



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na
produção de porcelanato cerâmico**

MARCIO LUIZ VARELA NOGUEIRA DE MORAES

Orientador: Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento
Co-orientador: Prof. DSc. Carlos Alberto Paskocimas

Tese Nº 50/PPgCEM

Natal
2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Dedico este trabalho a minha
avó Cacilda que sempre quis ter
um neto “Dotô”.

AGRADECIMENTOS

Obrigado aos Mentores Espirituais que guiaram e iluminaram meus pensamentos e idéias durante toda essa caminhada.

A minha mãe que se mostrou forte e segura nos momentos difíceis que enfrentou no último ano.

Aos meus irmãos Fabrício e Rodrigo, por estarem presente.

A Sancha, Igor, Daniela e Pedro que são o resumo e o todo de uma vida.

A minha tia Luiza, que me mostrou quão frágil é o ser humano por mais forte e inteligente que ele seja sendo a humildade um valor que cabe a todos em qualquer situação. Espero que ela também tenha aprendido isso.

Ao Amigo Felipe Formiga, pela boa vontade, paciência e grande ajuda durante todo o curso, sem o qual seria muito difícil terminar em tempo hábil.

Ao professor Rubens Maribondo do Nascimento pela paciência, disponibilidade e pelos conhecimentos a mim ofertados.

Ao professor Carlos Alberto Paskocimas, por todo acompanhamento e conhecimento prático e teórico que me deu durante todo o curso. E por revelar-se além de grande incentivador e orientador um grande amigo, não se limitando a me ensinar teorias e técnicas, mas também, lições de vida que vou levar comigo por onde eu for.

Ao professor Antonio Eduardo Martinelli pela contribuição que suas observações precisas deram ao conteúdo técnico desse trabalho.

A turma do LabCem, Laboratório de Engenharia de Materiais – UFRN, Felipe Formiga, mais uma vez, Marcio Thompson, Daniel, Jaquelígia Brito, Ricardo Suassuna, John, Laurênia, Rose, José Carlos e Jean pela qualidade dos trabalhos que realizaram e que muito contribuíram para a conclusão desse trabalho.

Ao Amigo Eduardo Galvão, pela boa vontade, capacidade, presteza e atenção dada sempre que me via em situações de urgência para a realização de ensaios e análises.

A CAPES, pelo apoio financeiro dado para a realização deste trabalho.

A você que por algum lapso de memória não tenha lido seu nome acima e dentro da sua consciência sabe que muito contribuiu para que esse trabalho se realizasse.

RESUMO

Atualmente, há uma grande preocupação por parte das indústrias, de todos os setores, com a disposição dos resíduos gerados ao longo do processo produtivo. No setor mineral não é diferente, pois este gera grandes volumes de resíduos. Verificou-se que a indústria de beneficiamento do caulim gera grandes volumes de resíduo constituído basicamente de caulinita, mica muscovita e quartzo, que são constituintes básicos para formulações das massas cerâmicas para produção de revestimento tipo porcelanato, isso se dá porque a metodologia aplicada no processo de beneficiamento ainda é muito rudimentar o que ocasiona um rendimento muito baixo, apenas 1/4 de todo o volume de material que entra do processo de beneficiamento, ao final, é produto comercializável. O descarte desse resíduo, de um modo geral, ocasiona um impacto ambiental negativo muito grande, o que tem justificado os esforços de pesquisas visando encontrar uma solução racional para este problema. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo a utilização desse resíduo na fabricação de produtos para revestimento cerâmico de alta qualidade, grês e/ou porcelanato, em escala industrial. Para isso será estudada a influência do acréscimo do mesmo a uma massa cerâmica padrão utilizada por uma empresa do setor cerâmico, já consolidada no mercado, com a intenção de verificar a possibilidade de uso desse resíduo como matéria-prima completar desta massa em questão. Para a realização deste trabalho será adicionado o resíduo do beneficiamento do caulim gerado por uma indústria de exploração e beneficiamento de caulim, localizada na região de Equador-RN, nos teores de 1, 2, 4, 8, 16 e 32% na massa padrão já utilizada para produção de porcelanato. As matérias-primas utilizadas, resíduo de caulim e a massa padrão, foram caracterizadas através de DRX, FRX, DTA, ATG e dilatométrica. Após sinterização dos corpos-de-prova foram realizados ensaios de absorção de água, porosidade aparente, retração linear após queima, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão três pontos para determinação das propriedades tecnológicas destes materiais. Os resultados mostram que o resíduo estudado pode ser considerado como matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos e revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato.

De acordo com os resultados obtidos verificou-se a possibilidade de utilização do resíduo de caulim em um percentual de até 16% de adição a massa padrão, MP16. Essa formulação apresentou resultados compatíveis com os exigidos pela norma em vigor, NBR 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios, além de diminuir o custo da massa e o custo com energia durante o ciclo de queima. Observou-se que o valor do módulo de ruptura a flexão em três pontos encontrado na temperatura 1210 °C (55,4 MPa) é inferior ao obtido quando se sinteriza a mesma formulação MP16 a 1230 °C (61,3 MPa). Porém, o exigido pela norma em vigor são 35 MPa, que está muito abaixo do menor valor. Para os outros

ensaios, os valores obtidos para esta formulação sinterizada a 1210 °C são sempre melhores que os resultados a 1230 °C.

Palavras-chaves: processamento, resíduos, caulim, cerâmica, grês, porcelanato, pisos, revestimentos.

ABSTRACT

Nowadays, industries from all sectors have great concerns over the disposition of the residues generated along the productive process. This is not different in the mineral sector, as this generates great volumes of residues. It was verified that the kaolin improvement industry generates great volumes of residue basically constituted of kaolinite, muscovite mica and quartz, which are basic constitution elements to formularisations of ceramics masses to the production of covering of stoneware tiles type. This happens because the methodology applied to the improvement process is still very rudimentary, what causes a very low yield, only $\frac{1}{4}$ from all the material volume that enters the improvement process, in the end, is marketable. The disposal of this residue, in a general way, causes a very big negative environmental impact, what has justified the researches efforts aiming to find a rational solution to this problem. In this way, the intention of this present work is the utilization of this residue in the manufacture of products to high quality ceramics covering, stoneware tiles in an industrial scale. For this purpose, the influence of the addition of the residue to a standard ceramics mass used by a ceramics sector company, already established in the market, with the intention of verifying the possibility of use of this residue as the mass complementary raw material and even the possible partial or total substitution of one of the components of the mass for the raw material in evidence will be studied. To the accomplishment of this work, the kaolin improvement residue generated by an industry of exploitation and improvement of kaolin, located in the region of Equador-RN, in the levels 1,2,4,8, 16 and 32% will be added to the standard mass already used for the production of stoneware tiles. The raw materials used, kaolin residue and the standard mass, were characterized through DRX, FRX, DTA, TGA and dilatometry. After the sintering of the bodies of test, tests of water absorption, apparent porosity, post burning linear retraction, apparent specific mass and flexural strength (3 point bending) were realized to determinate the technological properties of these materials. The results show the studied residue can be considered raw material of great potential to the industry of floor and ceramics covering of the stoneware tiles type.

Keywords: processing, residues, kaolin, ceramics, stoneware tiles, floor, covering.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Absorção de água

DTA – Análise térmica diferencial

TG – Análise termogravimétrica

DRX – Difração de raios X

EDX – Espectroscopia de fluorescência de raios X

ICDD – International Center for Diffraction Data

NBR – Norma Brasileira

MEA – Massa específica aparente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MP – Massa padrão

PA – Porosidade aparente

PIB – Produto interno bruto

PF – Perda ao fogo

RL – Retração linear após a queima

MRF – Módulo de ruptura à flexão em 3 pontos

URPV – Unidades de Recebimento de Pequenos Volumes

ϕ = Ângulo de incidência dos Raios-X

λ = comprimento de onda

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama ternário “Caulinita – Feldspato – Quartzo”	30
Figura 2 – Feldspato Sódico - Albita	31
Figura 3 – Feldspato Potássico - Ortocásio	32
Figura 4a – Quartzo	33
Figura 4b – Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo	33
Figura 5 – Disposição inicial dos poros intragranulares e intergranulares após preenchimento do molde	43
Figura 6 – Fluxograma do processo de fabricação de grês porcelanato	50
Figura 7 – Surgimento de irregularidades na superfície após a etapa de polimento	51
Figura 8 – Indústria de beneficiamento do caulim	76
Figura 9 – Calha de lavagem	77
Figura 10 – Tanque de decantação I	77
Figura 11 – Tanque de decantação II	78
Figura 12 – Colocação do caulim na prensa hidráulica para retirada do excesso de água do caulim	78
Figura 13 – Prensa hidráulica para retirada do excesso de água do caulim	79
Figura 14 – Secagem do caulim em pátio sobre forno	80
Figura 15 – Secagem do caulim em pátio ao ar livre	80
Figura 16 – Rejeito do beneficiamento do caulim na região do Seridó – Equador	81
Figura 17 – Detalhe do rejeito do beneficiamento do caulim na região do Seridó – Equador	81

Figura 18 – Ciclo térmico de sinterização nas temperaturas de 1210°C, 1230°C e 1250°C	87
Figura 19 – Análise por difração de raios X do resíduo de caulim	95
Figura 20 – Análise do tamanho de grãos da mistura padrão MP0 – D50 de 10µm	97
Figura 21 – Análise do tamanho de grãos do resíduo de caulim – D50 de 39µm	97
Figura 22 – Análise do tamanho de grãos da formulação MP1 – MP + 1% do resíduo de caulim	98
Figura 23 – Análise do tamanho de grãos da formulação MP2 – MP + 2% do resíduo de caulim	99
Figura 24 – Análise do tamanho de grãos da formulação MP4 – MP + 4% do resíduo de caulim	99
Figura 25 – Análise do tamanho de grãos da formulação MP8 – MP + 8% do resíduo de caulim	99
Figura 26 – Análise do tamanho de grãos da formulação MP16 – MP + 16% do resíduo de caulim	101
Figura 27 – Análise do tamanho de grãos da formulação MP32 – MP + 32% do resíduo de caulim	100
Figura 28 – Análise termogravimétrica do resíduo de caulim	101
Figura 29 – Análise térmica diferencial do resíduo de caulim	102
Figura 30 – Análise Dilatométrica do resíduo de caulim	104
Figura 31 – Análise Dilatométrica da MP0 – Massa Padrão	105
Figura 32 – Análise Dilatométrica da MP1 - massa padrão (MP0) + 1% de resíduo de caulim	107
Figura 33 – Análise Dilatométrica da MP2 - massa padrão (MP0) + 2% de resíduo de caulim	107
Figura 34 – Análise Dilatométrica da MP4 - massa padrão (MP0) + 4% de resíduo de caulim	108
Figura 35 – Análise Dilatométrica da MP8 - massa padrão (MP0) + 8% de resíduo de caulim	108
Figura 36 – Análise Dilatométrica da MP16 - massa padrão (MP0) + 16% de resíduo de caulim	109
Figura 37 – Análise Dilatométrica da MP32 - massa padrão (MP0) + 32% de resíduo de caulim	110
Figura 38 – Análise da retração linear após sinterização (%)	111
Figura 39 – Análise da porosidade aparente (%)	113
Figura 40 – Análise da absorção de água (%)	114
Figura 41 – Análise da massa específica aparente em g/cm ²	116
Figura 42 – Análise do módulo de ruptura a flexão 3 pontos em MPa	117

Figura 43 – Análise mineralógica por DRX da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno do LMC – UFRN	119
Figura 44 – Análise mineralógica por DRX da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica	120
Figura 45 – Análise mineralógica por DRX da MP8 sinterizado a 1230 °C no forno do LMC – UFRN	120
Figura 46 – Análise mineralógica por DRX da MP8 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica	121
Figura 47 – Análise mineralógica por DRX da MP32 sinterizado a 1230 °C no forno do LMC – UFRN	121
Figura 48 – Análise mineralógica por DRX da MP0 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC – UFRN	123
Figura 49 – Análise mineralógica por DRX da MP8 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC – UFRN	124
Figura 50 – Análise mineralógica por DRX da MP32 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC – UFRN	124
Figura 51 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 1000X	126
Figura 52 – Micrografia por MEV da MP8 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 1000X	127
Figura 53 – EDS por MEV da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 1000X	128
Figura 54 – Micrografia por MEV da MP8 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC – UFRN, 1000X	129
Figura 55 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 5000X	130

Figura 56 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1210 °C no forno da UFRN, 10000X	131
Figura 57 – EDS da MP0 sinterizado a 1210 °C no forno da UFRN	132
Figura 58 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 5000X	133
Figura 59 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 15000X	134
Figura 60 – EDS da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica	134
Figura 61 – Micrografia por MEV da MP2 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 5000X	135
Figura 62 – Micrografia por MEV da MP2 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 5000X	136
Figura 63 – Micrografia por MEV da MP4 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 5000X	137
Figura 64 – Micrografia por MEV da MP4 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 8000X	138
Figura 65 – EDS da MP4 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC – UFRN	138
Figura 66 – Micrografia por MEV da MP4 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 5000X	139
Figura 67 – Micrografia por MEV da MP16 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 5000X	140
Figura 68 – Micrografia por MEV da MP16 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 5000X	141
Figura 69 – EDS da MP16 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica	141

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – A evolução das composições para porcelanato	39
Tabela 2 – Formulações das massas estudadas	85
Tabela 3 – Análise química do resíduo de beneficiamento do caulim obtida por DRX	92
Tabela 4 – Análise qualitativa de fases cristalinas do resíduo de beneficiamento do caulim	92
Tabela 5 – Análise racional do resíduo do beneficiamento do caulim	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	OBJETIVOS.....	24
3	PORCELANATO.....	25
3.1	Tipos de Porcelanatos.....	27
3.2	Módulo de Weibull do Porcelanato	28
3.3	Matérias-Primas Básicas Para a Produção do Porcelanato.....	29
3.3.1	Feldspato.....	31
3.3.2	Quartzo.....	32
3.3.3	Argila.....	34
3.3.4	Caulim.....	35
3.3.5	Outras Matérias-Primas que Promovem a Formação de Fase Líquida na Massa.....	37
3.3.6	Desenvolvimento da Microestrutura em Função da Matérias-Primas Presentes na Massa.....	37
3.4	Processo de Produção do Porcelanato.....	38
3.4.1	Controle dos Parâmetros Fundamentais.....	40
3.4.1.1	Controle do Tamanho de Partículas.....	40
3.4.1.2	Dosagem.....	40
3.4.1.3	Moagem.....	41
3.4.1.4	Atomização.....	42

3.4.1.5	Granulometria da Massa Cerâmica Prensada.....	43
3.4.1.6	Conformação.....	44
3.4.1.7	Secagem.....	46
3.4.1.8	Sinterização.....	46
3.4.1.9	Polimento.....	48
3.4.1.10	Retífica e Biselatura.....	49
3.4.2	Problemas de Manchamento Devido ao Polimento.....	51
4	RESÍDUOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE PRODUTOS CERÂMICOS.....	53
4.1	Resíduos da Construção Civil.....	53
4.2	Resíduos das Indústrias Cerâmicas.....	55
4.3	Resíduos das Indústrias de Pedras Ornamentais.....	59
4.4	Resíduos de Vidros.....	60
4.5	Resíduos da Queima do Bagaço de Cana.....	62
4.6	Resíduos de Metalurgia.....	63
4.7	Resíduos de Estação de Tratamento de Água e Esgoto - Lodo.....	66
5.	CAULIM NA REGIÃO DO SERIDÓ.....	69
6.	APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE EXPLORAÇÃO E BENECIAMENTO DO CAULIM.....	71
7.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
7.1	Visita Técnica.....	76

7.2	Matérias-Primas	82
7.3	Técnicas de Caracterização	82
7.3.1	Equipamentos e Parâmetros de Caracterização	83
7.3.2	Preparação da Massa Cerâmica	85
7.3.3	Conformação dos Corpos-de-Prova	86
7.3.4	Secagem e Sinterização dos Corpos-de-Prova	86
7.4	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL	87
7.4.1	Absorção de Água (AA)	88
7.4.2	Porosidade Aparente (PA)	88
7.4.3	Retração Linear após Queima (RL)	89
7.4.4	Massa Específica Aparente (MEA)	90
7.4.5	Tensão de Ruptura a Flexão em 3 Pontos (TRF)	90
8.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	92
8.1	Análises Química e Mineralógica	92
8.2	Análise do Tamanho de Partículas	96
8.3	Análises Térmicas	101
8.3.1	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	101
8.3.2	Análise Dilatométrica	103
8.4	Ensaio Tecnológicos	110
8.5	Caracterização Microestrutural do Sinterizado	118
8.5.1	Análise por DRX	118
8.5.2	Caracterização Microestrutural por MEV	124
8.5.2.1	Análise Microestrutural da Superfície de Fratura	125

8.5.2.2	Análise Microestrutural da Superfície Polida e Atacada.....	127
9.	CONCLUSÕES.....	142
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	145
	REFERÊNCIAS.....	146

1 INTRODUÇÃO

O mercado mundial de revestimento cerâmico vem seguindo a sua tendência de crescimento, onde a China assume a posição de líder tanto em produção quanto em consumo desse mercado promissor. O Brasil apresenta um crescimento constante em sua produção e com esse comportamento tende, nos próximos anos, a superar a Itália e a Espanha, tornando-se o segundo produtor mundial. A China tem apresentado um crescimento rápido e acentuado em suas exportações no panorama atual do mercado internacional de revestimentos cerâmicos. Os Estados Unidos da América seguem como maior mercado importador, do qual o Brasil já é o 3º fornecedor (ANFACER, 2006). No mercado interno, a cerâmica tem assumido um papel importante para economia do país, com participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares. Isso se deve a abundância de matérias-primas naturais e de fontes alternativas de energia aliadas à disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais. De maneira que a união desses fatores fez com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos, principalmente porcelanato, atingissem níveis de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada (ABCERAM, 2005).

Um dos produtos responsáveis pela situação favorável do Brasil no mercado é o porcelanato que tem crescido seu consumo consideravelmente nos últimos anos. O porcelanato é um produto capaz de equilibrar a relação custo produtivo/ faturamento com um volume produzido muito menor que os produtos de monoqueima convencionais e, por apresentar grande aceitação no mercado externo, a produção nacional deste produto deve apresentar um rápido crescimento (GILBERTONI, 2005).

Em contra partida ao acelerado desenvolvimento do setor de revestimentos cerâmicos, vem-se percebendo um aumento considerável no volume de resíduos provenientes das indústrias de transformação e beneficiamento de caulim. Um dos motivos desse aumento é que não há, na maioria dos casos, um plano de gerenciamento para os resíduos produzidos por parte dos seus geradores, o que potencializa os efeitos de impacto ambiental negativo e o custo com descarte. Um exemplo dessa situação é a quantidade de resíduo gerado nas indústrias de exploração e beneficiamento do caulim do Rio Grande do Norte, cerca de 7500 toneladas por mês de resíduo. Isso se dá por que o rendimento do processo de beneficiamento do caulim é cerca de 25 %, ou seja, para cada tonelada de caulim beneficiado são gerados 750 kg de resíduo e apenas 250 kg de caulim comercializável. De maneira que o descarte desse resíduo incide negativamente sobre toda a sociedade, através dos custos de remoção e tratamento dos mesmos, além de causar danos ao meio ambiente e à saúde das pessoas que moram próximas aos locais de despejo. Na maioria das vezes, esse resíduo é retirado e disposto clandestinamente em terrenos, margem de rios e de ruas nas periferias das cidades. Dessa forma, o custo social total é praticamente impossível de ser determinado, pois suas conseqüências geram a degradação da qualidade de vida urbana em aspectos como transportes, enchentes, poluição visual, entre outros. Com isso, o poder público, geralmente as prefeituras, compromete recursos, dificilmente mensuráveis, para a remoção e/ou tratamento desse resíduo bem como os problemas por eles gerados.

Frente aos prejuízos ambientais, sociais, de saúde e econômicos resultantes da destinação inadequada do resíduo gerado pelas indústrias da cadeia produtiva de exploração e beneficiamento do caulim, se faz necessário o desenvolvimento de critérios e procedimentos para a gestão dos mesmos. Essa informação é fundamental para a implementação de diretrizes públicas governamentais para acelerar o processo de redução dos impactos ambientais negativos.

A gestão de resíduos demanda o desenvolvimento de tecnologias de processamento aplicadas a cada caso. Para os resíduos provenientes da exploração e beneficiamento do caulim, uma aplicação racional é sua utilização na indústria cerâmica, pois os mesmos possuem características físicas e químicas adequadas à composição de massas para a fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos, no caso o porcelanato. Esse procedimento teria reflexos econômicos e sociais positivos para as indústrias geradoras de resíduos e para as indústrias de revestimentos cerâmicos.

Esses aspectos positivos são atribuídos a esse tipo de resíduo porque o mesmo tem como constituintes o caulim, o quartzo e a mica moscovita. Estas fases são de grande importância quando presentes nas formulações de revestimentos cerâmicos de alta qualidade por dar resistência à peça a verde, no caso do quartzo, e para formação de estrutura, atribuir resistência e formação de fase líquida do sinterizado, no caso do caulim e da mica moscovita, respectivamente.

Um aspecto importante a ser considerado é que a qualidade dos produtos gerados deve ser mantida. Dessa forma, os produtos obtidos a partir do aproveitamento do resíduo do beneficiamento do caulim devem atender às exigências previstas na Norma NBR 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios.

2 OBJETIVO

O objetivo desta tese é avaliar a potencialidade técnica de utilização do resíduo de caulim, proveniente do beneficiamento do mesmo, como matéria-prima na composição da massa cerâmica, para produção de revestimentos de alta qualidade do tipo porcelanato e dessa maneira contribuir para o desenvolvimento de metodologias de processamento utilizando resíduos dentro do setor cerâmico.

Este trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

1. Estudar a influência da adição do resíduo de caulim sobre as características de processamento de uma massa cerâmica de referência, já produzida e utilizada por uma indústria cerâmica consolidada no mercado;
2. Estudar a influência da adição do resíduo de caulim nas propriedades tecnológicas e características microestruturais, nas formulações de massa cerâmica para revestimento tipo porcelanato;
3. Contribuir para a minimização dos prejuízos sociais e ambientais causados pelas atividades de exploração e beneficiamento de matérias-primas cerâmicas.

3 PORCELANATO

O nome “grês porcelanato” deriva de “grês”, denominação de materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea predominante, e “porcelanato” é o termo que se refere às características técnicas do produto que substancialmente lembram as porcelanas (PALMONARI, 1989). A definição anterior faz referência ao nome comercial que era atribuído ao porcelanato no seu surgimento. Tecnicamente existe uma classificação que distingue bem o que é considerado porcelanato e o que é grês, ou seja, o primeiro pertence ao grupo Bla, que é o grupo dos elementos prensados e com percentual de absorção de água contido no intervalo de 0 a 0,5%. O grês está no grupo Blb, apesar de ter sua conformação também por prensagem seu percentual de absorção de água está no intervalo $0,5 > AA < 3,0\%$ (NBR 13818, 1997).

O porcelanato pode ser esmaltado ou não. O primeiro surgiu da necessidade de se ganhar o mercado, onde a estética superficial prevalece sobre as características técnicas do produto. Dessa forma o produto esmaltado tem sua maior aplicabilidade em obras que necessitem deste atributo, ou seja, a principal preocupação é com a estética. Já no emprego do tipo não esmaltado, forma na qual foi concebido para ser, são ressaltadas suas características de extrema resistência de superfície e alto grau de impermeabilidade.

Uma característica marcante é o baixo grau de absorção de água, quando comparados aos outros tipos de placas cerâmicas, sendo da ordem de 0 a 0,5%, como mencionado anteriormente. Esse tipo de característica reflete de maneira direta, o grau de porosidade do produto, ou seja, quanto menor o teor de absorção de água, menor o índice de porosidade e conseqüentemente maior a compacidade do produto. Apresenta, dessa forma, características mecânicas superiores, ou seja, resistência a flexão e carga de ruptura, dureza e resistência a

abrasão. Sendo o porcelanato conformado por prensagem e com baixa porosidade, sua classificação, segundo a Norma “NBR13818 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios”, se coloca no grupo **Bla**, correspondente às placas cerâmicas completamente vitrificadas, onde o valor máximo de absorção de água é de 0,5%.

No que diz respeito ao aspecto dimensional, durante o processo de sinterização do porcelanato, por volta de 1250 °C, ocorrem retrações no produto que aumentam a medida que a temperatura aumenta. Isso se dá pela grande quantidade de fase líquida formada durante esse processo, promovida pela presença de materiais fundentes na massa. Dessa forma, tal variação deve ser verificada em função da área superficial da peça. Quanto à resistência a flexão, a extrema compactação deve ser confirmada pelo alto valor desse parâmetro, onde deve ser, em média, 35 MPa ou acima. Na verificação da resistência à abrasão devem ser levadas em conta, as duas situações distintas do produto, ele esmaltado e ele sem esmalte. Quanto a este último, a resistência à abrasão depende essencialmente da compactação estrutural, sendo então tanto maior quanto menor for a porosidade. Ainda neste caso, as placas cerâmicas devem ter o volume removido menor ou igual a 175 mm³. Já no caso do material esmaltado, pode ser realizado o ensaio para determinação de resistência à abrasão superficial, Anexo D da NBR-13818/1997 (BIFI, 2002). Segundo a referida Norma, o valor da dureza de Mohrs deve ser em função da aplicação específica e podem ser verificadas com base nos métodos de ensaios disponíveis, sendo os limites mínimos acordados entre as partes. Sob o ponto de vista da dilatação térmica linear, resistência ao choque térmico, resistência ao congelamento e resistência ao impacto, o mesmo procedimento, de acordo entre as partes, deve ser assumido.

O porcelanato assemelha-se à pedra natural, tendo, porém, inúmeras características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra São Tomé, etc. O porcelanato destaca-se das pedras naturais nos seguintes aspectos:

maior resistência química - adequado ao uso em laboratórios e indústrias; é impermeável - maior resistência a manchas, maior facilidade de limpeza e em caso de infiltração de umidade, não há desenvolvimento de manchas de umidade; maior resistência à abrasão - recomendável para áreas de altíssimo tráfego; uniformidade de cores na peça e entre peças - efeito estético agradável aos olhos; mais leves, menor espessura e maior resistência mecânica - mais fáceis de transportar e manusear, e finalmente; maior facilidade de assentar - um assentador de cerâmica tradicional poderá assentar o porcelanato (HECK, 1996).

3.1 TIPOS DE PORCELANATOS

O porcelanato possui uma variada tipologia de produtos, conseguindo assim atingir os vários mercados de revestimento cerâmico, pode ser visto, a seguir, em uma classificação sintética dos tipos comerciais existentes.

Os porcelanatos monocores são os produtos esteticamente mais simples, onde predominam as cores pastel. São obtidas a partir de pós atomizados com coloração uniforme. Os com aparência de granitos são obtidos através da mistura de pós atomizados diferentemente coloridos, que dão origem ao efeito comumente denominado “sal e pimenta”. A coloração do fundo é clara e apresenta a cor natural da massa cerâmica básica, que não é colorida. Os variegados são os produzidos com misturas de pós coloridos, atomizados e também micronizados, que, mediante adequados carregamentos nas prensas, são distribuídos com certa aleatoriedade, originando esfumaturas superficiais e variegadas. Os macrogranitos são aqueles obtidos por misturas de pós atomizados com grânulos de grandes dimensões, variando de 1 a 8 mm, diversamente coloridos. Estes grânulos são obtidos por regranulação de pós atomizados e prensados, que podem ser coloridos internamente. A superfície da placa cerâmica, que apresenta um fundo cromático semelhante àquele dos granitos ou dos variegados, por efeito destes macrogrânulos, dá origem a produtos muito semelhantes a pedras naturais.

Os produtos decorados com sais solúveis são obtidos por aplicações serigráficas ou por gotejamento (a disco, aerógrafo, etc) de soluções contendo sais cromóforos de Fe, Cr, Co, V, Mn, dentre outros. A base da massa cerâmica possui uma coloração clara, para evidenciar a decoração que pode ser aplicada sobre uma base crua ou também queimada. Os rústicos, estruturados e esmaltados são obtidos através da massa cerâmica base prensada com estampos estruturados e valorizados com aplicações por flambagem, serigrafias de esmaltes ou sais solúveis e escovações. O efeito de envelhecimento tem um resultado muito eficaz e semelhante àquele natural decorrente do tempo e do uso. O decalgrês (Stencil stoneware) é uma técnica de aplicação, executada nas prensas, envolvendo um filme específico que resulta em efeitos multicoloridos na superfície. É introduzido sobre o pó a ser prensado, na cavidade do molde, antes da prensagem, sendo queimado junto com o corpo cerâmico (NOVAES, 1998).

3.2 MÓDULO DE WEIBULL DO PORCELANATO

Os materiais cerâmicos apresentam uma série de defeitos que podem atuar como elementos concentradores de tensões e que determinam os pontos onde se inicia a fratura do produto. A resistência mecânica de um produto depende de sua microestrutura e, principalmente, da distribuição e tamanho dos defeitos presentes. Como esta distribuição é quase sempre aleatória, a resistência avaliada experimentalmente apresenta uma dispersão. Quantitativamente, esta dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida através da distribuição de Weibull. O módulo de Weibull fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica. De maneira geral, os módulos de Weibull obtidos para os porcelanatos são bastante elevados, o que representa uma ótima característica de reprodutibilidade de sua resistência mecânica. Weibull fez uma analogia entre uma estrutura frágil tracionada e uma

corrente que se rompe quando a resistência de seu elo mais fraco é excedida. O crescimento de uma microtrinca isolada em um corpo elástico, quando carregada na direção normal a seu plano, é similar a ruptura de uma corrente (MENEGAZZO et al., 2002).

3.3 Matérias-Primas Básicas Para a Produção do Porcelanato

Uma massa de porcelanato é composta basicamente por uma mistura de argilas, feldspatos, areias feldspáticas, caulins e, às vezes, filitos e aditivos, quando necessários. Os feldspatos desempenham, nas massas de porcelanato, uma função de fundentes, já que proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial que são geradas nos poros mais finos, fato que gera contração da peça. Desta maneira, os feldspatos são os responsáveis iniciais do processo de densificação, o qual contribui majoritariamente para a densificação das peças e, conseqüentemente, para as propriedades desejadas do porcelanato. Como os caulins são ricos em alumina, durante a queima, pode fazer parte da reação de vitrificação formando vidros sílico-aluminosos, ou formar mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) com formato de agulhas, as quais atuam como esqueleto do corpo contribuindo para o aumento da resistência mecânica. As argilas, por sua vez, têm a função de proporcionar plasticidade, ou seja, a capacidade de conformação das peças (MENEGAZZO, 2000).

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. Embora ambas exerçam funções ao longo de todo o processo produtivo, as plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico; logo, a cerâmica é composta fundamentalmente de material inorgânico, ou mais especificamente, de uma mistura de óxidos. A partir da correta definição das proporções das matérias-

primas, Figura 1, e das características físicas e químicas de cada uma das matérias-primas utilizadas para a produção do porcelanato, é que surge a massa cerâmica capaz de gerar produtos compatíveis com as exigências requeridas pela Norma NBR 13818 – Placas cerâmicas para revestimentos – Especificações e Métodos de Ensaio. Geralmente, as matérias-primas empregadas são de grupos de minerais distintos, onde estes exercem cada um uma influência específica sobre as características finais do produto (BIFFI, 2002). De maneira que uma breve citação das principais matérias-primas empregadas na produção do porcelanato se faz necessária e pode ser vista a seguir.

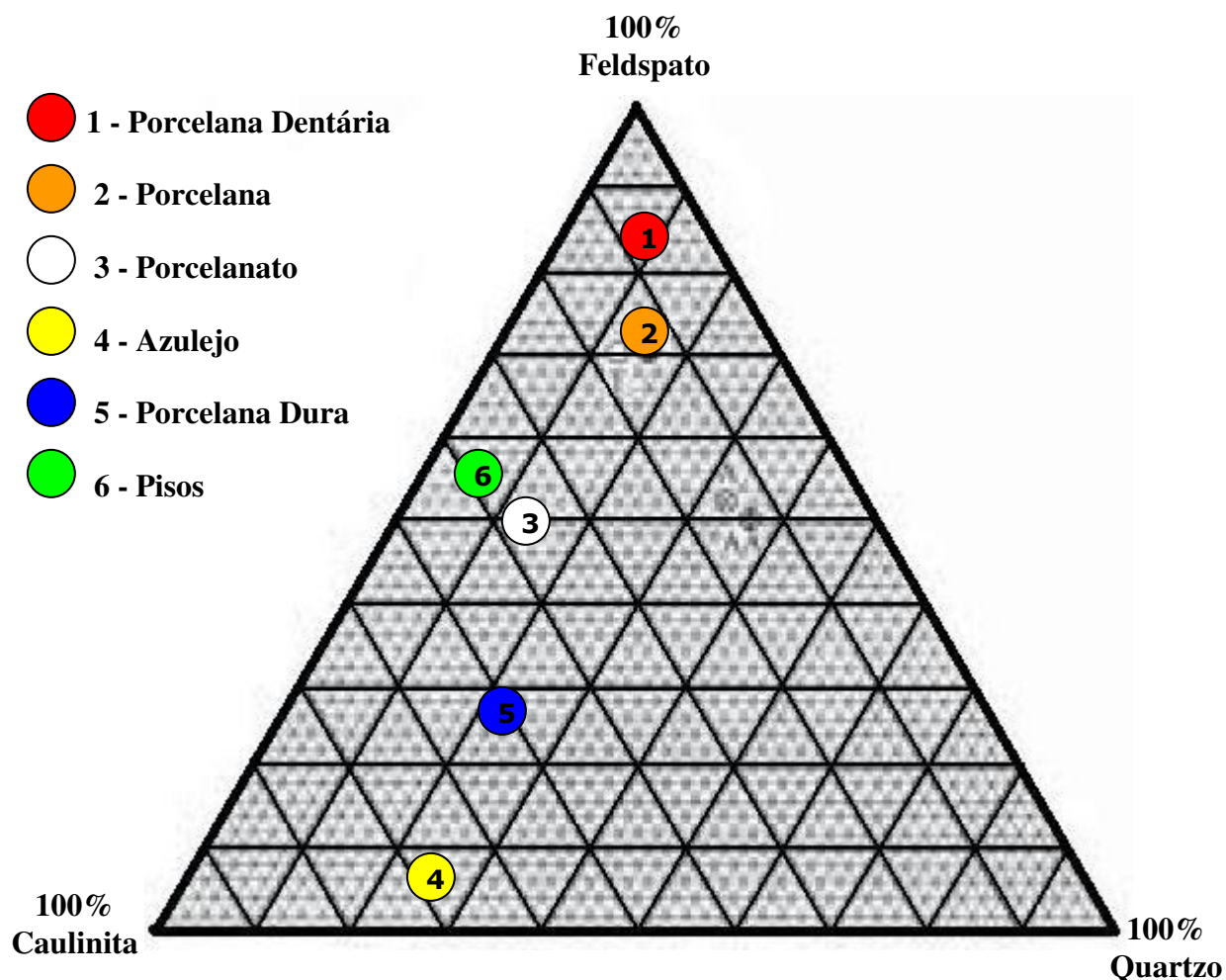


Figura 1 – Diagrama ternário “Caulinita – Feldspato – Quartzo”

(Fonte: adaptado de P.P. Budinikov, 1964)

3.3.1 Feldspato

Os feldspatos, Figuras 2 e 3, são os minerais que predominantemente dão origem à caulinita e haloisita, em qualquer das formas, quer por intemperismo, quer por ação hidrotermal. Um feldspato, para se transformar pela ação do intemperismo em caulinita, deve passar pela forma de mica moscovita como fase intermediária. Até o presente, não se tem evidência experimental da transformação direta de feldspato em caulinita, sem uma fase intermediária (SOUZA SANTOS, 1989). Os álcalis encontrados nas argilas são quase totalmente devido aos feldspatos, micas ou cátions trocáveis. São agentes fundentes e, portanto, indesejáveis para materiais refratários, porém são fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca.

Os feldspatos, por serem materiais com elevado teor de álcalis (Na_2O e K_2O), sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – albita - Figura 2) e o feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – ortoclásio - Figura 3), respectivamente, quando presentes na massa cerâmica, reduzem a temperatura de queima - por terem temperatura de fusão relativamente baixa e sendo assim empregados como fundentes ou geradores de “fase vítrea” nas massas cerâmicas e nos vidrados - e a porosidade do produto. Para a indústria cerâmica estas duas condições são importantes para os produtos, uma vez que além de baixar o custo com energia, reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica (ABCERAM, 2005).



Figura 2 – Feldspato sódico - Albita.



Figura 3 – Feldspato potássico - Ortoclásio.

3.3.2 Quartzo

O quartzo (Figuras 4a e 4b) é encontrado na natureza sob as formas polimorfas: quartzo, tridimita e cristobalita. Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma, a sua denominação específica. O quartzo alfa é estável à temperatura ambiente, transformando-se na variedade beta a 573 °C e em tridimita a 870 °C. À temperatura de 1470 °C, ocorre a transformação para cristobalita, até atingir o ponto de fusão a 1713 °C (DEER et al., 1975). A presença de quartzo nas massas de cerâmica branca e de materiais de revestimento é fundamental já que este é um dos componentes responsáveis para o controle da dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização da massa cerâmica, além de facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a queima e ser um importante regulador da correta relação entre SiO_2 e Al_2O_3 para a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). O quartzo finamente moído pode ser muito útil quando misturado nas argilas que contém calcário, utilizadas na massa cerâmica, pois acima de 900°C reage com CaO formando silicato de cálcio e contribuindo para maior resistência mecânica do produto (REED, 1995). Um ponto importante a ser observado na massa cerâmica com presença de quartzo é durante a sinterização do corpo cerâmico, em torno de

573 °C, o quartzo altera de tamanho, com um brusco aumento de volume superior a 3%. Durante essa transformação a taxa de aquecimento deve ser lenta para evitar o surgimento das trincas provocadas pela brusca variação do volume. Na fase do resfriamento, entre 1250 °C e 1100 °C, se for rápido evita a cristalização da cristobalita. O resfriamento rápido também favorece o desenvolvimento de vidros transparentes, enquanto que o resfriamento lento favorece a formação de cristais com efeito opaco. Entre 573 °C e 300 °C ou 200 °C ocorrem mudanças físicas na sílica o que torna recomendável um resfriamento lento em ambos os pontos (BOSCHI, 2005).



Figura 4a – Quartzo.

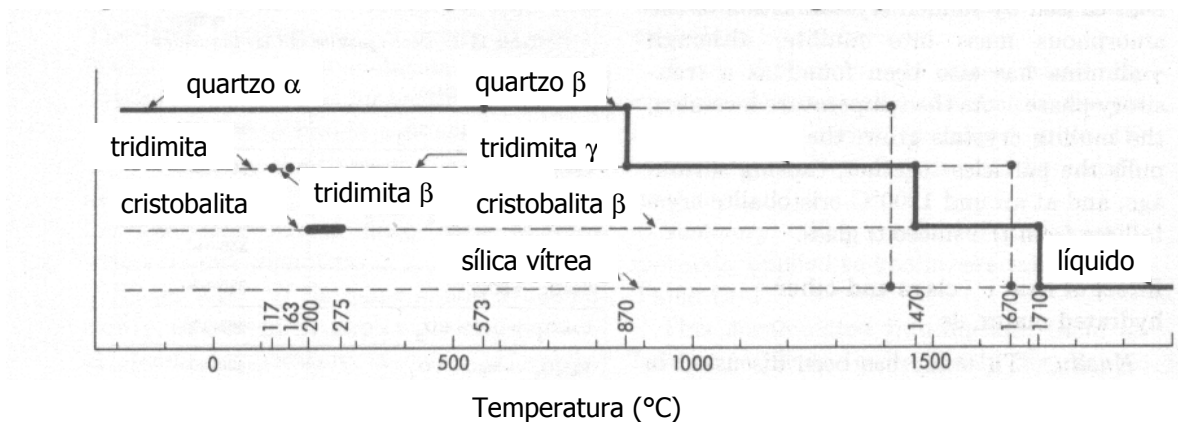


Figura 4b – Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo.

(Fonte: adaptado de P.P. Budinikov, 1964)

3.3.3 ARGILA

Do ponto de vista mineralógico, as argilas se caracterizam por se constituírem em grande parte de minerais específicos, denominados minerais de argila ou argilominerais, ocorrendo, normalmente, em caráter subordinado, outros materiais e minerais associados, tais como quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, matéria orgânica, dentre outros (ABREU, 1973).

Devido à presença dos argilominerais, as argilas, quando em presença de água, apresentam uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita. A diferença básica entre estes argilominerais está no tipo de estrutura e nas substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro. A consequência dessas substituições é a neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Baseado nisso, observa-se que, na caulinita praticamente não ocorre substituição, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na montmorilonita também ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Esse tipo de ocorrência resulta nas diferentes características das argilas, tornando-as apropriadas para diversas aplicações tecnológicas.

Argilas com maior presença de argilomineral específico apresentam características específicas, como é o caso das argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita, estas, são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que outras argilas, devido à presença de potássio e ferro em maior concentração, tem sua refratariedade reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de

uma argila para uma dada aplicação; surge então a necessidade de se eliminar essas impurezas, seja por processos físicos ou químicos. A esse processo dá-se o nome de beneficiamento (ABCERAM, 2005).

As argilas para a produção de grês são, geralmente, plásticas e são compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (ilita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Na composição da massa, têm a função de dar coloração clara na queima, fornecer plasticidade e características ligantes à massa cerâmica, fornecer propriedades reológicas facilitando a fluidez, conferir, com as próprias características fundentes, uma boa densidade na queima e dar ótima resistência mecânica aos produtos finais.

A cor de queima branca deve-se aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes, além de teores consideráveis de caulinita, característica esta, que tornam essas argilas escassas. Devido a essa escassez, para a produção do porcelanato, são utilizadas misturas de vários tipos de argilas, plástica, não plásticas, com alto teor de caulinita ou mais ricas em materiais argilosos como ilita e montmorilonita, de forma que, a massa conseguida confira as características físicas necessárias para um produto final de qualidade (BIFFI, 2002).

3.3.4 CAULIM

Embora o caulim seja uma argila, terá um item dedicado a ele por ser uma matéria-prima de grande importância na produção do porcelanato. Caulim é definido como sendo uma argila de granulometria fina, geralmente de cor branca, e de boa inércia química. O mineral do caulim mais comum e mais importante industrialmente é a caulinita, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formada por intemperismo ou por alteração hidrotérmica. Os tipos de caulim variam de acordo com suas características físicas: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade, forma das partículas etc. Os minerais que mais comumente constituem o caulim, caulinita, haloisita, diquita e nacrita, têm composições químicas essencialmente

similares, porém cada um deles tem diferenças estruturais. O caulim pode apresentar impurezas coloridas, como, por exemplo, hematita, que deprecia seu valor comercial, se destinado à produção de papel ou produtos cerâmicos de base clara (PINHEIRO et al., 2007).

A caulinita, na massa cerâmica de porcelanato, tem seu emprego em teores que variam de 10% a 15%, por atribuir à massa, características próprias desse material, ou seja, atribui a cor branca após a sinterização da massa. Além disso, por possuir grande quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3), funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica. A alumina também pode tomar parte na formação vítrea do tipo silico-aluminosa, quando se associa com elementos alcalinos fundentes. Porém, sua constituição predominante ao final da queima é como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que devido a sua estrutura funciona como “esqueleto” dos materiais cerâmicos obtidos, contribuindo dessa forma, para o aumento da resistência mecânica (BIFFI, 2002). O caulim cerâmico deve possuir um teor de caulinita entre 75 e 85% e não ter minerais que afetem a cor de queima, como a hematita (Fe_2O_3), cujo teor deve ser menor que 0,9%, de modo que o índice de alvura, após a queima, esteja na faixa de 85 a 92 (HARBEN, 1995).

3.3.5 OUTRAS MATÉRIAS-PRIMAS QUE PROMOVEM A FORMAÇÃO DE FASE LÍQUIDA NA MASSA

Calcita, dolomita, talco, wolastonita, diopsídio e magnesita são utilizados para diminuir a percentagem de feldspatos na composição e/ou a temperatura ótima de queima. Estes elementos atuam como geradores de eutéticos de baixa temperatura, sendo minerais baseados em cálcio e magnésia e que, portanto, podem afetar o desenvolvimento da cor, assim como o intervalo de queima da massa. Por esses dois motivos, seu emprego na massa deve ser sempre nos menores percentuais possíveis, sendo desaconselhável a sua utilização em percentuais maiores que 3% (LLORENS et al., 2000).

3.3.6 DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA EM FUNÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS PRESENTES NA MASSA

Durante a sinterização, as matérias-primas que contêm minerais alcalinos altamente fundentes a elevadas temperaturas (ilita, feldspato, etc.) produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que, por forças de capilaridade, penetre nos poros existentes reduzindo-os gradativamente (ORTS, 1991). O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina, a mulita, se forma. O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas (RADO, 1988; SANCHEZ, 1998). Dependendo das características das matérias-primas, assim como da relação argila/feldspato (ingredientes majoritários da composição), a intensidade das transformações físico-químicas descritas acima pode variar de forma considerável, o que acarretará em diferenças significativas nas propriedades do produto final. As fases cristalinas do porcelanato são as mesmas encontradas em certas porcelanas (SANE, 1951; KOBAYACHI, 1994). Nestes materiais, elas são determinadas por difração de raios X (DRX), utilizando-se diagrama de fases para o cálculo do teor de mulita. Entretanto, o porcelanato é

fabricado em ciclos de queima muito rápidos (60 minutos, comparados a 24 horas ou mais da porcelana), que fazem com que a multa não possa ser quantificada a partir de diagrama de fases, que refletem apenas situações de equilíbrio termodinâmico. A sinterização por sua vez é um processo termodinâmico de não-equilíbrio, onde um sistema de partículas, agregado de pós ou compactado, adquire uma estrutura sólida após ser submetido a um ciclo de temperatura elevado. Os mecanismos responsáveis pelo transporte de matéria durante o processo de sinterização são basicamente a difusão atômica, fluência plástica e fluência viscosa (BIFFI, 1997).

3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PORCELANATO

As composições das massas para a obtenção do porcelanato sofreram grandes mudanças ao longo dos últimos anos. Tais mudanças têm como justificativa básica o desenvolvimento tecnológico ocorrido na área de maquinarias do setor cerâmico, moinhos, fornos a rolo e prensas hidráulicas de elevada pressão, tudo isso associado ao processo de queima rápida. Antes se levava de 40 a 50 horas com temperaturas de 1200 °C para a obtenção do porcelanato. Hoje, com essas melhorias, consegue-se ciclos de 50 a 70 minutos, a temperaturas que variam entre 1200 °C e 1230 °C. Os componentes das massas cerâmicas que eram submetidas a queima lenta, devido ao longo tempo de sinterização, tinham tempo de participar das muitas reações que levavam à modificação total da sua composição, com a formação de novos compostos. Na queima rápida, isso não ocorre, visto que os componentes da massa geralmente se comportam, no sinterizado, com suas características próprias (SACMI, 1996).

Um bom exemplo disso, seria a redução do caulim como matéria-prima que, nos ciclos de queima rápida, se comporta como material refratário, mantendo uma porosidade alta no fim da sinterização. Por outro lado, em compensação a esta situação, ocorreu o aumento de feldspato e argilas plásticas, que são

materiais que se comportam como fundentes. O quartzo está sempre presente e sua quantidade dependerá do seu grau de pureza e das demais matérias-primas. Nos casos de areias quartzosas com presença de feldspato, as quantidades podem atingir valores entre 25 e 30%, já levando em consideração a fusibilidade do feldspato (CONTOLI, 1996). Na Tabela 1, podem ser observadas as mudanças ocorridas na massa de porcelanato.

Tabela 1 – A evolução das composições para porcelanato.

Matérias-Primas	1985 – 1990 (%)	A partir de 1990 (%)
Argilas plásticas	15 a 30	5 a 15
Argilas semi plásticas	--	10 a 25
Caulins	10 a 30	5 a 10
Feldspato	20 a 30	25 a 40
Areias feldspáticas	5 a 15	10 a 20
Areias quartzosas	5 a 10	5 a 10
Talco	0 a 5	0 a 3

* Adaptado de Grés fine porcellanato – Edizione Sacmi Imola 1996.

As mudanças acima mencionadas têm como meta, gerar um produto acabado, que preencha os requisitos de absorção de água quase nula, altos valores de resistência à flexão e a abrasão profunda e escassa manchabilidade. Porém, além das mudanças na massa cerâmica, para se obter um produto com as características típicas do porcelanato, devem-se levar em consideração as influências causadas pelas condições do processo de produção nas fases fundamentais da dosagem, moagem, prensagem, secagem e sinterização.

3.4.1 CONTROLE DOS PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

Para a produção da massa de porcelanato, são seguidas as etapas de dosagem das matérias-primas, onde se tem o controle da quantidade, em peso, de cada componente que fará parte da massa cerâmica. Esse controle é baseado nas análises químicas previamente realizadas nas mesmas. A moagem tem como objetivo homogeneizar e atingir o maior grau de finura possível das matérias-primas, facilitando as reações que ocorrem durante a sinterização; a atomização tem como função a retirada da água da barbotina proveniente do ciclo de moagem; a prensagem, dar forma à massa cerâmica através da compactação a alta pressão; a secagem é a eliminação da água de conformação da massa; e finalmente a sinterização da massa conformada. A seguir uma exposição mais detalhada de cada etapa previamente mencionada.

3.4.1.1 CONTROLE DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

Quanto maior for o grau de finura da matéria-prima, maior será sua superfície específica e conseqüentemente maior a sua reatividade na sinterização, ou seja, as reações que ocorrem durante a sinterização são antecipadas. Os resíduos da moagem das massas para a produção de porcelanato devem estar entre 0,5 e 1% quando passado em malha 44 μm , o que corresponde a diâmetros médios de partículas da ordem 0,02 mm. Tal finura exerce uma grande influência nas reações de densificação e vitrificação do produto final (ALBONETI, 1995).

3.4.1.2 DOSAGEM

A dosagem das matérias-primas pode ser feita por meios mecânicos tradicionais ou por sistemas de células de carga deformáveis que equipam os caixões alimentadores. Esse tipo de dosagem é próprio para os processos de moagem descontínuos. A dosagem por esse tipo de processo consiste na retirada das matérias-primas dos boxes de estocagem por meio de pás mecânicas,

descarga das mesmas nos caixões dosadores, dosagem das matérias-primas com correias pesadoras e finalmente descargas das matérias-primas no moinho. No caso da moagem pelo processo contínuo, é utilizado um sistema de pesagem e dosagem da matéria-prima controlada por sistema computadorizado, estocagem intermediária da massa cerâmica dosada em um silo que alimentará o moinho continuamente durante o processo de moagem. Nesse processo, ainda ocorre a mistura prévia das matérias-primas com o defloculante, com a suspensão aquosa contendo os resíduos de peneiramento, que geralmente são submetidos à recirculação (SAINZ et al., 1999).

3.4.1.3 MOAGEM

A moagem é uma etapa crítica, onde o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantia das condições de compactação e características do produto sinterizado. A moagem das matérias-primas pode ser realizada em presença de água ou não, sendo classificada por “via úmida” ou “via seca”, respectivamente. O objetivo principal da redução do tamanho dos grãos é aumentar a área superficial da matéria-prima e, conseqüentemente, a reatividade entre os materiais. A moagem via úmida é a que apresenta melhor resultado e, dessa forma, a utilizada na produção do porcelanato. Esse processo consiste em moagem da matéria-prima a úmido e secagem da barbotina em atomizador. O maior benefício conseguido por esse processo é conseguir a homogeneização de um amplo espectro de matérias-primas, deixando-as extremamente finas e conseqüentemente obtendo-se pós muito fluidos que asseguram o enchimento ideal da forma. No final da moagem, tem-se uma suspensão aquosa das matérias-primas finamente moídas, a barbotina, com conteúdo de água que varia em função do tipo de material. Esse teor gira em torno de 30 a 40%. Para a eliminação dessa água faz-se uso do atomizador (SAINZ et al., 1999).

A moagem pode ser realizada em moinhos contínuo ou descontínuo. Neste último, o tempo de moagem para moinho de 34000 litros, para uma massa

monocolor, é de 18 horas para se obter uma barbotina com resíduos que variam de 1,0 a 1,2% em peneira de malha 44 μm . Para a massa cerâmica colorida, o tempo varia de 14 a 16 horas para um barbotina com resíduos variando de 2,0 a 2,5%, também em malha 44 μm . Durante o processo de moagem, devem ser controlados a viscosidade, a densidade (peso/litro) e o resíduo (malha 44 μm) para se garantir um bom rendimento do atomizador, caso a barbotina apresente viscosidade muito alta, no intervalo de 2,0 a 2,2 °E, deverá ser corrigida com adição de água ou fluidificante para que se tenha o tempo de descarga no intervalo de 40 a 50 minutos (BIFFI, 2002).

3.4.1.4 ATOMIZAÇÃO

Consiste em uma operação de desumidificação da barbotina obtida no final do processo de moagem, conforme mencionado anteriormente. O controle do conteúdo de água é feito através do atomizador, também conhecido por “*spray-dryer*”. O processo consiste na injeção da barbotina a alta pressão (22 atm) e convenientemente nebulizada dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com ar a uma temperatura que varia entre 500 e 600°C. Com essa mudança brusca de temperatura, consegue-se a evaporação quase que instantânea da água, devido ao elevado coeficiente de troca térmica causado pelo movimento acelerado das partículas, pela elevada superfície específica das gotas e pelo alto gradiente de temperatura entre o ar e a barbotina. Ao final desse processo, é possível obter grãos arredondados com umidade e distribuição granulométrica adequadas à prensagem (BIFFI, 2002). Na atomização, é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, a fim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grão significam variações na tonalidade do produto acabado. O tempo de repouso da massa recém atomizada não poderá ser inferior a 36 horas, de forma a garantir a homogeneização da umidade.

3.4.1.5 GRANULOMETRIA DA MASSA CERÂMICA PRENSADA

A partir das características dos grânulos que compõe a massa cerâmica para prensagem, define-se a estrutura dos poros do compacto cerâmico. Sabendo-se que os grânulos são nada mais que aglomerados de partículas primárias unidas entre si por ligações secundárias, espera-se que estes apresentem uma certa quantidade de poros em seu volume, que é a denominada de porosidade intragranular. Sabe-se ainda que, quando os grânulos preenchem as cavidades do molde, sempre ocorrerá a formação de vazios entre os mesmos, por mais eficiente que seja o empacotamento. A este segundo conjunto de interstícios formado durante o empacotamento dos grânulos, dá-se o nome de porosidade intergranular. O conjunto formado pelos poros intragranulares e intergranulares, durante o preenchimento das cavidades do molde, define a disposição inicial de poros no compacto cerâmico, Figura 5 (ARANTES, 2001).

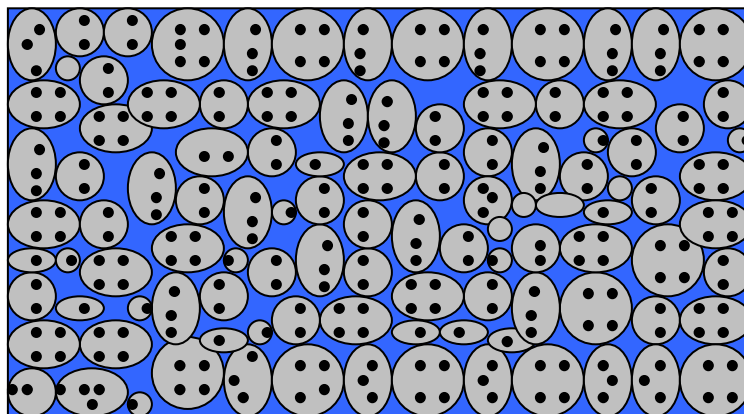


Figura 5 – Disposição inicial dos poros intragranulares e intergranulares após preenchimento do molde.

■ Grânulos ■ Poros intragranulares ■ Poros intergranulares

É fato e importante ressaltar que existe uma diferença de tamanho entre os poros de natureza intragranular e intergranular, sendo os poros intergranulares com tamanhos consideravelmente maiores que os poros intragranulares. Com relação ao volume total destes poros intragranulares, este depende,

principalmente, da forma e da distribuição das partículas que compõe o grânulo. Uma distribuição de tamanho de partículas adequada promove um empacotamento de partículas de elevada densidade relativa, minimizando o volume destes poros no compacto (ALBERO, 2000). No caso de produtos atomizados, que representam praticamente toda a produção atual de porcelanato, também é importante um alto teor de sólidos na barbotina, sem que, entretanto, seja prejudicada a eficácia do processo de atomização (RIBEIRO, 1999). No caso do volume total dos poros intergranulares, este, depende da distribuição de tamanho dos grânulos, do formato destes grânulos, e também de sua textura superficial, além da fluidez do pó. A condição de máximo empacotamento é obtida com grânulos de formato esférico, isentos de crateras ou ocos, de superfícies lisas e com uma distribuição de tamanho adequada. O grânulo obtido deve apresentar baixa resistência mecânica, para que durante a etapa de prensagem o mesmo seja quebrado, originando assim, microestrutura com menor porosidade (HECK, 1996).

3.4.1.6 CONFORMAÇÃO

Durante o processo de produção do porcelanato, a fase de conformação é a responsável por deixar o corpo cerâmico com a densidade a verde o mais elevada possível, porém, compatível com os problemas de liberação de gás que ocorrem durante a sinterização, fase onde ocorre a densificação máxima dos materiais cerâmicos. Nos processos atuais, a pressão de conformação utilizada é da ordem de 45 MPa. Tal pressão gera um corpo cerâmico com densidade variando de 1,88 a 1,96 g/cm³, que representa cerca 75% da densidade final do produto sinterizado. Esse valor tem apresentado bons resultados no produto após sinterização (ALBONETI, 1995).

A prensagem é o processo utilizado para a conformação das placas de porcelanato e para as placas cerâmicas para piso e revestimento. Nesse processo de conformação, os pós apresentam teores de umidade que variam, geralmente,

entre 5,0 e 5,5 % e são comprimidos entre duas superfícies, uma móvel (punção) e a outra fixa (estampo). A pressão impressa provoca uma redução do volume tanto da porosidade intergranular quanto da porosidade intragranular, resultando em um forte adensamento do pó através do rearranjo e uma parcial deformação dos granulo, permitindo uma elevada densidade a verde do corpo cerâmico.

Esta redução de volume de poros se dá através de três mecanismos distintos: do deslocamento e reordenação dos grânulos; da deformação plástica dos grânulos, estes dois primeiros são referentes à redução da porosidade intergranular; e o da deformação e reordenamento das partículas primárias que compõem os grânulos buscando um maior empacotamento, este referente à redução da porosidade intragranular. Deve-se observar que, quase todo o volume de poros eliminado durante a compactação corresponde aos poros intergranulares (ALBERO, 2000; REED, 2000).

Quanto maior for o grau de compactação do pó, ou seja, maior densidade a verde, maior será a superfície de contato entre os grânulos, aumentando assim a possibilidade de reação entre os mesmos durante a sinterização (ALBERO, 2000). A elevada pressão de conformação influencia os valores de absorção e de retração do sinterizado. No caso de pós muito finos, a pressão de conformação pode chegar 50 Mpa. Geralmente esse valor é utilizado para produtos de cor única, por apresentarem granulometria mais fina devido a um maior tempo de moagem. Os produtos decorados são críticos, pois o desvio na planaridade das peças deve ser mínimo, uma vez que no processo de polimento a camada removida deve ser uniforme para evitar diferenças de tonalidade. Nos casos de confecção de produtos decorados com sais solúveis, a temperatura da peça deve ser rigorosamente controlada de forma a garantir uma penetração de 1,5 a 2,0 mm. O controle da umidade durante a prensagem é um fato a ser observado, pois alguns defeitos como, por exemplo, inchamento dos bordos pode ocorrer quando se tem um teor de umidade inferior a 4% (BIFFI, 2002).

3.4.1.7 SECAGEM

A fase de secagem tem como função reduzir a quantidade de água que foi utilizada para a moldagem, de maneira que a sinterização do material seja realizada em tempos industrialmente aceitáveis e, no caso da monoqueima, para aumentar a resistência mecânica do suporte a verde, apresentando valor de carga de ruptura entre 17 e 20 kg/cm², de forma a permitir o seu transporte nas linhas de esmaltação. Devido a sua estrutura relativamente pouco plástica, o porcelanato não apresenta particularidades nem diferenças substanciais tanto no ciclo quanto nas condições de trabalho do secador. Nessa fase do processo, deve-se tomar cuidado com a velocidade de secagem das peças, pois uma secagem superficial muito rápida pode levar ao aparecimento de fissuras quando a água interna tentar migrar para fora da peça. Deve-se ainda ter sob controle as variações dimensionais causadas pela secagem em função da quantidade de água liberada para que ocorra a ausência de zonas de retração diferenciada, que induzam ao aparecimento de tensão internas no material (BIFFI, 2002; VIEIRA, 2003).

3.4.1.8 SINTERIZAÇÃO

No processo de sinterização, ocorrerão dois fenômenos contrapostos de forma concomitante, durante parte do ciclo. O primeiro mecanismo, a formação de fase vítrea, responsável pela densificação do corpo, ocorre em virtude da utilização de um elevado teor de matérias-primas fundentes, na formulação da massa. Esta fase vítrea formada, de elevada viscosidade, por força de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, promovendo a densificação do corpo cerâmico.

Concomitantemente durante o ciclo térmico, o gás existente no interior do corpo cerâmico compactado, disperso ao longo de todo seu volume, gases eventualmente formados em razão das reações de oxidação de material orgânico e decomposição de minerais existentes na massa, devem ser eliminados, ou seja,

transportados ao meio externo, a medida em que avança o processo de sinterização. Porém, a partir de certo estágio do processo de sinterização, ou seja, quando a porosidade aparente do corpo cerâmico tende a ser nula, a fase vítrea formada envolve praticamente todos os poros. Assim, os gases, ainda existentes no interior do corpo, são isolados do meio externo, dando origem à porosidade fechada do produto (ARANTES, 2001).

Devido à alta tensão superficial da película de fase vítrea que envolve os poros, o gás passa a ficar aprisionado no interior do compacto, impedido de sair. A partir deste ponto, onde os pontos de interconexão entre os poros e o meio externo deixam de existir, os dois mecanismos passam a se confrontar diretamente. O gás aprisionado no interior dos poros dificulta o avanço do fluxo laminar da fase vítrea, e, à medida que este fluxo avança, a pressão do gás aprisionado no interior do poro aumenta em função da diminuição do volume do poro, tornando cada vez mais difícil a densificação. O aumento da temperatura, seguindo-se o ciclo térmico, também contribui para o aumento da pressão interna dos gases, ao mesmo tempo em que reduz a tensão superficial da fase vítrea, até atingir um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros passe a aumentar, gerando o fenômeno conhecido como inchamento dos poros (BELTRÁN, 2000).

A sinterização do porcelanato tem por objetivo a vitrificação da massa cerâmica ao ponto de se chegar a valores de absorção de água nulos ou quase nulos, além de se atingir a estabilidade dimensional dentro do ciclo considerado. Dentre os vários fatores que contribuem para que se atinjam esses objetivos estão: a reatividade entre as matérias-primas que compõem a massa cerâmica; o grau de moagem da barbotina; pressão de conformação e temperatura e ciclo de sinterização. Atualmente, o ciclo de queima do porcelanato varia de 45 a 90 minutos, para formatos de pequenas dimensões e para formatos de grandes dimensões (60x60 cm) e com espessura grande (12 mm), respectivamente. Para os produtos padrões, têm-se ciclos da variando de 50 a 55 minutos nas

temperaturas de 1210 a 1220 °C. No caso das massas contendo elementos refratários como silicato de zircônio e alumina, produtos cujo alto grau de brancura é desejado, a temperatura de sinterização pode variar entre 1230 °C e 1250 °C. O produto deve permanecer na temperatura máxima do ciclo de queima durante 5 a 7 minutos, devendo apresentar, ao final da sinterização, valores máximos de retração linear da ordem de 7 a 8% para os granulados e 8,5 a 9,0% para os de cores únicas (BIFFI, 1997).

Essa etapa é o fechamento do processo de produção do porcelanato, onde é verificado se o grau de finura do pó, as características dos grânulos e a densidade a verde estavam dentro dos valores ideais para a sinterização. Os parâmetros tempo e temperatura devem estar sobre controle rigoroso, durante todo o ciclo, para que além de produtos finais de qualidade, não ocorra desperdício de energia e de matéria-prima. Um fato não freqüente é a expansão das placas após a sinterização, porém tal fenômeno pode vir a ocorrer. Isso se deve a algumas situações do tipo: homogeneização insuficiente das matérias-primas durante a moagem, o que leva a pouca formação de fase vítrea e conseqüentemente a um alto índice de porosidade; adição de minerais contendo óxidos alcalino-terrosos (Ca, Mg) na intenção de se obter uma reação eutética que gere uma maior quantidade de fase vítrea com baixa viscosidade e, ainda, a utilização de feldspatos (potássico) pouco fundentes a temperaturas inferiores a 1200 °C (BERTHER, 1993).

3.4.1.9 POLIMENTO

A intenção do polimento é obter placas com aparência extremamente brilhosa, o que é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimento, pois além do efeito estético facilita também a limpeza. Esta operação é uma das últimas etapas da linha de produção. Nesta fase, se emprega abrasivos sucessivamente mais finos para obter uma superfície lisa e brilhosa. Existem dois parâmetros a serem considerados para uma operação perfeita de

polimento: número de rotações por minuto dos cabeçotes abrasivos e o número de oscilações e dos setores abrasivos oscilantes. O resultado final desta operação são placas cerâmicas perfeitamente polidas em nível de espelho e prontas para as fases sucessivas de esquadrejamento e biselatura (BIFFI, 2002).

3.4.1.10 RETÍFICA E BISELATURA

Nesta operação, obtém-se o esquadrejamento das placas cerâmicas, que é efetuado através de rolos diamantados de alta capacidade de remoção, que trabalham sobre os lados contrapostos das placas cerâmicas firmadas e conduzidas por correias sobrepostas. Uma vez que o esquadrejamento das bordas permite a produção de placas cerâmicas com um só tamanho, por vezes a operação é realizada sobre todas as placas cerâmicas na saída do forno, mesmo sobre aquelas não destinadas à levigatura. Posteriormente à retificação, inicia-se a fase de biselatura que se processa através de mandris inclinados a 45 graus, dotados tanto de rolos diamantados quanto dos tradicionais abrasivos. Terminada a operação de esquadrejamento e biselatura, as placas cerâmicas, sempre sobre a mesma linha, são lavadas, limpas e secas, antes de serem estocadas e/ou despachada para o mercado. **(BIFFI, 2002)** Como forma de resumir o exposto, apresenta-se o fluxograma do processo de produção do grês/porcelanato na Figura 6.

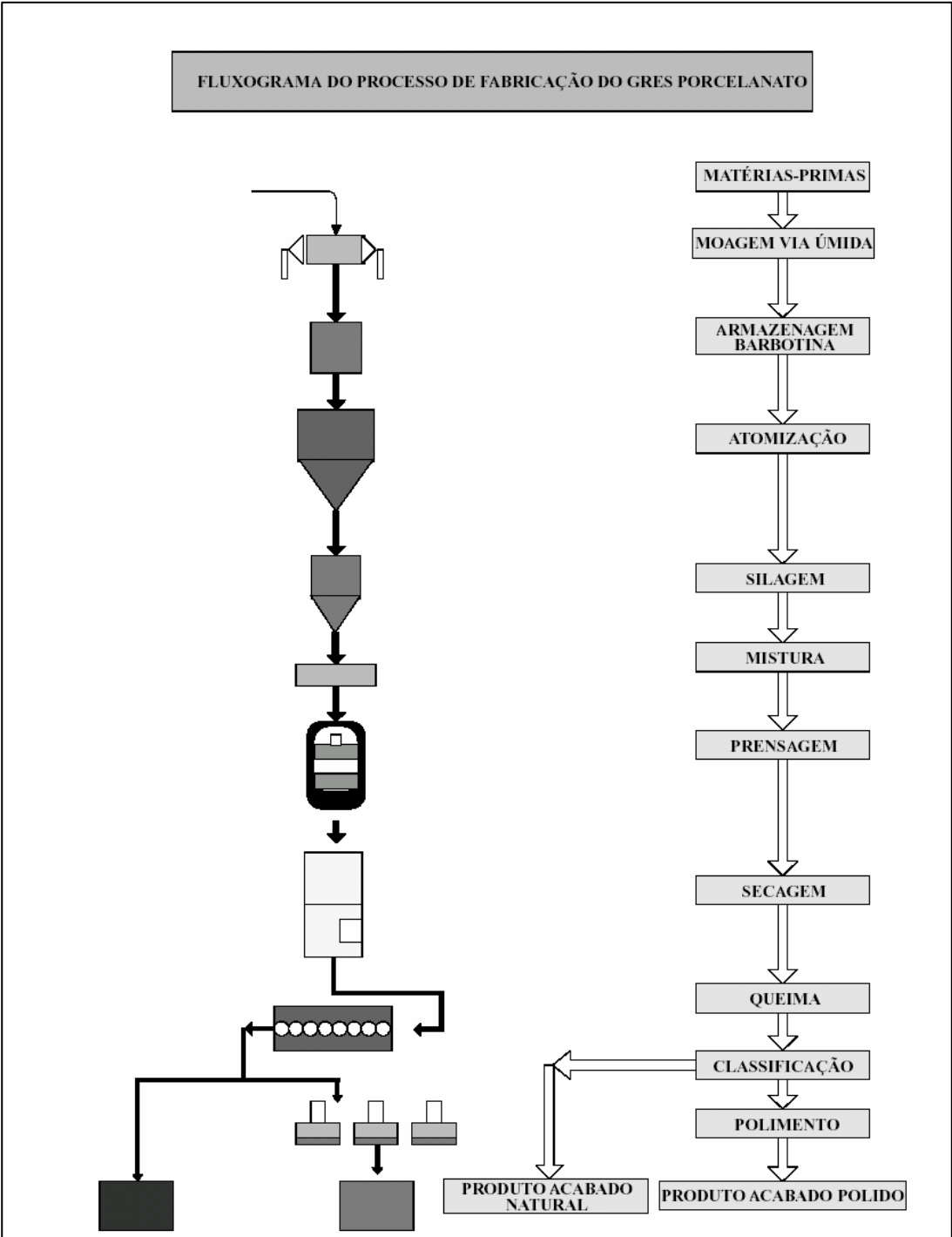


Figura 6 – Fluxograma do processo de fabricação de grês porcelanato (ABCERAM, 2005).

3.4.2 PROBLEMAS DE MANCHAMENTO DEVIDO AO POLIMENTO

Apesar de ser um produto de baixa absorção de água, e conseqüentemente baixa porosidade aparente, o porcelanato, tipicamente, apresenta um certo volume de poros isolados no interior do corpo, que constitui a chamada porosidade fechada do material variando de 5 até 12% em diversos produtos comerciais. Durante a etapa de retificação e polimento à que são submetidas as peças, uma certa camada de cerca de 0,5 a 1,0 mm da espessura do produto é removida, fazendo com que parte dos poros antes isolados no interior do corpo sejam expostos na superfície, gerando uma série de irregularidades, conforme indicado na Figura 7 abaixo (ARANTES, 2001).

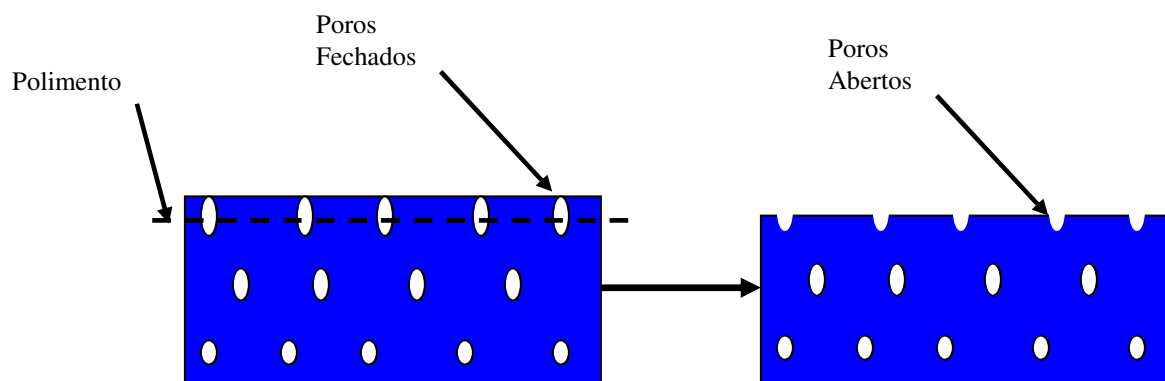


Figura 7 – Surgimento de irregularidades na superfície após a etapa de polimento.

A presença de irregularidades na superfície de um corpo cerâmico facilita a adesão de partículas à sua superfície, além de tornar mais difícil a sua respectiva remoção. A resistência ao manchamento em placas de porcelanato polidas é devido a esse fato. Uma maior ou menor susceptibilidade ao problema vai ser definida pelas características destas irregularidades, que vão ser facilmente determinadas, pelo tamanho, forma e textura dos poros presentes, além da quantidade de irregularidades (poros) existentes por unidade de área (ARANTES, 2001).

De fato, trabalhos indicam existir uma certa relação entre o tamanho dos poros e sua susceptibilidade ao manchamento, chegando a um valor da ordem de 30-60 μm como tamanho crítico de poro, a partir do qual o fenômeno do manchamento passa a ser verificado. Diante disto, deseja-se obter, na microestrutura final do produto, um número mínimo de poros, pequenos, fechados e isolados, para potencializar a resistência ao manchamento da peça. A porosidade fechada é uma característica intrínseca ao processo de densificação do produto, e de uma forma geral podemos identificar três estágios do processo produtivo que interferem diretamente no fenômeno: a preparação da massa, em especial sua distribuição granulométrica; o processo de conformação e a etapa de sinterização.

A deformabilidade dos grânulos representa uma característica muito ligada à porosidade do revestimento, uma vez que, quanto mais os grânulos se deformam, mais são preenchidos os interstícios existentes no interior da peça, reduzindo-se o valor da porosidade intergranular do corpo (BELTRÁN, 2000).

4 RESÍDUOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE PRODUTOS CERÂMICOS

A quantidade de resíduo gerado nas construções, indústrias cerâmicas, indústrias de pedras ornamentais, indústrias de papel, estação de tratamento de esgoto e de exploração e beneficiamento do caulim demonstra um enorme desperdício de matéria-prima reutilizável. Os custos deste desperdício são distribuídos por toda a sociedade, não só pelo aumento no custo dos produtos finais, como também pelos custos de remoção e tratamento desses resíduos que, em alguns casos, são dispostos clandestinamente, de maneira inadequada em leitos de rios, margens de ruas e estradas das periferias e terrenos baldios. Entretanto, o reaproveitamento dos resíduos anteriormente citados é restrito, praticamente, à sua utilização como material para aterro e, em muito menor escala, à conservação de estradas de terra. Isso se dá pela falta de conhecimento do potencial dos mesmos, pois estes deveriam ser vistos como fonte de matérias-primas de grande utilidade para as indústrias locais.

Desta forma, as instituições de ensino estão desenvolvendo estudos sobre várias técnicas que viabilizem a reutilização de resíduos provenientes de vários setores industriais e suas linhas de reuso que garantam a qualidade técnica dos produtos finais a custos inferiores aos produzidos da maneira convencional (AMBIENTE BRASIL, 2005).

4.1 RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL

A reciclagem de resíduos da construção civil gera economia para empresários e benefícios ao meio ambiente. A Resolução CONAMA nº. 307, de 5 de julho de 2002, estabelece critérios, diretrizes e procedimentos para a Gestão dos Resíduos da Construção Civil, criando uma cadeia de responsabilidades que

inicia no gerador, passa pelo transportador e chega aos Municípios. Cada Município tem a responsabilidade sobre seus resíduos, de acordo com a resolução, devendo estabelecer ações para cumprir as metas estabelecidas. As prefeituras ficam proibidas de receber os resíduos de construção e demolição em aterros sanitários, devendo oferecer uma área para depósito do material específico (CONAMA, 2002).

Em Belo Horizonte, o resíduo resultante das obras de construção civil tem destino certo: a reciclagem. Os resíduos destinados à reciclagem são compostos de materiais cerâmicos, peças de concreto e argamassa, areia, brita e etc. Desde 1993, a capital mineira conta com um Programa de Correção das Deposições Clandestinas e Reciclagem do Entulho, cujo objetivo é promover a correção dos problemas ambientais gerados pelo depósito inadequado. O material reciclado serve para aplicações na construção civil, em substituição à areia e brita, ou ao minério de ferro, na execução de base e sub-base de vias, de acordo com a Assessoria de Comunicação Social de Superintendência de Limpeza Urbana da cidade. A cidade conta atualmente com 24 Unidades de Recebimento de Pequenos Volumes, as URPV's, que recebem diariamente até 2 m³ diários por transportador. Essas medidas representam grandes ganhos ao meio ambiente: reduzem a necessidade de criação de áreas públicas para depósito desses entulhos; minimizam também a necessidade de extração de matéria-prima em estado bruto; além de diminuir o depósito de materiais em locais inadequados, o que pode resultar em maior incidência de animais transmissores de doenças. Representam também economia para a administração municipal, com menos depósitos clandestinos de resíduos e redução de doenças transmitidas pelos animais que vivem neles. Os empreiteiros são uma outra vertente favorecida, pois a reciclagem de resíduos resulta em economia nas obras, sem comprometimento da qualidade (AMBIENTE BRASIL, 2005).

Em Seropédica e Itaguaí, Rio de Janeiro, a extração de areia para a construção civil gera um grande volume de rejeito denominado goma, que vem

sendo depositado em cavas ou aterros e que poluem o meio ambiente. Por esse motivo a Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ vem desenvolvendo um trabalho de reciclagem deste material na indústria de cerâmica vermelha. Para tanto foram realizados ensaios análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TG), análise por difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Foram conformados cinco corpos-de-prova com dimensões de 6 x 2 x 0,5 cm³ para cada temperatura de sinterização, 800, 900 e 1000 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min com um patamar de 1h para todas as temperaturas. Após a sinterização, os corpos-de-prova foram submetidos aos ensaios de absorção de água (%), contração linear (%), densidade aparente (%), perda ao fogo (%) e tensão de ruptura a flexão (Mpa). Os resultados obtidos nos ensaios dos corpos-de-prova mostraram que o resíduo pode ser usado como material para a indústria cerâmica, mesmo para a temperatura de 800 °C, que comparativamente com as outras duas temperaturas de queima, tenha apresentado nos ensaios mecânicos resultados mais baixos, servem para alvenaria de vedação. A temperatura de 1000 °C é a ideal quando utilizado esse resíduo, apresentando os seguintes resultados absorção de água – 17,3%; densidade aparente – 1,84%; contração linear – 3,3%; porosidade aparente – 31,9%; perda ao fogo – 17,1% e tensão de ruptura a flexão – 6,6 Mpa (MOTHÉ, 2005).

4.2 RESÍDUOS DAS INDÚSTRIAS CERÂMICAS

Entende-se como chamote, o resíduo sólido do processo de fabricação de revestimento cerâmico, blocos e telhas, caracterizado por ser um produto queimado que possui defeitos visuais ou dimensionais os quais comprometem sua utilização. O volume de chamote das indústrias cerâmicas é, geralmente, depositado em aterros. Já os materiais produzidos no processamento por biqueima (azulejos), os resíduos sólidos de revestimentos cerâmicos produzidos são

normalmente reciclados entrando, no processo, na fase de moagem a úmido, formando, com outras matérias primas, a massa cerâmica. Isto é possível porque este revestimento é geralmente de espessura muito fina (de 4,0 a 6,5 mm), queimado a temperaturas de até 1090 °C. Além disso, por serem mais porosos, são mais frágeis. No caso de chamote de pavimentos gresificados, fabricados pelo processo de monoqueima, não é possível a reciclagem sem um processamento prévio adequado, por se tratar geralmente de resíduos de produtos de espessura maior que os produtos de biqueima (de 6,5 a 11,0 mm), queimados até 1220 °C e mais densos. Estes produtos são, por consequência, mais duros e mais resistentes ao processo de cominuição normalmente empregado nas indústrias de revestimento cerâmico (CASAGRANDE, 2000).

Na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, está sendo desenvolvido um estudo para produção de massa cerâmica para pavimento utilizando chamote de pavimentos gresificados, fabricados pelo processo de monoqueima, o que vem dando bons resultados. Os estudos de laboratório comprovaram ser perfeitamente possível o reaproveitamento do chamote de pavimentos cerâmicos como fonte de matéria-prima para retro alimentar o próprio processo de produção, na etapa de moagem. Do ponto de vista econômico, este material pode colocar o fabricante de cerâmica em uma posição fortemente competitiva no mercado. Além disso, diminui o passivo ambiental da empresa ao mesmo tempo em que preserva o meio ambiente e a saúde da população. Por que alguns esmaltes contêm chumbo; se a frita utilizada for a base de sódio, solubiliza em presença de água e contamina o solo; o chamote, após transformação em pó, está sendo utilizado para outras aplicações específicas, atualmente em desenvolvimento pelo grupo. O processo de reaproveitamento desenvolvido mostrou-se técnica e economicamente viável para a realidade das empresas do setor e a tecnologia envolvida é compatível com a demanda da produção atual e com os lay-outs das fábricas cerâmicas, o que fortalece ainda mais a idéia de viabilidade deste procedimento. Isto confirma que o princípio básico do processo pode ser estendido para o tratamento de resíduos sólidos em outros setores tais

como: construção civil, metalúrgicas (areia de fundição) e termoelétricas (cinzas de carvão) entre outras (CASAGRANDE, 2000).

Ainda na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, estão sendo desenvolvidas formulações de massas cerâmicas para pavimentos cerâmicos preparadas a partir de resíduos sólidos gerados no processo de fabricação de placas cerâmicas de revestimento do Grupo Eliane Revestimentos Cerâmicos. As matérias-primas (resíduos e argila plástica) e massas obtidas, depois de adequado processamento, foram caracterizadas do ponto de vista físico e químico e, em uma etapa posterior, compactadas para a obtenção de corpos-de-prova. Os corpos-de-prova obtidos, após aplicação de ciclo de monoqueima em forno a rolos, foram caracterizados considerando propriedades típicas de produtos cerâmicos acabados. Os resultados mostraram que as massas consideradas atenderam os requisitos das normas de certificação de produtos cerâmicos acabados sendo potenciais candidatas para a obtenção de pavimentos cerâmicos “ecológicos” com propriedades e custos otimizados (BIFFI, 2002).

Na Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR foram determinadas as propriedades cerâmicas globais de um resíduo argiloso proveniente da extração de areia da região de Corumbataí (SP) realizada pela Sibelco, com vistas à sua utilização na fabricação de massas típicas para revestimento cerâmico. Os cálculos desenvolvidos durante a caracterização estão de acordo com as características observadas para o resíduo argiloso. A baixa plasticidade desenvolvida é consequência do elevado teor de minerais não plásticos (mica e hematita), apesar do seu reduzido tamanho médio de partículas (< 2 mm). A cor de queima vermelha é característica comumente encontrada em argilas com teores elevados de hematita, o que foi confirmado na análise racional. A difração de raios X do material proveniente da análise da fração retida em malha 325 indica a presença majoritária de quartzo, hematita e mica, o que também é confirmado pela quantidade semelhante de resíduo encontrado na argila e a quantidade de quartzo e hematita originais da mesma. Pode-se observar que a sinterização do

material ocorre a partir de 1000 °C, onde as mudanças nas propriedades tornam-se mais evidentes. A partir da temperatura de 1150 °C há uma mudança bastante brusca na coloração do corpo, evidenciando a ocorrência da super queima. Isso pode ser corroborado pela diminuição acentuada na taxa de retração do material, absorção e porosidade aparentes do material. A resistência mecânica só se eleva acentuadamente para a temperatura de queima de 1000 °C. Através das curvas de DTA e TG do resíduo argiloso, foi possível identificar a aproximadamente 555 °C um pico endotérmico no DTA característico da desidroxilação da caulinita e outro exotérmico a aproximadamente 915 °C característico da multização. A presença de caulinita foi ainda evidenciada pela curva de TG, onde também na faixa de 555 °C ocorre uma queda de massa proveniente da saída de água. A curva dilatométrica apresentada pelo resíduo argiloso mostrou uma elevação da taxa de retração acima de 900 °C, indicando ser nesta temperatura o início de desenvolvimento de quantidade apreciável de fase líquida. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que, nesta primeira etapa do estudo, ser viável a utilização do resíduo argiloso em aplicações de revestimento cerâmico vermelho (WENDER, 2001).

Na UENF, foi realizado um estudo sobre o efeito da temperatura de queima nas propriedades tecnológicas e microestrutural de uma argila caulínica incorporada com até 20% de chamote, prensados a 20MPa e sinterizada em forno de laboratório em um intervalo de 500 a 1100 °C. Foram avaliadas as seguintes propriedades tecnológicas: densidade aparente, retração linear, absorção de água e resistência mecânica. Os resultados indicaram que não houve variação significativa nas propriedades avaliadas entre 500 e 900 °C. A 1100 °C, ocorreu uma variação brusca na retração linear e da compressão diametral e redução da absorção de água das composições e melhoria da propriedade mecânica em função do processo de vitrificação. A redução, embora pequena, da densidade a seco da argila foi conseqüência da boa distribuição granulométrica do chamote que facilitou o aumento do empacotamento. Constatou-se, também, que a

incorporação de chamote acima de 5% são prejudiciais à compressão diametral (VIEIRA, 2005).

4.3 RESÍDUOS DAS INDÚSTRIAS DE PEDRAS ORNAMENTAIS

Devido à ascensão do setor de rochas ornamentais nos últimos anos, houve um aumento da preocupação com o impacto ambiental causado tanto na extração deste material como no seu processo de beneficiamento. Por esse motivo, o SENAI – SP realizou investigações e aplicações tecnológicas em amostras de lama residual oriunda do processo de manufatura e acabamento de marmorarias, utilizando-as como matéria-prima na indústria de cerâmica vermelha. Foram realizadas caracterizações, tanto da argila quanto da lama, executando-se análises granulométricas, análise térmica e análise química por fluorescência de raios X. O resultado apresentado pela análise química caracterizou que a lama possui característica de um material calcário dolomítico tanto por apresentar um teor de 9,73% de MgO (4,3% a 10,5%) quanto por apresentar um valor de 0,23 na relação MgO/CaO (0,08 a ,0,25). Já a argila é considerada um material fundente por apresentar teores elevados de óxidos fundentes como Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O .

Com base nos resultados foram realizadas misturas contendo 0, 8, 16, 24, 32 e 40% de lama em peso na massa cerâmica. As massas produzidas foram sinterizadas em 6 temperaturas diferentes de 850 °C a 1100 °C, com variação de 50 °C, taxa de aquecimento de 40 °C/h e patamar de 2 horas. Após a sinterização os corpos-de-prova foram submetidos aos ensaios tecnológicos previstos por norma.

Uma outra característica que se constatou, quanto à adição da lama na massa, é a perda de plasticidade, que aumenta a medida que se adiciona esse material. A partir da mistura de 16%, as massas passam a ser consideradas pouco plásticas, porém ainda com índice suficiente para a extrusão. A curva de

distribuição granulométrica das matérias-primas mostrou que a lama apresenta sua maior parte constituída de materiais finos, ou seja, em uma granulometria aceitável no processo de produção cerâmica.

As curvas da análise térmica diferencial das matérias-primas, apresentaram no caso da lama, 2 picos endotérmicos, um a 750 °C e outro entre 900 e 950 °C, que quando confrontado com a análise química demonstra a decomposição da dolomita e da calcita respectivamente.

Os resultados obtidos nos ensaios tecnológicos previsto por Norma, mostraram que a lama diminui a resistência mecânica e aumenta a porosidade que conseqüentemente aumenta a absorção de água, o que não é muito desejável, porém, se a mesma for adicionada em um teor de 16% em peso na argila, não compromete o desempenho do material perante as Normas em vigor (MELLO, 2005).

4.4 RESÍDUOS DE VIDROS

Os vidros são produtos utilizados pela indústria automobilística em pára-brisas de veículos e na construção civil em janelas e divisórias de segurança. O vidro laminado é formado por dois vidros colados por um polímero, formando um “sanduíche”. Antes de sua conformação, as chapas de vidro precisam ser submetidas ao processo de corte e lapidação, para que adquiram o formato adequado à sua aplicação. Nessa etapa, grande quantidade de resíduo sólido é gerado, composto principalmente por pó de vidro. Esse resíduo representa um problema do ponto de vista ambiental, devido ao seu acúmulo nos pátios das fábricas, sem que possua qualquer aplicação. Estudos têm sido realizados com o objetivo de encontrar-se aplicações tecnológicas para esse material. Alguns desses estudos detêm-se na possível aplicação desse pó, substituindo o quartzo e

o feldspato na fabricação de peças de cerâmica branca, outros em compósitos à base de polímeros (VALERA et al., 2000).

Na UENF – Universidade Estadual Norte-Fluminense, estão sendo estudados os efeitos da adição de vários tipos de vidro na absorção de água, retração de queima e na tensão de ruptura em massas cerâmicas para a produção de telhas. Os vidros são provenientes de vasilhames quebrados, janelas e tubos de TV, este com alto teor de chumbo. Foram adicionados a massa cerâmica de uma linha de produção de telhas em Campos, RJ, teores de 6, 13 e 20% dos três vidros. Após a mistura, foi realizada análise química, por absorção atômica, da massa onde se pode observar que a presença de óxidos fundentes tipo K_2O e Na_2O é muito baixa, o que irá dificultar a sinterização por fase líquida. Porém, o vidro do tubo de TV é um vidro ao chumbo, rico PbO , que desempenhará o papel de fundente. Foram confeccionadas três formulações com teores 6, 13 e 20% de cada vidro e uma massa de referência sem adição de vidro. Os corpos-de-prova foram queimados em três temperaturas diferentes 900 °C, 975 °C e 1050 °C seguido um ciclo de queima lento, de 2 °C/min até a temperatura de 600 °C, ficando durante 60 minutos nessa temperatura, após esse tempo foi aquecido até 1200 °C com taxa de 2 °C/min permanecendo nessa temperatura por 120 minutos. A taxa de resfriamento foi de 10 °C/min até a temperatura de 600 °C e de 2 °C/min até a temperatura ambiente.

Após a sinterização os corpos-de-prova foram submetidos às análises previstas em Norma, cujos resultados da absorção de água, retração linear e tensão de ruptura, respectivamente, mostraram que, com o aumento da temperatura e o aumento da quantidade de vidro adicionado, a retração linear e tensão de ruptura também aumentam; já na absorção de água, ocorre o inverso. As curvas de retração linear e tensão de ruptura estão relacionadas ao nível de sinterização na estrutura, o que promove um aumento destas e uma diminuição da absorção de água. Dessa forma, concluiu-se que os rejeitos de vidro podem ser adicionados à massa sem qualquer prejuízo de suas propriedades aqui

analisadas, desde que esteja em forma de pó e sua granulometria esteja a mais próxima possível da granulometria da massa (GODINHO, 2005).

4.5 RESÍDUOS DA QUEIMA DO BAGAÇO DE CANA

Na Universidade de São Paulo - Unesp, foi realizada a caracterização do efeito de adição de cinzas provenientes do bagaço da cana, em teores de 10 e 20% em peso, à massa. Os corpos-de-prova foram confeccionados com dimensões de 60 x 20 x 0,5 mm sob uma força de 7 toneladas, sendo estes sinterizados a 800, 900, 1000 e 1100 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1 hora. Os ensaios de tecnológicos realizados foram: de absorção de água, retração linear, porosidade aparente, perda ao fogo, massa específica aparente e módulo de ruptura a flexão.

Os resultados obtidos mostraram que os corpos-de-prova com adição de cinza apresentaram uma diminuição de valor na tensão de ruptura a flexão. Por outro lado, apresentou maior massa específica aparente, menor retração linear, menor perda de massa ao fogo, menor porosidade aparente e menor absorção de água. Como a cinza do bagaço de cana é composta de sílica, predominando o quartzo, detectada pela análise por difração de raios x, a amostra apresentou algumas características refratárias e baixa resistência mecânica. A amostra com 20% de cinza apresentou maior resistência mecânica à flexão quando queimada a 900 °C (1,09 MPa) sendo os outros valores inferior a 1 MPa para as outras temperaturas.

Concluiu-se que a adição de cinza de bagaço de cana melhora algumas das propriedades do material cerâmico e pode ser incorporado à massa cerâmica. O controle do tamanho das partículas de pó de cinza pode resultar em peças com melhores propriedades que as obtidas neste trabalho (TEIXEIRA, 2005).

Na Universidade do Norte Fluminense - UENF, em Campos dos Goytacazes-RJ, foi realizada a avaliação da influência da granulometria da cinza do bagaço de cana nas propriedades de queima de uma argila plástica caulínica da região. A cinza foi utilizada com granulometria inferior a 20 (840 μm) e 200 (75 μm) mesh. Foram feitas adições de 0, 5 e 30% em peso de cinza na argila. Os corpos-de-prova foram preparados por prensagem uniaxial a 20 MPa e sinterizados a 900, 1050 e 1200 $^{\circ}\text{C}$. As propriedades tecnológicas dos corpos-de-prova após sinterização foram: retração linear, tensão de ruptura a flexão, densidade aparente, perda ao fogo e absorção de água. De maneira geral, o que se observou foi que não houve melhoria nas propriedades tecnológicas das argilas, devido a grande quantidade de quartzo presente na cinza, que atuou como material inerte retardando as reações de sinterização (BORLINI, 2005).

4.6 RESÍDUOS DE METALURGIA

Na produção do ferro-gusa são geradas, anualmente, milhões de toneladas de escória de alto-forno, que possuem potencial para transformar-se em matéria-prima para outros segmentos industriais. Os componentes da carga dos altos-fornos são basicamente a ganga da carga metálica (minérios), fundentes e coque. Escórias de alto-forno contêm CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e MgO como principais constituintes, e MnO , Fe_2O_3 , e algumas vezes TiO_2 como constituintes secundários. Estudos são realizados na utilização da escória como matéria-prima para vários produtos, um deles visa o aproveitamento da escória como insumo na produção de vidros apropriados para indústria de fibras. Com isso, tem-se obtido vidros com mais de 50% de escória na sua composição, mantendo-se, é claro, as propriedades desejadas. Com o avanço do processo siderúrgico, cada vez mais se obtém um gusa de boa qualidade e escórias com composição constante, possibilitando rotas mais seguras ao reaproveitamento desse material (ROCHA et al., 1999).

Na Universidade do Norte Fluminense – UENF, foram avaliados os aspectos microestruturais e as propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com escória de aciaria. As massas cerâmicas foram preparadas utilizando-se uma argila da região e escória de aciaria do processo LD de refino do aço, que foi adicionada à argila em percentuais de 0, 5, 10, 20 e 30% em peso. Foram preparados corpos-de-prova por prensagem uniaxial a 20 Mpa, e sinterizados a 600, 850 e 1050 °C. A microestrutura das composições foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. A difração de raios X da escória mostrou a presença de fases cristalinas predominantemente formadas por Ca e do Fe. As fases ricas em Ca foram identificadas como carbonato e os silicatos complexos. Já o Fe está presente na forma de magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO). Picos de difração de baixa intensidade do MgO também foram identificados na forma de periclásio (MgO livre). A composição química da escória confirmou o apresentado pelo DRX. A distribuição granulométrica da escória apresentou uma distribuição bastante dispersa e grosseira da ordem de 7860 μm , em média, de tamanho de grãos.

Quanto à densidade a seco, da argila não sofreu alteração com a adição da escória, o mesmo não ocorreu para os corpos sinterizados a 650 e 850 °C, que tiveram suas densidades diminuídas quando comparadas com a densidade a seco, porém não sofreram alterações desse parâmetro em função do percentual de escória adicionado. Os corpos sinterizados a 1050 °C tiveram sua densidade superior a seco, até o percentual de 10% de escória, ocorrendo uma queda considerável com o aumento do percentual de escória. A análise da absorção de água, das composições avaliadas, mostrou que para as temperaturas de 650 e 850 °C, os corpos-de-prova não apresentam variações significativas, o mesmo não ocorre para a temperatura de 1050 °C até uma adição de 20%, que corresponde a redução de poros aberto em peças sinterizadas. Acima desse valor de escória, os corpos-de-prova apresentam aumento da absorção de água.

No comportamento da retração linear de queima das composições estudadas, percebeu-se que nas temperaturas de 650 e 850 °C, não ocorreu uma significativa variação da retração linear da argila, com o incremento da escória. Por outro lado, na temperatura de 1050 °C, observou-se uma diminuição da retração linear, em função do percentual de escória adicionado. Este resultado também pode ser atribuído à perda de massa em função da decomposição do carbonato de cálcio presente na massa.

No caso da tensão de ruptura das amostras, observou-se que as mesmas não se alteram para as amostras a seco, com a adição de escória, porém, para o material sinterizado, houve um aumento da resistência, principalmente a 1050 °C. Esse aumento se deve ao processo de sinterização que proporciona uma forte consolidação entre as partículas reduzindo, inclusive, a porosidade em altas temperaturas. Com respeito quantidade de escória de aciaria na composição, pode se observar que a 650 e 850 °C, não ocorre variação significativa do parâmetro até 10%. Com o aumento desse percentual, observa-se uma pequena diminuição da tensão de ruptura das amostras. A 1050 °C, ocorre uma brusca redução da resistência mecânica. Atribui-se esse comportamento a dois fatores, a decomposição da calcita, gerando porosidade e ao comportamento inerte da escória.

Após avaliação dos resultados apresentados acima, se chegou à conclusão que a escória de aciaria é um resíduo siderúrgico com elevados teores de Ca, Fe, Mg e Si cuja perda de massa a altas temperaturas está associada, sobretudo, à decomposição do carbonato de cálcio. Seu tamanho de partícula grosseiro é inadequado para emprego direto na cerâmica vermelha sem um prévio peneiramento ou operação de cominuição. A incorporação de escória de aciaria em massa argilosa acarreta mudanças significativas nas propriedades tecnológicas do produto cerâmico final. Os resultados indicaram, também, que a reciclagem de escória em cerâmica vermelha deve ser realizada em temperaturas máximas de 850 °C, para que não ocorra decomposição da calcita e para

quantidades máximas de 10%, para que não cause aumento da porosidade e consequentemente diminuição da resistência (VIEIRA, 2005).

4.7 RESÍDUOS DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO - LODO

Na Universidade do Vale do Rio dos Sinos, RS, foi estudada a possibilidade de reciclagem do lodo proveniente da estação de tratamento de água e esgoto, como carga na produção de blocos cerâmicos. O lodo foi classificado como Classe II, não-inerte, tornando-se inerte após a sinterização. Para os blocos cerâmicos, foram realizados ensaios de caracterização geométrica, física e mecânica. O lodo foi utilizado como carga em duas argilas da região, utilizadas para a produção de blocos cerâmicos. Tanto o lodo quanto as argilas foram submetidas a análises preliminares, na intenção de se determinar o melhor percentual de adição do lodo a massa. Foram realizados ensaios de limite de liquidez e limite de plasticidade, obtendo-se 62,60% e 46,25% respectivamente. Também foram realizados ensaios de limite de liquidez e limite de plasticidade, obtendo-se 52,90% e 34,80% para a argila A e 46,2% e 26,2% para a argila B, respectivamente.

Após as análises, o percentual de lodo foi fixado em 2%, sendo que o processo de conformação foi por extrusão. Os corpos-de-prova foram os blocos cerâmicos de 6 furos em tamanho comercial, que foram sinterizados a temperatura de 900 °C e patamar de 3 horas e taxa de aquecimento de 125 °C/min. Os resultados da análise de absorção de água e sucção, se mostram dentro dos limites previstos por norma, que é de 8 a 25%. Os resultados da verificação da resistência à compressão apresentaram resultados superiores aos previsto por norma, que é de 1 Mpa. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se a possibilidade de reciclagem do lodo proveniente da ETA, sendo atingidos todos os valores previstos por normas (VELEDA, 2005).

A Universidade de São Paulo – Unesp, avaliou as propriedades de massas cerâmicas com incorporação de lodo proveniente de ETA, levando em consideração as datas de coleta desse resíduo. O lodo foi recolhido mensalmente durante 12 meses, na lavagem do decantador. Foram conformados corpos-de-prova com 0, 5, 10 e 20% de lodo incorporado a massa, com 60 x 20 x 5 mm, aproximadamente 20 g. Após sofrerem sinterização em 5 temperaturas distintas, 850, 900, 1000, 1100 e 1150 °C, foram submetidos aos seguintes ensaios tecnológicos: absorção de água, massa específica aparente, perda ao fogo, porosidade aparente, resistência mecânica à flexão e retração linear. As porcentagens médias areia, argila, silte e matéria orgânica presentes nas amostras de lodo mostraram um percentual de argila que dão uma plasticidade a massa cerâmica maior que o valor ideal para fabricação de telhas e capa. Foi observado, de modo geral, que a adição do lodo piorou as propriedades dos corpos cerâmicos, como evidenciado quando a retração linear, que está abaixo dos valores limites de 5%, até uma temperatura de 1000 °C. Para temperaturas maiores, a retração linear é maior que o valor limite de 6%. A data de coleta não tem influência sobre essa propriedade.

A absorção de água aumenta de acordo com o aumento do percentual de lodo incorporado. Por outro lado, a absorção de água diminui com a temperatura de queima e várias amostras apresentaram absorção de água menor que 25%. Com relação ao mês de coleta, é observada uma pequena variação, mostrando que o lodo com mais areia tem maior absorção de água.

As análises da massa específica aparente e porosidade aparente, respectivamente, pioram com a incorporação de lodo. A massa específica aparente, obtida a 850 °C, é maior que o limite mínimo estabelecido (1,7 g/cm³) para as amostras com 1% de lodo, exceto para os meses de abril e agosto. As outras concentrações (15 e 20%) passam do valor limite a partir de 1000 °C, exceto para os meses de abril, junho e agosto. Nestes três meses, a concentração de areia no lodo foi maior que para os outros meses considerados. A porosidade

aparente apresenta um comportamento condizente com o observado para a massa específica aparente, ou seja, quando a massa específica aparente cresce, a porosidade aparente diminui. A 850 °C, todas as amostras apresentam porosidade aparente maior que o valor limite máximo estabelecido (< 35%). É observada a queda acentuada na porosidade aparente de 1000 a 1100 °C, principalmente nas amostras com mais areia (abril, junho e agosto), provavelmente associada a formação de fase líquida. Estes comportamentos da porosidade aparente e da massa específica aparente podem estar associados a maior concentração de materiais não plásticos (areia e silte), no lodo, que altera o comportamento dos corpos-de-prova durante a secagem e queima.

Todas as amostras com mistura de lodo apresentam resistência mecânica à flexão sempre maior que 10 MPa, podendo ser utilizada para produzir telha (valor limite > 6,5 MPa). O valor recomendado para tijolos maciços é de 2 MPa e para tijolo furado é de 5,5 MPa. De 850 e 1000 °C a incorporação de lodo piorou a resistência mecânica de todas as amostras, inclusive fazendo seu valor diminuir com a temperatura de queima. De 1000 para 1150 °C, todos os valores de resistência mecânica à flexão voltam a crescer com a temperatura. Este comportamento diferente da resistência mecânica em temperaturas próximas de 1000 e 1100 °C, além do material não plástico do lodo, pode estar associado a composição mineralógica das argilas e a concentração dos argilominerais, que sofrem cristalização e mudanças de fases, próximo destas temperaturas.

Baseado nos resultados encontrados, pode-se concluir que a incorporação do lodo na massa cerâmica apenas melhora a propriedade de resistência mecânica, piorando todas as outras. A incorporação do lodo em teor de 10% pode ser utilizado para sinterização a 850 °C, o que não altera de maneira significativa as propriedades da argila pura (ALÉSSIO, 2005).

5 CAULIM NA REGIÃO DO SERIDÓ

Em Equador, Rio Grande do Norte, os trabalhadores das minas de caulim arriscam-se embaixo da terra, para fugir do desemprego e da falta de opção para conseguir no final do mês algo entre R\$ 200,00 e R\$ 250,00. Após descer 20 metros em um precário rapel, sem equipamentos de segurança, chega-se a uma rede de túneis escavados, nos últimos dois anos. Não há vigas de sustentação ou qualquer escoramento. A iluminação é feita por velas, uma, duas ou três na mesma mão, dependendo da escuridão do caminho subterrâneo, e na outra mão, picareta e pá. Um buraco de 15 metros não está entre os mais profundos. Há alguns em que se pode chegar a 70 metros de profundidade. Nesses locais, segundo os garimpeiros, a vela tem dupla função: iluminar o caminho e verificar a quantidade de oxigênio.

Por dia, esses trabalhadores puxam cerca de 10 toneladas de minério bruto, para ser vendida a empresas que industrializam o produto, sob perigo iminente, pois além das quedas nas descidas, há os freqüentes desabamentos de túneis. Não bastasse isso, problemas de falta de ar são constantes entre os trabalhadores das minas. A exposição constante à poeira da mina tem provocado o aparecimento da silicose, uma doença que atinge quem fica constantemente exposto a partículas sólidas e muito pequenas. Dessa forma, o contínuo atrito na membrana pulmonar faz com que o organismo reaja, criando uma lesão. A regeneração desse local leva à formação de um tecido mais fibroso e menos elástico, diferente do tecido natural do pulmão. A constante utilização de máscaras simples e baratas poderia evitar a inalação do material e uma futura fibrose pulmonar. Esses problemas podem se estender à população local caso o descarte do resíduo das indústrias de exploração e beneficiamento do caulim não seja corretamente disposto e tratado (REVISTA AQUI VIP).

Os resíduos provenientes das indústrias de mineração e beneficiamento de caulim apresentam um grande potencial mineral, visto que são constituídos por caulim, mica moscovita e um pequeno percentual de quartzo. A minimização do impacto ambiental negativo, provocado pelos descartes indiscriminados na natureza destes resíduos, tem motivado estudos tecnológicos na área. Atualmente, a principal utilização desse resíduo é na indústria de cerâmica estrutural, ou seja, na fabricação de tijolos e telhas para construção civil. Na Região do Seridó, incluindo os municípios de Junco do Seridó, Equador e Juazeirinho, existe uma intensa atividade de lavra artesanal de caulim em veios pegmatíticos intemperizados encaixados, principalmente, nos quartzitos da Formação Equador. O *Run of Mine-ROM*, produzido nestas escavações primitivas, é lavado no local em pequenas unidades, também tecnologicamente primitivas e de baixo rendimento. Com o resíduo da lavagem de caulim, obtém-se concentrados de mica moscovita, caulim e quartzo. A importância mercadológica do caulim do Seridó se deve à sua excepcional qualidade para “coating” e/ou carga de papéis especiais, além de aplicações na indústria de cosméticos e de pastas higiênicas.

Devido a grande importância do caulim, nas últimas duas décadas, observou-se o aumento lento e gradual do interesse do mercado pelos minerais industriais, para suprir as indústrias cerâmicas instaladas nas regiões Nordeste e Sudeste, o que tem mantido a continuidade na atividade extrativa de minerais de pegmatitos, principalmente nas unidades de beneficiamento de caulim, embora consideradas rudimentares e denominadas, regionalmente, de decantadores. Essas unidades têm capacidade instalada, cada uma, entre 600 a 2.400 t/ano. Existem ainda outras duas unidades de processamento de caulim na região, com capacidade instalada de 12.000 t/ano. Os produtos obtidos são resultantes de lavagem e classificação e com tamanho de grãos abaixo de 100 e 200 “*mesh*”. O caulim produzido destina-se principalmente ao mercado de papel, cerâmica, tinta, plástico e borracha. Ensaios de alvejamento realizados com os caulins da região

mostraram a viabilidade técnica de elevar a alvura do caulim em 7 pontos (REP. FED. BRASIL, 2003).

6 APLICAÇÕES DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE EXPLORAÇÃO E BENECIAMENTO DO CAULIM

Os resíduos de mineração e beneficiamento de caulim estão sendo largamente estudados em virtude do grande impacto ambiental provocado quando descartados indiscriminadamente na natureza. Conforme mencionado anteriormente a quantidade de resíduo gerado pela indústria de beneficiamento do caulim no Rio Grande do Norte demonstra um enorme desperdício de matéria-prima. Os custos deste desperdício são distribuídos por toda a sociedade.

Dessa forma, na Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, no laboratório de materiais cerâmicos, foram realizadas pesquisas com o objetivo de desenvolver formulações de massas cerâmicas para pisos, que atendam às condições previstas na Norma NBR 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios, em vigor, a partir dos resíduos provenientes da indústria de beneficiamento do caulim do Rio Grande do Norte. Os materiais utilizados nesta pesquisa foram o resíduo de caulim e o rejeito da indústria de cerâmica estrutural. A massa cerâmica foi obtida a partir da mistura dos dois resíduos em proporções que variaram de 0% a 100% de ambos mantendo-se sempre a umidade com teor de 7% (± 1) para a conformação dos corpos-de-prova por prensagem uniaxial realizada em prensa hidráulica.

Os corpos-de-prova foram submetidos a várias temperaturas de sinterização. Após a etapa de sinterização os corpos cerâmicos foram submetidos a ensaios tecnológicos onde, baseado nos resultados obtidos, concluiu-se que é possível gerar produtos com boas propriedades físicas e mecânicas a partir apenas da mistura do chamote e do resíduo proveniente da indústria do beneficiamento do caulim. O chamote, quando presente em maior quantidade na massa, se mostra como uma matéria-prima mais indicada para a obtenção de revestimentos de base vermelha, com temperatura de sinterização não superior a

1050°C. Já o resíduo de caulim, quando presente em maior quantidade na massa, se mostra como uma matéria-prima mais indicada para a obtenção de revestimentos de base clara e melhores propriedades físicas e mecânicas, suportando temperaturas de sinterização de 1250 °C. A prática de aproveitamento de resíduos, como substituto de matérias-primas naturais, permite alcançar benefícios ambientais e econômicos e minimizar os impactos ambientais negativos (VARELA, 2005).

Na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, está sendo desenvolvida uma linha de pesquisa utilizando também o resíduo de caulim. Neste caso o resíduo de caulim é combinado com um resíduo de granito. Essa mistura tem sido avaliada com relação a sua potencialidade como matéria-prima em massas cerâmicas, para produção de telhas e blocos cerâmicos. Inicialmente, as matérias-primas foram beneficiadas e caracterizadas, em seguida, preparou-se quatro composições que foram conformadas por prensagem uniaxial em forma de lâminas prismáticas na pressão de 20 MPa. Os corpos-de-prova foram sinterizados a temperaturas de 800 °C, 900 °C e 1000 °C. Após a sinterização, os corpos-de-prova foram submetidos aos ensaios de absorção de água, retração linear, massa específica aparente, perda ao fogo e tensão de ruptura a flexão em três pontos, de acordo com os resultados obtidos verificou-se que os valores referentes às propriedades físico-mecânicas dos corpos-de-prova após sinterização a 800 °C, 900 °C e 1000 °C, encontram-se dentro dos valores especificados por norma e os valores de tensão de ruptura encontram-se acima de 5 MPa, proposta por Souza Santos, podendo essas massas ser utilizadas para blocos cerâmicos e telhas. Assim, fica evidenciada a potencialidade do uso de resíduo de caulim e do granito na indústria da cerâmica estrutural (RAMALHO, 2005).

Uma outra fonte de fornecimento de resíduo de caulim, que vem sendo explorada, é o rejeito das indústrias de papel. Desde 1999, a Votorantin Celulose e Papel supre a demanda de quatro indústrias cerâmicas de Piracicaba, interior de

São Paulo, que vem utilizando cerca de 900 toneladas de resíduos desta indústria como insumo na fabricação de tijolos. De acordo com a Votorantin Celulose e Papel, o reaproveitamento dos resíduos evita gastos com a abertura de valas, a manutenção do terreno e dos efluentes e o trabalho de monitoramento do lençol freático. Com isso, a empresa está conseguindo economizar R\$ 33,5 mil reais por ano o que diminui de forma considerável o passivo da empresa. O resíduo da empresa é composto por partes líquidas e sólidas, sendo, aproximadamente, 40% de fibras e caulim, material esse que pode ser adicionado à argila para formulação de massa na fabricação de blocos cerâmicos. Uma das primeiras empresas a utilizar o material passou a receber 300 toneladas de resíduos por mês - 120 toneladas de material sólido e 180 de líquido. Os primeiros testes foram feitos em 1995. Desde então, a cerâmica evita a extração de 300 toneladas de argila por mês. De acordo com o proprietário da cerâmica, a empresa economiza água e argila ao se utilizar dos resíduos(NOLASCO, 2005).

O material do efluente corresponde a 10% da composição dos blocos cerâmicos. A cerâmica Brioshi tem uma produção mensal de cerca de 800 mil tijolos, faturando cerca de R\$ 850 mil anuais. O lado econômico é muito importante em um setor onde a consciência ecológica ainda não atingiu a importância devida. Os estudos realizados permitiram identificar diferentes formulações de massa compostas pelo resíduo e por uma argila da região, e que resultou em um percentual entre 10% e 30%, para se obter a melhor composição. Durante os testes feitos para se determinar a melhor composição houve, ainda, a determinação da periculosidade do resíduo, na intenção de verificar se o produto poderia causar algum dano para a saúde. Os resultados mostraram que a composição química dessa massa não é nociva à saúde humana. Na avaliação da deformação do corpo cerâmico não houve alteração. O composto revelou-se excelente isolante termo-acústico, podendo ser empregado na produção de blocos, tijolos, painéis-sanduíche, placas para forro, entre outros (NOLASCO, 2005).

Um segmento de utilização dos resíduos provenientes das indústrias de beneficiamento do caulim é o de argamassas e concretos refratários. Estudos preliminares mostraram que o resíduo, por ser finamente dividido e constituído basicamente por caulinita, caracteriza-se como uma matéria-prima excelente para fabricação de uma metacaulinita de alta reatividade (BARATA, 1998), cujos mecanismos de ação em sistemas à base de cimento Portland são, de certa forma, semelhantes aos da sílica ativa. Ambas aceleram o processo de hidratação do cimento Portland porque são constituídas por partículas extremamente finas que atuam como pontos de nucleação para formação do hidróxido de cálcio, como também reagem rapidamente com este produto de hidratação.

A diferença é que na metacaulinita, independente do teor de incorporação, a reação pozolânica alcança o seu período máximo entre 7 e 14 dias, enquanto que na sílica ativa, dependendo do percentual, os efeitos da sua reação pozolânica podem ser significativos por períodos posteriores (WILD, 1995; 1996). Além da facilidade de reciclagem e de manejo deste resíduo, a produção de uma metacaulinita altamente reativa para o mercado da construção civil pode vir a ser muito interessante do ponto de vista econômico para as empresas geradoras do resíduo de beneficiamento do caulim, tendo em vista que o preço de venda deste tipo de pozolana no mercado é de aproximadamente R\$ 1260,00 a tonelada, enquanto que o preço do produto final destas empresas, o caulim “coating” para a indústria do papel, varia entre R\$ 390,00 e R\$ 420,00 a tonelada (BARATA, 2002).

7 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, é apresentada uma descrição das matérias-primas, técnicas de caracterização, os respectivos parâmetros adotados para a realização da parte experimental desta tese e o levantamento de campo, realizado para avaliar a real situação em que se encontram as indústrias de exploração e beneficiamento de caulim no Rio Grande do Norte, no que tange o descarte do resíduo gerado durante a produção do caulim comercializável.

7.1 VISITA TÉCNICA

Realizou-se uma visita técnica a uma unidade de exploração e beneficiamento de caulim, Figura 8, no município de Equador-RN. O beneficiamento consiste de desagregação via úmida, em equipamento denominado de batedor. O produto da desagregação segue para as calhas de lavagem, Figura 9, onde as impurezas são retidas e a parte fina é carreada para os tanques de decantação.



Figura 8 – Indústria de beneficiamento do caulim.



Figura 9 – Calha de lavagem.

A parte fina segue para um tanque de decantação onde são removidas as impurezas escuras, manganita - óxido de manganês, Figuras 10 e 11.



Figura 10 – Tanque de decantação I



Figura 11 – Tanque de decantação II.

O *overflow* desse tanque segue para outros tanques de decantação, onde o decantado é removido manualmente, com o auxílio de pás, colocado em panos e levados a prensa, Figuras 12 e 13.



Figura 12 – Colocação do caulim na prensa hidráulica para retirada do excesso de água do caulim.



Figura 13 – Prensa hidráulica para retirada do excesso de água do caulim.

Após a retirada do excesso de água, o material é levado para a secagem, que pode ser de duas maneiras: em um pátio de secagem, onde ficam sobre um forno ou em outro exposto ao sol, Figuras 14 e 15 respectivamente. Este produto destina-se à indústria cerâmica.



Figura 14 – Secagem do caulim em pátio sobre forno.



Figura 15 – Secagem do caulim em pátio ao ar livre.

O rejeito desse processo é colocado às margens das estradas, Figuras 16 e 17, promovendo desconforto visual para quem passa e causando um impacto ambiental negativo na natureza e comprometendo a saúde dos moradores da região.



Figura 16 – Rejeito do beneficiamento do caulim na região do Seridó – Equador.



Figura 17 – Detalhe do rejeito do beneficiamento do caulim na região do Seridó – Equador.

De maneira que o estudo e desenvolvimento de técnicas que permitam a utilização desse material como matéria-prima para a produção de porcelanato se justifica por motivos econômicos, com a diminuição do passivo da empresa geradora, e diminuição dos custos com matéria-prima da indústria cerâmica produtora de revestimentos cerâmicos de base branca e de porcelanato; e sociais, ou seja, a minimização dos custos de remoção e destinação adequada dos resíduos, minimização dos impactos ambientais negativos devido à degradação da fauna e da flora do local de depósito e preservação da saúde da população local.

7.2 MATÉRIAS-PRIMAS

Utilizou-se duas matérias-primas, o resíduo da indústria de beneficiamento do caulim, do município de Equador – RN, e a massa padrão (MP) para produção de porcelanato de uma indústria cerâmica já consolidada no mercado. A massa padrão já foi fornecida dosada e atomizada, exatamente como é utilizada na linha de produção da empresa.

7.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As matérias-primas foram caracterizadas por meio de análises químicas do pó por fluorescência de raios X (FRX) e análise mineralógica por difração de raios X (DRX). Com base nos resultados de fluorescência de raios X e difração de raios X, foi realizada a análise racional do resíduo de caulim e da massa padrão utilizando-se o programa computacional para análise racional de argilominerais “*MIDS*” desenvolvido na UFRN (VARELA, 2005). Os resultados de difração de raios X revelaram que o resíduo é constituído de caulim, mica moscovita e um pequeno percentual de quartzo. Os resultados das análises da massa padrão

forneceram as matérias-primas e seus respectivos percentuais utilizados para a preparação da massa utilizada na confecção do porcelanato.

7.3.1 EQUIPAMENTOS E PARAMÊTROS DE CARACTERIZAÇÃO

Para a análise por difração de raios X do resíduo do beneficiamento do caulim, o mesmo foi moído e passado na peneira de malha 200 (75 μm). A massa padrão já veio em condições de análise, pois a mesma foi fornecida após ter passado no atomizador da empresa. O equipamento utilizado foi XRD-6000 Shimadzu com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os parâmetros utilizados foram corrente de 30 mA, com varredura de 5° a 75° para 2θ , com velocidade de 1,5 $^\circ/\text{min}$, passo de $0,02^\circ$ e tensão de 40 kV. A avaliação das fases das matérias-primas foi realizada por comparação entre os picos gerados no difratograma e as cartas padrão existente no sistema JCPDS cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data). As análises por fluorescência de raios X foram realizadas pelo equipamento EDX-700 da Shimadzu. Para a realização das mesmas, foram utilizadas matérias-primas com granulometria inferior a malha 200 (75 μm) e uma atmosfera de vácuo. Os resultados obtidos estão na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes nas composições das fases que compõem as matérias-primas. A limitação do aparelho encontra-se entre os elementos Sódio (Na^{12}) e Urânio (U^{92}), ou seja, apenas são detectados os elementos nesta faixa, inclusive.

A classificação dos tamanhos de partículas das matérias-primas foi realizada por difração a laser. As matérias-primas foram analisadas em granulômetro a laser Cilas modelo 920L. O meio utilizado para a análise foi uma mistura de água destilada (10 ml) e detergente neutro (2 ml) para cada 2 g de material. A dispersão das matérias-primas no meio acima mencionado ocorreu por 60 segundos em ultra-som e o resultado foi fornecido pelo programa "*The particle*

expert” próprio para esse fim. O resíduo de caulim foi submetido a moagem e peneiramento em malha 200 (75 μm) para então ser submetido a análise.

As análises térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TG) e a dilatometria, são técnicas que avaliam o comportamento de um material em função das temperaturas as quais elas são submetidas durante o processo de aquecimento imposto. Para a análise dilatométrica do resíduo de beneficiamento de caulim foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em um corpo-de-prova compactado com uma 50 MPa, até sua temperatura de fusão. Quanto às curvas de DTA, elas revelam que o material sofre mudanças durante seu aquecimento ou resfriamento. Essas variações de energia podem ser resultados de quatro causas principais: mudanças de fase, decomposições no estado sólido, reações com um gás ativo e mudança de entropia sem mudança de entalpia (transições de 2^a ordem). Com relação à TG, esse método fornece as variações de massa que ocorrem durante o aquecimento do material e que podem ter duas causas, decomposição ou oxidação (FIGUEIREDO, 1986). Para uma avaliação mais precisa quando se refere à TG, o uso das curvas derivadas é de fundamental importância, pois através desta obtém-se informações mais detalhadas sobre, por exemplo, em que temperatura ocorre a maior perda de massa, ou a possibilidade de separar dois ou mais eventos ocorrendo em temperaturas muito próximas. Para as análises térmicas, foram utilizados os equipamentos TGA-51H Shimadzu, análise termogravimétrica, e o DTA-50H Shimadzu para a análise termodiferencial. Para ambas, foram utilizadas as seguintes condições: tamanho de partículas inferior a malha 200 (75 μm), massa de 15 mg cada uma das matérias-primas, fluxo de ar sintético de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 27 $^{\circ}\text{C}$ e 1250 $^{\circ}\text{C}$. A análise dos resultados e a obtenção da curva foram realizadas utilizando-se o programa TA-60 para análises térmicas da Shimadzu.

A análise dilatométrica foi realizada com o dilatômetro da BP Engenharia modelo RB-115, com capacidade para atingir a temperatura máxima 1650 $^{\circ}\text{C}$; este possui como ferramenta adicional o software para análise dilatométrica RB-3000.

Foi usada uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até as temperaturas de início de formação de fase líquida. As dimensões do corpo de prova foi de 8 mm de diâmetro e 5 mm de altura.

7.3.2 PREPARAÇÃO DA MASSA CERÂMICA

O resíduo de caulim foi moído por via úmida, na relação de 40%, em massa, de água, em um moinho de bolas excêntrico, BP Engenharia – Volume do frasco de 650 ml, por um período de uma hora. Após a moagem, a barbotina foi colocada em uma bandeja e seca a 110 °C por 24 h em estufa, TECNAL – modelo TE-397/3. Após o processo de secagem, o resíduo moído foi desaglomerado em almofariz e passado em peneira de malha 200 mesh e acondicionado em sacos plásticos. A massa padrão foi fornecida em condições de mistura.

A Tabela 2 contém as formulações estudadas, obtidas pela combinação de diferentes proporções do resíduo de caulim processado e da mistura padrão. Essas formulações foram misturadas e homogeneizadas por via úmida durante uma hora em moinho de bolas excêntrico, o mesmo anteriormente mencionado. Em seguida, a barbotina resultante foi despejada em uma bandeja e seca a 110 °C por 24h em estufa, TECNAL – modelo TE-397/3. As diferentes misturas foram desaglomeradas em almofariz e acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados.

Tabela 2 – Formulações das massas estudadas.

Matérias - Primas	Composição (% em peso)						
	MP0	MP1	MP2	MP4	MP8	MP16	MP32
Resíduo de Caulim (RC)	0	1	2	4	8	16	32
Massa Padrão (MP)	100	99	98	96	92	84	68

7.3.3 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

As diferentes formulações, na forma de pó, tiveram o teor de umidade ajustado em 7% (± 1) em massa para, em seguida, serem granuladas em peneira malha 65. O pó granulado foi separado em porções de 14 g para obtenção de corpos-de-prova (CPs) de mesma massa. Foram confeccionados 5 CPs de dimensões de 60 x 20 x 5 mm para cada composição, por prensagem uniaxial sob uma pressão de 50 MPa. O equipamento utilizado foi uma prensa hidráulica Schulz modelo PHS 15t, com capacidade para 15 toneladas.

7.3.4 SECAGEM E SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Após a etapa de prensagem, os corpos-de-prova (CPs) foram secos em estufa a 110 °C por 24 h, iniciou-se o processo de sinterização dos mesmos em um forno elétrico, JUNG - modelo 2314 com temperatura máxima de trabalho de 1400°C, em grupos de cinco amostras para cada temperatura de sinterização. As composições foram tratadas termicamente nas temperaturas de 1210 °C, 1230 °C e 1250 °C, com taxa de aquecimento fixada em 20 °C/min até a temperatura final e o tempo de patamar foi fixado em 15 minutos, Figura 18, no Laboratório de Engenharia de Materiais Cerâmicos da UFRN – LMC. Também foi levado um grupo de amostras, representativo de todas as formulações, MP0 a MP16, para serem sinterizadas no forno da indústria cerâmica em questão. Esse procedimento foi adotado com a intenção de verificar se as massas cerâmicas obtidas teriam aplicabilidade no processo industrial, bem como, comparar e estabelecer correlações com os dados laboratoriais.

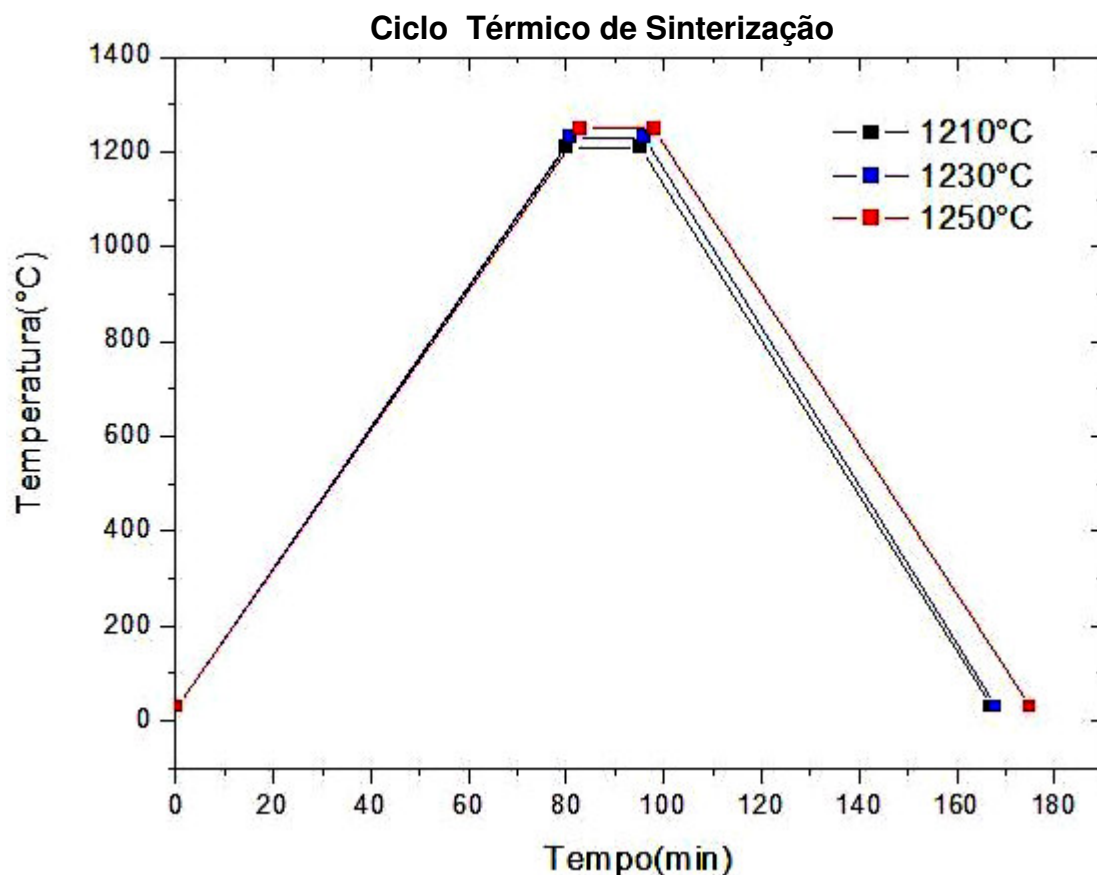


Figura 18 – Ciclo térmico de sinterização nas temperaturas de 1210 °C, 1230 °C e 1250 °C.

7.4 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL

Após o processo de sinterização, os corpos-de-prova foram submetidos aos ensaios tecnológicos para determinação de absorção de água (*AA*), porosidade aparente (*PA*), retração linear (*RL*), massa específica aparente (*MEA*) e módulo de ruptura a flexão em três pontos (*MRF*), segundo critérios previstos pela NBR 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios, sucintamente descritos a seguir e as análises por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da evolução

microestrutural e da superfície de fratura, além de presença de fase líquida formada e porosidade.

7.4.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

A absorção de água é o valor em porcentagem, da massa de água absorvida pelo corpo após sinterização. O ensaio de absorção de água foi realizado da seguinte forma: os corpos cerâmicos foram pesados imediatamente após saída do forno em balança analítica TECNAL – Mark 4100 com capacidade de 4100g com precisão de 0,01g. Consecutivamente, foram submerso em água destilada por 24 horas em recipiente de vidro. Após esse tempo foram retirados do recipiente e removidos os excessos de água superficial com um pano umedecido e imediatamente pesados para a verificação da variação de suas novas massas. O valor da absorção de água, em percentual mássico, foi obtido através da Equação 1, abaixo.

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_q)}{M_q} \times 100; \quad (1)$$

Onde, AA é a absorção de água em porcentagem; M_u é a massa do corpo-de-prova saturado em água; M_q é a massa do corpo-de-prova seco. Após o cálculo da absorção de água de cada corpo-de-prova, foi tirada a media aritmética dos valores obtidos para cada grupo.

7.4.2 POROSIDADE APARENTE (PA)

O cálculo da porosidade aparente fornece o provável percentual do volume de poros abertos, após a sinterização, dos corpos-de-prova em relação ao seu volume total. A obtenção desse valor foi calculada da seguinte maneira: após a realização das pesagens dos corpos-de-prova, para o cálculo da absorção de

água, também foi medida a massa dos corpos-de-prova imersos, pelo método da balança hidrostática. De posse dos três valores, M_u , M_q e massa do corpo imerso (M_i), utilizou-se a Equação 2, para a obtenção do valor, em percentual, da porosidade aparente.

$$PA(\%) = \frac{(M_u - M_q)}{M_u - M_i} \times 100; \quad (2)$$

Sendo PA o valor calculado da porosidade aparente e M_i a massa do corpo-de-prova imerso em água.

7.4.3 RETRAÇÃO LINEAR APÓS QUEIMA (RL)

A retração linear considera a variação da dimensão linear do corpo cerâmico, em percentagem, após a etapa de sinterização. Uma variação com valor positivo caracteriza uma retração da dimensão inicialmente considerada, caso contrário, considera-se que o corpo cerâmico sofreu expansão. O procedimento adotado foi a medição com paquímetro digital Starret 721, com precisão de 0,01 mm, dos comprimentos dos corpos-de-prova antes e após sinterização. Para o cálculo dos valores de retração linear após a queima, foi utilizada a Equação 3, abaixo.

$$RL(\%) = \frac{(L_o - L_f)}{L_f} \times 100; \quad (3)$$

Onde, RL é o valor da retração linear, em percentual, do corpo-de-prova após sinterização; L_0 é o valor do comprimento do corpo-de-prova antes da sinterização e L_f é o valor do corpo-de-prova após o processo de sinterização.

7.4.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

A massa específica aparente (MEA) é a razão entre massa do corpo-de-prova seco e seu volume ou ainda a razão entre o peso seco e a diferença entre o peso saturado e o peso imerso, como mostra a Equação 4, abaixo:

$$MEA(g / cm^3) = \frac{M_D}{M_U - M_I}; \quad (4)$$

Foi realizada a média aritmética dos grupos de valores obtidos para cada formulação.

7.4.5 TENSÃO DE RUPTURA A FLEXÃO EM 3 PONTOS (TRF)

A tensão de ruptura à flexão refere-se à resistência do material à flexão simples pelo método dos três pontos, segundo o método proposto por VICAT. Para a medida desta propriedade, foi utilizada uma máquina de ensaios universal, modelo AG – I 250KN, da Shimadzu, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min, conforme o método proposto pela norma ASTM D-790/1986. Para obtenção dos resultados, foram realizados ensaios em cinco corpos-de-prova para cada uma das formulações, sendo que o valor final foi dado pela média aritmética desses valores. Os cálculos foram efetuados automaticamente pelo software Trapezium 1.14, da Shimadzu. A Equação 5, abaixo, forneceu os resultados.

$$TRF(\text{kgf} / \text{cm}^2) = \frac{3PL}{bh^2}; \quad (5)$$

Onde, TRF é a Tensão de ruptura (kgf/cm^2); P é a carga atingida no momento da ruptura (kgf); L é a distância entre os apoios do corpo de prova; b é a largura do corpo de prova e h a altura do corpo de prova.

8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados fornecidos pelos ensaios e análises realizados nas matérias-primas utilizadas nesta tese e nos produtos finais obtidos com a sinterização, nas três temperaturas de referência, das diversas massas produzidas com a introdução dos teores de resíduo de beneficiamento do caulim, de 0 % a 32 %. Estão presentes, também, neste capítulo as considerações dos resultados alcançados nos referidos ensaios e análises.

8.1 ANÁLISES QUÍMICA E MINERALÓGICA

As análises química e mineralógica da massa padrão, fornecidas pela indústria cerâmica, não serão divulgadas nesta tese por se tratar de uma informação confidencial da empresa. A Tabela 3 contém os resultados da análise química do resíduo de beneficiamento do caulim estudado, em percentual mássico, na forma de óxidos. A Tabela 4 contém os resultados da análise por difração de raios X do resíduo de caulim em questão.

Tabela 3 – Análise química do resíduo de beneficiamento do caulim obtida por DRX.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)
Resíduo Caulim	44,25	48,66	1,02	5,24	0,0	0,0	0,44

Tabela 4 – Análise qualitativa de fases cristalinas do resíduo de beneficiamento do caulim.

Amostra	Fases Presentes			
Resíduo Caulim	Caulinita	Mica Moscovita	Quartzo	

Os resultados apresentados indicam que o resíduo de beneficiamento do caulim possui uma relação alumina/sílica moderada (>1:1) e um teor de óxido de ferro baixo, aproximadamente 1%, podendo se comportar como uma matéria-prima formadora de estrutura mesmo em temperaturas elevadas, acima de 1100 °C. Entre 500 e 600 °C a caulinita perde a água estrutural e converte-se em metacaulinita cuja estrutura amorfa vai eliminando SiO₂ amorfa. Com a continuidade do aquecimento até cerca de 950 °C, inicia-se a formação do espinélio γ Al₂O₃ ou espinélio Al-Si com composição teórica de 2Al₂O₃.3SiO₂. Teoricamente, tem-se início a primeira formação de fase líquida a 985 °C, temperatura eutética da mistura feldspato-K + SiO₂. Daí então, o líquido formado reage com SiO₂ eliminada da metacaulinita, já que a SiO₂ do quartzo só será atacada a temperaturas mais elevadas. A partir daí o que resta de Al₂O₃ e SiO₂ da metacaulinita, forma-se a mulita primária com cristais lamelares muito pequenos que aparecem reunidos em agregados onde antes existia a caulinita. Com o aumento da temperatura, aumenta então a formação de fase líquida, com a fusão do feldspato-K e da mica moscovita, a cerca de 1150 °C. Assim, os agregados de mulita primárias são penetrados pelos íons alcalinos provenientes do feldspato e da mica moscovita e o empobrecimento de alcalinos do sistema K₂O - Al₂O₃ - SiO₂ permitem a cristalização da mulita secundária. Com o aumento da temperatura a 1200 – 1230 °C inicia-se a dissolução da mulita secundária como resultado do enriquecimento da fase líquida em SiO₂, quando o quartzo começa a ser atacado e dissolvido, aumentando a viscosidade e conseqüentemente, a tenacidade da fase líquida.

Outro ponto observado é o teor de óxido de potássio elevado no resíduo de caulim. A presença desse óxido deve conduzir à formação de fase líquida abundante acima de 1100 °C. Devido ao teor elevado de alumina e aos teores baixos de Fe₂O₃ e MgO, essa fase líquida pode se comportar como uma fase líquida de alta viscosidade e/ou como uma fase líquida transiente, o que é desejável para a obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas

mais elevadas. A massa padrão por sua vez tem todos seus teores controlados pelo processo produtivo adotado pela indústria.

Na Figura 19, é apresentado o difratograma de raios X do resíduo de caulim. O resultado apresentado indica que o resíduo de caulim é constituído de caulinita, mica moscovita e quartzo, o que está de acordo com os resultados obtido na análise por fluorescência de raios X, onde são apresentados os óxidos constituintes dessas fases e teoricamente quantificados pela análise racional apresentada na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Análise racional do resíduo do beneficiamento do caulim.

Amostras	Quartzo	Hematita	Mica Moscovita	Caulinita	Acessórios*
Resíduo Caulim	4.0	1.0	45.0	49.0	1.0

* estão incluídos todos os componentes que por algum motivo não foram identificado em uma das análises mencionadas.

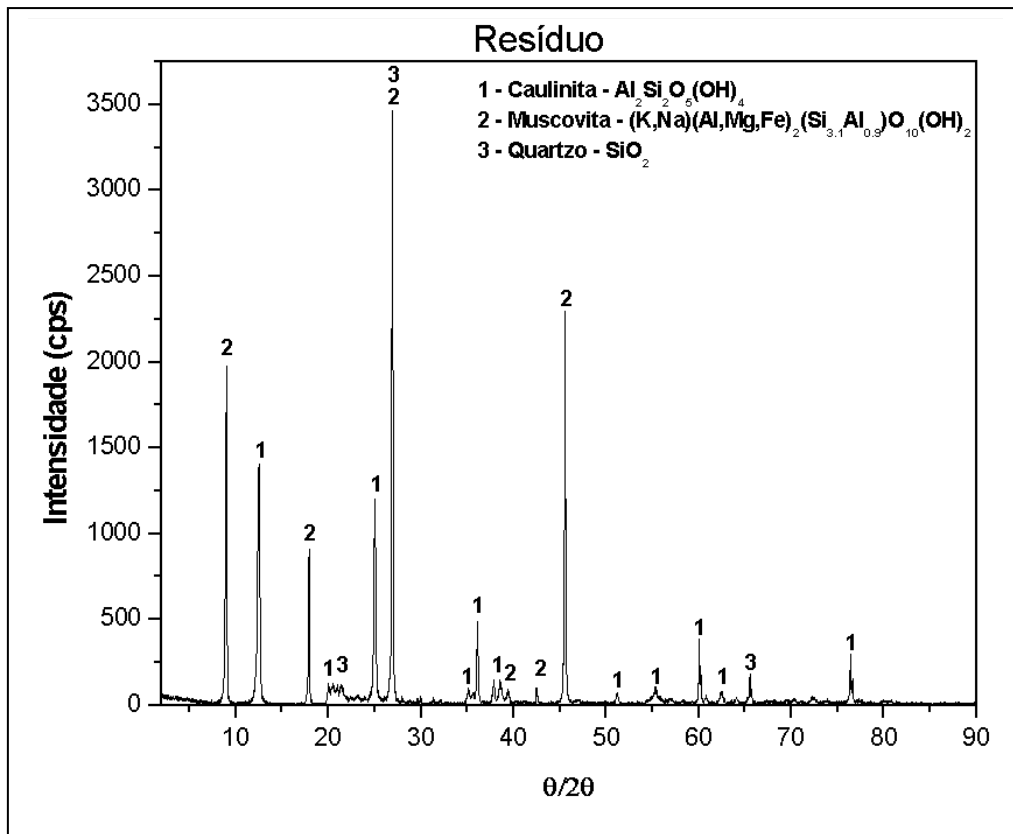


Figura 19 – Análise por difração de raios X do resíduo de caulim.

Com base nos resultados obtidos nas análises do resíduo de caulim, verificou-se que este é constituído por caulinita e mica moscovita, como fases principais, e quartzo como fase minoritária. A caulinita caracteriza-se como um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperaturas de queima e a mica moscovita pode atuar como um fundente em temperaturas mais elevadas de sinterização. O quartzo diminui a retração da massa, já que durante a formação de fase líquida se comporta como se fosse o esqueleto do material. Apesar de estar presente em pequena quantidade o comportamento do Fe_2O_3 , a hematita, na massa produzida deve ser observado, pois o ferro atua como fundente em temperaturas mais baixas e em temperaturas mais elevadas pode gerar reações de despreendimento de gás, causando uma variação dimensional em excesso,

além de formar bolhas no corpo sinterizado. Um outro ponto importante é o efeito corante provocado pelo óxido de ferro quando presente em quantidades superiores a 2%, o que não ocorre neste caso, conforme apresentado na análise racional e fluorescência de raios X , anteriormente.

8.2 ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

Nas Figuras 20 e 21, são apresentados os resultados das análises dos tamanhos de partículas da mistura padrão e do resíduo de caulim, respectivamente. Observa-se que estes apresentam seus valores médios, D50, na ordem de 39 μm , para o resíduo de caulim e 10 μm , para a mistura padrão. O valor de D50 do resíduo está acima do valor recomendado para produção de porcelanatos, ou seja, próximo de 20 μm . No entanto, um ponto importante é que a faixa de distribuição de tamanho de partículas do resíduo está contida dentro do intervalo observado para a mistura padrão, deste modo a adição do resíduo de caulim à massa padrão não deverá alterar de maneira significativa a curva de distribuição da mesma, após a homogeneização. Consequentemente, também, não deverá modificar de forma considerável a densidade a verde do compactado.

Como pôde ser observado durante a realização da parte prática desta tese, onde a densidade a verde da MP0 foi de 1,73 g/cm^3 e da formulação MP8 foi de 1,76 g/cm^3 . Esse comportamento está diretamente ligado a nova distribuição do tamanho de partículas que antes era bi-modal, MP0, e após os processos de mistura e homogeneização passou a ser tri-modal para a mistura MP8, contribuindo de forma direta e efetiva para um melhor empacotamento da massa na etapa de compactação.

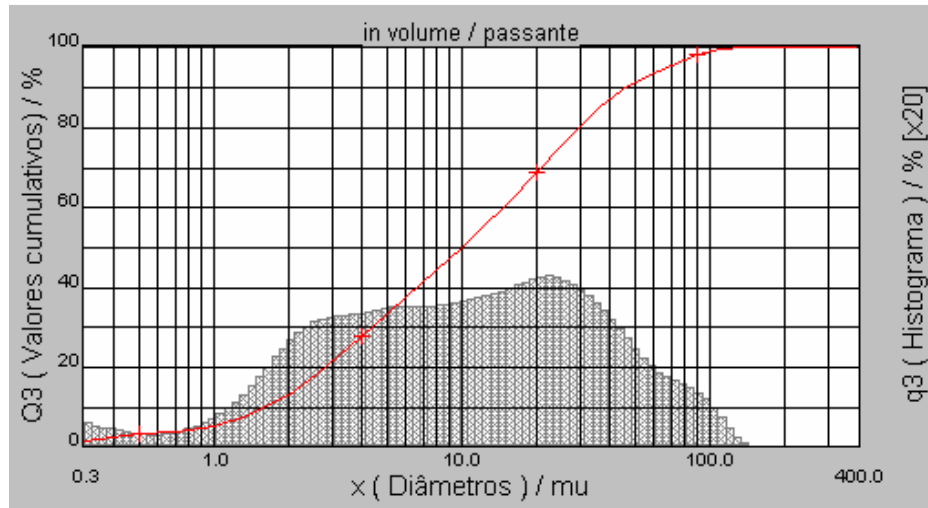


Figura 20 – Análise do tamanho de partículas da mistura padrão MP0, D50 de 10 μ m.

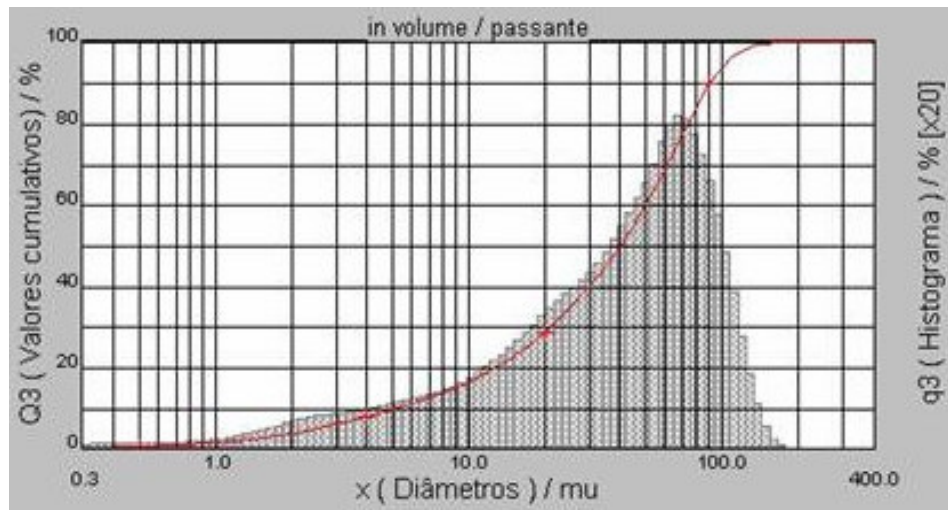


Figura 21 – Análise do tamanho de partículas do resíduo de caulim, D50 de 39 μ m.

A não alteração da curva de distribuição da massa padrão pode ser observada pelos resultados das análises apresentados nas Figuras 22, 23, 24, 25,

26 e 27, para as formulações de massas MP1, MP2, MP4, MP8, MP16 e MP32, com 1, 2, 4, 8, 16 e 32% de acréscimo de resíduo de caulim, respectivamente. As massas resultantes apresentaram para o diâmetro médio, D50, valores iguais a 7,71 μm para a formulação MP1; 8,01 μm para a formulação MP2; 6,11 μm para a formulação MP4, 6,31 μm para a formulação MP8, 9,98 μm para a formulação MP16 e 11,26 μm para a formulação MP32, o abaixamento do diâmetro médio da massa padrão após as adições do resíduo pode ter ocorrido devido ao processo de homogeneização a úmido que foi realizado em moinhos de bolas excêntrico durante 30 minutos. Tal fato vem a contribuir para o aumento do poder de sinterização das massas com a presença do resíduo de caulim. A única exceção foi o caso da MP32, onde houve um aumento do diâmetro médio. Isso pode ser atribuído a necessidade do aumento do tempo de moagem devido ao grande volume de resíduo acrescido a massa.

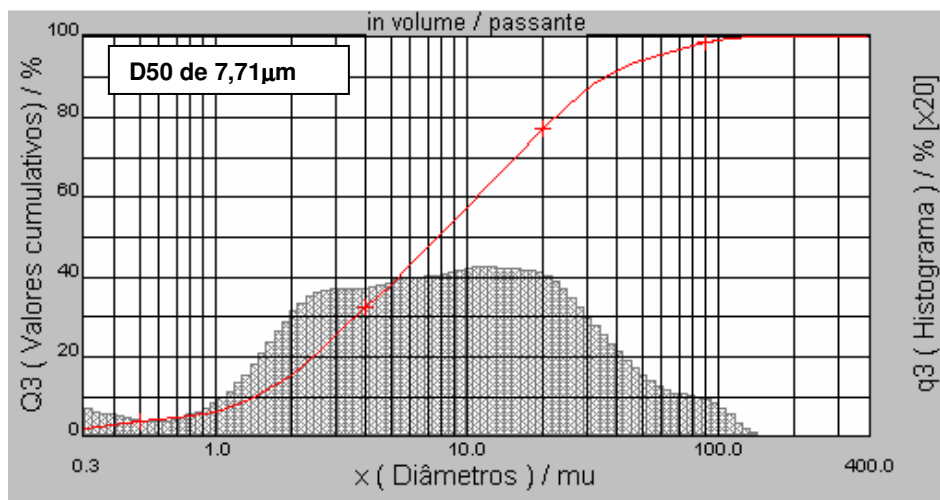


Figura 22 – Análise do tamanho de partículas da formulação MP1 – MP + 1% do resíduo de caulim.

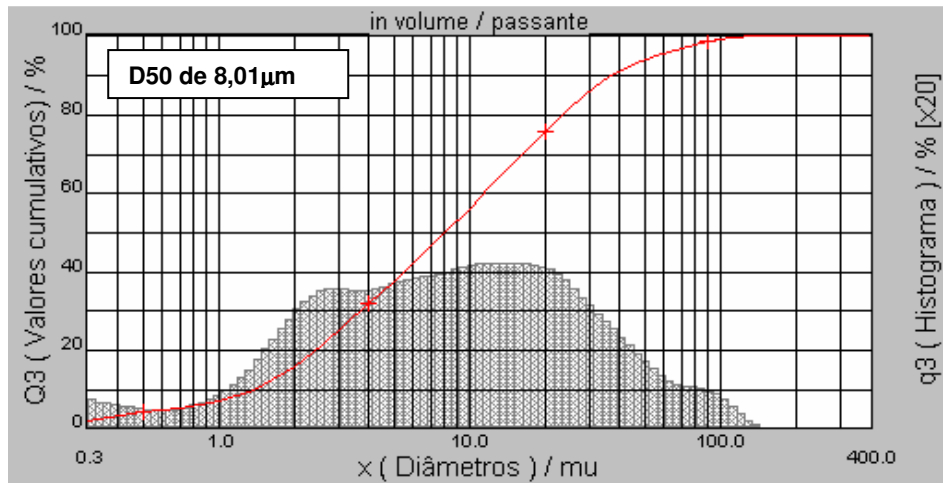


Figura 23 – Análise do tamanho de partículas da formulação MP2 – MP + 2% do resíduo de caulim.

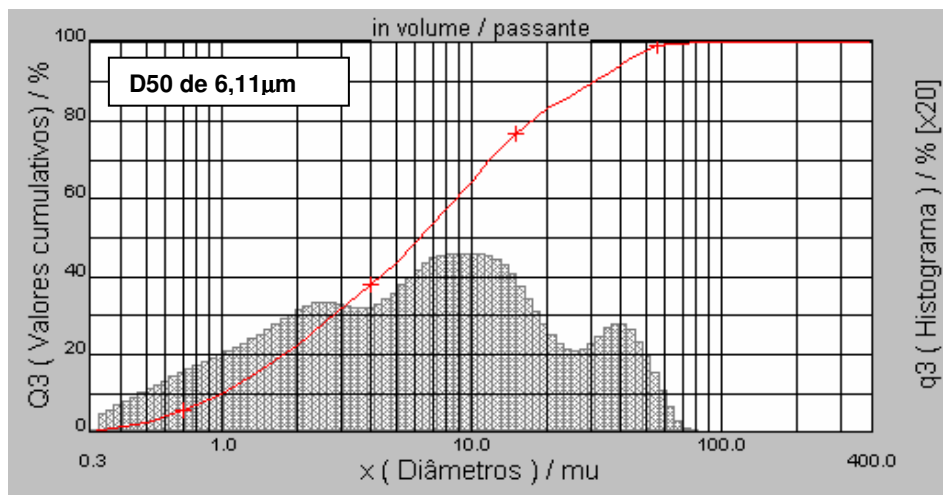


Figura 24 – Análise do tamanho de partículas da formulação MP4 – MP + 4% do resíduo de caulim.

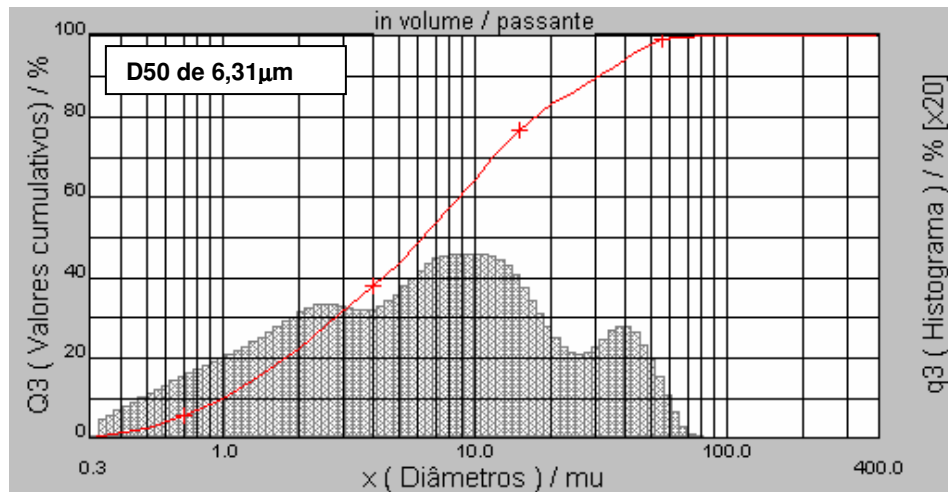


Figura 25 – Análise do tamanho de partículas da formulação MP8 – MP + 8% do resíduo de caulim.

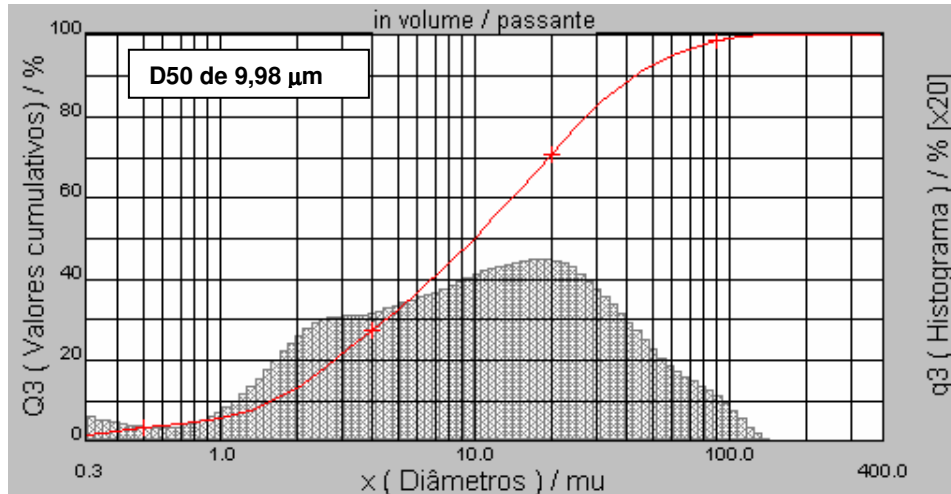


Figura 26 – Análise do tamanho de partículas da formulação MP16 – MP + 16% do resíduo de caulim.

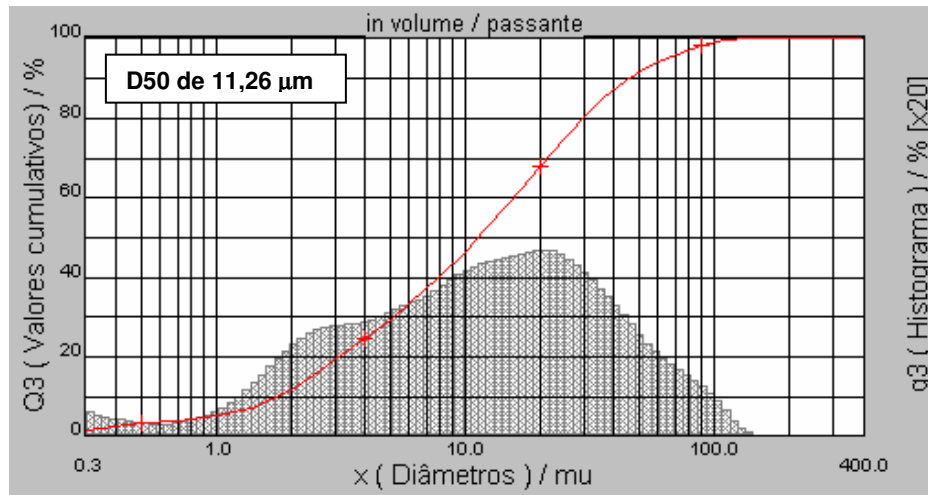


Figura 27 – Análise do tamanho de partículas da formulação MP32 – MP + 32% do resíduo de caulim.

8.3 ANÁLISES TÉRMICAS

8.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A curva termogravimétrica (TG) e a curva da análise térmica diferencial (DTA) do resíduo do caulim, Figuras 28 e 29, fornecem as informações sobre a perda de massa e as variações de energia, respectivamente, ocorridas durante o aquecimento da amostra, que servem de indicadores das possíveis reações e transformações das fases presentes no material. Dessa forma uma análise em paralelo das duas curvas permite um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem. Na curva de DTA, Figura 29, observa-se um pico endotérmico referente à perda de água de umidade, entre as temperaturas de 100 e 120 °C. Paralelamente é observada uma perda de massa da ordem de 0,3% na curva termo gravimétrica. Entre as temperaturas de 400 e 800 °C, ocorre a maior perda de massa, 4,804%, isso se deve a desidroxilação da caulinita. A perda de massa ocorrida após essa faixa de temperatura foi atribuída à desidroxilação da mica moscovita, com uma perda de 1,3% do total da perda mássica, que foi de 6,4%.

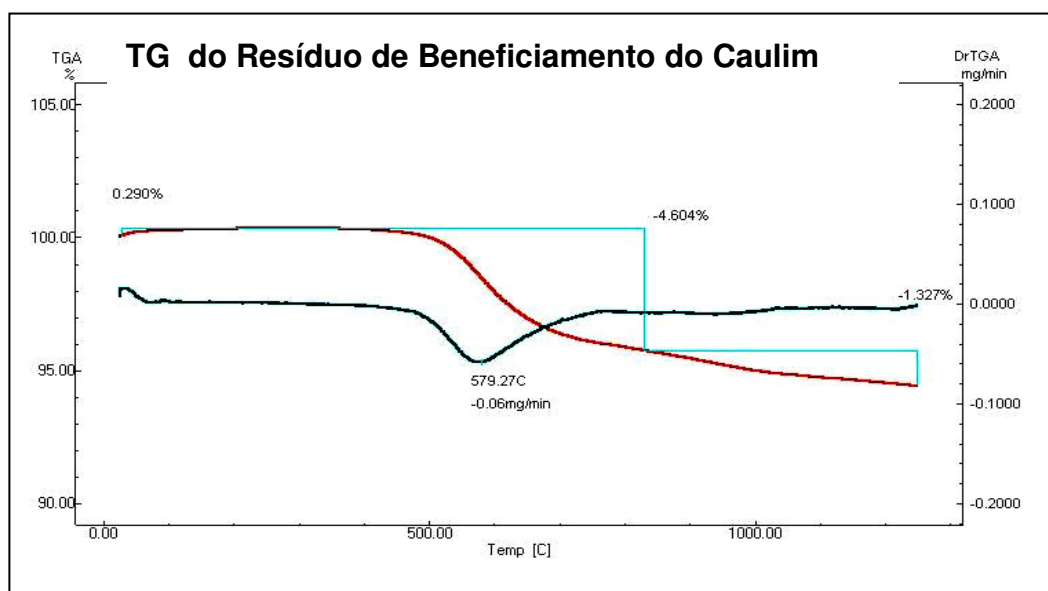


Figura 28 – Análise termogravimétrica do resíduo de caulim.

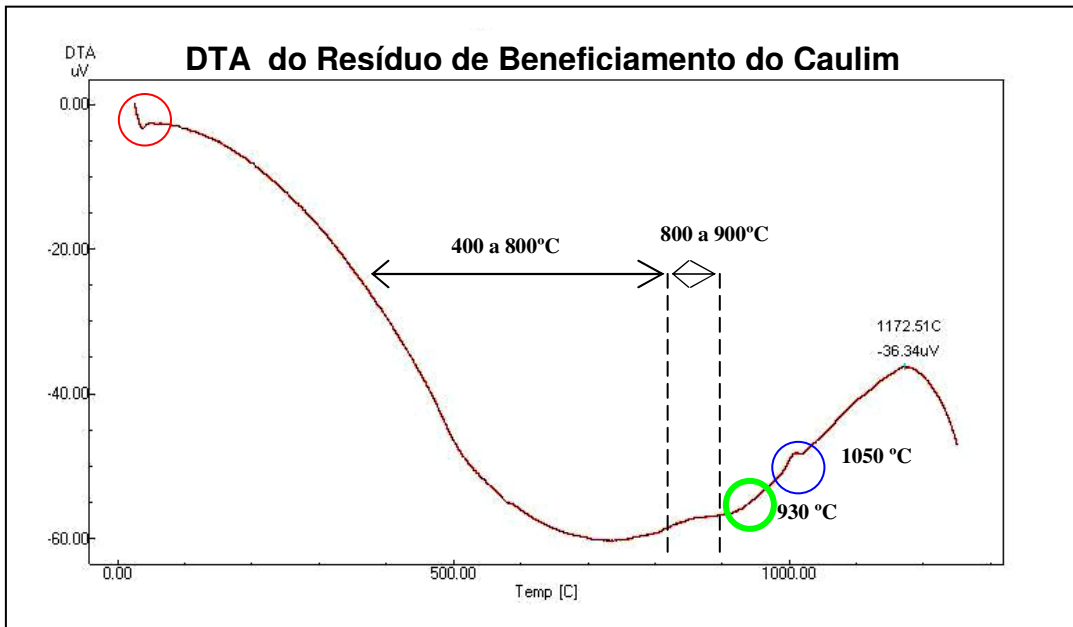
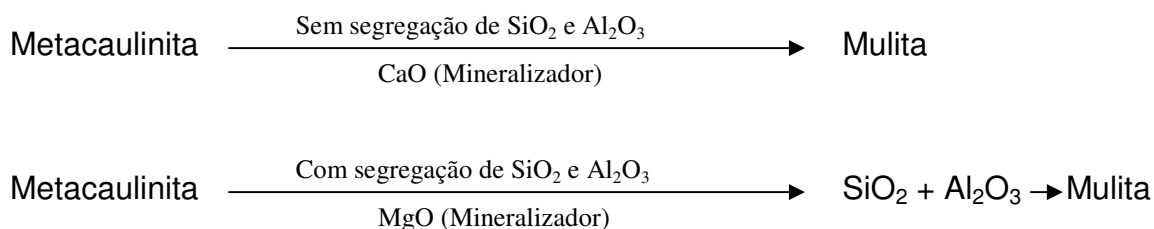


Figura 29 – Análise térmica diferencial do resíduo de caulim.

Na faixa de temperatura entre 800 e 900 $^{\circ}\text{C}$ ocorre a transformação da caulinita em metacaulinita, observada pela subida da curva nessa faixa de temperatura. Por volta de 930 $^{\circ}\text{C}$, ocorre a perda da estrutura da metacaulinita, fato esse que está presente somente nas caulinitas bem cristalizadas, que pode representar a eliminação dos grupos OH restantes ou ainda a ruptura completa da rede dos grupos SiO_4 , efeitos esses que podem ser coincidentes, o primeiro facilitado pelo segundo. A partir desse ponto, a SiO_2 amorfa começa a desenvolver-se e tem seus teores máximos atingidos a 950 $^{\circ}\text{C}$. A partir desta temperatura, o teor de sílica amorfa começa a decrescer, atingindo seus valores mínimos por volta dos 1050 $^{\circ}\text{C}$, onde observa-se um pico exotérmico que pode ser atribuído à formação do espinélio alumínio-silício ou ainda a nucleação da mulita. O pico exotérmico, que é observado em torno de 1172,5 $^{\circ}\text{C}$, pode ser atribuído à liberação da cristobalita, quando, a partir de 1100 $^{\circ}\text{C}$, o espinélio alumínio-silício

se transforma em mulita, ou ainda a formação de mulita a partir do espinélio formado pela mica moscovita, também presente no resíduo.

Vale ressaltar que a presença de MgO encontrado na fluorescência de raios X do resíduo de caulim, conforme mostrado anteriormente, Tabela 3, e o CaO presente na fluorescência de raios X da massa padrão, este proveniente do carbonato de cálcio, podem atuar como mineralizadores ou aditivos acelerando a nucleação e o crescimento dos cristais de mulita, podendo então, se considerar dois mecanismos:



8.3.2 ANÁLISE DILATOMÉTRICA

A curva dilatométrica do resíduo do beneficiamento do caulim, Figura 30, apresenta o comportamento do mesmo, quando submetido a um aquecimento sob uma taxa de 20 °C/min. Até a temperatura de 900 °C, aproximadamente, o resíduo apresenta uma expansão linear, explicado de forma simples pelo coeficiente linear de expansão térmica. Nesta faixa de temperatura, ocorrem fenômenos como a eliminação da água de umidade e da água adsorvida em forma de gás, que ocorre até a temperatura máxima de 200 °C, reações de desidroxilação das matérias-primas, Mg(OH)₂, encontrado na fluorescência de raios X, e da caulinita. Há também o aumento de volume sofrido pelo quartzo, quando se transforma da fase α para fase β que tem seu início a 573 °C e seu final em 900 °C.

Entre 900 °C e 980 °C o corpo-de-prova deixa de dilatar e inicia o processo de retração, observando-se assim uma mudança na inclinação da curva

dilatométrica. Neste ponto, tem-se o início da vitrificação com a liberação da cristobalita, que irá reagir com os óxidos metálicos livres, formando vidro, principalmente os alcalinos, alcalinos-terrosos e ferro. A partir de 980 °C até 1020 °C ocorre uma pequena expansão. A partir desta temperatura, nota-se uma queda brusca, que pode ser atribuída à difusão volumétrica, que é a responsável pela retração e densificação, ao lado da formação de fase líquida. O líquido proveniente desta região escoava para os interstícios entre as partículas mais refratárias, que não se fundiram, e por capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas, o que resulta em uma retração bastante significativa. Quanto maior for a quantidade de material que se fundiu e menor a viscosidade do líquido formado, maior será a retração.

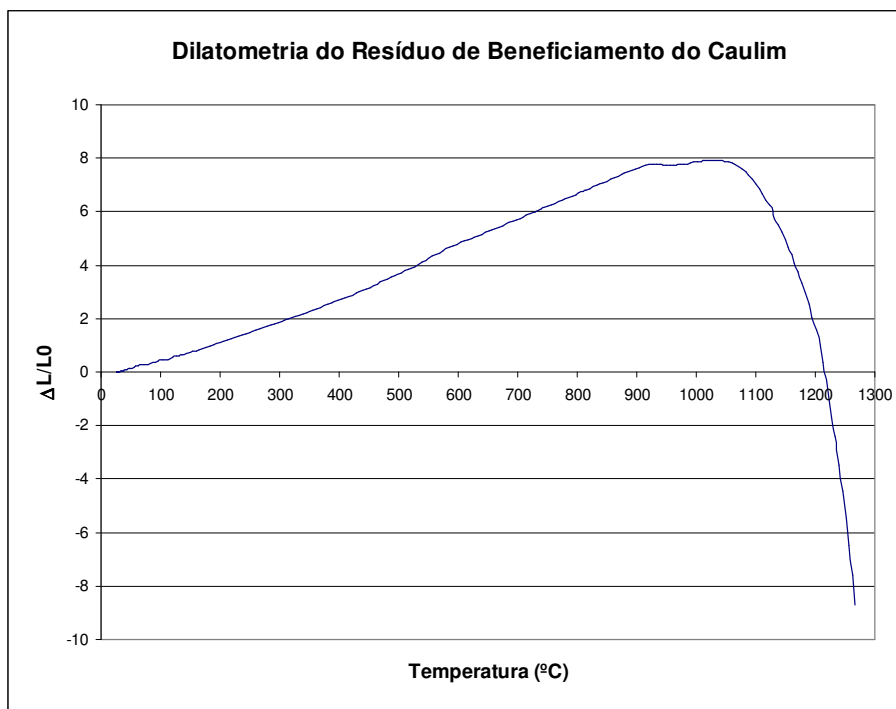


Figura 30 – Análise Dilatométrica do resíduo de caulim.

Observa-se na MP0, Figura 31, o mesmo comportamento de expansão ocorrido no resíduo, até a temperatura de 930 °C. Porém, além dos fatos

mencionados anteriormente, tem-se ainda a presença de material carbonácio, CaCO_3 e das argilas que são matérias-primas constituintes dessa massa. Dessa forma, a perda do CO_2 proveniente do calcário, até a temperatura de $930\text{ }^\circ\text{C}$, e da matéria orgânica e as hidroxilas (OH), existente nas argilas, contribuem de maneira efetiva para a expansão apresentada na análise dilatométrica da MP0 até esta temperatura, Figura 31. Entre as temperaturas de $930\text{ }^\circ\text{C}$ e $1020\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre uma pequena retração, que pode ser atribuída ao rearranjo da matéria-prima e ao início da vitrificação com a liberação da cristobalita, que irá reagir com os óxidos metálicos livres, formando vidro, principalmente os alcalinos, alcalinos-terrosos e ferro. A partir da temperatura $1020\text{ }^\circ\text{C}$ até $1060\text{ }^\circ\text{C}$, não ocorrem variações dimensionais, então a partir desta temperatura, ocorre uma queda brusca na curva dilatométrica, também atribuída à difusão volumétrica, que é a responsável pela retração e densificação, ao lado da formação de fase líquida.

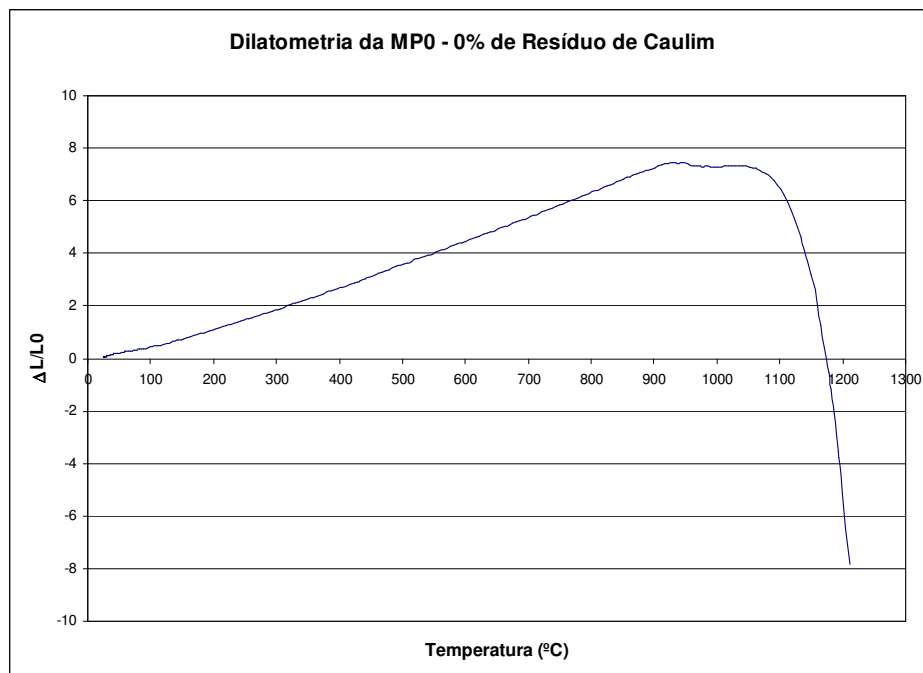


Figura 31 – Análise Dilatométrica da MP0 - Massa Padrão.

Como pode ser observado nas Figuras 30 e 31, respectivamente, o resíduo do beneficiamento do caulim apresenta a inclinação descendente da sua curva dilatométrica menos acentuada que a curva da massa padrão, MP0, o que indica uma tendência de formação de fase líquida em temperatura maior que a MP0.

Ao analisar as dilatometrias das novas massas propostas, MP1 a MP16, percebe-se a ocorrência de uma interação positiva entre as matérias-primas, já que as inclinações descendentes das curvas tendem a ficar mais acentuadas, ou seja, ocorre uma tendência de abaixamento da temperatura de início da formação da fase líquida das massas propostas, à medida que aumenta o percentual de resíduo de caulim, conforme apresentado nas Figuras 32 a 36. Esse comportamento pode ser atribuído à existência de calcita e da albita (ricos em CaO e Na₂O) provenientes da massa padrão e do resíduo de caulim (rico em K₂O – mica moscovita), óxidos altamente fundentes, que contribuem para o abaixamento da temperatura de fusão da massa. Ou seja, a albita e a calcita estariam potencializando a formação de fase líquida pela mica moscovita. Assim, promoveram a antecipação dos processos de sinterização da massa, contribuindo para a densificação do corpo-de-prova em temperaturas mais baixas.

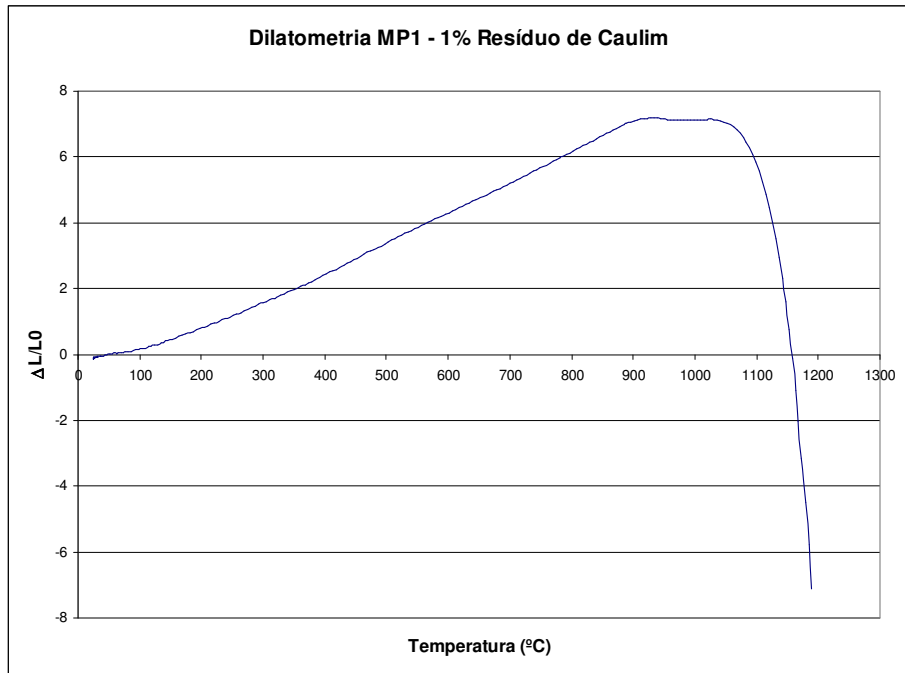


Figura 32 – Análise Dilatométrica da MP1 - massa padrão (MP0) + 1% de resíduo de caulim.

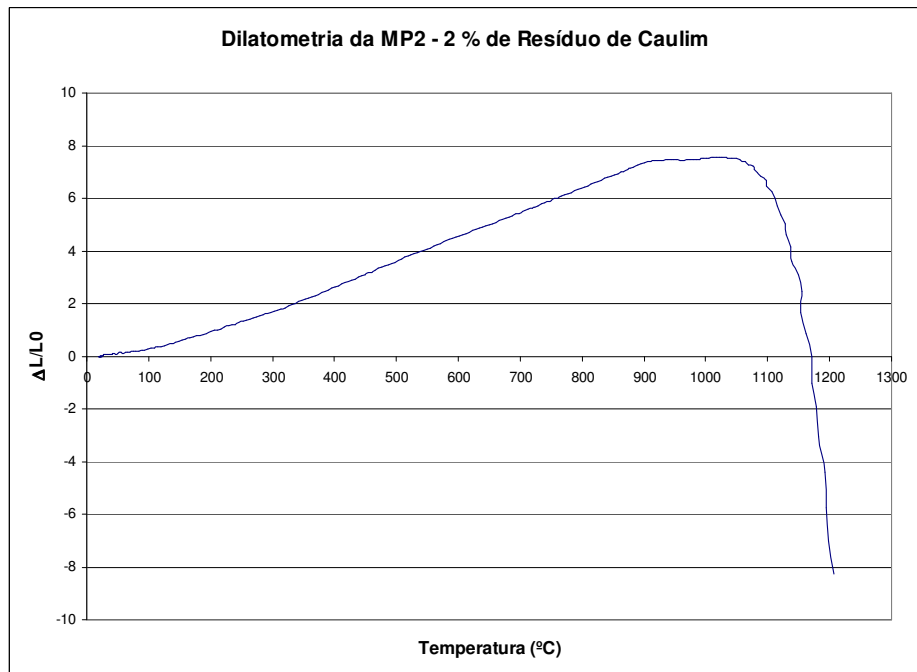


Figura 33 – Análise Dilatométrica da MP2 - massa padrão (MP0) + 2% de resíduo de caulim.

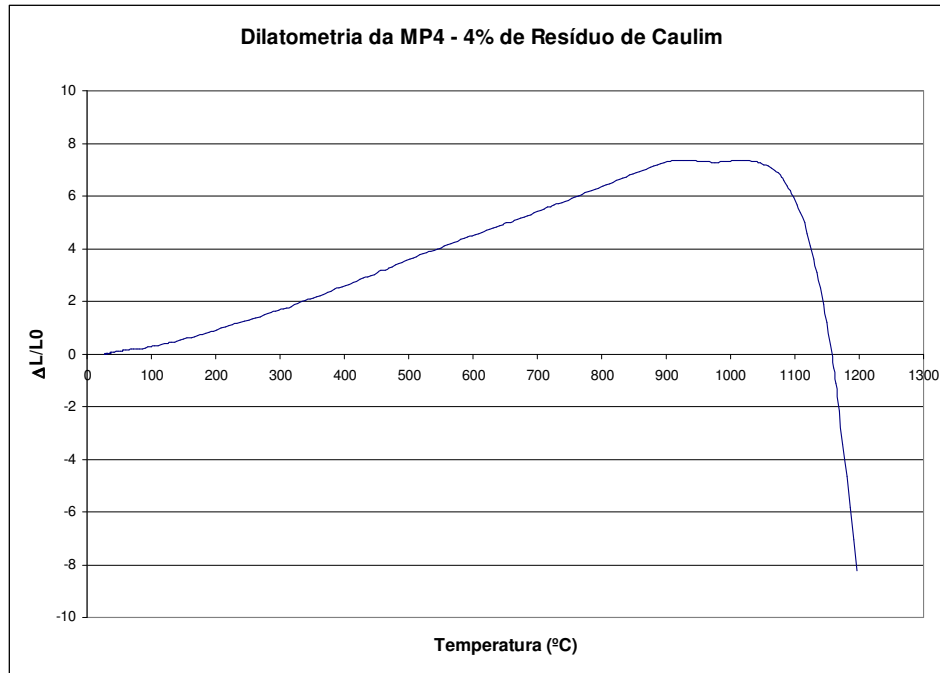


Figura 34 – Análise Dilatométrica da MP4 - massa padrão (MP0) + 4% de resíduo de caulim.

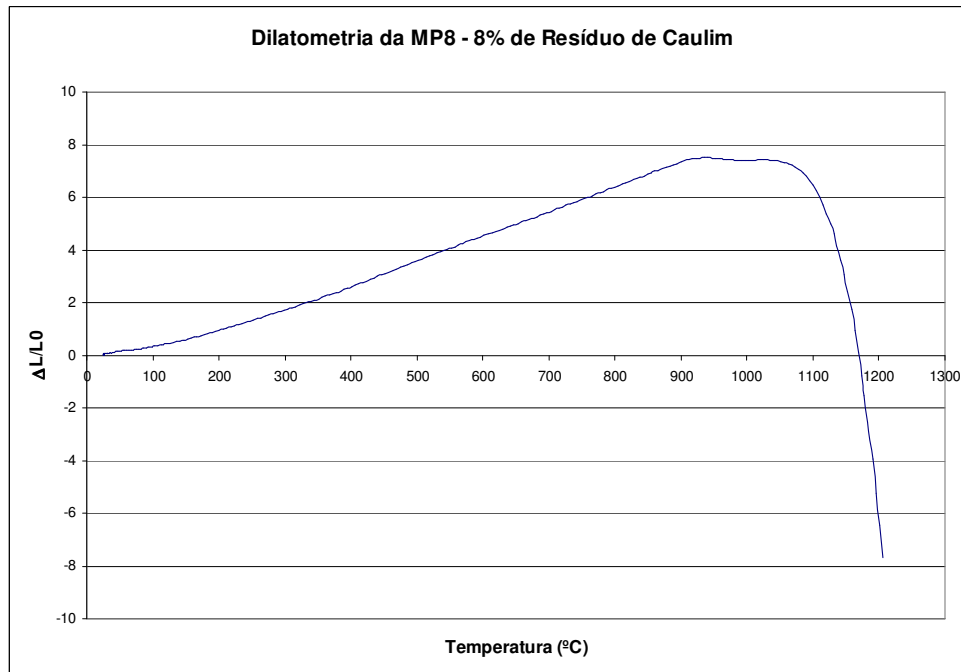


Figura 35 – Análise Dilatométrica da MP8 - massa padrão (MP0) + 8% de resíduo de caulim.

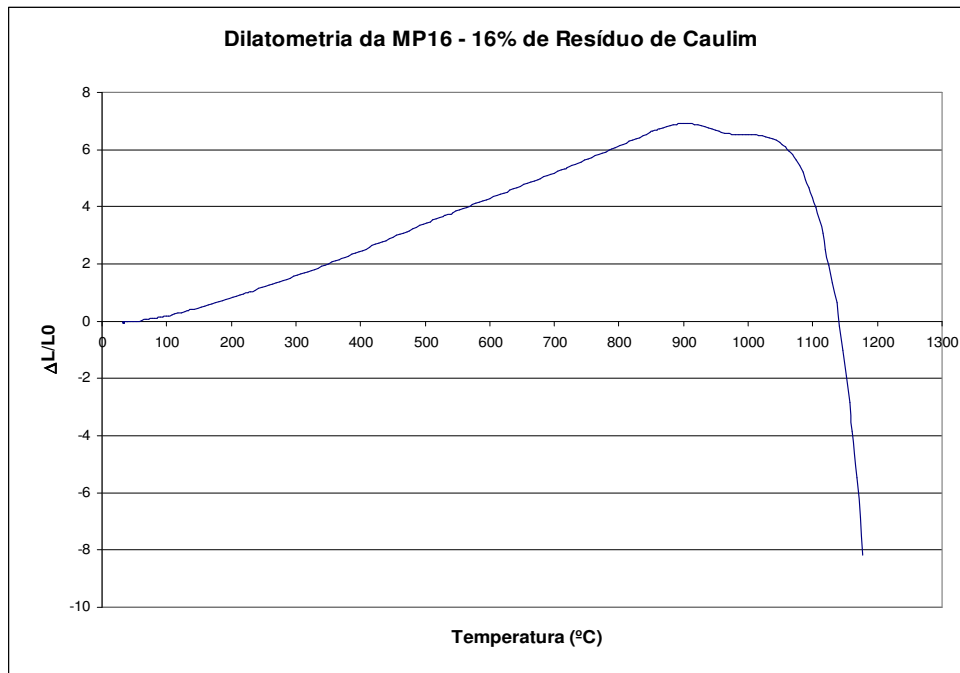


Figura 36 – Análise Dilatométrica da MP16 - massa padrão (MP0) + 16% de resíduo de caulim.

Deve-se observar que, para a dilatométrica da MP32, Figura 37, ocorre uma alteração na curva, ou seja, a inclinação da curva volta a ascender. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento considerável de caulim acrescido a massa com a inclusão de 32 % de resíduo, aumentando assim a refratariedade da massa.

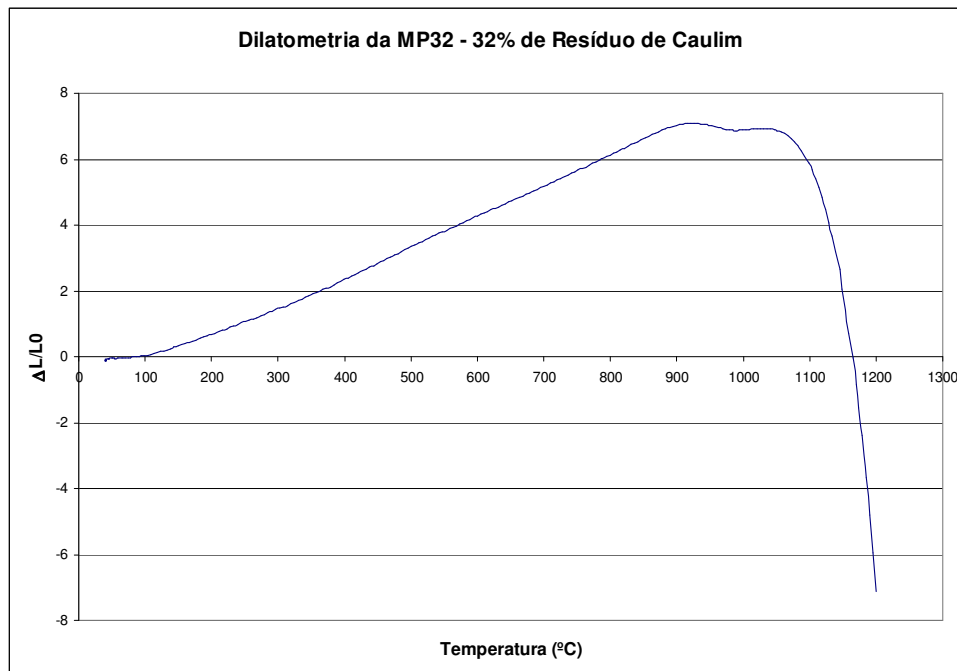


Figura 37 – Análise Dilatométrica da MP32 - massa padrão (MP0) + 32% de resíduo de caulim.

8.4 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

Os ensaios tecnológicos apresentados a seguir referem-se as amostras sinterizadas nas três temperaturas de estudo, sendo os valores apresentados na temperatura de 1230 °C referentes aos corpos-de-prova sinterizados na indústria. Estes valores substituíram os valores obtidos nos ensaios dos corpos-de-prova sinterizados no forno do LMC – UFRN por terem apresentados resultados semelhantes.

A retração linear após queima é apresentada a seguir, Figura 38, para todas as formulações que contém resíduo de caulim (MP1 a MP32) e para a massa padrão, MP0. Os corpos-de-prova com presença de resíduo de caulim em sua massa, apresentam uma tendência semelhante ao longo das três temperaturas de sinterização, apresentando um maior percentual de retração na temperatura mais baixa de sinterização, de 8,58 a 9,13%, para as formulações com resíduo de caulim sinterizadas a 1210 °C. Esse comportamento pode ser

atribuído à maior perda de massa destas composições, devido à decomposição da caulinita, gerando partículas muito reativas e de elevada sinterabilidade, além da grande formação de fase líquida, também devido à presença do resíduo de caulim, que além de caulinita, é rico em mica moscovita, que por sua vez, possui teor elevado de potássio (K_2O), que contribui de forma efetiva para a formação de fase líquida.

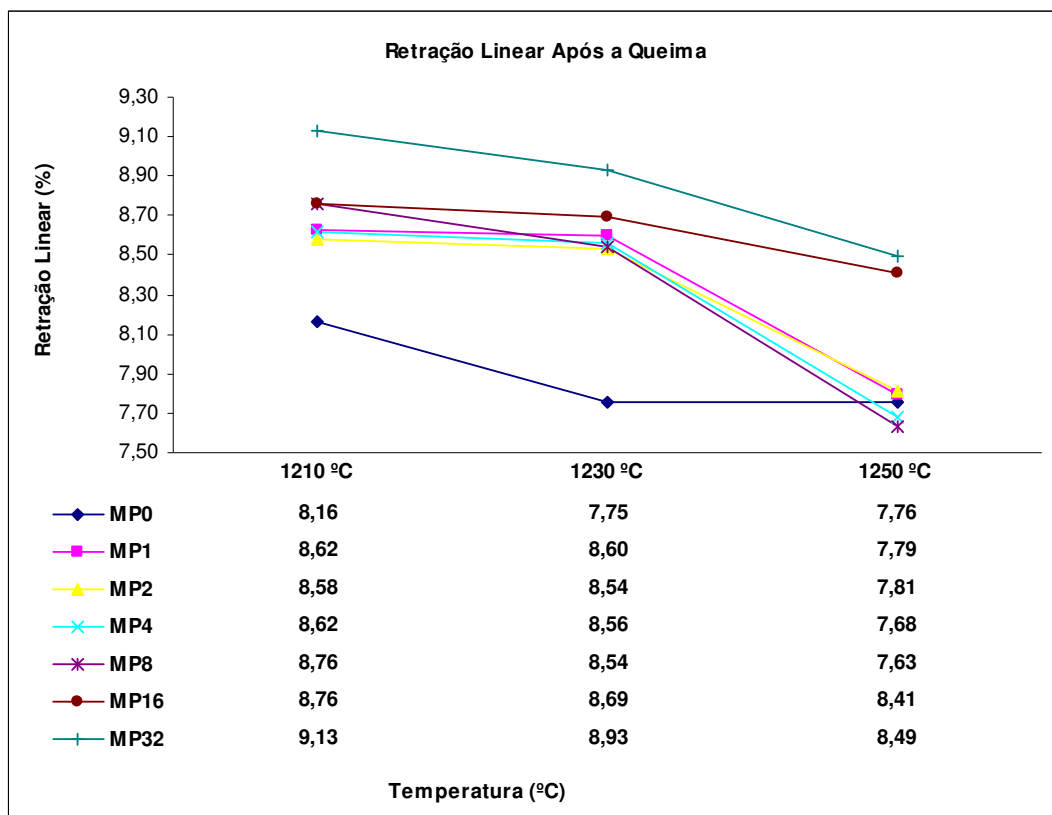


Figura 38 – Análise da retração linear após sinterização (%).

Esse comportamento também pode ser um indicador de que os processos de sinterização estão ocorrendo em uma temperatura inferior à que ocorre quando se utiliza a massa padrão, sem a presença do resíduo de caulim, indicando a possibilidade de redução da temperatura de sinterização, que acarretará em uma diminuição dos custos energéticos na indústria e de tempo do ciclo de sinterização, ou seja, maior produtividade.

Por outro lado, na temperatura mais elevada ocorre o inverso, ou seja, os corpos-de-prova retraem menos. Essa redução do percentual de retração linear pode estar diretamente ligada às reações de redução que ocorrem durante o processo de sinterização, promovendo o inchamento das peças, devido ao aprisionamento dos gases liberados no interior das mesmas durante essas reações, aumentando o volume do corpo-de-prova sinterizado podendo prejudicar suas características de resistência mecânica e absorção de água.

Em relação a formulação MP32, apesar de apresentarem o mesmo comportamento das demais formulações com presença do resíduo de beneficiamento do caulim, não atende a uma das condições exigidas para o produto no que diz respeito a retração linear, pois a mesma apresenta uma retração acima de 9%, que é a máxima permitida para produtos de cores únicas. Desta maneira, fica evidenciada a necessidade de estudos de formulações com teores de resíduo de caulim entre 16% e 32%, uma vez que pode acarretar retrações exageradas, o que não é desejado nem permitido por Norma.

A Figura 39 contém o resultado da análise da porosidade aparente das formulações. Os resultados comprovam que as composições com a presença do resíduo do caulim sinterizam melhor nas temperaturas mais baixas e, deste modo, apresentam os valores de porosidade menores devido a elevada quantidade de fase vítrea promovida pelo resíduo, provavelmente pela presença da mica moscovita que juntamente com o feldspato, presente na massa padrão, funcionam como fundentes durante o ciclo de queima, conforme observado no estudo dilatométrico das massas. Contudo, em temperaturas mais elevadas a situação se inverte, ou seja, sofrem um aumento do percentual de porosidade, possivelmente devido as reações de redução que podem ocorrer em temperaturas mais elevadas. A porosidade tem influência direta na resistência mecânica do sinterizado, sendo assim quanto menor o percentual de poros mais resistente será o corpo, o que pode ser um indicador da possibilidade de melhoria da massa padrão com o acréscimo do resíduo de caulim.

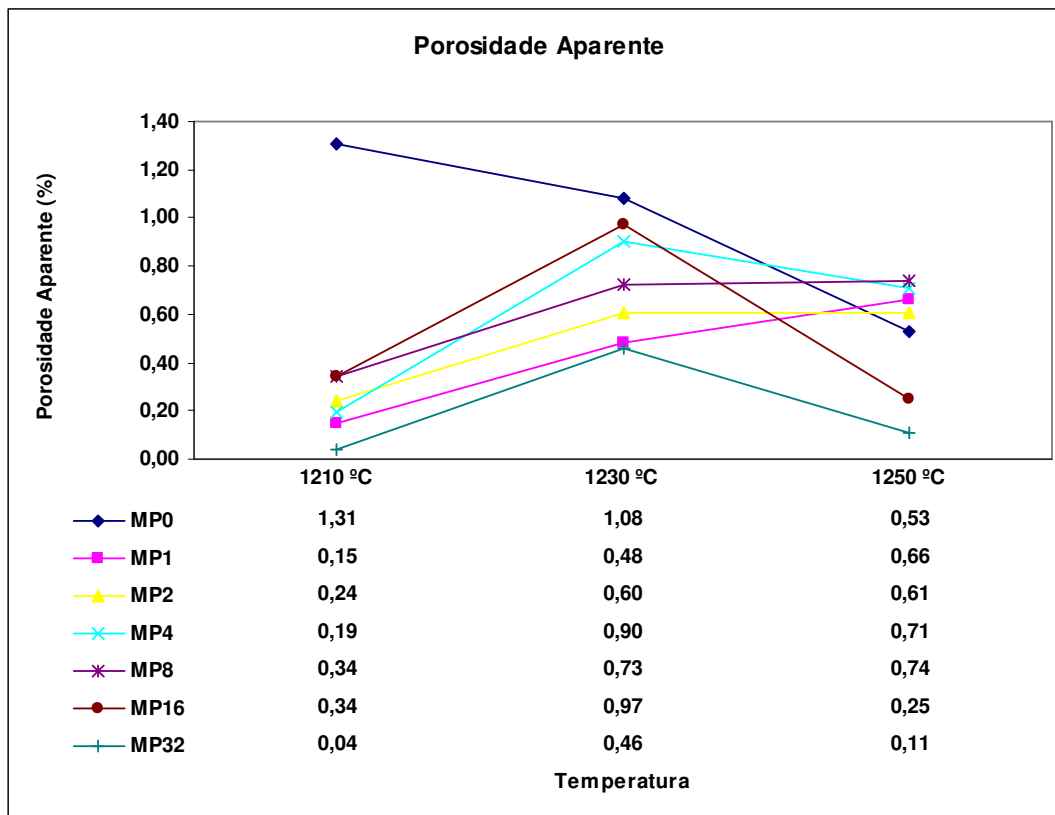


Figura 39 – Análise da porosidade aparente (%).

O resultado apresentado para absorção de água, Figura 40, confirma o exposto acima, ou seja, nas situações onde a retração linear é menor e a porosidade aparente é maior, obtém-se um maior percentual da absorção de água, ou seja, nas temperaturas mais elevadas, com exceção da MP0, que é a massa padrão sem a presença de resíduo, observa-se um percentual elevado de absorção de água, o que está de acordo com o produto encontrado e testado no mercado da empresa em questão. No caso da temperatura mais baixa, nos corpos cerâmicos com presença de resíduo de caulim, permaneceu o esperado, ou seja, menor percentual de absorção de água, que foi devidamente explicado anteriormente. A absorção de água para a temperatura de 1250 °C apresentam uma particularidade, pois são menores que os da temperatura de 1230 °C, isso se deve a grande vitrificação da superfície externa dos corpos-de-prova promovida

pela grande quantidade de material fundente presente nas misturas com resíduo de caulim.

O que pode ser confirmado observando o DRX da amostra sinterizada quando se observa um aumento da linha do difratograma em relação ao eixo da abscissa, isso indica uma maior quantidade de fases amorfa sendo parte delas, a fase vítrea gerada pela dissolução dos metais alcalinos presentes nas matérias-primas. As micrografias dos corpos sinterizados, apresentadas posteriormente, também confirmam o exposto acima, onde nelas poderão ser vista de forma bem clara a evolução microestrutural do corpo sinterizado.

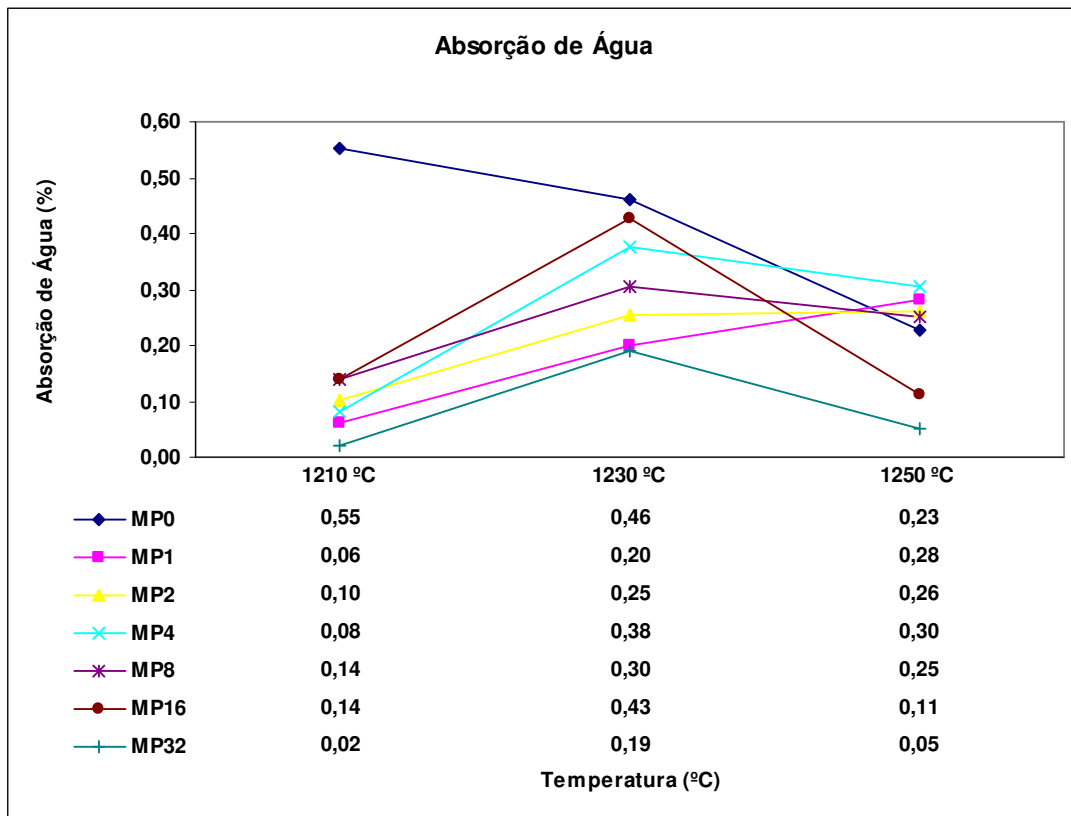


Figura 40 – Análise da absorção de água (%).

Os resultados da análise da massa específica aparente, Figura 41, estão intrinsecamente ligados à quantidade de poros existente no corpo cerâmico

sinterizado. No resultado apresentado a seguir, pode-se notar um decréscimo gradual da massa específica aparente a medida que se aumenta a temperatura de sinterização, isso vale para todas as composições com presença do resíduo de caulim, exceto a MP1 que devido ao pequeno percentual não sofreu uma influência significativa em suas propriedades. Devido ao aumento da quantidade de gás gerado durante a sinterização dos corpos-de-prova nas temperaturas mais elevadas e ao aprisionamento desses gases no interior do corpo cerâmico, ocorre uma diminuição da massa específica, pois os gases gerados não conseguem sair em consequência do fechamento da porosidade aberta e da alta vitrificação que ocorre na face externa do corpo, conforme comentado anteriormente, aumentando o volume do corpo sinterizado e diminuindo sua massa. Esse comportamento pode ser confirmado observando a perda de massa crescente apresentada, anteriormente, na curva da análise termogravimétrica do resíduo de caulim, Figura 28, para temperaturas acima de 1200°C. Na temperatura de 1210 °C os corpos-de-prova, com presença do resíduo de caulim, apresentam uma massa específica aparente consideravelmente superior às outras temperaturas. Isso se deve a presença da mica moscovita, presente no resíduo de caulim, que juntamente com o feldspato-K e a albita presente na massa padrão, MP0, promovem a formação de fase líquida. Esta escoia para os interstícios existentes entre as partículas, mais refratárias, e por força de capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas o que resulta em uma retração bastante significativa, como foi apresentado anteriormente. Quanto maior a quantidade de material que se funde e menor a viscosidade do líquido formado, maior será a retração e conseqüentemente maior a densidade do sinterizado.

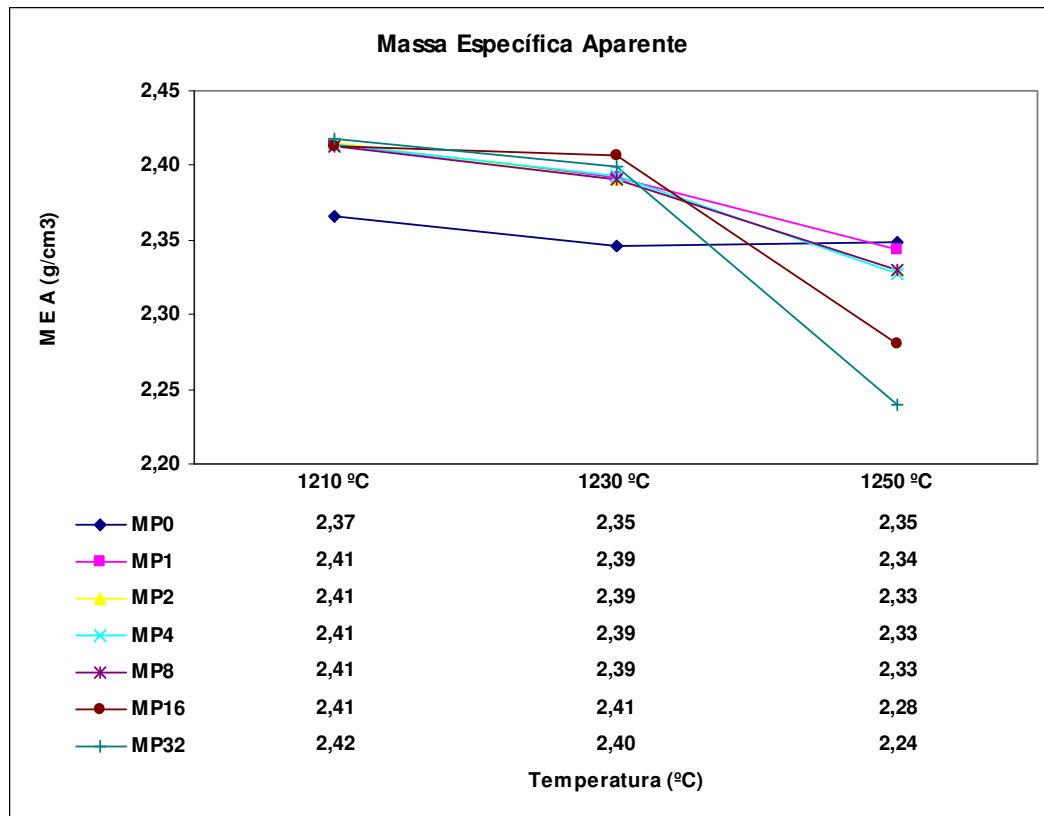


Figura 41 – Análise da massa específica aparente (g/cm^3).

Na Figura 42, é apresentado o comportamento da resistência mecânica sob flexão em três pontos dos corpos-de-prova em função das temperaturas de sinterização e do percentual de resíduo de caulim presente na massa. Nota-se que as formulações que possuem o resíduo de caulim em sua massa apresentam os melhores resultados, quando comparadas com a MP0. Outro ponto a se destacar é a diferença considerável de resistência entre a maior e a menor temperatura de sinterização, o que confirma os resultados mostrados até aqui. Este comportamento pode estar associado a grande quantidade de fase vítrea presente nas temperaturas mais baixas, e a formação de mulita promovida pelo acréscimo de resíduo de caulim. Com o aumento da temperatura ocorre a dissolução dos cristais de mulita secundária e aumento da quantidade de fase amorfa e fase vítrea, tornando o corpo cerâmico mais frágil, além do aumento da quantidade de poros no interior do corpo, fato este, comprovado anteriormente

pela análise da massa específica aparente. A MP32 apresenta um comportamento diferente das demais formulações com resíduo de caulim, acredita-se que a redução de sua resistência esteja diretamente ligada ao excesso de fase vítrea produzida nas três temperaturas, essa fase líquida é capaz de dissolver parte dos cristais de mulita, primária e secundária e ainda mudar o processo de nucleação e crescimento dos cristais de mulita secundária. Como poderá ser observado na análise das micrografias dos corpos-de-prova posteriormente.

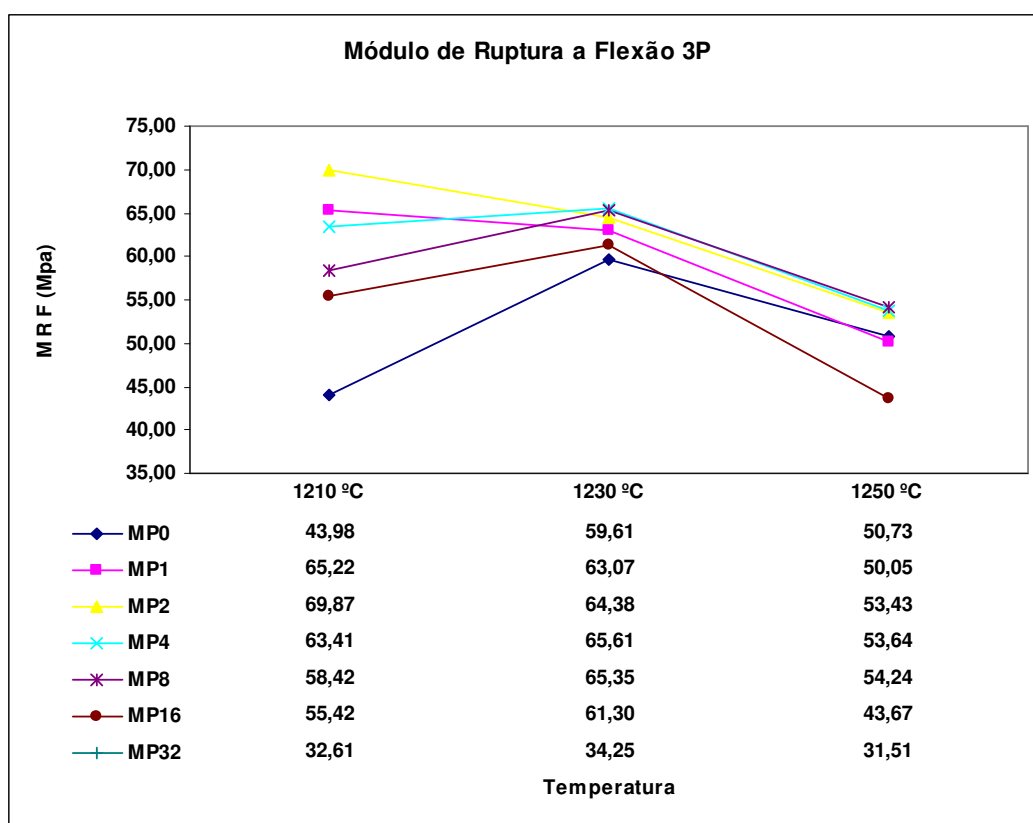


Figura 42 – Análise do módulo de ruptura a flexão 3 pontos em MPa.

Como pode ser observado, a massa padrão com presença do resíduo de caulim apresentou uma melhora significativa em suas propriedades em relação a massa padrão sem o resíduo quando sinterizada em sua temperatura de 1230 °C, outro fato que também pode ser observado é a melhora dessas mesmas propriedades nos corpos com presença do resíduo de caulim quando sinterizado a

1210 °C, esse tipo de comportamento sugere uma possível redução da temperatura de sinterização na indústria.

8.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO SINTERIZADO

8.5.1 ANÁLISE POR DRX

Como a indústria tem em seu processo de produção a temperatura de 1230 °C como patamar para a produção do porcelanato, esta temperatura foi analisada para efeito de comparação. Assim sendo, observou-se as transformações de fases ocorridas durante os ciclos de queima e compararam-se os resultados, onde se constatou que são formadas, no ciclo adotado em laboratório, as mesmas fases encontradas nos corpos-de-prova sinterizados no forno da indústria cerâmica, o que valida o processo e o ciclo adotado em laboratório e torna confiável os resultados obtidos. As Figuras 43 a 47 apresentam os resultados obtidos na análise mineralógica por difração de raios X dos corpos-de-prova sinterizados nos fornos do laboratório de materiais cerâmicos da UFRN – LMC e na planta da indústria cerâmica. A intenção dessa análise foi confirmar se o ciclo de queima adotado no laboratório estaria formando as mesmas fases encontradas nos corpos-de-prova sinterizados no forno da indústria.

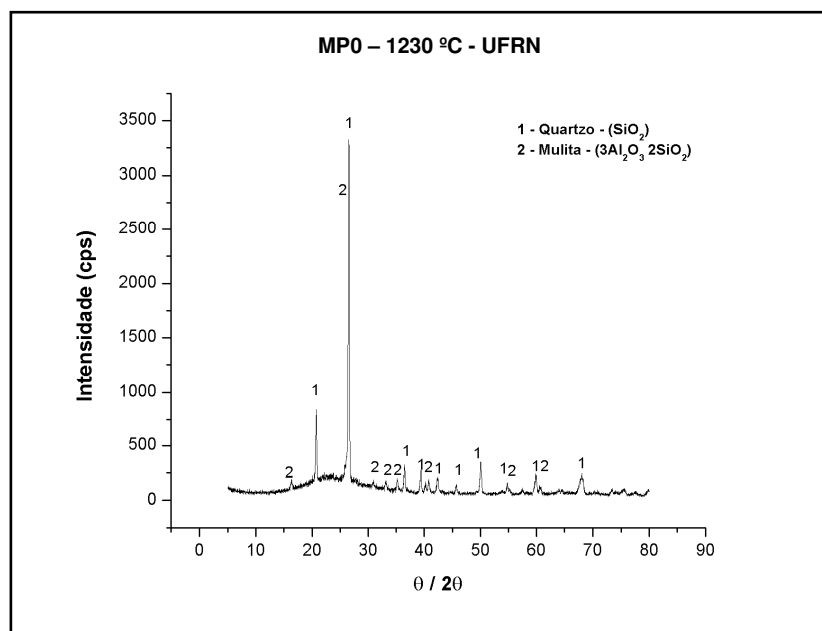


Figura 43 – Análise mineralógica por DRX da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno do LMC - UFRN.

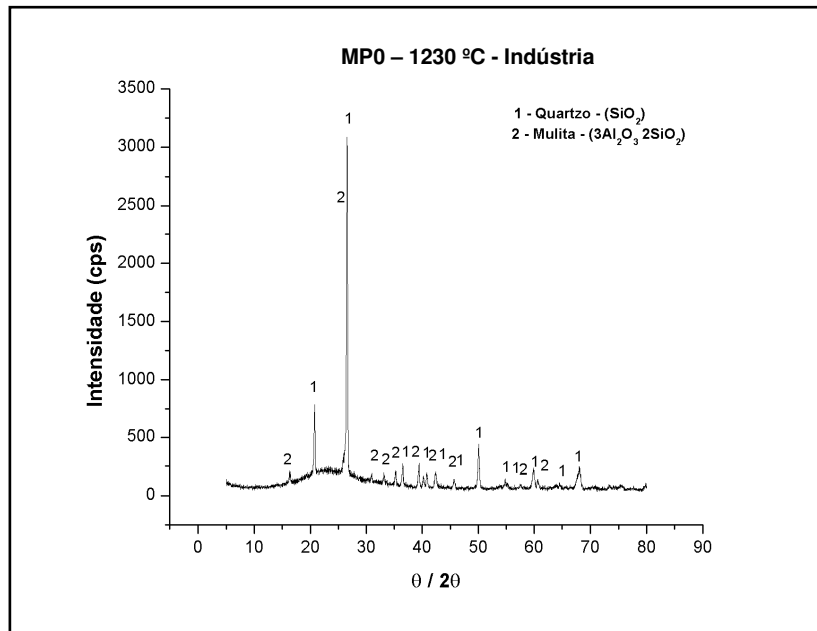


Figura 44 – Análise mineralógica por DRX da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica.

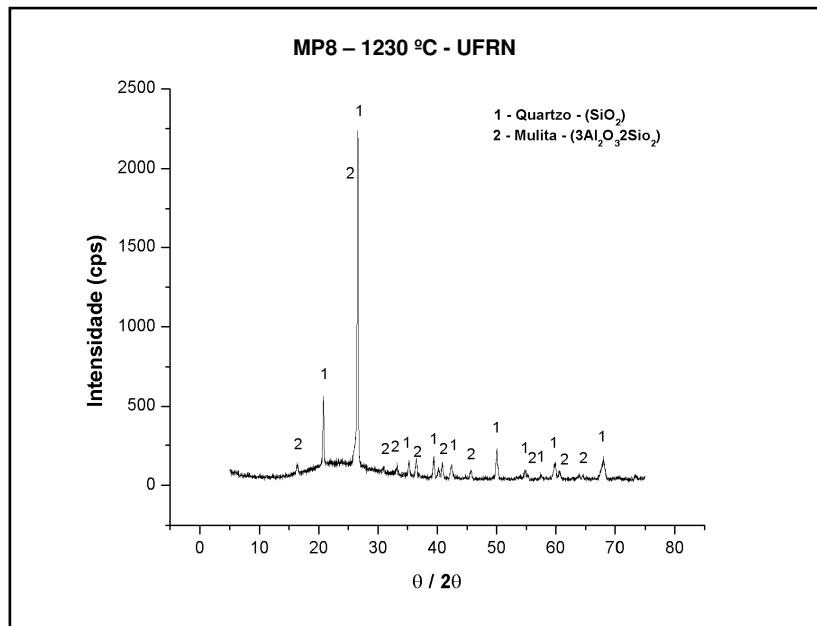


Figura 45 – Análise mineralógica por DRX da MP8 sinterizado a 1230 °C no forno do LMC - UFRN.

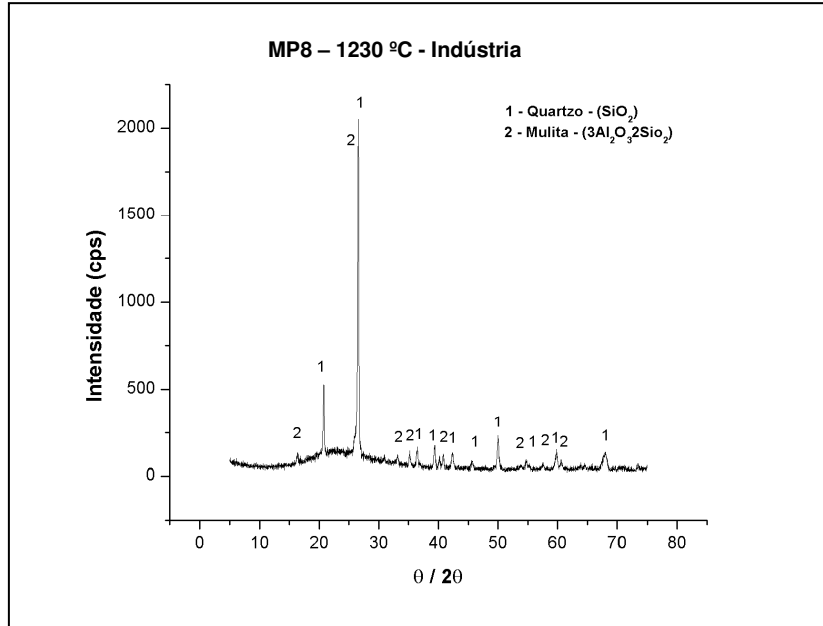


Figura 46 – Análise mineralógica por DRX da MP8 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica.

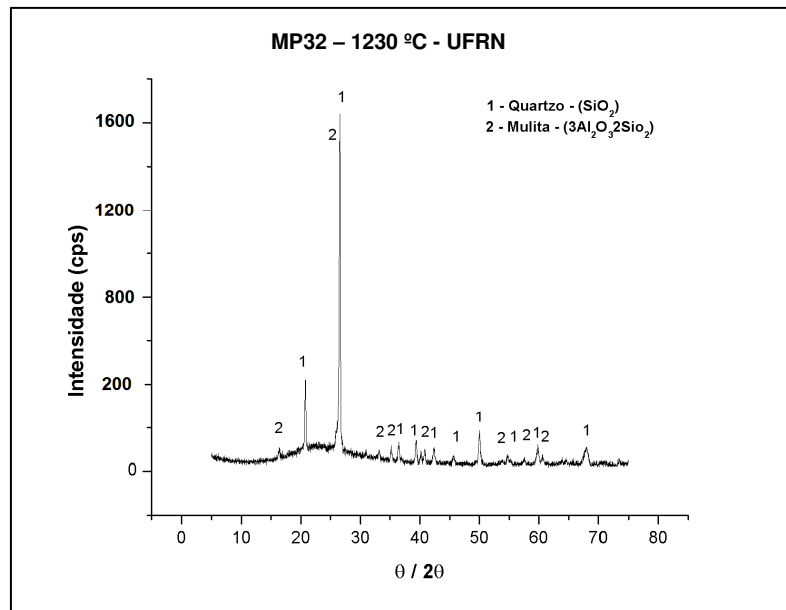


Figura 47 – Análise mineralógica por DRX da MP32 sinterizado a 1230 °C no forno do LMC - UFRN.

As fases identificadas pela análise por difração de raios X são as mesmas encontradas para as duas situações de sinterização, ou seja, tanto no forno da indústria da cerâmica quanto no forno do LMC – UFRN, identificou-se quartzo e mulita, esta última, proveniente do caulim existente na massa padrão e do caulim presente no resíduo adicionado a mesma. Tal fato vem a comprovar que, mesmo na composição com maior presença do resíduo do caulim, MP32, a existência do mesmo não atrapalhou ou impediu a formação das fases principais no produto final, tendo sim contribuído para uma maior formação de fase vítrea e de mulita, conseqüentemente, aumentando a massa específica aparente e a resistência mecânica do produto final quando comparado com a massa padrão (MP0), nas composições com adição de até 16% do resíduo de caulim. A mulita é formada a partir dos espinélio e aluminossilicato amorfo, obtidos a 985 °C a partir de argilas, como caulinita, illita, além de outros aluminossilicatos como consequência do início da primeira formação de fase líquida, que também ocorre por volta desta mesma temperatura, a temperatura eutética da mistura feldspato-K + SiO₂, e que proporciona a reação do líquido formado reage com SiO₂ eliminada da metacaulinita. O Al₂O₃ e SiO₂, proveniente da metacaulinita, transformam-se em mulita primária com cristais lamelares muito pequenos, que aparecem reunidos em agregados onde antes existia a caulinita, o que pode ser confirmado pela análise microestrutural. Com a continuidade no aumento da temperatura, a cerca de 1150 °C até 1250 °C, os agregados de mulita primárias são penetrados pelos íons alcalinos provenientes do feldspato e da mica moscovita e o empobrecimento de alcalinos do sistema K₂O - Al₂O₃ - SiO₂ permitem a cristalização da mulita secundária.

Observa-se também que ocorre um aumento da linha do difratograma em relação ao eixo da abscissa, enquanto alguns picos existentes nos difratogramas das matérias-primas, deixam de existir. Isso indica uma maior quantidade de fases amorfas, sendo parte delas, a fase vítrea gerada pela dissolução dos metais

alcalinos presentes nas matérias-primas. Outro ponto a ser considerado é a que as reações de sinterização estão ocorrendo em temperaturas inferiores à esperada (1230 °C), o que possibilita a redução da temperatura de sinterização e o patamar de queima durante o processo industrial.

Tal característica fica explícita nas Figuras 48 a 50, a seguir, onde são apresentados alguns dos difratogramas de raios X das massas cerâmicas sinterizadas a 1210 °C no forno do LMC – UFRN. Nesses difratogramas observa-se que as fases presentes no produto final são as mesmas encontradas nos difratogramas dos sinterizados a 1230 °C, ou seja, quartzo e mulita, apesar das intensidades dos picos característicos serem inferiores a estes. Tal situação pode refletir, de maneira direta a diferença entre o grau de cristalização da mulita formada nas temperaturas acima mencionadas. Isto poderá influenciar, de maneira considerável, as propriedades físicas e mecânicas do sinterizado.

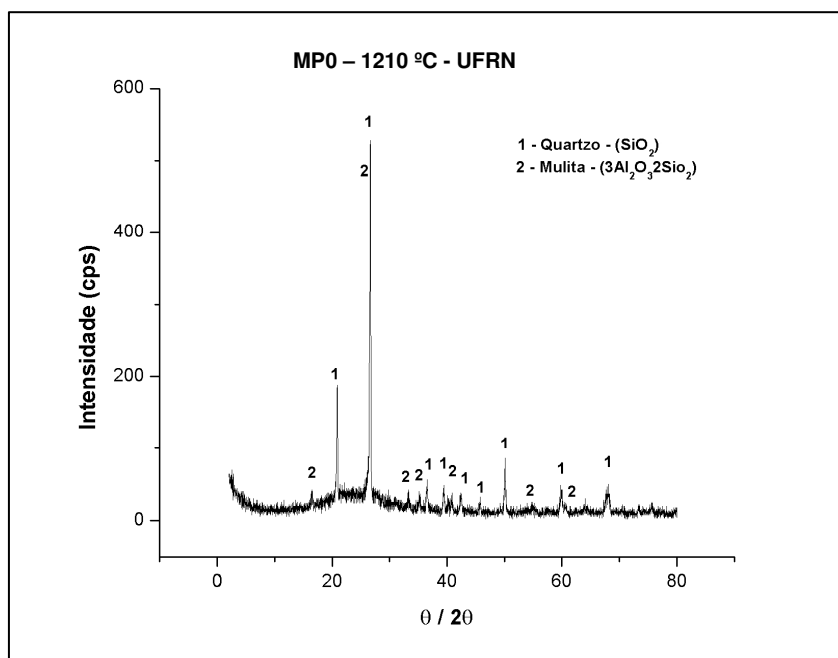


Figura 48 – Análise mineralógica por DRX da MP0 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN.

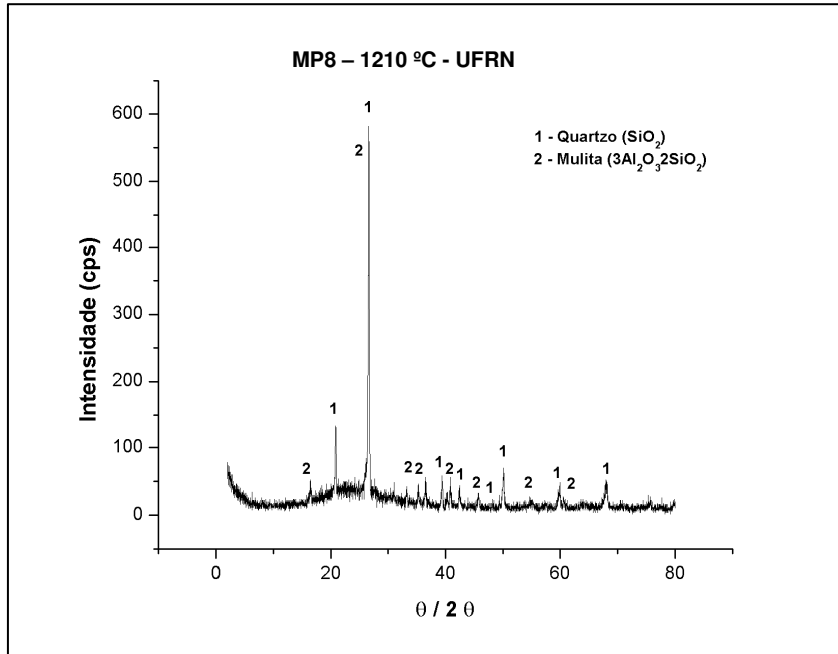


Figura 49 – Análise mineralógica por DRX da MP8 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN.

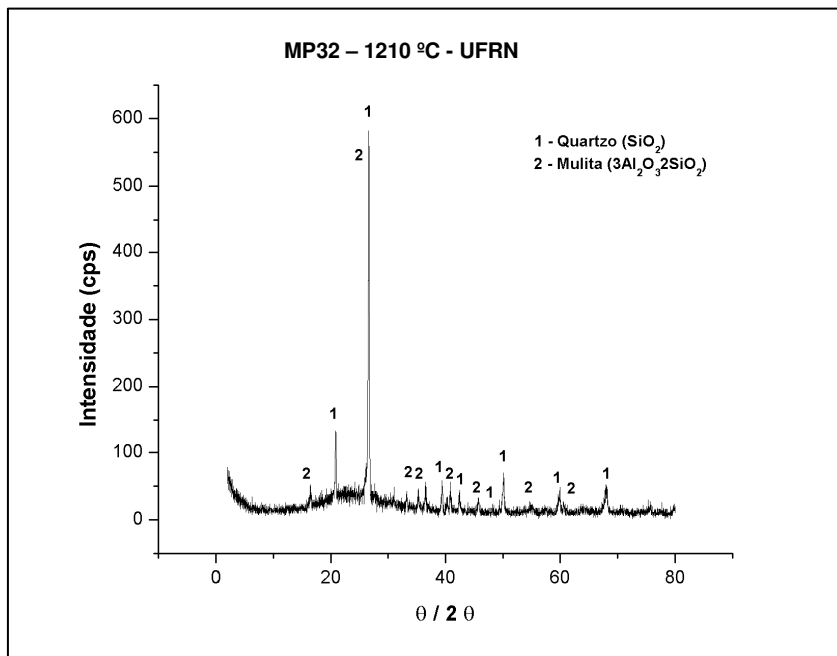


Figura 50 – Análise mineralógica por DRX da MP32 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN.

O difratograma de raios X da formulação MP0, massa padrão sem a presença do resíduo de beneficiamento do caulim, a 1210 °C também apresenta as mesmas fases presentes nos difratogramas das massas com a presença do resíduo de beneficiamento do caulim. Entretanto, para se afirmar que um possível abaixamento da temperatura de sinterização pode ser feito, mesmo que não haja a presença do resíduo na massa, realizou-se a análise microestrutural, dos sinterizados através de microscopia eletrônica de varredura.

8.5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MEV

A caracterização microestrutural dos corpos-de-prova sinterizados, desenvolveu-se em duas etapas, a saber:

- Análise da superfície de fratura e
- Análise da superfície polida e atacada.

8.5.2.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

Analisou-se a superfície de fratura com o objetivo de verificar a microestrutura formada e qualquer diferença significativa entre as diferentes formulações e ciclos de queima adotados. A micrografia abaixo, Figura 51, refere-se a massa padrão sem a presença do resíduo de caulim, MP0.

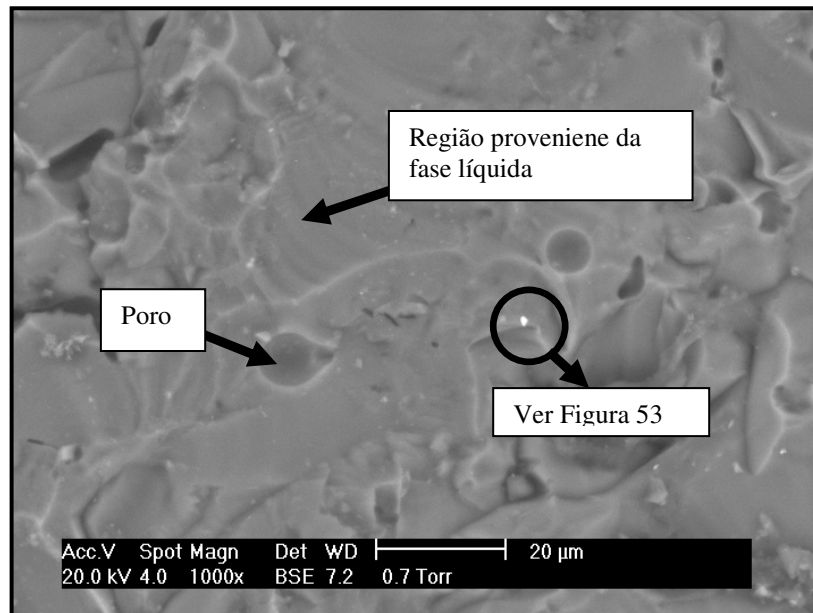


Figura 51 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 1000X.

Ao comparar a micrografia apresentada na Figura 51, referente à massa padrão sem adição de resíduo do caulim (MP0), sinterizada a 1230 °C, com a apresentada na micrografia da Figura 52 (MP8), verifica-se que a MP0 apresenta os poros com formatos maiores e mais irregulares, o que indica que o simples abaixamento da temperatura de sinterização sem a presença do resíduo de beneficiamento do caulim poderia prejudicar as características técnicas do produto final, a serem observadas nos ensaios tecnológicos realizados e apresentadas anteriormente.

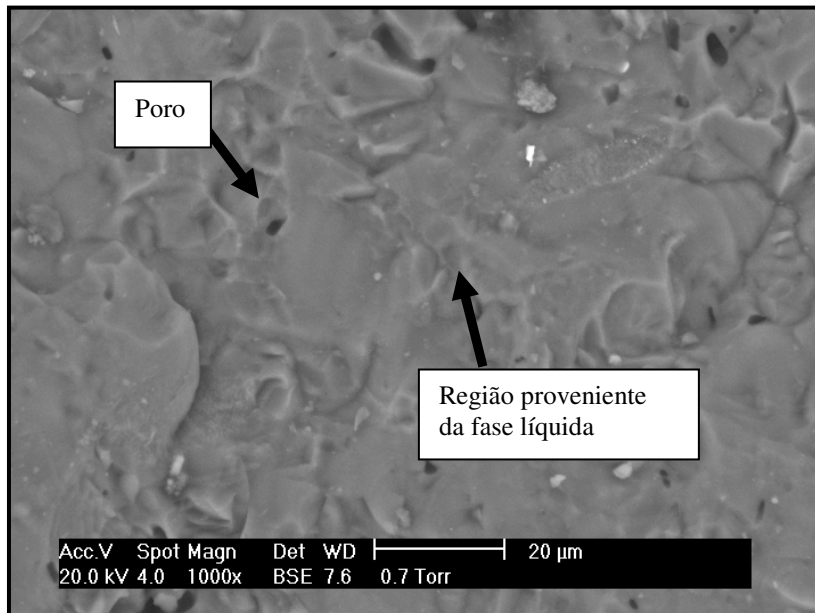


Figura 52 – Micrografia por MEV da MP8 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 1000X.

Na Figura 53, EDS, é possível observar a presença de resquícios de feldspato remanescente da massa padrão, uma vez que o resíduo não possui esta fase presente em seu difratograma de raios X. Do ponto de vista químico, pode ser fonte de manchamento, fluorescência e expansão por umidade, por possuir concentração alta de potássio (K) e sódio (Na), que são higroscópicos. Tal fato foi confirmado pela própria empresa.

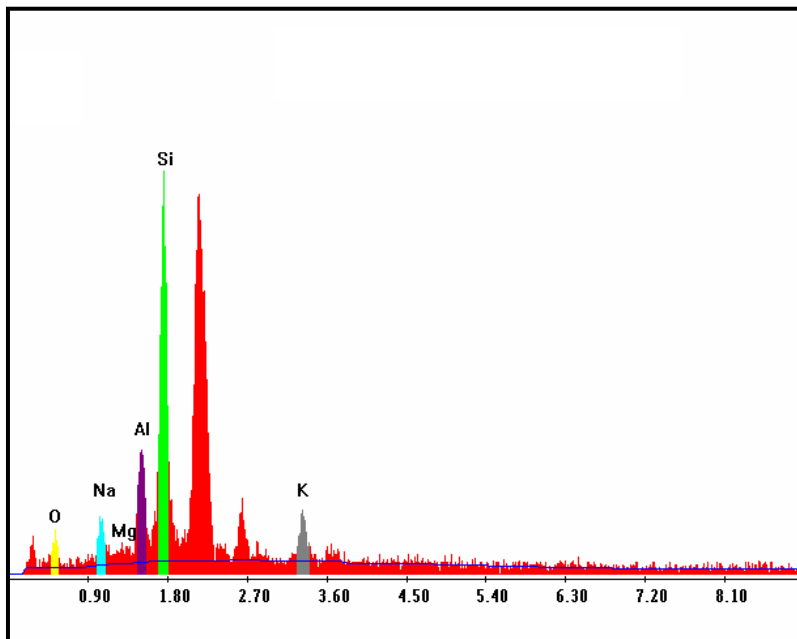


Figura 53 – EDS por MEV da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica.

Como pode ser observado, com a adição do resíduo de caulim na massa padrão, a quantidade de fase vítrea aumenta e conseqüentemente os poros vão tomando dimensões menores. Esse comportamento se deve ao aumento do material fundente, mica moscovita, presente em quantidade considerável no resíduo de caulim, conforme apresentado anteriormente na Tabela 5. Uma observação importante é que esse tipo de comportamento se repete para a temperatura de 1210 °C, Figura 54, o que pode vir a sugerir uma possível diminuição da temperatura de sinterização sem prejuízo das propriedades do produto final.

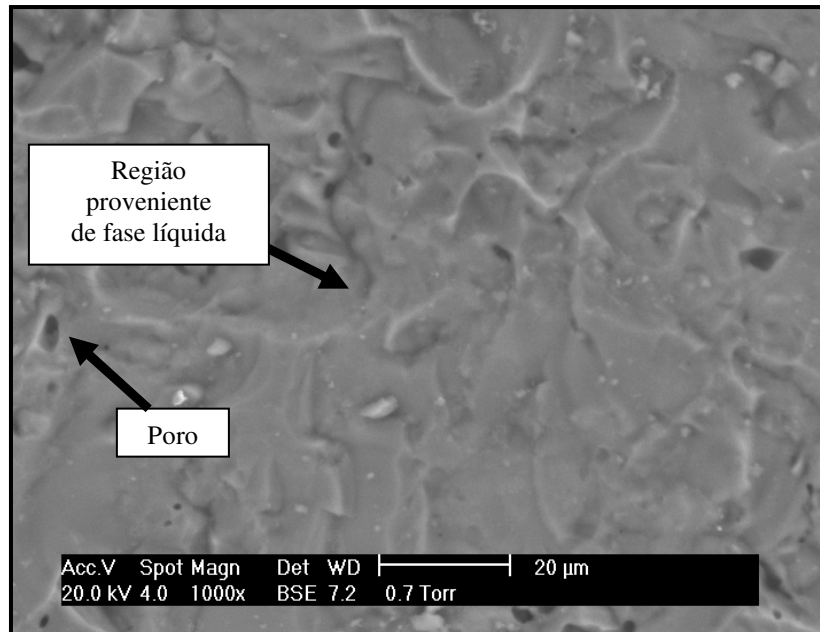


Figura 54 – Micrografia por MEV da MP8 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 1000X.

8.5.2.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA SUPERFÍCIE POLIDA E ATACADA

Foi realizada a análise da evolução microestrutural dos corpos-de-prova (CPs) sinterizados nas várias temperaturas e com adição de resíduo de caulim variando entre os teores de 0 a 32% em peso, MP0 a MP32 respectivamente. Após polimento, os CPs foram atacados com ácido fluorídrico (HF) a 2% em água. O ataque com HF foi utilizado para remover parcialmente a fase vítrea e conseqüentemente revelar mais facilmente as fases cristalinas presentes nas amostras. De forma geral, encontraram-se evidências de formação de mulita nas diversas condições de processamento.

De um modo geral, as amostras formadas pela composição padrão revelaram uma microestrutura constituída por grãos de quartzo e mulita primária

envoltos por uma fase vítrea. Os resultados obtidos por difração de raios X (Figura 48) ratificam a presença destas fases.

Realizou-se um exame microestrutural detalhado das amostras padrão, sendo que, em poucos locais da microestrutura, foi possível identificar a formação de mulita secundária. A micrografia da Figura 55, referente à amostra padrão, MP0, tratada a 1210 °C, ilustra uma das raras ocorrências microestruturais em que foi possível identificar a presença de mulita secundária. Neste caso, as formações de mulita secundária estão sempre associadas a uma formação massiva de cristais de mulita primária. Este tipo de ocorrência microestrutural é típico de sistemas que desenvolvem pouca fase líquida ou que são submetidos a um patamar de queima muito curto. Nestes sistemas a presença de mulita secundária é observada estritamente em regiões de poros internos com uma interface entre a mulita primária e a fase líquida formada pela fusão de feldspatos. A Figura 55 ilustra este tipo de ocorrência.

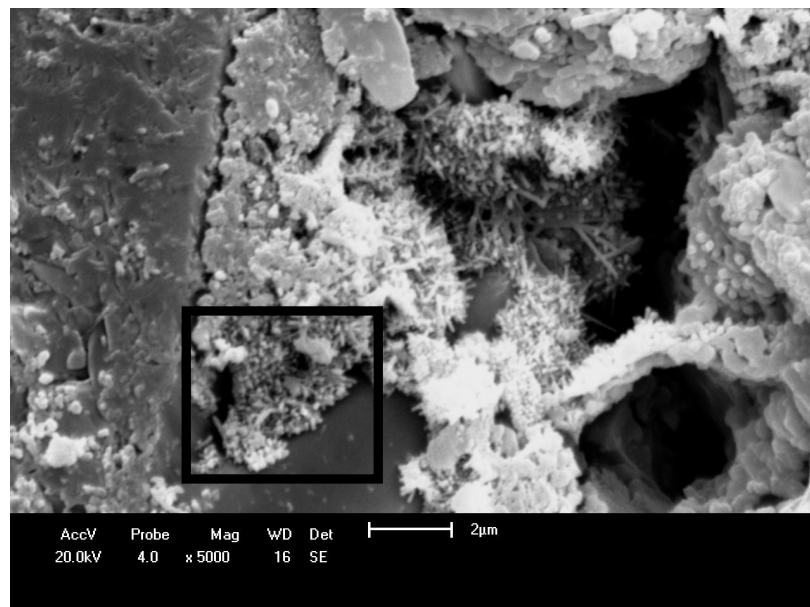


Figura 55 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 5000X.

A micrografia da Figura 56 corresponde a uma ampliação da região em destaque da micrografia anterior, Figura 55. Nesta micrografia pode-se observar claramente a formação de cristais aciculares de mulita secundária. A análise química por EDS, Figura 57 foi realizada pontualmente nesta região da amostra. Nos três pontos analisados verificou-se a presença de silício, como elemento majoritário, e alumínio minoritariamente. Verifica-se ainda que a quantidade de alumínio aumenta ligeiramente da posição A para C e de C para B. Este resultado é uma indicação de que a mulita primária predominante na região C está sendo dissolvida pela fase vítrea circundante e recristalizando na forma de cristais aciculares de mulita secundária. O ponto A corresponde a uma região abundante em fase vítrea rica em sílica.

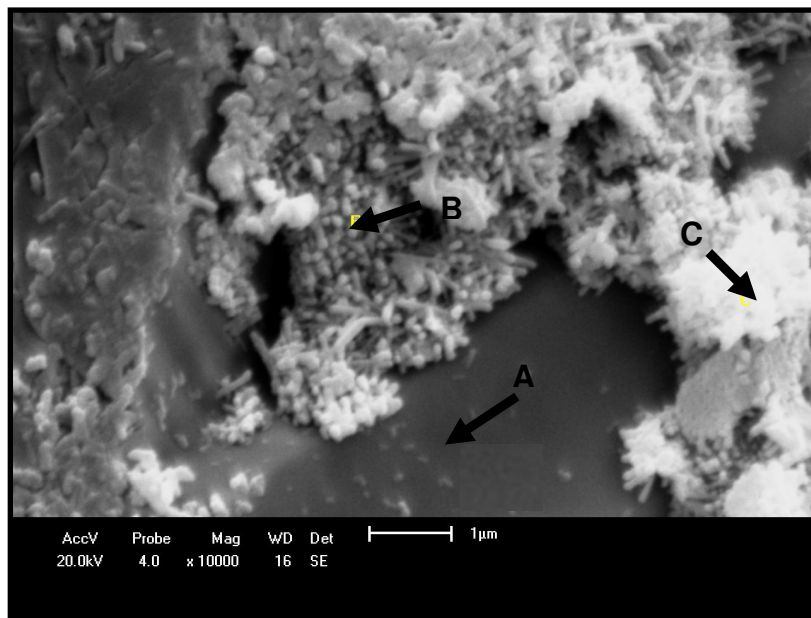


Figura 56 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 10000X.

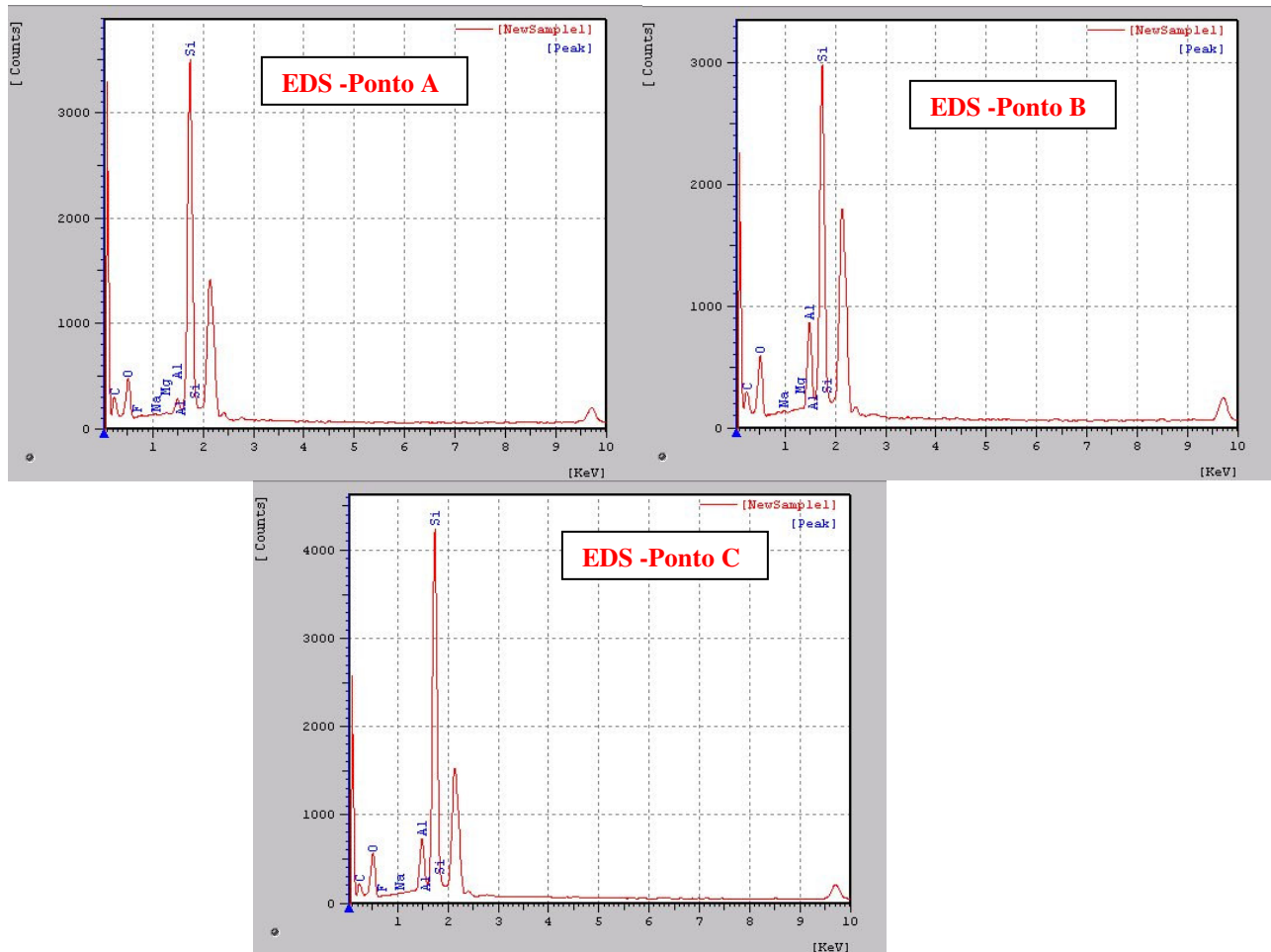


Figura 57 – EDS da MP0 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN.

A Figura 58 corresponde à micrografia da formulação padrão, sinterizada a uma temperatura de 1230 °C. Verificou-se que, com o aumento de 20 °C, ocorre um ligeiro aumento na quantidade de mulita secundária.

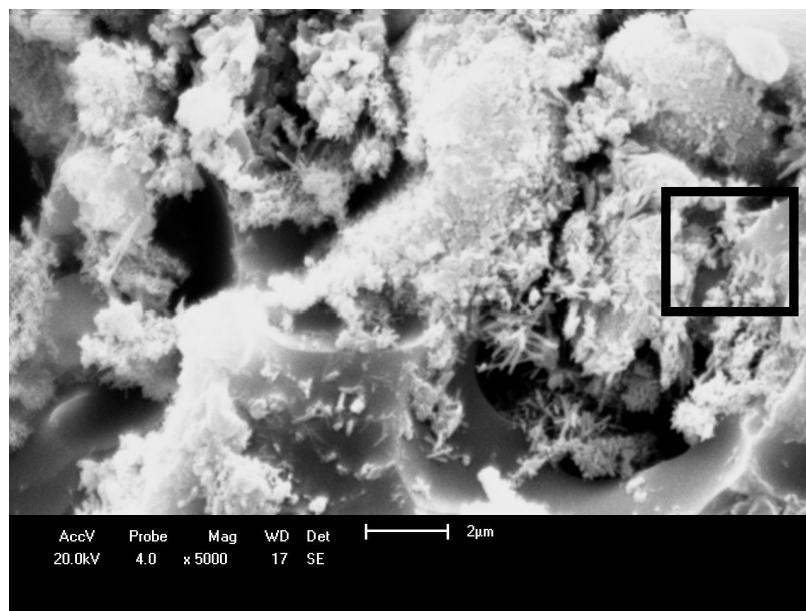


Figura 58 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 5000X.

A Figura 59 corresponde a uma ampliação da região indicada na Figura 58. Os resultados de microanálise química mostram uma concordância entre as intensidades dos picos de alumínio e silício e o tipo de morfologia correspondente em cada ponto analisado. Deste modo, o ponto A, que apresentou qualitativamente uma menor quantidade de alumínio, corresponde a uma região abundante em fase vítrea rica em sílica. No ponto B verifica-se um aumento da quantidade de alumínio, e a presença de cristais aciculares que estão associados a formação de mulita secundária. No ponto C tem-se uma situação intermediária aos dois casos, tratando-se da formação massiva de mulita primária e de fase vítrea rica em alumínio e a partir da qual ocorre a nucleação e crescimento dos cristais de mulita secundária, Figura 60.

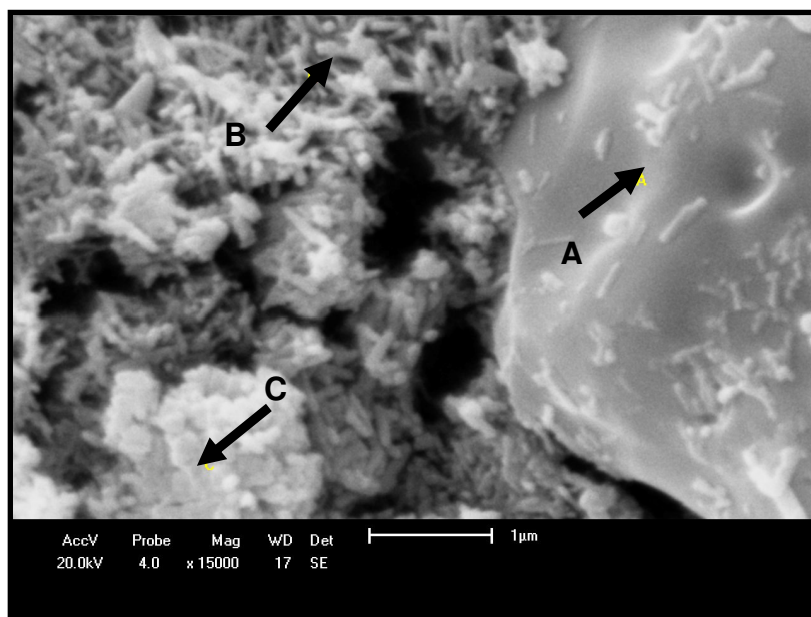


Figura 59 – Micrografia por MEV da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 15000X.

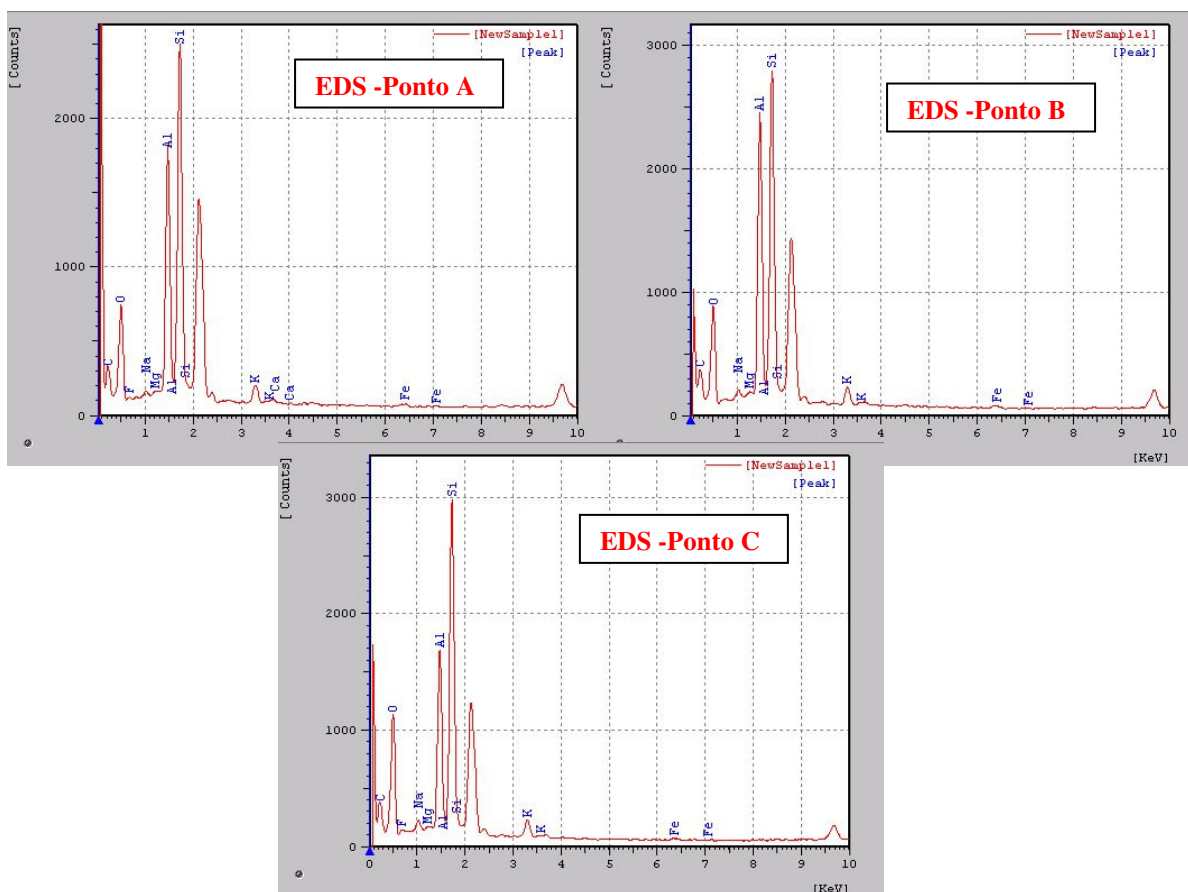


Figura 60 – EDS da MP0 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica.

A caracterização microestrutural de toda a série de amostras contendo resíduo permitiu apreciar o efeito do mesmo na evolução microestrutural.

Para enfatizar melhor a evolução microestrutural observada serão apresentados os resultados correspondentes aos teores de 2%, 4% e 16% de resíduo.

A Figura 61 contém a micrografia referente à amostra MP2, sinterizada a 1210 °C. Os resultados mostram que a amostra tratada a 1210 °C apresentou uma microestrutura com melhor formação de cristais de mulita secundária comparativamente à amostra sem resíduo. Sendo assim, a presença de resíduo de caulim contribui para melhorar a formação de mulita secundária. Este resultado pode ser atribuído ao aumento da quantidade de fase vítrea proporcionado pela introdução de mica no sistema.

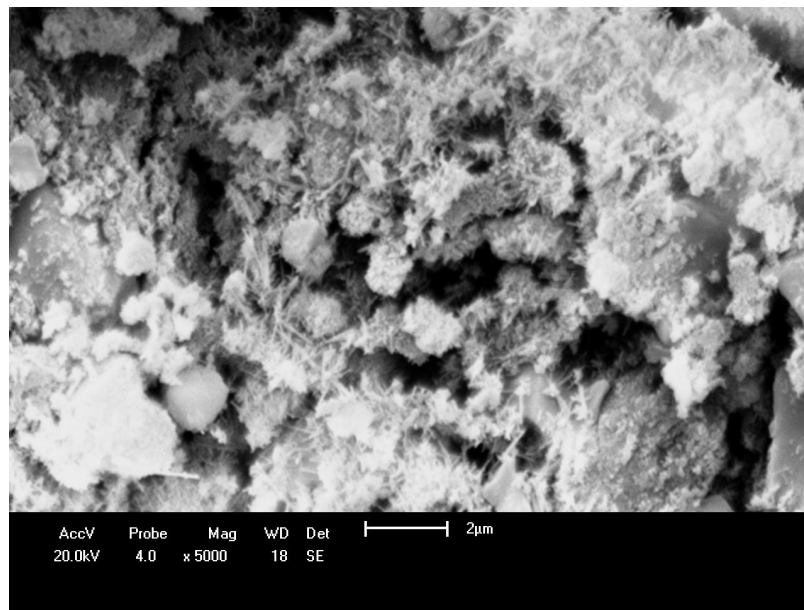


Figura 61 – Micrografia por MEV da MP2 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 5000X.

Por outro, lado, o aumento da temperatura de sinterização para 1230 °C conduziu a formação de uma microestrutura com características distintas, conforme observado na Figura 62 (MP2 - 1230 °C). Pode-se perceber a presença dos cristais aciculares de mulita. No entanto, estes se apresentam maiores e com uma morfologia não tão característica dos cristais de mulita secundário, ou seja, tipo agulhas imbricadas. Este resultado pode ser associado à presença de mica associada ao aumento de temperatura, conduzindo à formação de uma maior quantidade de fase líquida. Essa fase líquida é capaz de dissolver parte dos cristais de mulita, primária e secundária e ainda mudar o processo de nucleação e crescimento dos cristais de mulita secundária. Como pôde ser observada anteriormente nos resultados dos ensaios tecnológicos referente ao módulo de ruptura a flexão em três pontos, a diminuição da resistência apresentada na Figura 42, para a formulação MP2 quando se eleva a temperatura de 1210 °C para 1230 °C pode estar diretamente ligada a esse tipo de formação microestrutural.

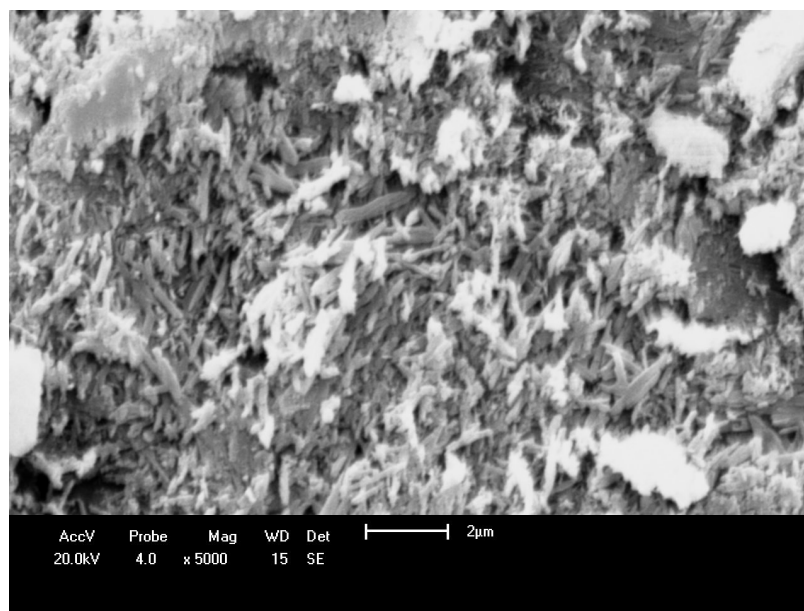


Figura 62 – Micrografia por MEV da MP2 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 5000X.

A Figura 63 contém a micrografia correspondente à amostra MP4 sinterizada na temperatura de 1210 °C. Os resultados mostram que o aumento da quantidade de resíduo contribui para aumentar a formação de mulita secundária. Isto pode ser percebido claramente nesta micrografia.

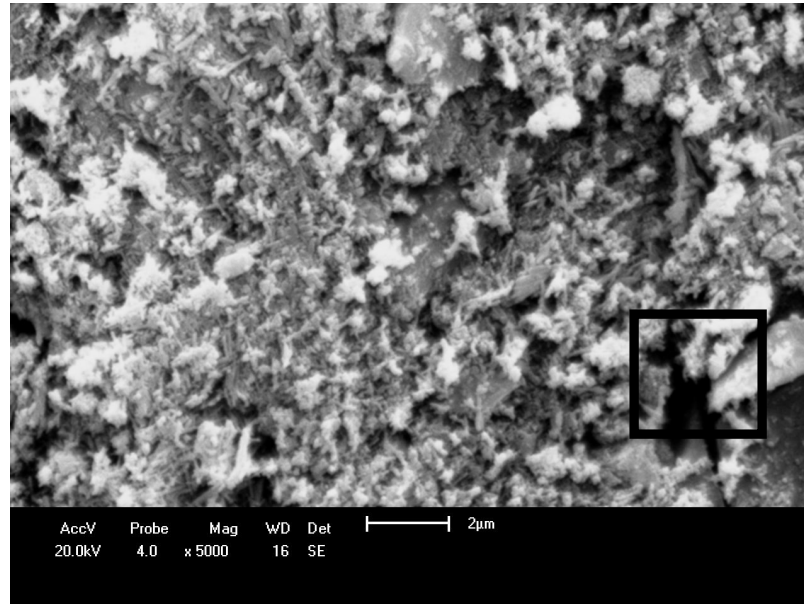


Figura 63 – Micrografia por MEV da MP4 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 5000X.

Na Figura 64 é apresentada uma ampliação da região indicada na Figura 63. Os resultados ratificam a presença de uma intensa formação de cristais aciculares de mulita secundária. Os pontos A e B indicados correspondem aos espectros de EDS apresentados na Figura 65. Os resultados de EDS estão em acordo com a morfologia das regiões analisadas. Deste modo, no ponto A fica evidente que a maior quantidade de alumínio está associada a presença de mulita secundária, o ponto B apresenta uma maior quantidade de sílica e uma morfologia característica de fase vítrea.

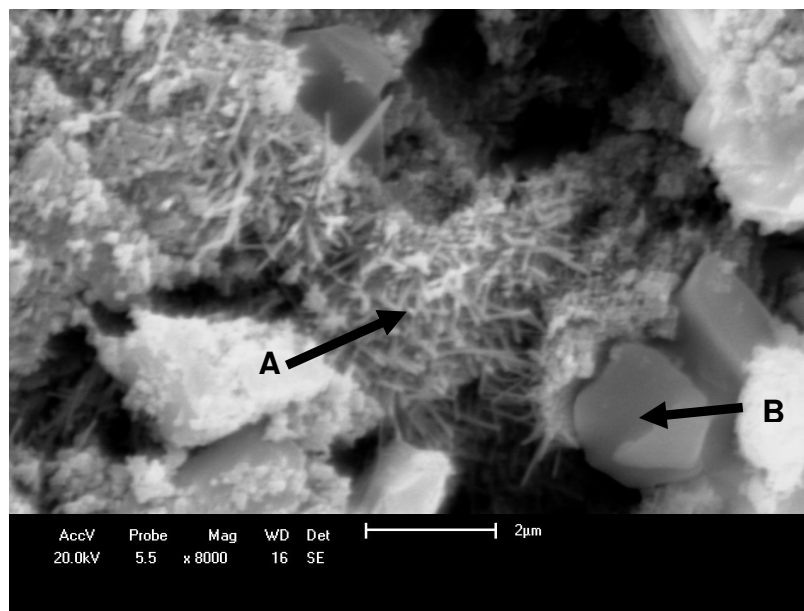


Figura 64 – Micrografia por MEV da MP4 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 8000X.

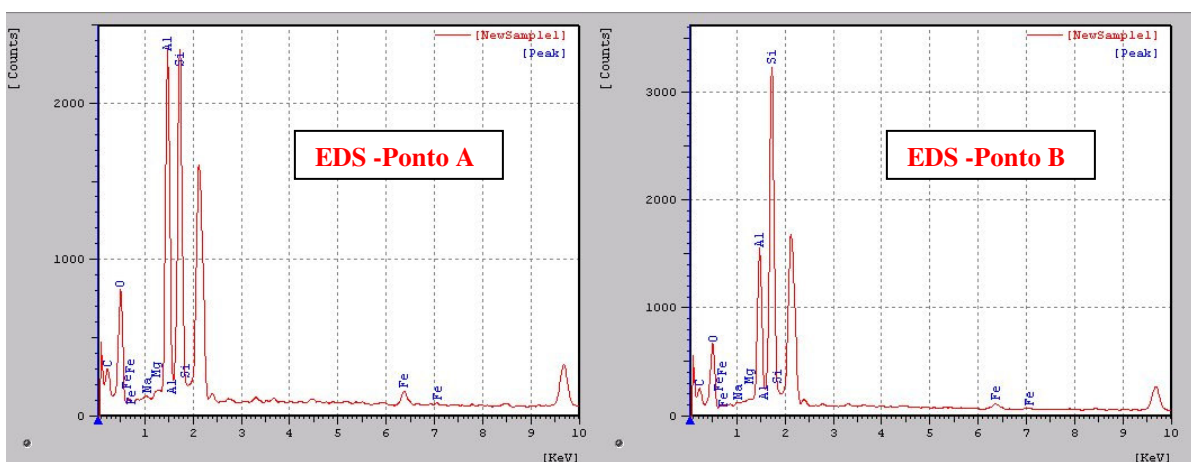


Figura 65 – EDS da MP4 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC – UFRN.

Na Figura 66, é apresentada a micrografia correspondente a amostra MP4 sinterizada na temperatura de 1230 °C. Os resultados mostram que o aumento da quantidade de resíduo associado ao aumento da temperatura de sinterização provoca uma redução da formação de mulita secundária, este comportamento pode ser associado ao aumento da quantidade de fase líquida, devido ao maior teor de resíduo e ao aumento da temperatura de sinterização.

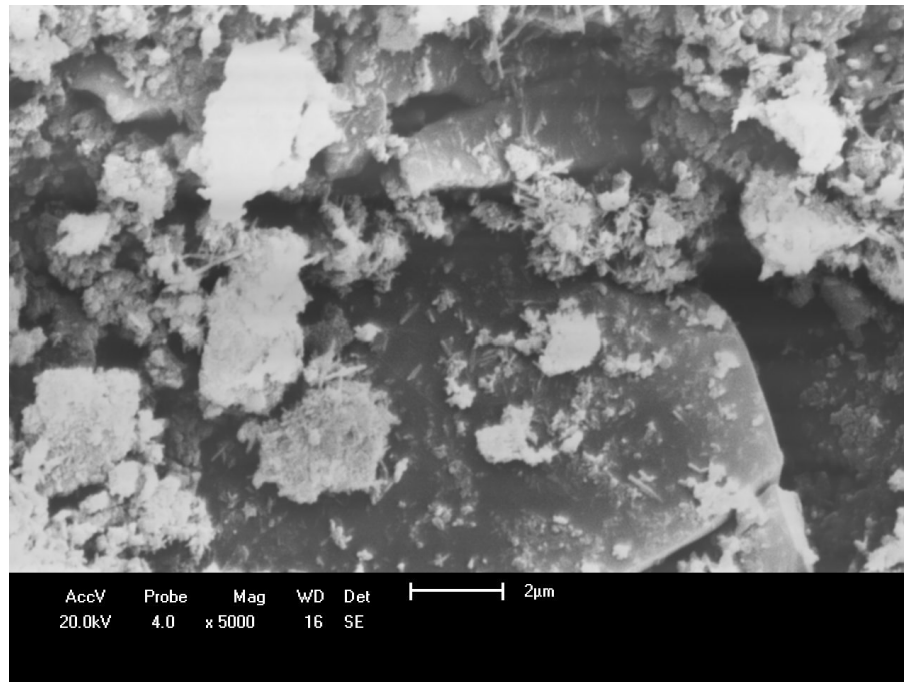


Figura 66 – Micrografia por MEV da MP4 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 5000X.

A Figura 67 contém a micrografia correspondente a amostra MP16 sinterizada na temperatura de 1210 °C. Neste caso não foi verificada a presença de mulita secundária, mas somente a indicação de mulita primária envolta em fase vítrea.

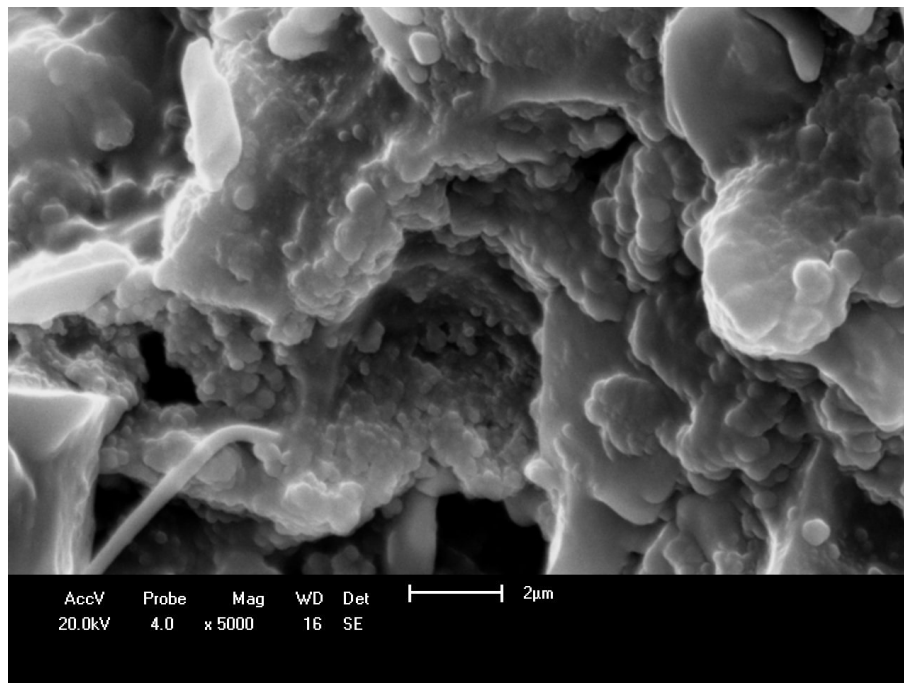


Figura 67 – Micrografia por MEV da MP16 sinterizado a 1210 °C no forno do LMC - UFRN, 5000X.

Na Figura 68, MP16 sinterizada a 1230 °C verifica-se que a morfologia da microestrutura sofre uma mudança acentuada, ou seja, ocorre uma formação de cristais massivos de mulita primária.

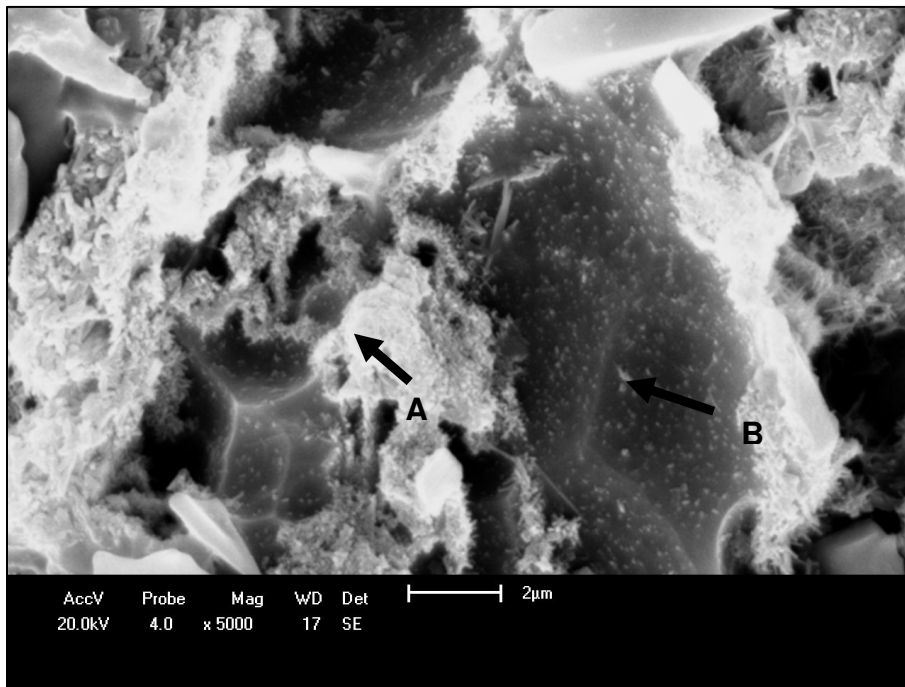


Figura 68 – Micrografia por MEV da MP16 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica, 5000X.

A Figura 69 contém os resultados de microanálise química por EDS nos pontos A e B indicados na Figura 68. Os resultados ratificam as afirmações feitas com base na análise da morfologia da amostra MP16.

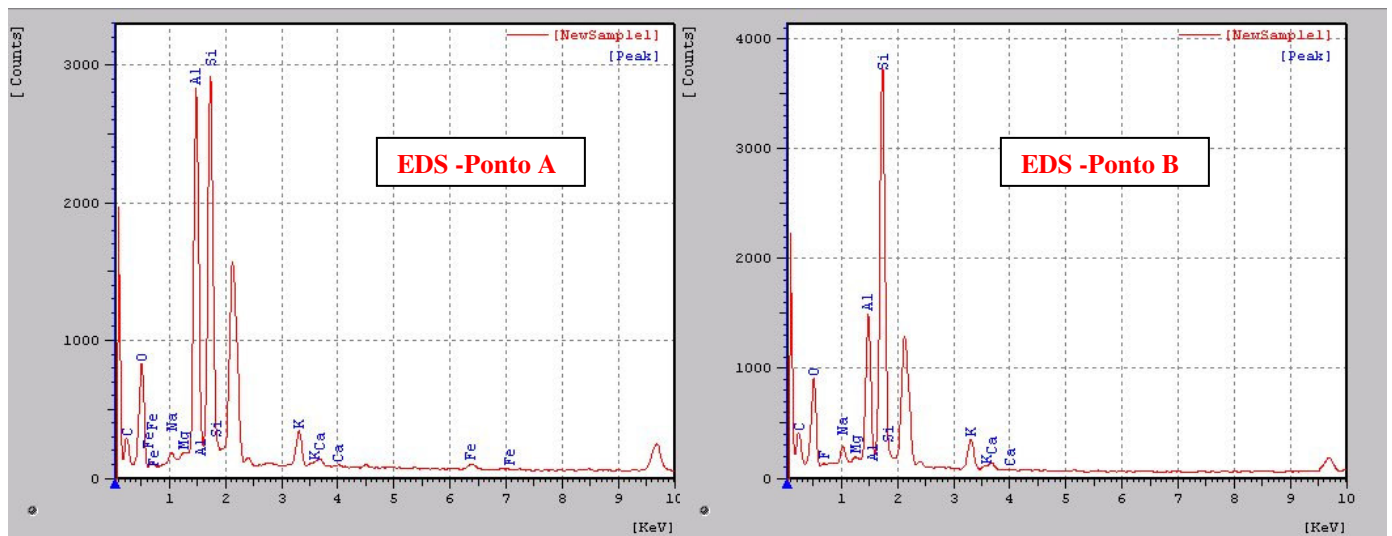


Figura 69 – EDS da MP16 sinterizado a 1230 °C no forno da indústria cerâmica.

A análise conjunta dos resultados de evolução microestrutural pode auxiliar no entendimento dos resultados de comportamento mecânico apresentados na seção 8.4 ensaios tecnológicos.

Os resultados apresentados na Figura 42 indicam que nas temperaturas de 1210 °C e 1230 °C a adição de resíduo sempre melhora a resistência a flexão composições estudadas. Este comportamento poderia ser atribuído à formação de mais fase líquida, devido à presença de mica, que provoca uma redução da porosidade, conforme demonstrado na Figura 39. No entanto, os resultados de análise microestrutural indicam que a presença de resíduo contribui para aumentar a presença de mulita com hábito cristalino acicular. Este tipo de cristal ocorre preferencialmente disperso na fase vítrea, podendo atuar como um reforço da mesma, comportando-se como um compósito cerâmico. Deste modo, a presença de mulita secundária melhora as propriedades mecânicas da matriz vítrea.

9. CONCLUSÕES

Com base nos resultados expostos anteriormente, pode-se constatar que os valores sugeridos pela Norma NBR 13818 – Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e Métodos de Ensaios, foram superados nas várias formulações propostas nesta tese, onde se conclui que a introdução do resíduo de caulim a massa padrão promove melhorias significativas no produto final, não havendo necessidade de nenhum tipo de mudança no processo já adotado pela empresa. Se trata apenas de uma simples adição do resíduo, tendo claro, seu tamanho de partículas e percentuais controlados. Desta maneira, entende-se a viabilidade técnica do uso do resíduo de beneficiamento do caulim, como matéria-prima complementar de grande potencialidade na indústria cerâmica de revestimentos do tipo porcelanato.

De acordo com os resultados obtidos verificou-se a possibilidade de utilização do resíduo de caulim em um percentual de até 16% de adição a massa padrão, MP16. Essa formulação apresentou resultados compatíveis com os exigidos pela norma em vigor, NBR 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios, além de diminuir o custo da massa e o custo com energia durante o ciclo de queima. Observou-se que o valor do módulo de ruptura a flexão em três pontos encontrados na temperatura 1210 °C (55,4 MPa) é inferior ao obtido quando se sinteriza a mesma formulação MP16 a 1230 °C (61,3 MPa). Porém, o exigido pela norma em vigor são 35 MPa, que está muito abaixo do menor valor. Para os outros ensaios, os valores obtidos para esta formulação sinterizada a 1210 °C são sempre melhores que os resultados a 1230 °C.

Como conseqüência do seu uso na indústria, consegue-se uma diminuição do passivo da empresa geradora do mesmo e a minimização dos custos com a

obtenção das matérias-primas da indústria cerâmica, contribuindo assim com a redução dos prejuízos sociais e ambientais causados pelas atividades de exploração e beneficiamento de matérias-primas cerâmicas.

Vale ressaltar que, devido à presença de fases altamente fundentes na constituição das matérias-primas, esses valores vieram acompanhados de uma retração média, após a sinterização, de 8,6%, até o percentual de 8% de adição de resíduo de caulim, estando dentro dos valores esperados para os produtos de cores únicas que está entre 8,5 e 9,0%. As propriedades tecnológicas exigidas por norma foram atingidas, absorção de água, massa específica aparente e resistência mecânica, em todos os aspectos analisados. Ou seja, a presença do resíduo manteve essa característica dentro dos valores aceitáveis.

Através das análises microestruturais dos corpos sinterizados confirmou-se que todas as fases necessárias no produto final estavam presentes nas massas produzidas com o resíduo de caulim, não causando, o mesmo, nenhum tipo de prejuízo à formação das mesmas.

Ao se reunir todos os resultados desses ensaios e análises, confirma-se a tendência de diminuição da temperatura de sinterização, devido à maturação da massa antes da temperatura utilizada atualmente no processo de sinterização na indústria, o que quer dizer que, na formulação que contém o resíduo de caulim, todos os processos estão acontecendo antes do que vem acontecendo na massa padrão sem a adição do resíduo de caulim, o que indica uma possível diminuição da temperatura de sinterização o que acarretará redução dos custos energéticos na indústria e de tempo do ciclo de sinterização, como consequência deste último, um aumento na produtividade da empresa.

Além do mencionado, tais resultados fornecem ainda, uma outra diretriz a ser tomada, a redução do percentual de feldspato da massa padrão, pois a mica está contribuindo de forma direta para a formação de fase líquida, atuando como fundente, que é a função do feldspato presente nesta massa padrão. A redução do percentual de feldspato na massa padrão tornaria a massa mais barata por ser

este uma matéria-prima cara, diferentemente do resíduo de beneficiamento do caulim. Um fato importante é que o resíduo de caulim que ainda hoje é descartado pelas empresas geradoras como material sem função, pode ser visto, pelas mesmas, como matéria-prima promissora da indústria de pisos e revestimentos cerâmicos seja como material fundente, devido à grande quantidade de mica moscovita presente em sua constituição, seja como material formador de estrutura devido ao caulim, além de promover uma queima clara o que aumenta o valor agregado do produto final. Tal fato contribuirá de maneira positiva para a diminuição dos impactos negativos causados pelos descartes desordenado deste material além de contribuir para a diminuição do passivo das empresas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um trabalho futuro fica a sugestão de uma substituição parcial gradativa do caulim da massa cerâmica padrão para se verificar a quantidade máxima possível de troca do caulim pelo resíduo. A mesma sugestão vale para o feldspato, já que a mica moscovita que é um dos constituintes do resíduo atuou como formadora de fase líquida, que é função do feldspato na massa do porcelanato.

REFERÊNCIAS

Abreu, S.F. – Recursos Minerais do Brasil. Edgard Ltda, vol.I,1973.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios.

Aléssio, S.R.T. – Efeito da Data de Coleta de Lodo de ETA nas Propriedades Físicas de Corpos-de-prova Cerâmicos com Lodo Incorporado, 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Albero, J.L.A. – A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. Revista Cerâmica Industrial, v.5(5), pág. 23-28, 2000.

_____. – A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: A compactação. Revista Cerâmica Industrial, v.5(6), pág. 14-20, 2000.

Alboneti, V. – Preparazione impasti mediante macinazione continua: l'impianto MTC41. – Ceramica Informazione 348, pág. 177, 1995.

Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento (Anfacer) - <<http://www.anfacer.com.br>> – acesso em 15 de julho de 2006.

Associação Brasileira de Cerâmica (ABCeram) – <<http://www.abceram.org.br>> – acesso em 25 de julho de 2005.

Ambiente Brasil –
<<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos>> - acessado em 03/06/05.

Arantes, F.J.S.; Galesi, D.F.; Quinteiro, E.; Boschi, A.O. O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. Cerâmica Industrial, v.6, 2001.

Barata, M.S. Concreto de Alto Desempenho no Pará: estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim.

1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Barata, M.S., Dal Molin, D.C.C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa - Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 69-78, jan./mar. 2002.

Beltrán, V.; Ferrer, C.; Bagan, V.; Sanchez, E.; Garcia, J.; Mestre, S. Influência das características dos pós prensados e da temperatura de queima sobre a microestrutura porosa e resistência às manchas dos revestimentos de gres porcelanato. Cerâmica Informação, v.2/3, 2000.

Berther, G – La cottura del grês porcellanato, tecnologia, produzione, mercato. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1993.

Biffi, G. – O grês Porcelanato – manual de fabricação e técnicas de emprego, Faenza Editrice do Brasil Ltda. São Paulo, p. 32, 2002.

Biffi, G.; Mazzacani, P. – Manuale per la produzione delle piastrelle. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1997.

Borlini, C.; Mendonça, J.L.C.C.; Vieira, C.M.F.; Monteiro, S.N – Efeito da Granulometria da Cinza de Bagaço de Cana nas Propriedades de uma Argila Caulínica. 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Boschi, A. - Queima de Corpos Cerâmicos, <www.centraldaceramica.com.br> acessado em 14/11/2005.

Casagrande, M. C.; Novaes, A. P.; Hotza, D.; Alexandre, L. R.; Magagnin, F. S.; Sartor, M. N.; Montedo, O. R. K.- Reciclagem de Chamote em Massa Cerâmica de Pavimento Gresificados, 2000.

Contoli, L.; Bresciani, A. - Gli impasti da grês porcellanato, considerazioni tecnico-economiche – 5^o Simpósio del Gruppo S. Schmidt, Limburg, 1996.

Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman – An Introduction to the Rock-Forming Mineral, Logman Group Ltd, p. 340- 355, London, 1975.

Figueiredo Gomes, C. S.– Argilas o que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, 1986.

Fontenelle, A. P. G.; Abidack, R. C. – Cerâmica para revestimentos, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p. 201-252, set. 1999.

Gilbertoni, C.; P. I. Paulin F.; M. R. Morelli – Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso, Revista Cerâmica, 51, pág. 331-335, 2005.

Godinho, K.O.; De Holanda, J.N.F.; Da Silva, A.G.P.– Efeito da Adição de Vidro Sobre Propriedades de Queima de uma Argila Vermelha. 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Harben, P. W. – The industrial minerals handbook. London: Industrial Minerals, Divison,. 253p., 1995.

Heck, C. – Grês Porcelanato, Revista Cerâmica Industrial, vol. 01, pág. 04-05, Agosto/Dezembro, 1996.

Albaro, J. L. Amorós - A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua aplicação Industrial Parte II: A Compactação, Revista Cerâmica Industrial, vol. 05, pág. 14-20, Novembro/Dezembro, 2000.

Kobayashi, Y.; Ohira, O.; Satoh, T.; Kato, E. – Effect of quartz on the sintering and bending strength of the porcelain bodies in quartz-feldspar-kaolin system. J. Ceram .Soc. Jap. Int.Ed., 102(1), 100-105, 1994.

Llorens, F.G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de gres porcelanato. Cerâmica Informação, v.9, 2000.

Mello, M.; Gaita, J. P.; Fajan, S. F – Avaliação da Possibilidade de Aproveitamento da Lama Proveniente do Processo de Beneficiamento de Mármore como Matéria-Prima em Cerâmica Vermelha. 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Menegazzo, A.P.M.; Lemos, F.L.N.; Paschoal, J.O.A.; Gouvêia, D. ;Carvalho, J.C.; Nóbrega, R.S.N. Grés porcelanato. Parte I: uma abordagem mercadológica. *Cerâmica Industrial*, v.5, 1-10, Setembro/Outubro, 2000.

Menegazzo, A.P.M.; Paschoal, J.O.A.; Andrade, A.M.; Carvalho, J.C.; Gouvêa, D. – Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. *Cerâmica Industrial*, v.7, 2002.

Mothé Filho, H.F.; Lemos, O.; Polivanov, H. – Reciclagem do Rejeito da Extração de Areia da Região de Itaguaí/Seropédica, RJ. 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Novaes, A.P. – Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos. *Revista Cerâmica Industrial*, v.3, 34-41, Maio/Junho, 1998.

Nolasco, A. P. – Resíduo da Votorantin Vira Insumo de Tijolos, <[www.unilivre.org.br/banco de dados](http://www.unilivre.org.br/banco_de_dados)> acesso em 29 de julho de 2005.

Orts, T. M. J. – Sinterización de piezas de pavimento grésificado. Castellón: Universitat de València, 1991. Tesis doctoral.

Palmonari, C. – Il grês porcellanato – Edizione Castellarano Fiandre Ceramiche SpA, Centro Cerâmico, Bologna 1989.

Pinheiro, P.G.; Fabris, J.D.; Mussel, W.N.; Murad, E.; Scorzelli, R.B. – Caracterização química, ocorrência e distribuição do ferro em minerais do caulim da região do mar de Espanha (MG) <http://www.ufmg.br/prpg/dow_anais>.

Rado, P. – An introduction to the technology of pottery. 2nd. ed. Oxford: Pergamon Press, 1988. Chapter 6. Firing, p. 92-97.

Ramalho, M.A.F.; Almeida, R.R.; Neves, G.A.; Santana, L.N.L. – Estudo da Potencialidade de Resíduos de Caulim e Granito para Produção de Blocos Cerâmicos. 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Reed, J. S. - Principles of ceramics processing. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

_____. – Desde la carga hasta la baldosa prensada: Mecánica y cambios microestructurales del sistema. Anais do Qualicer 2000, vol. I, pág. Con-23-41 (2000).

República Federativa do Brasil – Ministério de Minas e Energia Secretaria de Minas e Metalurgia Brasília. Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre aproveitamento racional e integrado - 2003.

Resolução CONAMA nº. 307, de 5 de julho de 2002.

Revista Aqui Vip -
<http://www.revistaaquivip.com.br/noticias_exibe.php?rel=MTlx&id=MTly > acesso em 05/01/2007.

Ribeiro, M.J.P.M.; Labrincha, J.A.; Ventura, J.M.G. – A atomização: Influência de algumas das variáveis do processo. *Kerâmica*, n. 237, pág. 18-28 (1999)

Rocha, C. V. ; Cardoso, A. V. – Preparação e caracterização de vidros a base de escória de alto-forno. In: CONGRÊSSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43, 1999, Florianópolis. Anais... São Paulo: ABCERAM, (1999), 257, 01-12.

Sacmi – Grês fine porcellanato – Edizione Sacmi Imola 1996.

Sane, S.C.; Cook, R.L. – Effect of grinding and firing treatment on the crystalline and glass content and the physical properties of whiteware bodies. *J. Am. Ceram. Soc.* 34(5), 145-151, 1951.

Sánchez, E.; Orts, M.J. ; García-Ten, J.; De Lemus, R. – Effect of porcelain tile raw materials composition on the arising phases in firing. 9th Symposium International on Ceramics. SIMCER. Bologna (Italia), 5-8 oct. 1998.

Sainz, J.G.; Ripollés, R.R. – Controles de laboratórios para o gres porcelanato. *Cerâmica Informação*, v.5, 1999.

Souza Santos, P. – *Ciência e Tecnologia de Argilas*, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.

Teixeira, R.; Souza, A. E.; Santos, G. T. A.; Dias, F. C. – Caracterização de Argilas Usadas Pela Indústria Cerâmica Vermelha de Martinópolis – SP e Efeito da Incorporação de Resíduo nas suas Propriedades Cerâmicas. 49^º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Valera, T. S. ; Sakai, R. ; Coelho, A. C. Vieira ; Wiebeck, H. ; Toffli, S. M. – Reaproveitamento do resíduo de lapidação de vidros como carga em polímero de

engenharia. In: CONGRÊSSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44, 2000, São Pedro. Anais.... São Paulo: ABCERAM, (2000), 404, 01-08.

Varela, M.L.; Vale, S.A.; Do Nascimento, R.M.; Paskocimas, C.A.; Formiga, F. L. – Utilização dos resíduos proveniente da cadeia da construção civil e da indústria do beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico. XXI ENTMME – Natal-RN, novembro 2005.

Varela, M.L.; Do Nascimento, R.M.; Martinelli, A. E.; Hotza, D.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F. – Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. – Revista Cerâmica Vol. 51, pág. 388, out/nov/dez, 2005.

Veleda, V.; Santos, I. S. S.; Kazmierczak, C. S. – Uso de Lodo de Estação de Tratamento de Água para Produção de Blocos Cerâmicos, 49^º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Vieira, C. M. F.; Hygina, S. F.; Monteiro, S. N. – Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha Através da Curva de Bigot. - Cerâmica industrial pág. 42-46, Cerâmica Industrial, 8 (1) março/abril, 2003.

Vieira, C.M.F.; Teixeira, S.S.; Monteiro, S.N.– Efeito da Temperatura de Queima nas Propriedades de Cerâmica Vermelha Incorporada com Chamote. 49^º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Vieira, C.M.F.; Monteiro, S.N.; Dos Santos Júnior, E.L.; – Intorne, S.C. – Incorporação de Escória de Aciaria em Cerâmica Vermelha.49^º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Wender, A. A.; Baldo, J. B. – O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico Parte I – Caracterização, 2001

_____. – O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico Parte II - Caracterização

Wild, S.; Sabir, B.B.; Khatib, J.M. – Factors influencing strength development of concrete containing silica fume. Cement and Concrete Research, New York, v. 25, n. 7, p. 1567-1580, Out. 1995.

Wild, S.; Khatib, J.M.; Jones, – A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research*, New York, v. 26, n. 10, p. 1537-1544, Out. 1996.

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](#)