboa-Portugal: Fundação Colouste Gulbenian, 1988.

MIRANDA , E. A. P.; NEVES, G. A., Utilização de Resíduo de Caulim e Granito para Composição de Massas Plásticas na Confeção de Grés Cerâmico. In *ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFPB*, 7, 2000, João Pessoa. Resumo. João Pessoa - PB, Pró-Reitoria Pós Graduação e Pesquisa, (2000), 158-158.

SINDICATO DAS INDÚSTRIAS CERÂMICAS DO RIO GRANDE DO NORTE – SINDICERÂMICA. *Cerâmica no Rio Grande do Norte: sobre a produção de cerâmica*

no Estado . Disponível em [http// www. Sindiceramica.com.br](http://www.Sindiceramica.com.br). Acesso em : 20 de Janeiro de 2007.

ZANDONADI, A.R., Fundamentos de Tecnologia Cerâmica: Programa de treinamento para terceiros países, São Paulo: IPT/JICA. 1988, 112P. (Apostila de curso de treinamento, em tecnologia cerâmica).

VIEIRA, C.M.F. et al., Formulação de massas de revestimento cerâmico, com argilas plásticas de Campos de Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). *Cerâmica Industrial*, 6 (6), 2001.

ABE, C. Y. S., ONOSAKI, L.S., HASSUI, N., Matérias-primas: Caracterização química. Curso Internacional de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica- IPT/JICA, São Paulo, 1994.

BARZAGHI, L., e ABRAHAO, B., Análise granulométrica de caulins, *Cerâmica* 28(151), 282(1982).

BITTENCOURT, L.E., e JÚNIOR, J.C., Metodologia experimental para o desenvolvimento de formulação de revestimentos em processo de monoporosa, através de programação linear. *Cerâmica Industrial*, vol. 6, 2001.

BRUGUERA, J., *Manual Práctico de Cerámica*; 1ª Edição, Editora Omega, Barcelona, 1986.

BRUNO, R.C., e PONTES, L.R.A., Desenvolvimento tecnológico e processos na cerâmica industrial: caracterização física e mecânica. In: anais do CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, Florianópolis-SC, 2001. CD-ROM.

MENEZES R. R. et al., Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, Vol. 12, N 1 Rio de Janeiro 2007.

MELO M. A. F. et al., Cor e Propriedades Mecânicas de Algumas Argilas do Rio Grande do Norte para Uso em Cerâmica Branca. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN.

SILVA. F. A. N. G., Estudo da Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação. Janeiro 2007.

MENDONÇA. A. M. G. D. et al., Utilização de Massas Cerâmicas Contendo Resíduo de Caulim e Granito Aplicando Planejamento Experimental. 51 Congresso Brasileiro de Cerâmica. Julho 2007.

SANTANA. L. N. L. et al., Influência das Matérias-primas em Corpos Cerâmicos Contendo Resíduo de Caulim. 51 Congresso Brasileiro de Cerâmica. Julho 2007.

VIEIRA. C. M. F. et al., Revestimento Cerâmico com Argila Caulinítica e Nefelina Sienito. 51 Congresso Brasileiro de Cerâmica. Julho 2007.

SOUZA. J. V., SOUZA SANTOS. P., Ensaios Preliminares de Argilas Visando a Utilização Cerâmica, Cerâmica 10,38 (1964) 2.

DAL MOLIN, D. C. C., BARATA, M. S. Avaliação Preliminar do Resíduo Caulinítico das Indústrias de Beneficiamento de Caulim como Matéria-prima na Produção de uma Metacaulinita altamente Reativa. ANTAC, 2, (1), 2002, 69-78

MENEZES R.R., NEVES G. A., 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 2002, 303.

ROMEIRO, A. R. Desenvolvimento econômico e meio ambiente; algumas considerações. Revista de Análise Econômica, Porto Alegre, n. 9, set. 1991.

ROMEIRO, A. R., SALLES FILHO, S. Dinâmica de inovações sob restrição ambiental. In: ROMEIRO, A. R., REYDON, B., LEONARDI, M. L. (Org.). Economia do meio ambiente. Campinas: Instituto de Economia/EMBRAPA, 1997.

SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia da argilas. 2 ad., Vol. 01. Edgar Blucher, São Paulo, 1989.

SILVA, E. C., TORRES, V. M., Concentração Gravítica – o Estado da Arte e suas Aplicações no Tratamento de Resíduos e Reciclagem de Resíduos Industriais. 55 Congresso Anual da Associação Brasileira de Materiais

CERÂMICA ELIZABETH. Brasil, 2004. Disponível em <www.ceramicaelizabeth.com.br> Acessado em agosto de 2006.

ANFACER. Guia de assentamento de revestimento cerâmico. 4. ed. São Paulo: Anfacer, 2002.

Resolução CONAMA n. 307, de 5 de julho de 202. Fonte: Ambiente Brasil – 03/10/2005

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](#)