

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

**ESTUDO DO POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA
EXTRAÇÃO DE ESMERALDAS NA FABRICAÇÃO DE
CERÂMICA DE REVESTIMENTO**

Dissertação submetida à

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
como parte dos requisitos para obtenção do grau de**

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

RONALDO FONSECA CAVALCANTE

Natal

Março/2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

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

ESTUDO DO POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA
EXTRAÇÃO DE ESMERALDAS NA FABRICAÇÃO DE CERÂMICA DE
REVESTIMENTO

RONALDO FONSECA CAVALCANTE

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

Sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento – Orientador

Prof. Ph.D. Antonio Eduardo Martinelli – Co-orientador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Ph.D. Antonio Eduardo Martinelli - UFRN

Prof. DSc. Carlos Alberto Paskocimas - UFRN

Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento – UFRN

Prof. Dr. Ricardo Suassuna Dutra - UFRN

Natal

Março/2010

- À Esmeralda, minha mãe.
- À minha mulher, Rosana
- Aos meus filhos: Roberta Helen, Ronaldo Cezar, Rodrigo Cezar, Rogério David, Rosely Janaína, Rose Ane, Robson Emanuel, Ronaldo Jr e Ronaldo Filho (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Ao Onipotente Deus, que rege tudo no universo, inclusive a minha vida.

A minha companheira de mais de vinte anos, Rosana, pelo amor, dedicação, e disposição para mergulhar comigo em qualquer empreitada e aos meus filhos menores, pela paciência e compreensão quanto à minha ausência durante a confecção desse trabalho.

Ao professor Rubens Maribondo do Nascimento pelo incentivo e por acreditar nesse projeto dispondo-se a me orientar nessa tarefa.

Aos professores doutores Martinelli, Paskocimas, Eve, Telésforo e George, pelo incentivo e as “clareadas” que me ajudaram no entendimento básico das disciplinas necessárias a esse trabalho.

Ao IFBA/UFRN, pela oportunidade em realizar este Mestrado em convênio, bem como a todos os professores, que demonstraram amizade e apoio sempre que solicitados; em especial à professora Núbia que sempre esteve pronta a ajudar.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Tecnologia Mecânica e Materiais do IFBA, pelo incentivo, ajuda e coleguismo.

Aos colegas Maxymme, Andréa, Darlan do CTGAS e também Carolina, pela ajuda nos trabalhos de laboratório.

Aos colegas do LabCem – Laboratório de Engenharia de Materiais – UFRN e do LabCim-UFRN, que contribuíram para a realização deste estudo.

Ao Mestre e amigo João Dantas, velho companheiro, pela amizade e ajuda que sempre me dispensou.

À cooperativa de mineradores de Pindobaçu (CBM) por apoiar visitas técnicas.

Ao geólogo Osmar Martins dos Santos pela sua amizade, apoio técnico e mediação com a Cooperativa de Mineradores de Pindobaçu na coleta de matéria prima para os estudos e análises.

Aos empresários e mineradores Roberto Mário e José Linhares, da Mineração Bom Jesus, pelo apoio financeiro para alguns ensaios, viagens e estadias durante as visitas técnicas aos garimpos de Pindobaçu, e empresas produtoras de cerâmica.

Agradeço finalmente a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização dessa dissertação de mestrado.

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

ESTUDO DO POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ESMERALDAS NA FABRICAÇÃO DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO

RONALDO FONSECA CAVALCANTE

Março/2010

RESUMO

Empresas envolvidas na mineração de esmeralda e beneficiamento representam uma importante área de desenvolvimento industrial no Brasil, com significativa contribuição para a produção mundial desse minério. Como resultado, grandes volumes de resíduos de esmeralda são constantemente gerados e abandonados no ambiente, contribuindo negativamente para a sua preservação. Por outro lado o interesse no uso do resíduo de mineração como aditivo na produção de material cerâmico tem crescido entre os pesquisadores nos últimos anos. A indústria cerâmica está constantemente buscando a ampliação do mercado para o setor e tentando aperfeiçoar a qualidade dos produtos e aumentar a variedade de aplicações. A tecnologia de obtenção de cerâmica de revestimento que usa resíduos de mineração é um mercado ainda pouco explorado. Neste cenário, o objetivo do presente estudo foi caracterizar o resíduo gerado a partir de mineração de esmeralda, bem como para avaliar seu potencial uso como matéria-prima para a produção de revestimentos cerâmicos. Misturas cerâmicas foram preparadas a partir de matérias-primas caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, análise granulométrica e análise térmica. Cinco composições foram preparadas utilizando índices de resíduos de esmeraldas de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%. As amostras foram prensadas uniaxialmente, sinterizadas em 1000, 1100 e 1200 ° C e caracterizadas visando estabelecer sua composição mineralógica, absorção de água, porosidade aparente, massa específica, retração linear e módulo de ruptura. Os resultados mostraram que o resíduo de esmeraldas composto basicamente de 73% de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) e 17,77% de ($\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (que facilitam a sinterização) pode ser incorporado na massa de revestimento cerâmico sem comprometimento das propriedades do produto sinterizado.

Palavras-chave: resíduo de esmeraldas, revestimento cerâmico, reciclagem, rejeito de mineração, meio ambiente.

Abstract of the Master's dissertation presented to the Mechanical Engineering Post-Graduate program of UFRN as a partial requirement for the title of Master in Mechanical Engineering.

STUDY OF THE POTENTIAL USE OF WASTE FROM THE EXTRACTION OF EMERALD IN THE MANUFACTURE OF CERAMIC TILE

RONALDO FONSECA CAVALCANTE

March/2010

ABSTRACT

Companies involved in emerald mining and treatment represent an important area of industrial development in Brazil, with significant contribution to the worldwide production of such mineral. As a result, large volumes of emerald waste are constantly generated and abandoned in the environment, negatively contributing to its preservation. By the other side the interest of the use of mining waste as additive in ceramic products has been growing from researchers in recent years. The ceramic industry is constantly seeking to the marked amplification for the sector and perfecting the quality of the products and to increase the variety of applications. The technology of obtaining of ceramic tiles that uses mining residues assists market niches little explored. In this scenario, the objective of the present study was to characterize the residue generated from emerald mining as well as to assess its potential use as raw material for the production of ceramic tiles. Ceramic mixtures were prepared from raw materials characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, particle size analysis and thermal analysis. Five compositions were prepared using emerald residue contents of 0%, 10%, 20%, 30% and 40%. Samples were uniaxially pressed, fired at 1000, 1100 and 1200°C and characterized aiming at establishing their mineralogical composition, water absorption, apparent porosity, specific mass, linear retraction and modulus of rupture. The results shows that the emerald residue, basically consisted of 73% of $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ and 17,77% of $(\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (that facilitates sintering), can be added to the ceramic tile materials with no detrimental effect on the properties of the sintered products.

Keywords: emerald residue, ceramic tile, recycling, mining waste.

SUMÁRIO

Dedicatória

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Sumário

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO	15
2.1. O RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ESMERALDAS NA SERRA DA CARNAÍBA	15
2.1.1. Histórico	15
2.1.2. Descrição dos Depósitos e Potencialidades	16
2.1.3. A Geração dos Resíduos da Extração de Esmeraldas	17
2.2. OUTROS RESÍDUOS PARA FORMULAÇÕES DE CERÂMICAS	24
2.2.1. Resíduo de Caulim	24
2.2.2. Resíduo de Petróleo	25
2.2.3. Resíduo de Granito	26
2.2.4. Resíduo de Vidro	26
2.2.5. Chamotes	26
2.3. A CERÂMICA DE REVESTIMENTO	27
2.3.1. Estrutura	33
2.3.2. A indústria de Revestimento	34
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1. MATÉRIAS-PRIMAS	40
3.1.1. Argila	40
3.1.2. Caulim	40
3.1.3. Feldspato	40
3.1.4. Resíduo de Esmeraldas	40
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	41

3.2.1. Análise Química	41
3.2.2. Análise Mineralógica	41
3.2.3. Análise Térmica	42
3.2.4. Análise Granulométrica	42
3.3. PREPARAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS	42
3.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	45
3.5. SECAGEM E QUEIMA DOS CORPOS DE PROVA	45
3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS	46
3.6.1. Absorção de Água	46
3.6.2. Porosidade Aparente	47
3.6.3. Retração Linear	47
3.6.4. Massa Específica Aparente	47
3.6.5. Tensão De Ruptura À Flexão em 3 Pontos	48
3.6.6. Análise Microestrutural	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	50
4.1.1. Caracterização Química (FRX)	50
4.1.2. Caracterização Mineralógica (DRX)	53
4.1.3. Análise Térmica	56
4.1.4. Granulometria	64
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS	68
4.2.1. Evolução da microestrutura em função da queima	68
4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CORPOS SINTERIZADOS	71
4.3.1. Retração Linear de Queima	76
4.3.2. Absorção de Água	77
4.3.3. Porosidade Aparente	78
4.3.4. Massa Específica Aparente	79
4.3.5. Tensão de Ruptura à Flexão em 3 Pontos	80
4.3.6. Curvas de Gresificação	80
4.3.7. Microestrutura dos Corpos de Prova Sinterizados (Mev)	81
5. CONCLUSÕES	97
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS CITADAS	99
REFERÊNCIAS CONSULTADAS	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 – Rejeitos em um dos trechos da Serra da Carnaíba	13
Fig. 2.1 – Mapa de localização	15
Fig. 2.2 – Área da Mineração Bom Jesus	17
Fig. 2.3 – Sondagem da área estudada	17
Fig. 2.4 – Rejeitos na área de estudo, na Serra da Carnaíba	18
Fig. 2.5 – Shaft (acesso a mina)	19
Fig. 2.6 – Bloco de rocha extraído	19
Fig. 2.7 – “Gruna” (galeria)	19
Fig.2.8 – Salão, vendo-se outro shaft	19
Fig.2.9 – Tipos de “gangas”	20
Fig.2.10 – Artesanato dos rejeitos de esmeralda	20
Fig.2.11 – “Quijilas” ou “quijileiros”	21
Fig.2.12 – “Ganga” contendo molibdenita	21
Fig.2.13 – Escolha da rocha com molibdênio ou “estanho”	22
Fig.2.14 – Britadeira rústica	22
Fig.2.15 – Moinho e óleo para flotação.	22
Fig.2.16 – Flotadeira e retirada do disulfeto de molibdênio flotado	22
Fig.2.17 – Secagem sob fogo de lenha.	23
Fig.2.18 – Pó de molibdênio.	23
Fig.2.19 – Planta Industrial de flotação	23
Fig.2.20 – Despejo dos rejeitos da Planta	23
Fig.2.21 – Cadeia produtiva do revestimento cerâmico	34
Fig.2.22 – Setor de rev. cerâmico, distribuição da produção – 2005	35
Fig.2.23 – Revestimentos cerâmicos no Brasil. Produção e consumo	36
Fig.2.24 – Revestimento cerâmico tipo Grês-porcelanato	38
Fig.3.1 – Fluxograma da Metodologia Experimental adotada	39
Fig.3.2 – Corpos de provas sinterizados	46
Fig.3.3 – Vista da Máquina de Flexão CTGAS	48
Fig.4.1 – Diagrama de feldspatos (Zimer, 2005)	52
Fig.4.2 – Difratoograma do resíduo de esmeraldas -UFBA-IQ(2008)	53
Fig.4.3 - Difratoograma de raios X da argila (IQ/UFBA, 2008).	54
Fig.4.4 – Difratoograma de Raios X do Feldspato – (UFBA-IQ-2008)	55

Fig.4.5 – Difratoograma de Raios X do Caulim – (UFBA-IQ-2008)	56
Fig.4.6 – Curva Termograv.(TG) com derivada (DrTG) da Argila	57
Fig.4.7 – Curva Termodiferencial (ATD) da Argila	58
Fig.4.8 – Curva Termograv. (TG) com derivada (DrTG) do Feldspato	59
Fig.4.9 – Curva Termodiferencial (ATD) do Feldspato	60
Fig.4.10 – Curva Termograv.(TG) com derivada (DrTG) do Caulim	61
Fig.4.11 – Curva Termodiferencial (ATD) do Caulim.	61
Fig.4.12 – Curva TG com derivada (DrTG) do Resíduo de Esmeralda	62
Fig.4.13 – Curva Termodiferencial (ATD) do Resíduo de Esmeralda	63
Fig.4.14 – Curva Dilatométrica do Resíduo de Esmeralda	63
Fig.4.15 – Distribuição Granulométrica da Argila.	64
Fig.4.16 – Distribuição Granulométrica do Feldspato.	65
Fig.4.17 – Distribuição Granulométrica do Caulim.	66
Fig.4.18 – Distribuição Granulométrica do Resíduo de Esmeralda	66
Fig.4.19 - Comparação entre os DRX da mistura A sinterizada e verde	69
Fig.4.20 - Comparação entre os DRX da mistura B sinterizada e verde	69
Fig.4.21 - Comparação entre os DRX da mistura C sinterizada e verde	70
Fig.4.22 - Comparação entre os DRX da mistura D sinterizada e verde	70
Fig.4.23 - Comparação entre os DRX da mistura E sinterizada e verde	71
Fig.4.24-a) Formulação. A; b) Formulação B; c) Formulação C	76
Fig.4.25-a) Formulação. D; b) Formulação E	76
Fig.4.26 - Retração linear dos corpos-de-prova sinterizados	77
Fig.4.27 - Absorção de água dos corpos-de-prova sinterizados	78
Fig.4.28 - Porosidade aparente dos corpos-de-prova sinterizados	79
Fig.4.29 – Massa específica aparente dos corpos-de-prova sinterizados	80
Fig.4.30 - Tensão de ruptura à flexão 3pts. dos corpos-de-prova sinteriz.	81
Fig.4.31 – Curva de greisificação da formulação B (10% do resíduo)	82
Fig.4.32 – Micrografia por MEV(2700x) da fratura do corpo-de-prova a partir da formulação A, sem resíduo de esmeralda, sinterizada a 1200°C.	83
Fig. 4.32a – EDS do ponto A na Fig. 4.25	83
Fig. 4.32b – EDS do ponto C da na Fig. 4.25	84
Fig.4.33 – Micrografia por MEV(2700x) da fratura do corpo-de-prova a partir da formulação C, com 20% de resíduo de esmeralda, sinterizada a 1200°C.	84
Fig. 4.33a – EDS do ponto A (a) na Fig. 4.33	85

Fig. 4.33b – EDS do ponto B (b) na Fig. 4.33	85
Fig.4.34 – Micrografia por MEV(2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação C (20% de resíduo) sinterizada a 1200°C.	86
Fig.4.35 – EDS do pontos C na Fig.4.29	86
Fig.4.36 – Micrografia MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação C (20% de resíduo) sinterizada a 1200°C.	87
Figura 4.37 – MEV(10.000x) da formulação C (20% de resíduo) sinterizada a 1200°C. – Detalhe da Mulita acicular	87
Figura 4.38 – Micrografia por MEV(aumento 2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação B (10% de resíduo) sinterizada a 1200°C.	88
Figura 4.39a – EDS do ponto A da formulação B sinterizada a 1200°C	88
Figura 4.39b – EDS do ponto B da formulação B sinterizada a 1200°C	89
Figura 4.40 – Micrografia por MEV(aumento 2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação B (10% de resíduo) sinterizada a 1200°C.	89
Figura 4.41 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação B (10% de resíduo) sinterizada a 1200°C.	90
Figura 4.42 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação D (30% de resíduo) sinterizada a 1200°C.	90
Figura 4.43 – Micrografia por MEV(2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação D (30% de resíduo) sinterizada a 1200°C.	91
Figura 4.43a – EDS do ponto B na Figura 4.43	91
Figura 4.43b – EDS do ponto C na Figura 4.43	92
Figura 4.44 – Micrografia por MEV(20.000x) da fratura corpo-de-prova da formulação D (30% de resíduo) sinter. a 1200°C. DETALHE DA MULITA SECUNDÁRIA.	92
Figura 4.45 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação E (40% de resíduo, sem feldspato) sinterizada a 1200°C.	93
Figura 4.46 – Micrografia por MEV(2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação E (40% de resíduo, sem feldspato) sinterizada a 1200°C.	93
Figura 4.47 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova das formulações A, B, C e D sinterizados a 1200°C.	94
Figura 4.48 – Micrografia por MEV(2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova das formulações A, B, C e D sinterizados a 1200°C.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Produção de revestimento cerâmico por processo 2005	37
Tabela 3.1 – Formulação das matérias-primas testadas	45
Tabela 3.2 Valores limites para revestimentos cerâmicos	45
Tabela 4.1 – Composição Química das Matérias-Primas	52
Tabela 4.2 – Resumo da distribuição granulométrica das matérias-primas	68
Tabela 4.3 composição das amostras	72
Tabela 4.4 - Limites para revestimentos cerâmicos - NBR 13818/1997.	73
Tabela 4.5 MISTURA “A” - Umidade de Conformação: 6,5 %	73
Tabela 4.6 MISTURA “B” - Umidade de Conformação: 5,9 %	74
Tabela 4.7 MISTURA “C” - Umidade de Conformação: 6,2 %	74-75
Tabela 4.8 MISTURA “D” - Umidade de Conformação: 5,7 %	75
Tabela 4.9 MISTURA “E” - Umidade de Conformação: 6,1 %	76

1. INTRODUÇÃO

É sabido que para se desenvolver, qualquer civilização depende do consumo das várias ofertas livres que se lhe oferece o Planeta, em forma de recursos naturais. Esse consumo, hoje extremamente exagerado, causa impactos ambientais cujas proporções ainda não são totalmente conhecidos, mas estima-se que sejam gigantescos, dependendo do tipo de exploração, que desequilibram sobremaneira os vários sistemas terrestres. Leve-se ainda em conta que a maioria dos recursos naturais explorados não é renovável, porque a sua gênese data do início da evolução da terra, ou porque a taxa de aparecimento dos mesmos é tão lenta que não há uma recuperação em tempo hábil. Dessa maneira, denota-se o grande desafio imposto a humanidade que é avaliar a exploração, em bases sustentáveis, dos recursos naturais indispensáveis aos mais de seis bilhões de seres humanos do nosso Planeta. Um desses recursos renováveis é explorado pela MINERAÇÃO que é extração econômica dos bens minerais da crosta terrestre, utilizando-se de técnicas adequadas.

A jazida de esmeralda da região da Serra da Carnaíba no município de Pindobaçu - BA é explorada de maneira desordenada por cooperativas de garimpeiros que geralmente não utilizam estudos geológicos prévios, nem acompanhamento técnico específico por ocasião da extração do minério. Essa atividade tem produzido um grande passivo ambiental para a região, sem contar que não traz um retorno financeiro esperado. Recentemente, pouco mais de três anos, iniciou-se na região um processo de beneficiamento desses rejeitos para a extração do minério Molibdênio, através de equipamentos rústicos (britadeira, moinho e flotor) operados pelos próprios garimpeiros. Em 2008 entrou em operação, em caráter experimental, uma planta beneficiadora para retirada de molibdênio e mica, com participação de empresas estrangeiras. Os minerais não são aproveitados na sua totalidade e muito material com valor agregado é descartado nas encostas, criando enormes depósitos de rejeitos, contribuindo para o aumento do dano ambiental, uma vez que podem ocorrer diferentes reações ao tempo de exposição às intempéries. Apesar de não haver estimativas de produção anual de rejeitos, o

volume atual de material disponível é muito grande (Figura 1.1), pois a extração de geodos de esmeraldas em galerias subterrâneas tem mais de 30 anos.



Figura 1.1 – Rejeitos em uma das diversas minas da Serra da Carnaíba-BA

Foto: Ronaldo Cavalcante

Numa tentativa de revitalização das áreas degradadas e melhoria do ambiente nas áreas de mineração é possível buscar uma aplicação para esses rejeitos nos diversos setores de produção, principalmente na construção civil, agregando-lhe valores utilizando-os, por exemplo, como material incorporado em cerâmica vermelha para fabricação de tijolos e telhas especiais ou ainda como matéria prima alternativa na fabricação de cerâmica de revestimento cerâmico, que tem a China hoje como maior produtor e o Brasil caminhando para ocupar a segunda colocação e que está em franco desenvolvimento e expansão no mundo. Numa utilização mais nobre para fabricação de cerâmica de revestimento pode-se chegar até ao grês-porcelanato considerando-se que esse resíduo é composto basicamente de 73% de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ e 17,77% de $(\text{Mg}+\text{Na}+\text{K})$, materiais fundentes que tendem a reduzir a temperatura de sinterização.

O objetivo do presente trabalho é apresentar a caracterização e o estudo da possibilidade de utilização do resíduo oriundo do beneficiamento de rejeitos da lavra

de esmeraldas do garimpo na Serra da Carnaíba, município de Pindobaçu – Bahia, como matéria prima alternativa na fabricação de um dos tipos de cerâmica de revestimento, tomando por base a cerâmica composta de Argila, Caulim e Feldspato, através da substituição parcial ou total do feldspato por esse resíduo. Para isso, foram executadas as seguintes etapas:

- Seleção das matérias-primas argila, caulim, feldspato e resíduo de mineração para a formulação da massa cerâmica.
- Caracterização das matérias-primas.
- Preparação das matérias-primas.
- Formulação, conformação e queima das amostras.
- Caracterização das amostras e análise de conformidade das massas.
- Comparação dos resultados da análise com o padrão da cerâmica de revestimento.
- Validação do potencial tecnológico do resíduo de esmeraldas para a produção de massas para revestimentos cerâmicos.

2. REVISÃO

2.1. O RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ESMERALDAS NA SERRA DA CARNAÍBA.

Tem-se notícia da existência na Bahia de veios de esmeraldas e seus minerais associados (água-marinha, berilo, molibdênio, talco, etc.) desde a década de 60 no município de Pindobaçu, tendo se formado então o Garimpo da Serra da Carnaíba e posteriormente o Garimpo de Socotó, no município de Campo Formoso, ambos de mesma gênese e distantes de aproximadamente 50 km. Na Figura 2.1 está representada a localização da Serra da Carnaíba.

2.1.1. Histórico

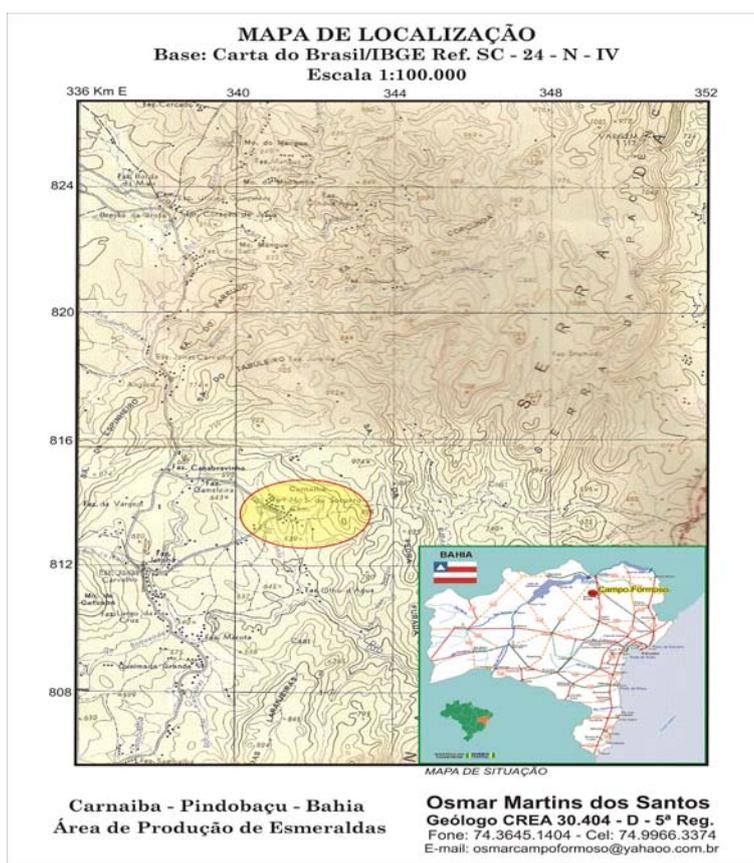


Figura 2.1 – Mapa de localização

A partir da identificação das gemas de esmeraldas no município de Pindobaçu-BA, Serra da Carnaíba, começaram os serviços de escavação no final do ano de 1963 no setor conhecido como Bráulia, situado na Carnaíba de Baixo. No

ano seguinte, foram descobertas as mineralizações de Carnaíba de Cima, a partir de alguns rolados de berilos encontrados na meia encosta de serra de Jacobina, originando o setor de extração denominado Trecho Velho. Por volta de 1968, foram localizadas as mineralizações de esmeralda na Marota (Carnaíba de Baixo) e, somente em 1972, as do Trecho Novo, na Carnaíba de Cima. Em todos esses anos a esmeralda de Carnaíba tem saído dos trabalhos desenvolvidos na zona de contato Quartizito-Serpentinito-Quartizito e nas zonas de falhas e/ou fraturas, cortando o Serpentinito e, praticamente sem orientação técnica, têm contribuído para um gigantesco passivo ambiental no entorno das minas. Hoje ainda existem áreas potenciais a serem descobertas. E objetivando evidenciá-las, vem sendo sistematicamente solicitado, ao Governo do Estado, novos estudos de mapeamento de detalhes e sondagens, em áreas potenciais (SILVA, 2006).

2.1.2. Descrição dos Depósitos e Potencialidades

As mineralizações de esmeralda, alexandrita e molibdenita de Carnaíba têm as gemas situadas em zonas pegmatíticas, intrusivas, nos micas-xisto próximos ao corpo plutônico de composição granítica. As metassomáticas de veios e vênulas pegmatíticas, nas ultrabásicas adjacentes, propiciaram a formação de esmeralda e/ou alexandrita. A esmeralda encontrada nas escavações garimpeiras de coloração verde intensa se dá, pela substituição do íon alumínio pelo cromo no berilo, tendo, no entanto uma gama de diferentes tonalidades, dependendo do grau dessa substituição. A presença de molibdenita e sheelita indica também, uma importante ação pneumatolítica nas áreas, pois o molibdênio e o Tungstênio não são elementos essenciais dos pegmatitos, fato este, que merece estudos adicionais. Os filões, contendo berilo e/ou esmeralda, de natureza metassomáticas, apresentam núcleo de quartzo, resultado da atuação de forças tensionais, envolvidos por flogopita-biotita xistos, que passam lateralmente para serpentinitos mais conservados.

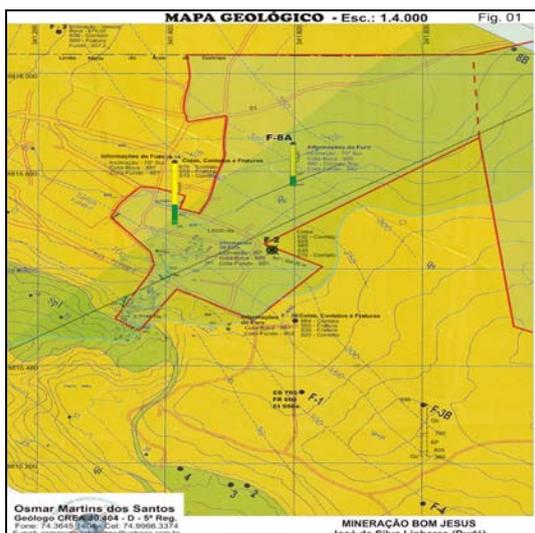


Figura 2.2 – Área da Mineração Bom Jesus

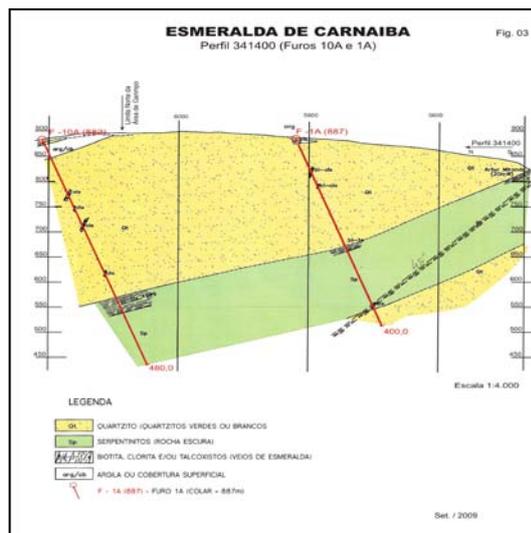


Figura 2.3 – Sondagem na área estudada

Fonte: CPRM/CBP/CMB

As reservas, levantadas através de trabalhos sistemáticos patrocinados pelos Relatórios de sondagens da Secretaria das Minas e Energia do Estado da Bahia, executados pela CBPM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, em 1978, acusaram reservas de 2.040 toneladas de berilos verdes, sendo 990 toneladas para Carnaíba de Cima e o restante distribuído nos setores da Carnaíba de Baixo. Além disso, e mais recentemente, foi constatada através de novos furos de sondagem, a continuidade geológica dos filões mineralizados, abaixo da cota de 500 metros, quando se sabe que o aproveitamento garimpeiro alcança hoje, no Máximo a profundidade de 160 metros (cota 600). Assim, fica evidente o expressivo aumento das reservas. As figuras 2.2 e 2.3 representam respectivamente a área de estudos desse trabalho e os furos de sondagem na mesma.

2.1.3. A Geração dos Resíduos

As mineralizações de esmeraldas e Alexandrita da Bahia obedecem ao padrão clássico. São veios acompanhando contatos, falhas e/ou fraturas com direção e mergulhos bem definidos, o que facilita bastante os controles da lavra. Assim, estas informações, são balizadoras dos trabalhos de lavra.

No sistema tradicional de exploração das esmeraldas, são abertos Shafts e Galerias principais e de acessos. E a partir daí, as galerias secundárias que localizarão os veios mineralizados. O terceiro tipo de galerias são as de extração propriamente dita. Estas são efetuadas apenas para a extração do minério, já

identificado nas galerias anteriores. E são preenchidas, posteriormente, com os rejeitos destas e das galerias de avanço.

Conforme dados levantados pela Companhia Mineral da Bahia (CMB), através do técnico responsável, Geólogo Osmar Martins, existem hoje cadastrados nas duas áreas de produção (Carnaíba em Pindobaçu e Socotó em Campo Formoso) 161 frentes de trabalho, mantidas por cerca de 600 investidores locais, regionais e nacionais que investem mais de oitocentos mil reais (R\$800.000,00) por mês com mão de obra de aproximadamente 1.600 trabalhadores braçais (30 % em turno noturno) e valor semelhante entre energia, ferramentas, manutenção e insumos diversos. Todo esse contingente movimentou em único ano o equivalente a 2.400 m³ de material da lavra de esmeralda sem nenhuma orientação técnica, o que contribuiu para aumentar significativamente o passivo ambiental com pouca possibilidade de mineração (Figura 2.4).



Figura 2.4 – Rejeitos na área de estudo, na Serra da Carnaíba
Foto: Ronaldo Cavalcante

Para a retirada de todo esse material do interior das minas os mineradores entram em um “shaft” (cava de seção circular com cerca de 60 a 80 cm de diâmetro) que varia de 60 a 500 m de profundidade nessa área (Figura 2.5), pendurado em um

cabo de aço sustentado por um guincho simples que eles chamam de “carretel”, e sentados em tiras de borrachas retirada de pneus velhos denominadas de “cavalo”.



Figura 2.5 – “Shaft” (acesso à mina)



Figura 2.6 – Bloco de rocha extraído

Fotos: Osmar Martins

São usados explosivos muitas vezes fabricados no próprio local, para a retirada dos blocos de rocha (Figura 2.6) e para abertura das galerias ou “grunas” (Figura 2.7) como também outros “shafts” mais profundos (Figura 2.8), onde o minério contendo esmeralda, alexandrita e molibdenita é lavrado com acompanhamento mais rigoroso, armazenado em local próprio, para posterior beneficiamento.



Figura 2.7–“Gruna” (galeria)



Figura 2.8 – “Salão” vendo-se outro shaft.

Fotos: Ronaldo Cavalcante



Figura 2.9 – tipos de “Gangas”

Figura 2.10 – Artesanato de rejeito de esmeralda

Fotos: Ronaldo Cavalcante

Os blocos são então levados para o exterior (Figura 2.12) através do mesmo guincho (que também transporta os garimpeiros para dentro e fora da mina) e analisados mais detalhadamente pelo proprietário do corte que os comercializa para diversos fins a saber:

- **Gangas:** (Figura 2.9) mineral típico para coleção, isto é, um bloco grande com esmeraldas brutas incrustadas.
- **Artesanato:** (Figura 2.10) para onde são destinadas os minérios com potencial para tal, como a biotita (a rocha encaixante da esmeralda), quartzo, etc.
- **Quijilas:** em torno de 50% (cinquenta por cento) dos minérios, devido a sua baixa concentração e distribuição na massa rochosa, são encaminhadas para o bota fora onde são trabalhadas por “quijilas” (ou quijileiros), que é toda uma população de senhoras, anciãos e os homens desempregados (Figura 2.11). Eles particionam cada bloco de rocha, (que recebe a denominação de **boi**) à procura de esmeralda de valor. O que encontram vendem ou trocam por gêneros alimentícios.

Esta atividade ocupa por volta de 1.500 pessoas no entorno da mineração da área garimpeira.

- **Extração do MOLIBDÊNIO:** Com a queda do surgimento de veios e tendo os mineradores adquirido conhecimento para detectar a presença de molibdenita (denominada por eles de “estanho”), nas mesmas rochas onde se encontram as esmeraldas/berilo, foi vislumbrada a possibilidade de extração desse mineral comercialmente.



Figura 2.11 – “Quijilas” ou “quijileiros” Figura 2.12 – “Ganga” contendo molibdenita.
Fotos: Ronaldo Cavalcante

Instalou-se então, em 1985, uma pequena unidade rústica de flotação para o aproveitamento de maneira artesanal do disulfeto de molibdênio (MoS_2). Chegou-se a 10 unidades produzindo até 15.000 kg do produto por mês. Hoje ainda existem cerca de cinco unidades de flotação rústica processando minérios com teores acima de 0,5% e produzindo cerca de quatro toneladas de molibdênio concentrado por mês, o qual é comercializado na própria área de flotação.

Inicialmente o proprietário da unidade escolhe as rochas e estimam o potencial de “estanho” (Figura 2.13), passa as mesmas na britadeira (Figura 2.14) e transportam as mesmas para o moinho com bastante água (Figura 2.15). O lodo resultante é colocado numa flotadeira rústica (Figura 2.16) com um tipo de óleo para agregar o sulfeto de molibdênio. O produto agregado ao óleo é retirado com um rodo

simples (Figura 2.16) e colocado numa bandeja para secar sob fogo de lenha (Figura 2.17). Após a secagem o pó do disulfeto de molibdênio (Figura 2.18) está pronto para ser comercializado.



**Figura 2.13 – Escolha da rocha com molib-
dênio ou “estanho” como é chamado**



Figura 2.14 – Britadeira rústica

Fotos: Ronaldo Cavalcante



**Figura 2.15 – Moinho e óleo para flotação.
de molibdênio flotado**



**Figura 2.16 – Flotadeira e retirada do disulfeto
de molibdênio**

Fotos: Ronaldo Cavalcante



Figura 2.17–Secagem sob fogo de lenha.



Figura 2.18 – Pó de molibdênio.

Fotos: Ronaldo Cavalcante

Em 2008 foi instalada uma planta industrial (Figura 2.19) para o processamento de molibdênio, que adquire as gangas e blocos de rocha dos mineradores e também dos pequenos produtores de molibdênio, pois estes não consegue extrair abaixo de 0,7 % desse minério. A planta instalada se propõe recuperar o molibdênio como uma concentração até 0,2 % e já produz cinco t por mês do produto.



Figura 2.19 – Planta Industrial de flotação
Fotos: Ronaldo Cavalcante



Figura 2.20 – Despejo dos rejeitos da Planta

O resíduo desse beneficiamento é jogado aleatoriamente no solo (Figura 2.20) sem nenhum cuidado ou estudo de impacto ambiental. **Desse material foram coletadas as amostras utilizadas no presente trabalho.**

2.2. OUTROS RESÍDUOS PARA USO EM CERÂMICA DE REVESTIMENTO.

Com a revolução industrial a partir do século XVIII as nações focaram seus esforços no desenvolvimento, de forma a consolidar suas bases tecnológicas e sociais, e com isso pouca ou nenhuma preocupação existiu na utilização dos recursos naturais, que eram abundantes, e a natureza aceitava passivamente todos os dejetos que eram gerados nas industriais e descartados sem nenhum controle no meio ambiente. O objetivo dessas nações era o crescimento econômico em curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram tidas como ilimitadas. Este modelo gerou excedentes impressionantes de riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, entre eles os resíduos.

Nas últimas décadas as indústrias têm se deparado com a necessidade de introduzir em seus projetos considerações ecológicas que estejam em conformidade com normas internacionais de proteção ao meio ambiente. Neste sentido, esforços estão sendo concentrados em projetos que visem à redução do volume de rejeitos industriais ou o reaproveitamento destes para a produção de materiais com aplicação comercial.

2.2.1. Resíduos de Caulim

A indústria da mineração e beneficiamento de caulim é um segmento industrial muito importante em todos os estados produtores. Essa indústria gera resíduos à base de caulinita em grandes quantidades (VARELA M.L.; DUTRA R.P.S; et al, 2006). A reciclagem e reutilização do resíduo produzido por estas indústrias, depois de detectadas suas potencialidades é considerado uma excelente alternativa de matéria-prima podendo contribuir para a diversificação de produtos com diminuição dos custos de produção em diversos setores industriais, conservando os

atuais recursos não renováveis com economia de energia e principalmente melhorando a saúde da população (BARATA, 2002).

A necessidade constante por maiores índices de produtividade na economia global fez com que os recursos naturais ao longo do tempo tivessem perdas irreparáveis, e ao mesmo tempo, a geração de resíduos, também, proliferou significativamente sendo que a maioria deles não é reciclada. As indústrias são mencionadas como fonte de contaminação e poluição ao meio ambiente, em função da grande quantidade de resíduos que produzem.

No âmbito ambiental o objetivo é obter-se o desenvolvimento sustentável, diminuindo o descarte de materiais, estimulando a reciclagem dos resíduos gerados em todos os setores da economia (VIDAL, 2001).

Recentemente, muitos esforços estão sendo dedicados aos estudos e pesquisas visando à reutilização e aplicação segura do resíduo de caulim em diversas atividades indústrias. O resíduo de caulim já está sendo indicado com matéria-prima alternativa nas indústrias de cimento, de cerâmicas branca e vermelha, de papel, também, já existem estudos em que este resíduo está sendo utilizado como adsorvente de metais pesados. Quando tratado com ácido cítrico e glicerina pode ser usado na adsorção de Cd, Pb, e Hg, e quando tratado com ácido aspártico pode ser usado na adsorção de Cu, Pb, Zn, e Mn (SENA et al, 2006).

Algumas indústrias de beneficiamento do caulim, sabedoras das potencialidades de aplicação do resíduo do caulim têm realizado convênios com diversas Universidades e Centros de Pesquisas para estudo deste resíduo, na busca de alternativa de matéria-prima para alguns setores industriais como cimento, cerâmico, papel dentre outras.

2.2.2. Resíduos de Petróleo

O setor petrolífero gera grandes quantidades de resíduos sendo o mais abundante o material oleoso, que apresenta uma capacidade adesiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10 a 20 vezes maior que o resíduo inicial, dando origem a um problema de grande relevância ambiental. Este resíduo é misturado com 20% em peso de bentônica organofílica em forma de pó, a borra resultante é aproveitada em massas argilosas para obtenção de produtos de cerâmica estrutural. (SANTOS et al, 2002).

2.2.3. Resíduos de Granito

Os revestimentos cerâmicos por via seca são obtidos a partir de mistura de argilas plásticas de predominância caulínica e argilas fundentes, sendo que as argilas fundentes participam com 60% em massa, percentuais menores desta misturas apresentaram problemas de compactação.

Uma alternativa para substituição de argilas fundentes na composição de massa de revestimentos cerâmicos elaborados por via seca, pode ser a mistura entre argilas plásticas caulínicas e fundente não plástico como granito. Nos últimos anos as atividades industriais, das empresas beneficiadoras de granitos ornamentais não escaparam ilesas, sendo lembradas constantemente como poluidoras de rios, lagos, córregos, ar, campos, florestas, etc. o que de certa forma vem provocando grandes impactos ambientais. O aproveitamento dos rejeitos da serragem de granito para utilização como insumos na produção de revestimentos cerâmicos pode minimizar os impactos causados ao meio ambiente. (SOUZA et al, 2003).

2.2.4. Resíduos de Vidro

Os vidros são, em princípio, totalmente re-aproveitáveis seja através da re-utilização, como o reenvasamento de garrafas, seja pela reciclagem para a fabricação de novos produtos de vidro. Contudo isso, enormes quantidades de vidro são dispostos em aterros, sem o desejável re-aproveitamento. Para estes casos, torna-se necessário encontrar alternativas tecnológicas viáveis que permitam a reciclagem de forma econômica e ecológica. Há inúmeros estudos sobre a incorporação de resíduos de vidro em produtos diversos. Um destes estudos é a incorporação do resíduo de vidro a produtos fabricados à base de argila em substituição ao quartzo e ao feldspato na fabricação de peças de cerâmica branca, esta é uma alternativa considerada natural devido à compatibilidade entre a composição química destes produtos. (GODINHO et al, 2005)

2.2.5. Chamotes

A perda de produtos queimados de telhas e tijolos (“chamote”) varia entre 3% e 5% da produção média nacional o que nos leva a crer, que o desperdício de material cerâmico nos pólos industriais do país é muito grande. Estes resíduos ficam armazenados nos pátios das olarias, ou são depositados em lugar inadequado, gerando problemas ambientais. Para cada m³ de material reciclado, menos material

são jogados nos aterros controlados ou similares, e menos materiais deixará ser extraído do meio ambiente, como matéria-prima. O aproveitamento de rejeitos industriais cerâmicos (chamote) pode ter um leque variado de opções, como por exemplo, na forma de pó, com aplicações em massas cerâmicas, como redutores de plasticidade, ou como agentes formadores de fase vítrea em blocos cerâmicos, revestimentos, grés e produtos de baixa absorção (MELO, 2006).

2.3. A CERÂMICA DE REVESTIMENTO

A cerâmica de revestimento é uma mistura de argila e outras matérias-primas inorgânicas, queimadas em altas temperaturas, utilizada em larga escala pela Arquitetura. Sua aplicação com esses fins teve início com as civilizações do Oriente e na Ásia. Na arquitetura européia, a cerâmica de revestimento se fez presente desde que os primeiros edifícios de tijolo ou pedra foram erguidos. O seu uso na arquitetura foi dirigido tanto a um apelo decorativo, quanto prático. Em razão de suas características o azulejo torna as residências mais frescas e reduz os custos de conservação e manutenção, já que é refratário à ação do sol e impede a corrosão das paredes pela umidade. As matérias-primas básicas para a fabricação de cerâmica de revestimento são a ARGILA, o CAULIM e o FELDSPATO.

- ARGILA - Os sedimentos argilosos iniciam-se com a decomposição de feldspato ou de outros minerais aluminossilicáticos sendo os minerais de argila os produtos finais. Também, pode-se dizer que argila são todas as partículas com granulação finas encontradas nas análises granulométricas de sedimentos e solos, sendo que as argilas compreendem partículas com diâmetros inferiores a 0,002 mm. (LUZ et al, 2000).

- CAULIM - Caulim é o nome comercial dado a uma argila branca ou quase branca. Geralmente esta matéria-prima é vendida para as indústrias de cerâmica de revestimento de outros estados. O vasto campo de aplicação deste material na área industrial deve-se às suas características tecnológicas. É um material quimicamente inerte com capacidade de cobertura quando utilizado como pigmento e reforçador para aplicações de carga, possuindo baixa condutividade térmica e elétrica, é macio, pouco abrasivo e bastante competitivo com os materiais alternativos. Caulins são produtos de alteração de silicatos de alumínio, principalmente dos feldspatos podendo ser encontrados em dois tipos: primário ou residual e secundário. (LUZ et al, 2000).
- FELDSPATO - Mineral pertencente ao grupo dos silicatos de alumínio com potássio, cálcio, sódio e muito raramente o bário. Na indústria de cerâmica o feldspato usado é o de alumínio com potássio que entra na massa com a função de fundente, devido o seu ponto de fusão ser menor do que os demais componentes. Na maioria das suas aplicações ele pode ser substituído, total ou parcialmente, por outros materiais tais como: rocha nefelina sienito, argila, talco, pirofilita, etc. (RAMOS, 2001) e até mesmo por resíduos especiais, como experimentado no presente trabalho.

As limitações iniciais da técnica de fabricação da cerâmica de revestimento vêm sendo superadas pela descoberta e implantação de novos usos e processos, determinados, basicamente, pela pesquisa e adoção de mudanças tecnológicas, por exemplo, na bitola e no formato das peças, nos métodos de queima, no tamanho e tipo de fornos, nas técnicas de esmaltação, entre outros.

Para este tipo de indústria a matéria-prima utilizada são os materiais argilosos que apresentam grande variedade de tipos e composições utilizados na produção da massa (barbotina). No processo são utilizadas misturas de diversos tipos e características distintas, que resultam na composição desejada. Já os materiais não-argilosos são utilizados em mistura com argilas, quando estas não os contêm. Servem para formar o esqueleto do corpo cerâmico (substrato) ou para promover a fusão da massa. Os compostos minerais normalmente utilizados são os quartzos, os feldspatos e os calcários (OLIVEIRA et al, 2000).

O Brasil ocupa o quarto lugar no mundo na produção de revestimentos cerâmicos com suas cento e vinte empresas desse tipo, perdendo apenas para China, Espanha e Itália. No ano de 2003 foram produzidos aqui cerca de quinhentos e trinta e quatro milhões de metros quadrados, aumentando em torno de 5% em relação ao ano anterior. Atualmente exporta para mais de cento e vinte e um países e, em 2003, dezenove por cento de sua produção foi para fora de sua fronteira. O mercado interno brasileiro é o segundo maior do mundo perdendo apenas para a China. Estimamos que em 2002 esse mercado interno tenha consumido cerca de dois e meio metros quadrados por cada habitante brasileiro (BOSCHI, 2002).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2005), a produção atual de cerâmica de revestimento no Brasil está em torno de quatrocentos milhões de metros quadrados, sendo estimado um consumo ao redor de seis milhões de toneladas por ano de matérias-primas, compreendendo as seguintes substâncias minerais: argilas comuns fundentes (40 a 50%), argilas plásticas (15 a 20%), fundentes feldspáticos e filitos (20 a 25%), outros fundentes – carbonatos, talco (5 a 10%).

Referente a APLICAÇÃO E USO, a placa cerâmica pode ser utilizada para os revestimentos de pisos, paredes, na forma de azulejos, ladrilhos e pastilhas, tanto em ambientes residenciais, públicos e comerciais como em industriais. O desempenho técnico do material explica suas vantagens de uso:

- Proteção contra infiltrações externas,
- maior conforto térmico no interior das edificações,
- Boa resistência às intempéries e à maresia,
- Proteção mecânica de grande durabilidade,

- Longa vida útil e
- Fácil limpeza e manutenção.

O assentamento se encontra hoje fora do controle da indústria, estando mais ligado aos prestadores de serviços independentes. No entanto, quaisquer falhas no assentamento, refletem-se negativamente na indústria e na imagem geral do produto cerâmico. Alguns dos principais defeitos relacionados ao assentamento malfeito e a outros fatores do processo são:

- Eflorescência.
- Destacamento. Ocorre pela dilatação/retração do contrapiso e pela falta de junta ou outros fatores distintos.
- Gretamento. Acontece quando o esmalte se rompe devido à incompatibilidade de dilatação entre a base e o esmalte, agravada pela variação de umidade e temperatura.
- Desgaste prematuro do esmalte.

A PRÉ PRODUÇÃO equivale a primeira etapa do processo de fabricação da cerâmica de revestimento. Esta etapa consiste na extração da matéria-prima necessária para preparação das massas (pasta homogênea com um conteúdo predefinido de água, que alimentará as máquinas de conformação no processo produtivo), bem como seu armazenamento e estocagem.

Referente à EXTRAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA para a produção da cerâmica de revestimento, utilizam-se matérias-primas classificadas como plásticas e não-plásticas. As principais matérias-primas plásticas são:

- Argilas plásticas (queima branca ou clara);
- Argilas fundentes (queima vermelha);
- Caulim
- Dentre as matérias não-plásticas, destacam-se:
- Fílitos;
- Fundentes feldpáticos;
- Talco;
- Carbonatos

Cada matéria-prima exerce uma função específica durante o processo produtivo, porém as plásticas são essenciais na fase de conformação, pois fornecem à massa a plasticidade necessária, para se obter um revestimento de alta qualidade mecânica. Já os materiais não-plásticos, atuam principalmente na fase do processamento térmico e nas misturas com argilas, para a produção da massa.

Para o ARMAZENAMENTO E ESTOCAGEM as matérias-primas são transportadas do local de extração, sendo descarregadas e armazenadas em depósito, descoberto ou coberto, em lotes separados segundo o tipo das mesmas. O sazonalidade a céu aberto das argilas, atua de forma mais positiva no tratamento. O processo de intemperismo alivia as tensões nos produtos conformados, auxiliando na plasticidade, na trabalhabilidade da argila e na homogeneização e distribuição da umidade nas massas. As matérias-primas devem ser desagregadas ou moídas, classificadas de acordo com a granulometria e muitas vezes também purificadas.

O PROCESSO DE PRODUÇÃO da Cerâmica de Revestimento é bastante automatizado, utilizando equipamentos de última geração, mas existe interferência humana nas atividades de controle do processo, inspeção da qualidade do produto acabado, armazenagem e expedição.

Os materiais utilizados para a fabricação da cerâmica de revestimento são:

- O pó, que constitui o produto resultante da fase da preparação das massas;
- E as fritas ou esmalte, que é uma cobertura vitrificada impermeável aplicada no biscoito.

A CONFORMAÇÃO POR EXTRUSÃO consiste em uma pasta homogênea com um conteúdo predefinido de água (em torno de 15%), a qual irá imediatamente alimentar a extrusora. A massa é introduzida na extrusora e através da aplicação de uma pressão é empurrada por uma abertura devidamente modelada de maneira, a reproduzir a seção transversal do revestimento. A extrusora é dotada de uma câmara a vácuo para facilitar a desareação da massa, na qual sai em uma fita contínua e é cortada conforme o tamanho especificado do revestimento.

A CONFORMAÇÃO POR PRENSAGEM consiste em um pó com predefinida distribuição granulométrica e com um conteúdo predefinido de água (entorno de 4 a 6%). A prensagem consiste na compactação do pó sobre um molde, através da

pressão de um punção, que pressiona para reassentar e colocar os grãos da massa em íntimo contato, resultando assim, em um produto compactado e cru.

Para a CONFORMAÇÃO DO PRODUTO FINAL os principais materiais de ingresso nesta etapa do processo produtivo são a pasta ou o pó, dependendo do tipo de conformação. O revestimento “verde” formado nesta etapa possui praticamente a mesma umidade da massa de ingresso.

A SECAGEM do produto moldado assegura a integridade e regularidade dimensional do produto, prevenindo quebras e distorções. O material proveniente das máquinas de conformação é seco, passando a conter 1% de água.

Para a secagem os tipos de secadores mais difundidos são os de funcionamento através de ar quente. O ar quente é utilizado para favorecer a difusão da água de dentro para fora e para a evaporação da água da superfície da peça.

Na QUEIMA o revestimento adquire características mecânicas adequadas e estabilidade química para as diversas utilizações. Existem dois processos principais de queima: *mono-queima* e *biqueima*:

- A *mono-queima* é um procedimento na qual são queimados, simultaneamente, a base e o esmalte, em temperaturas que giram em torno de 1000°C a 1200°C. Esse processo determina maior ligação do esmalte ao suporte (base), conferindo-lhe melhor resistência à abrasão superficial, dependendo das características técnicas do esmalte aderido e maior resistência mecânica à flexão. A baixa ou alta absorção de água depende do produto produzido, pois pode-se ter tanto um porcelanato esmaltado e queimado nas condições de monoqueima, com um %Aa de 0,05, quanto uma monoporosa que tem %Aa acima de 10%.
- A *biqueima* é o processo mais obsoleto, no qual o tratamento térmico é dado apenas ao esmalte, pois o suporte já foi queimado anteriormente.

Uma outra técnica utilizada hoje por algumas empresas é a *terceira queima*, que consiste em criar efeitos de decoração sobre o esmalte já queimado e recolocá-lo no forno sob temperaturas mais baixas, para obter o design definitivo.

O CORTE E ACABAMENTO produzem peças para utilidades especiais:

- Com bordas aparadas, para uso em ângulos externos

- Com furos, para uso em equipamentos específicos

O POLIMENTO tem como finalidade o lustre de superfícies cerâmicas. Para este processo é necessário o controle do pó resultante das operações, como também da temperatura, através da utilização de água.

A ESMALTAÇÃO é a aplicação de decorações e esmaltes superficiais são realizadas em uma linha contínua de máquinas:

- Campana,
- Disco,
- Aerógrafo,
- Máquina serigráfica

As matérias primas utilizadas para a produção do esmalte são caulim, fritas, pigmentos, areia e óxidos diversos, com um teor de água na ordem de 40%.

A RECICLAGEM da cerâmica de revestimento é possível através da reutilização dos resíduos sólidos da fabricação. Os resíduos originários do processamento do azulejo, através da biqueima, constituem peças finas, porosas e frágeis. São reciclados para a moagem a úmido, onde são misturados a outras matérias primas para a obtenção da massa cerâmica.

O chamote de pavimentos gresificados é o resíduo sólido do processo de fabricação do revestimento cerâmico, descartado por quebras ou defeitos visuais e dimensionais, que inviabilizam sua utilização. A cerâmica já queimada não é biodegradável por reagir ao calor ou à chuva, tendo como única saída ecologicamente correta a reciclagem. Os resíduos de pavimentos gressificados passam por um processo mais complicado de reciclagem, por terem características mais resistentes e maior densidade devido ao processo de mono-queima onde as peças são queimadas até 1220°C.

2.3.1. Estrutura

A Figura 2,21 apresenta o esquema que representa a cadeia produtiva dos revestimentos cerâmicos.

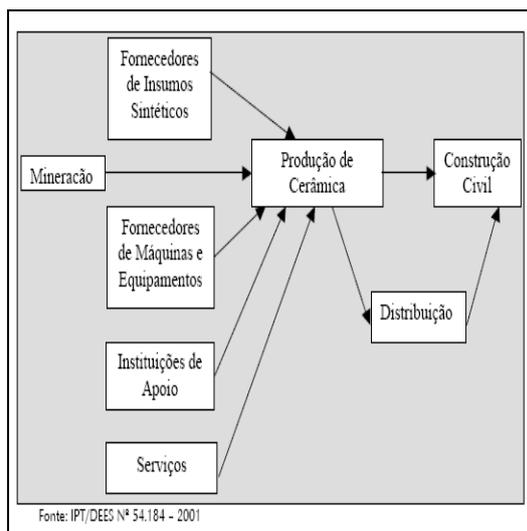


Figura 2.21 – Cadeia produtiva do revestimento cerâmico

De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos (ANFACER), a indústria brasileira de revestimento cerâmico é composta por 94 empresas ativas, e 117 plantas industriais, com capacidade instalada para produzir 651 milhões de m² anuais de revestimentos cerâmicos, conforme distribuição regional mostrada na Figura 4. Em 2004, geraram 25 mil empregos diretos e estima-se 250 mil indiretos em toda cadeia produtiva. As empresas são, em quase sua totalidade, de capital nacional e de pequeno e médio porte.

2.3.2. Indústria de revestimentos.

As indústrias produtoras de revestimento cerâmico, em função da necessidade de estar próxima às jazidas de argila, matéria-prima básica utilizada na produção deste material, geralmente se concentram nos pólos produtores de matéria-prima, a exemplo da Itália e Espanha, líderes mundiais do setor, que têm suas produções concentrada nas regiões de Sassuolo e Castellón, respectivamente. No Brasil, terceiro maior fornecedor dos Estados Unidos (ANFACER,2006), os principais pólos estão localizados nas Regiões Sul e Sudeste: Criciúma, em Santa Catarina, Mogi Guaçu e Santa Gertrudes, em São Paulo.

No pólo de Criciúma que abrange, também, as localidades de Tubarão, Urussanga, Imbituba, Tijucas e Morro da Fumaça se concentram as maiores

empresas nacionais, que têm como estratégia competitiva, o design, a qualidade e a marca, fabricando revestimento cerâmico através do processo de via úmida. As 17 empresas são responsáveis por cerca de 23 % da produção total brasileira.

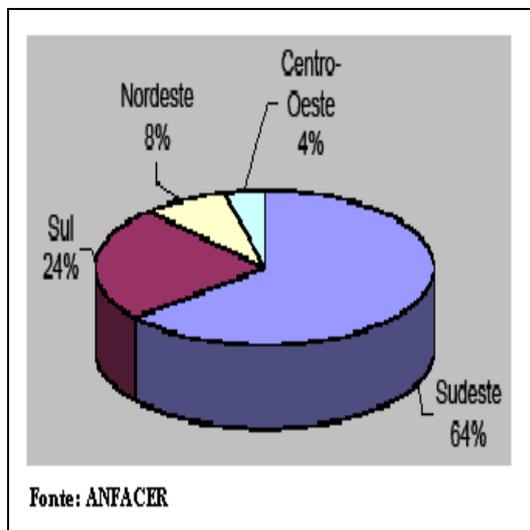


Figura 2.22 – Setor de revestimento cerâmico, distribuição da produção por região – 2005

O pólo de Mogi Guaçu abrangendo Diadema, São Caetano do Sul e Suzano, com extensão até Jundiaí e Estiva Gerbi, tem as mesmas características de Criciúma e abriga um total de 11 empresas responsáveis por 6,5% da produção brasileira.

O pólo produtor de Santa Gertrudes que compreende as cidades de Cordeirópolis, Corumbataí, Rio Claro e Limeira conta com um total de 45 empresas responsáveis por 53% da produção brasileira, e utiliza o processo de produção via seca, com matéria-prima local e a competitividade está baseada em custos baixos com produtos de menor valor agregado (OLIVEIRA et. al, 2006).

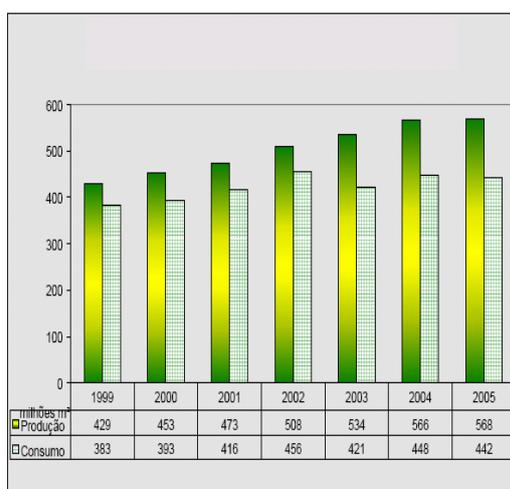
No Brasil algumas empresas que produzem revestimentos cerâmicos, ainda importam parte das matérias-primas utilizadas na formulação das massas cerâmicas, de outros estados ou até de outros países, como ocorre na Europa. (BIFFI, 2002). A indústria de revestimento cerâmico no Brasil surgiu a partir de fábricas de cerâmica estrutural, com produção de tijolos, blocos e telhas de cerâmica vermelha. No início do século XX começaram a produzir ladrilhos hidráulicos e, mais tarde, azulejos e pastilhas cerâmicas e de vidro. Na metade da década de 60 com a criação do Sistema Financeiro da Habitação e do Banco Nacional da Habitação a

indústria nacional de materiais e componentes para construção civil vislumbraram a possibilidade de crescimento, em virtude da mudança de escala de produção para habitação no país. Contudo foi na década de 70 que a produção atingiu uma demanda continuada, fazendo com que a indústria cerâmica ampliasse significativamente a sua produção (CONSTANTINO et al, 2006).

A tecnologia da construção no Brasil predominantemente com sistemas estruturais em concreto armado e sistemas de vedação em alvenaria de blocos cerâmicos e mais as características climáticas do país asseguraram um elevado potencial de consumo de revestimento cerâmico, tanto para pisos quanto para paredes.

Com os efeitos positivos da nossa economia a partir de 1994 e a substituição de outros revestimentos como: carpetes, madeira, tecidos, vinil, etc., por cerâmica, em função das suas características funcionais e estéticas, fizeram com que houvesse um aumento do crescimento desta indústria. A melhoria da qualidade da cerâmica de revestimento esmaltada, principalmente no que se refere à resistência ao atrito, foi outro importante fator para o crescimento, pois a partir daí pode-se utilizá-la em lugares de grande movimento, como aeroportos, hotéis, escolas, hospitais etc.

Nos últimos anos o crescimento do setor de revestimento cerâmico brasileiro vem acompanhando o desempenho da produção mundial, próximo dos 5% ao ano (CONSTANTINO et al, 2006).



Fonte: ANFACER

Figura 2.23 – Revestimentos cerâmicos no Brasil. Produção e consumo

Na Tabela 2.1 temos o percentual da produção de revestimentos cerâmicos, em 2005, por tipo de processo, aplicação e tipo de produto.

Tabela 2.1 – Produção de revestimentos cerâmicos por processo 2005 (Milhões m²)

Processo	Produção	Participação (%)
Via seca	369	65
Via úmida	199	35
Total	568	100
Aplicação	Produção	Participação (%)
Piso	385	68
Parede	145	25
Fachada	10	2
Porcelanato	28	5
Total	568	100
Produto	Produção	Participação (%)
Semi-porosos	232	41
Porosos	170	30
Semi-grês	102	18
Grês	40	7
Outros	24	4
Total	568	100

Fonte: ANFACER – Cerâmica Portobello

Cabe observar que a produção de pisos corresponde a 68% do total e o porcelanato participa com apenas 5% do total da produção brasileira de revestimento cerâmico. A título de comparação, 58% da produção italiana de revestimento cerâmico é porcelanato (Figura 2.24), um produto de maior valor agregado.

As maiores vendas de revestimentos cerâmicos, em 2005, partiram do Estado de São Paulo, com participação de 59% do total Brasil, seguido da Região Sul com 29%, o Nordeste com 9% e demais regiões com 3%.

A região que mais consumiu revestimento cerâmico em 2005 foi o Sudeste, com 48,5% de participação, seguindo a região Nordeste com 19%, Sul com 17,6%, Centro-Oeste com 9,5%, e Norte com 5,4% (CONSTANTINO et al, 2006).

Cabe observar que a produção de pisos corresponde a 68% do total e o porcelanato participa com apenas 5% do total da produção brasileira de revestimento cerâmico. A título de comparação, 58% da produção italiana de revestimento cerâmico é porcelanato, um produto de maior valor agregado.

As maiores vendas de revestimentos cerâmicos, em 2005, partiram do Estado de São Paulo, com participação de 59% do total Brasil, seguido da Região Sul com 29%, o Nordeste com 9% e demais regiões com 3%.

A região que mais consumiu revestimento cerâmico em 2005 foi o Sudeste, com 48,5% de participação, seguindo a região Nordeste com 19%, Sul com 17,6%, Centro-Oeste com 9,5%, e Norte com 5,4% (CONSTANTINO et al, 2006).

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). “Porcelanato” é o termo que se refere às características técnicas do produto que substancialmente lembram as porcelanas (PALMONARI, 1989). Segundo a NBR 13818/97 tecnicamente o porcelanato pertence ao grupo Bia cuja absorção de água situa-se entre 0 e 0,5%.



Figura 2.24 – Revestimento cerâmico tipo Grês-porcelanato

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia utilizada, bem como os equipamentos e técnicas de caracterização. O fluxograma mostrado na Figura 6 ilustra o procedimento e a metodologia do trabalho.

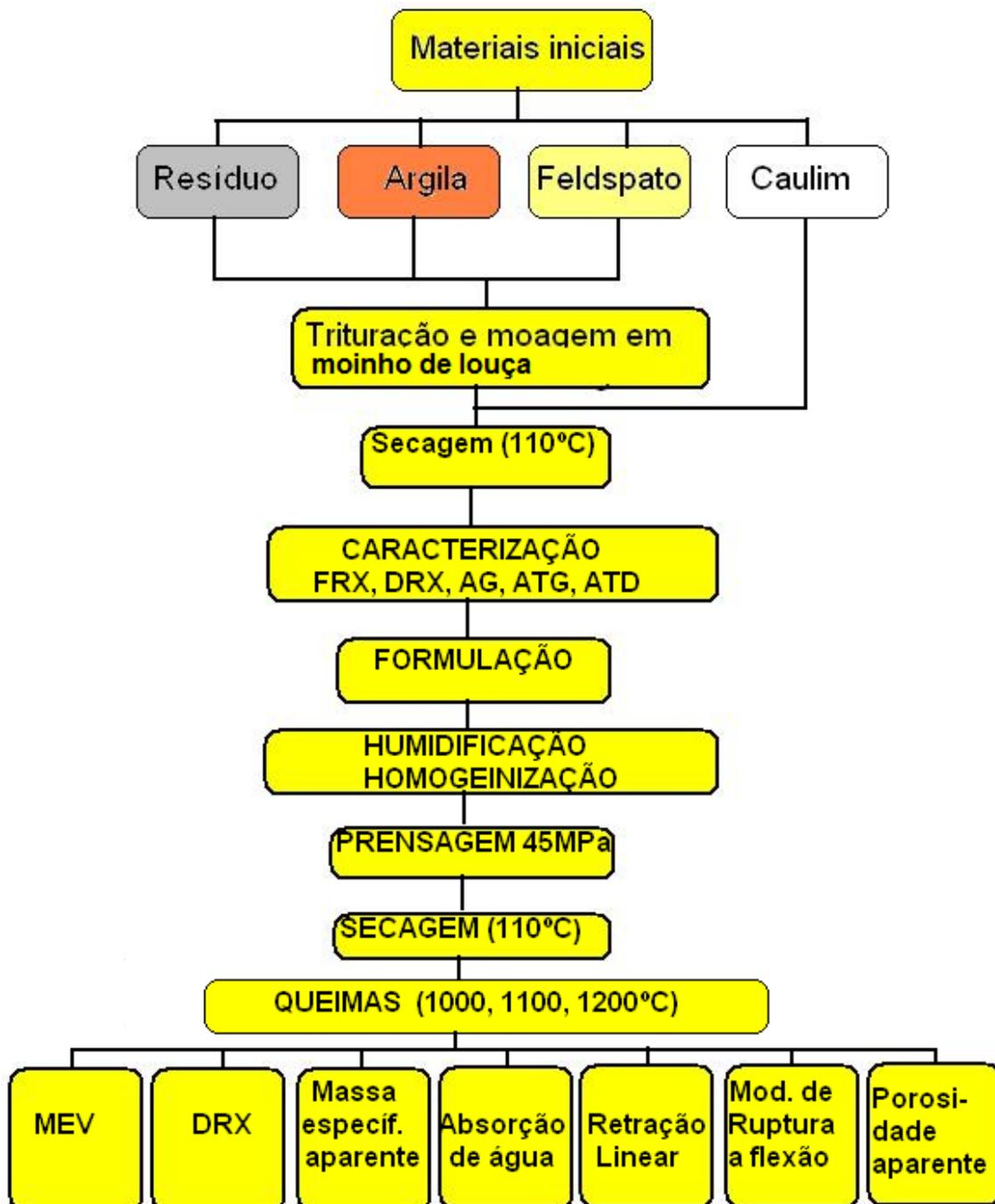


Figura 3.1 – Fluxograma da Metodologia Experimental adotada

3.1. MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1. Argila

A argila utilizada nesse trabalho é medianamente plástica e foi fornecida por indústria cerâmica de pisos e revestimentos, localizada no município de Camaçari, integrante do pólo cerâmico do Recôncavo Baiano e da Região Metropolitana de Salvador – RMS, do estado da Bahia, proprietária das jazidas. O material foi coletado nos boxes de matérias-primas da empresa e submetida a um processo de secagem em estufa a 60° C por 24 h, moída em moinhos de martelo com grelha de 9 mm de diâmetro a fim de desagregá-la, em seguida foi seca em estufa a 110°C até massa constante; depois de seca foi submetida a uma moagem em moinho planetário, por 3 h com rotação de 230 rpm, e peneirada por via úmida para uma granulometria abaixo de 44µm (325 mesh) secando-a novamente para retirar a umidade.

Quando na presença de água, devido aos argilominerais, este material apresenta uma serie de propriedades como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensão aquosa que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. (MORAES, 2007).

3.1.2. Caulim

O Caulim utilizado nesse trabalho foi fornecido por indústria cerâmica de pisos e revestimentos, localizada no município de Camaçari, integrante do pólo cerâmico do Recôncavo Baiano e da Região Metropolitana de Salvador – RMS, do estado da Bahia, proprietária das jazidas. O material foi coletado nos boxes de matérias-primas da empresa.

3.1.3. Feldspatos

O feldspato utilizado nesse trabalho é proveniente do Distrito Pegmatítico de Castro Alves, localizado no município de Castro Alves – BA, fornecido por empresa de mineração. O material foi coletado na descarga da peneira de expedição com granulometria inferior a 44 µm (325 mesh) e ensacamento de produto acabado da empresa.

3.1.4. Resíduo de esmeraldas.

O resíduo foi obtido na planta industrial de beneficiamento de rejeitos proveniente da extração de esmeraldas da Mineração Bom Jesus na Serra da Carnaíba, garimpo da Carnaíba de Cima, município de Pindobaçu-Bahia, pertencente ao Sr. José da Silva Linhares.

A Mina Bom Jesus, conforme pode ser vista no Mapa Geológico de Detalhe, escala 1:4000, Cap. 2, Fig. 1.1, está localizado na parte central do corpo de serpentinito, onde é cortado pela principal falha geológica, tendo o seu Shaft principal ao lado desta falha, que é a principal via de ligação entre o **granito e o serpentinito**. Que são as duas litologias indispensáveis para a formação das esmeraldas da Serra da Carnaíba. O resíduo foi coletado secado em estufa a 110° por 24 horas, moído em moinho triturador centrífugo de porcelana com esferas de ¾” de porcelana, durante 20 minutos e passado na peneira 325 mesh para em seguida ser misturado aos outros componentes nas formulações definidas.

3.2. CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS PRINCIPAIS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas por técnicas de: Fluorescência de Raios X (FRX); Difração de Raios X (DRX); Análise Granulométrica (AG); Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termodiferencial (ATD).

3.2.1. Análise Química

Foi utilizado o Laboratório de Ensaios do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) na realização da análise química das matérias-primas. A técnica utilizada foi a fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX), e o equipamento utilizado foi o EDX 700 da Shimadzu.

Optou-se pelo método semiquantitativo, numa atmosfera a vácuo, para realização destas análises. As matérias-primas foram moídas até granulometria inferior a 325 mesh (44 µm). Os resultados obtidos são apresentados na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes. Apenas os elementos entre Na (12) e U (92), são detectados, isto devido à limitação do método. Recomenda-se para este ensaio temperatura de 1000°C ou 1050°C, para este trabalho optou-se pela temperatura de 1200°C, devido ser esta uma das temperaturas previstas para a queima dos corpos-de-prova.

3.2.2. Análise Mineralógica

Foram realizados ensaios de DRX com o material moído abaixo de 325 mesh (44 μm) para análise mineralógica das matérias-primas e das fases formadas após a queima dos corpos-de-prova. Foi utilizado no Laboratório de Ensaios do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) o equipamento um XRD – 6000 da Shimadzu com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Foi utilizada tensão de 40kV e corrente de 30mA, a varredura variando de 2° a 80° para 2θ , com uma velocidade de $2^\circ/\text{min}$ $0,02^\circ/\text{passo}$. As fases de cada matéria-prima e o produto final foram analisadas por comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões do programa de computador JCPDF, cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.2.3. Análises Térmicas

Foram utilizados o Analisador Termogravimétrico TGA-51H Shimadzu alocado no Laboratório de Ensaios de Materiais do CTGÁS e o Analisador Termodiferencial Modelo RB – 3000 – 20 alocado no Laboratório de Ensaios de Materiais da UFRN para avaliar as matérias-primas objeto deste estudo. Nas análises foram utilizadas massas em torno de 15 mg, com granulometria inferior a 325 mesh, sob um fluxo de ar sintético de 50 ml/min. O aquecimento foi obtido a uma taxa de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$., para a análise termogravimétrica e de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$, para a análise Termodiferencial, a temperatura iniciando aos 27°C aproximadamente até 1100°C . A curva derivada da TG denominada DrTG foi elaborada utilizando-se o programa de computador TA-60 da Shimadzu específico para análises térmicas, após o que foi feita a análise dos resultados.

3.2.4. Análise Granulométrica

Foi utilizada a técnica de classificação de partículas por difração a laser para fazer a análise granulométrica. As matérias-primas foram moídas em moinho planetário por 3 horas a uma velocidade de 230 rpm. O Granulômetro a Laser modelo 920L, Cilas, foi o equipamento utilizado nesta classificação, este equipamento está alocado no Laboratório de Cerâmica e Metais Especiais da UFRN. Para fazer a dispersão foram utilizadas 2g de amostra para cada 2 ml de detergente neutro em 10 ml de água destilada. Esta atividade foi realizada em um tempo de 60 segundos em um meio

ultrassônico. O resultado foi fornecido pelo programa de computador *The Particle Expert*.

3.3. PREPARAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

As amostras de Argila, Caulim, Feldspato e Resíduo foram acondicionados em sacos plásticos, coletadas e identificadas como: ARGILA MAGRA BA, CAULIM BA, FELDSPATO BA E RESÍDUO DA LAVRA DE ESMERALDAS DA MINERAÇÃO BOM JESUS, SERRA DA CARNAÍBA DE CIMA, MUNICÍPIO DE PINDOBAÇU-BA.

As amostras passaram por um processo de moagem em moinho de bolas de porcelana para obtenção de uma granulometria inferior a peneira ABNT 325 (# 0,044 mm). Com a massa semi-úmida (umidade $\pm 7\%$) foram conformados 100 corpos de prova prismáticos de (6,0 x 2,0 x 0,6) cm sendo 20 (vinte) de cada mistura, pelo processo de prensagem, para isto, utilizou-se uma prensa de laboratório. Os corpos de prova foram colocados em uma estufa a 110^oC onde permaneceram durante 24 horas para remoção total da umidade. Com 05 corpos de prova de cada mistura secos à 110^oC, foram determinadas as seguintes características: cor Munsell após secagem (para estimativa após queima), retração linear de secagem e tensão de ruptura à flexão.

Os demais corpos de prova também secos a 110^oC, foram submetidos a um processo de queima em forno elétrico até alcançar as temperaturas de 1000^oC, 1100^oC e 1200^oC onde permaneceram nesse patamar isotermicamente por 30 min. A velocidade de aquecimento do forno foi controlada a um gradiente de 10^oC/min. Após o patamar isotérmico, o forno foi desligado e os corpos de provas foram resfriados lentamente (± 7 °C/min. Até 800^oC) dentro do próprio forno. Tal ciclo de queima já havia sido comprovado em trabalhos anteriores nesse programa de mestrado como adequado para cerâmica de revestimento. Também (Biffe, 2002) recomenda um ciclo de queima semelhante para obtenção de material vitrificado com baixa porosidade. Com estes corpos de prova foram determinadas as seguintes características: cor Munsell após a queima, perda ao fogo, retração linear após a queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão.

Após as caracterizações das matérias-primas, todas abaixo de 325 mesh, foram elaboradas cinco misturas cerâmicas denominadas de MISTURA A, B, C, D, e E. A mistura A foi usada como referência e foi reproduzida da composição formada por materiais do recôncavo baiano (os mesmos do presente trabalho) tendo sido apresentada como formulação MJ4 no trabalho de dissertação de mestrado da UFRN-PPGEM-CT (BRITO, J.F.; ACCHAR, W.- 2009) considerado naquele e comprovado nesse trabalho, como próprio para fabricação de Grês-Porcelanato, com percentuais de Argila(30%), Caulim(30%) e Feldspato (40%). As demais misturas foram elaboradas substituindo-se o feldspato por resíduo da extração de esmeraldas nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40% (sem feldspato) respectivamente.

A mistura E não apresenta feldspato, substituído pelo resíduo de esmeralda. Os resultados das análises executadas nesta massa serão comparados com os resultados da massa básica para possível recomendação o seu uso como matéria-prima substituta. As formulações testadas estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Formulação das matérias-primas testadas

AMOSTRA	MISTURA“A	MISTURA“B	MISTURA“C	MISTURA“D	MISTURA“E
ARGILA	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %
CAULIM	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %
FELDSPAT O	40 %	30 %	20 %	10 %	-----
RESÍDUO	-----	10 %	20 %	30 %	40 %

A formulação A, já testada por Brito(2009), apresentou características de Grês Porcelanato. Espera-se que as formulações propostas nos percentuais da Tabela 3 venham a ter viabilidade técnicas e operacionais que possam ser utilizadas nas indústrias de revestimentos cerâmicos, com a substituição parcial ou total do feldspato pelo resíduo de esmeralda.

Tabela 3.2 - Limites recomendados para revestimentos cerâmicos conforme NBR 13818/1997.

MASSA CERÂMICA PRENSADA	Grupo de Absorção Bla	Grupo de Absorçã o Blb	Grupo de Absorção Blla	Grupo de Absorçã o Bllb
Módulo de resistência à Flexão. (Média)	≥ 35 Mpa	≥ 30 Mpa	≥ 22 Mpa	≥ 18 Mpa
Módulo de resistência à Flexão Individual (min.)	32 Mpa	27 Mpa	20 Mpa	16 Mpa
Absorção de Água (Média)	≤ 0,5 %	0,5 < Abs ≤ 3 %	3 < Abs ≤ 6,0 %	6 < Abs ≤ 10 %
Absorção de Água (máx.)	0,6 %	3,3 %	6,5 %	11 %

FONTE: NBR 13818/1997

3.4. PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Foi utilizada uma prensa Schultz com capacidade para 76 MPa locada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do CEPED. Foi utilizada uma pressão de 31 MPa para prensar as amostras. Após a prensagem pode-se constatar que todos os corpos-de-prova apresentaram resistência a verde satisfatória, não apresentando nenhuma quebra durante o manuseio. Os corpos-de-prova obtidos foram identificados, pesados e medidos. O padrão utilizado para as dimensões dos corpos-de-prova foi de 60x20x6 mm.

3.5. SECAGEM E QUEIMA DOS CORPOS-DE-PROVA

Os corpos-de-prova foram colocados em uma estufa a 110°C para secagem por 24 horas até obter massa constante. Em seguida, os corpos-de-prova secos, foram medidos com paquímetro *Starret*, com resolução de 0,05mm, em suas três dimensões, altura, comprimento e largura. Também foram pesados em balança analítica – Mark 4100 com resolução de 0,01g da Tecnal, locada no Laboratório de

Materiais Cerâmicos do CEPED. Esses valores foram utilizados para determinar a densidade à verde dos corpos-de-prova. O valor do comprimento inicial (L_0), de forma isolada, foi utilizado para posterior determinação da retração linear de queima (RL). A etapa de queima dos corpos-de-prova foi realizada em um forno elétrico Flyever com controle de potencia PWC e controle de temperatura FE 50 RP, Laboratório de Materiais Cerâmicos do CEPED. As temperaturas de queima utilizadas foram de 1000, 1100 e 1200°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e o patamar da temperatura máxima foi de 30 minutos. O resfriamento ocorreu a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 800°C a partir daí o resfriamento aconteceu de forma natural, com as amostras dentro do forno desligado, até alcançar a temperatura ambiente (Figura 3.2).



Fig.3.2 – Corpos de provas sinterizados

3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS

Para avaliar as propriedades finais de cada massa, foram realizados ensaios e avaliação mineralógica por difração de raios X (DRX), absorção de água (AA), retração linear de queima (RL), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA), tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF), análise micro estrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para os ensaios de AA, RL, MEA, PA e TRF, utilizaram-se os corpos-de-prova nas mesmas dimensões, obtidas após a queima.

3.6.1. Absorção de Água

A absorção de água é a porcentagem, em peso, do valor de água absorvido pelo corpo-de-prova queimado. Os corpos-de-prova foram secos em estufa a 110°C por 24 horas e em seguida foram pesados em balança analítica – Mark 4100 com

resolução de 0,01g da Tecnal, do Laboratório de Materiais Cerâmicos do CEPED. Depois foram submersos em água destilada por vinte e quatro horas. Passado esse tempo, os corpos-de-prova foram removidos e o excesso de água superficial foi retirado com um pano umedecido e novamente foram pesados a fim de calcular o valor de água que cada corpo-de-prova absorveu de acordo com a Equação a baixo:

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (1)$$

Sendo AA a absorção de água em porcentagem; P_u o peso do corpo-de-prova úmido (em g); e P_s o peso do corpo-de-prova seco (em g). Os resultados foram obtidos pela média aritmética de quatro valores em corpos-de-prova distintos. (NBR 13818:1997)

3.6.2. Porosidade Aparente

A porosidade aparente (PA) é a medida, em porcentagem, do volume de poros aberto do corpo-de-prova em relação ao seu volume total. Além das medições realizadas para o cálculo da absorção de água, os corpos-de-prova foram pesados imersos em água, após 24h submersos, a fim de se calcular a porosidade aparente, de acordo com a seguinte equação:

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (2)$$

Sendo PA a porosidade aparente em porcentagem; P_u o peso (em g) do corpo-de-prova úmido; P_s o peso (em g) do corpo-de-prova seco (em g); e P_i o peso (em g) do corpo-de-prova imerso em água. Os resultados foram obtidos pela média aritmética de quatro valores em corpos-de-prova distintos.

3.6.3. Retração Linear

Retração linear é a variação da dimensão linear do corpo-de-prova após a queima, em porcentagem, depois de submetido a condições específicas de temperatura. Valores positivos indicam que houve retração, e valores negativos, indicam que houve expansão. Os corpos-de-prova foram medidos com paquímetro Starret com resolução de 0,05 mm, e com os valores dos seus comprimentos, calculou-se a retração linear de queima (RL) utilizando-se a seguinte Equação:

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

Sendo RL a retração linear de queima em porcentagem; L_o o comprimento (em mm) inicial (após secagem) do corpo-de-prova; e L_f o comprimento (em mm) do corpo-de-prova após a queima. Os resultados foram obtidos pela média aritmética de quatro valores em corpos-de-prova distintos.

3.6.4. Massa Específica Aparente

A Massa Específica Aparente (MEA) é a razão da massa do corpo-de-prova pelo volume. A MEA foi determinada utilizando-se a seguinte Equação:

$$MEA(g / cm^3) = \frac{PA}{AA} = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (4)$$

Os valores e o procedimento utilizados foram os mesmos dos itens 5.6.1. e 5.6.2. Os resultados foram obtidos pela média aritmética de quatro valores em corpos-de-prova distintos.

3.6.5. Tensão de Ruptura à Flexão em 3 Pontos

Para este ensaio foi utilizada uma máquina universal de ensaios da Shimadzu, modelo AG-I com 250 kN de capacidade, do Laboratório de Materiais Cerâmicos do CEPED, Figura 3.3, sendo utilizada, para este ensaio uma célula de carga com capacidade de 50 kN e sensor de carga máxima de 0,5 kN, a fim de se obter maior precisão dos resultados. Para realizar o cálculo, os corpos-de-prova foram medidos nas três dimensões, utilizando-se em seguida a seguinte equação para cálculo das tensões:

$$MRF(MPa) = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (5)$$

Sendo F é a força aplicada (em N); L a distância entre as duas barras de apoio (em mm); b a medida da base do corpo-de-prova (em mm); e h a altura do corpo-de-prova (em mm). Os resultados foram obtidos pela média aritmética de quatro valores em corpos-de-prova distintos.

A finalidade deste ensaio é o cálculo da tensão de ruptura sendo esta a tensão necessária para romper um corpo-de-prova.



Figura 3.3 – Vista da Máquina de Flexão CEPED

3.6.6. Análise Microestrutural

As amostras foram analisadas, do ponto de vista da porosidade utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar as eventuais transformações de fase a fim de identificar as porosidades nos corpos-de-prova. Foi utilizada uma pequena parte de corpo-de-prova de cada conjunto de amostras, cada parte foi fraturada para submeter à análise de formas:

1. Microestrutura externa, com o objetivo de avaliar, principalmente, a porosidade aberta e a textura do material; e
2. Microestrutura interna, com o objetivo de avaliar, principalmente, as fases formadas, bem como a porosidade fechada.

As amostras foram ensaiadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo SSX-550 da marca Shimadzu, sem nenhum tratamento prévio de lixamento ou polimento. Estas foram metalizadas para tornarem-se condutoras, depois foram fixadas em um porta amostras de alumínio com uma fita condutora de carbono. Para analisar as amostras do ponto de vista das fases formadas, as mesmas foram observadas na superfície da fratura, atacadas com ácido fluorídrico (HF) numa concentração de 2% em água destilada (H₂O) buscando a revelação principalmente da mulita, formada durante a queima.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas foram caracterizadas química e mineralogicamente com o objetivo de identificar suas composições, seus elementos e suas fases.

4.1.1. Caracterização Química (FRX)

A Tabela 4.1 abaixo apresenta a composição química das matérias-primas, em forma de óxidos, utilizadas neste trabalho, em percentual mássico, obtidos por fluorescência de raios X. Os elementos, em termos qualitativos e quantitativos, estão de acordo com o catálogo de matérias-primas (CBPM-IPT,2006).

A argila apresentou como constituintes básicos os óxidos de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3), entretanto apresenta também 2,36 % de óxido de ferro (Fe_2O_3) que é indesejável para queima clara. Para (BIFFI, 2002) as argilas com certo percentual de ferro são utilizadas na Europa na queima de grés-porcelanato, sendo que o óxido de titânio pode contribuir para atenuar o efeito do óxido de ferro. Os óxidos alcalinos (potássico e sódico) e alcalinos-terrosos (cálcico e magnésico) juntamente com o óxido de ferro atuam como fundentes (JORDAN, 1999).

Os óxidos de potássio (K_2O) e de sódio (Na_2O) presentes no feldspato em quantidades consideráveis, principalmente o K_2O eficaz para o porcelanato (BORBA et al., 1996), são fundentes que contribuem para a redução da temperatura de queima, muito útil em porcelanato (BORBA et al., 1996). O óxido de ferro também presente no feldspato está de acordo com uso sistemático em porcelanato na Europa.

O caulim apresentou os constituintes básicos sílica e alumina, além dos óxidos de ferro e titânio que apresentaram baixos teores e atuam como fundentes. Os teores de óxidos presentes são, portanto, aceitáveis para utilização na fabricação de porcelanato (BIFFI, 2002).

Tabela 4.1 – Composição Química das Matérias-Primas

Óxidos Presentes	Concentrações em Peso (%)			
	Argila	Feldspato	Caulim	Resíduo de Esmeralda
SiO ₂	67,79	65,83	66,58	52,27
TiO ₂	1,57	-	1,70	0,20
Al ₂ O ₃	24,0	17,53	29,63	15,37
Fe ₂ O ₃	2,36	0,54	0,74	5,35
MgO	0,86	-	0,13	10,25
CaO	0,05	0,06	0,04	3,67
K ₂ O	2,76	11,97	0,82	5,7
Na ₂ O	0,08	3,16	0,07	1,82
P ₂ O ₅	0,16	-	0,12	1,9
F	-	-	-	1,82
BaO	0,10	-	0,03	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,19
MnO				0,17
Rb ₂ O				0,16
ZnO				0,04
NiO				0,04
Outros	0,19	0,91	0,06	0,95

O resíduo da extração de esmeraldas é constituído predominantemente por sílica e alumina apresentando teores elevados dos óxidos de silício (52,27%), alumínio (15,32%), e considerável teor de ferro (5,35%) possivelmente, em boa parte, devido ao uso de equipamentos de corte (rotativa, etc.) mas que pode melhorar a estrutura em temperaturas altas. Os óxidos de magnésio (10,25%), potássio (5,7%), sódio (1,82%) e cálcio (3,67%) apresentaram-se em valores significativos que deverão contribuir como fundentes por ocasião da incorporação do

resíduo nas formulações, formando muita fase líquida a além dos 1100°C. Isso porque é sabido que os fundentes que formam a fase vítrea da microestrutura, influem no comportamento do líquido formado após a queima da cerâmica e conseqüentemente define o dimensionamento da porosidade. Por exemplo, a considerável presença do Magnésio (10,25% de MgO), um cátion que substitui o cálcio, pode desencadear reações que conferem aos corpos cerâmicos uma sinterização de alta densificação. Tem-se ainda a presença de 7,5% de Na₂O+K₂O (álcalis) que, igualmente no feldspato, pode funcionar como um fluxo, ou seja, contribui para a formação de um vidro no interior do corpo cerâmico. Justifica-se assim o interesse da incorporação do resíduo de esmeraldas na fabricação de cerâmica de revestimento como matéria-prima alternativa na substituição parcial ou total do feldspato.

A figura 4.3 representa o diagrama ternário de uma série de feldspatos onde se vê nos vértices o feldspato potássico (ortoclásio), o feldspato sódico (albita), e o feldspato cálcico (anortita) como membro puros (100% de K, Na ou Ca). Na aresta que une o ortoclásio à albita, temos a série dos feldspatos alcalinos onde se encontra a sanidina, um feldspato complexo.

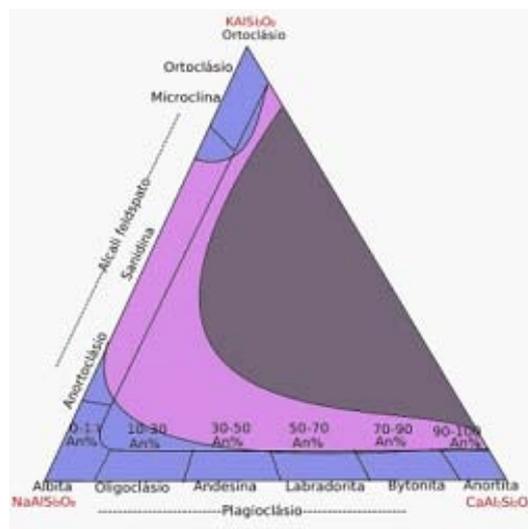


Figura 4.1 – Diagrama de feldspatos (Zimbres, 2007)

Esses álcali-feldspatos formam uma série contínua em altas temperaturas, e em baixas temperaturas se separam formando dois feldspatos no mesmo cristal, numa estrutura conhecida como pertita, onde lamelas de feldspato sódico se alternam com lamelas de feldspato potássico.

4.1.2. Caracterização Mineralógica (DRX)

As Figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 a seguir, apresentam os difratogramas das matérias-primas utilizadas, isto é, Resíduo de Esmeralda, Argila, Feldspato e Caulim.

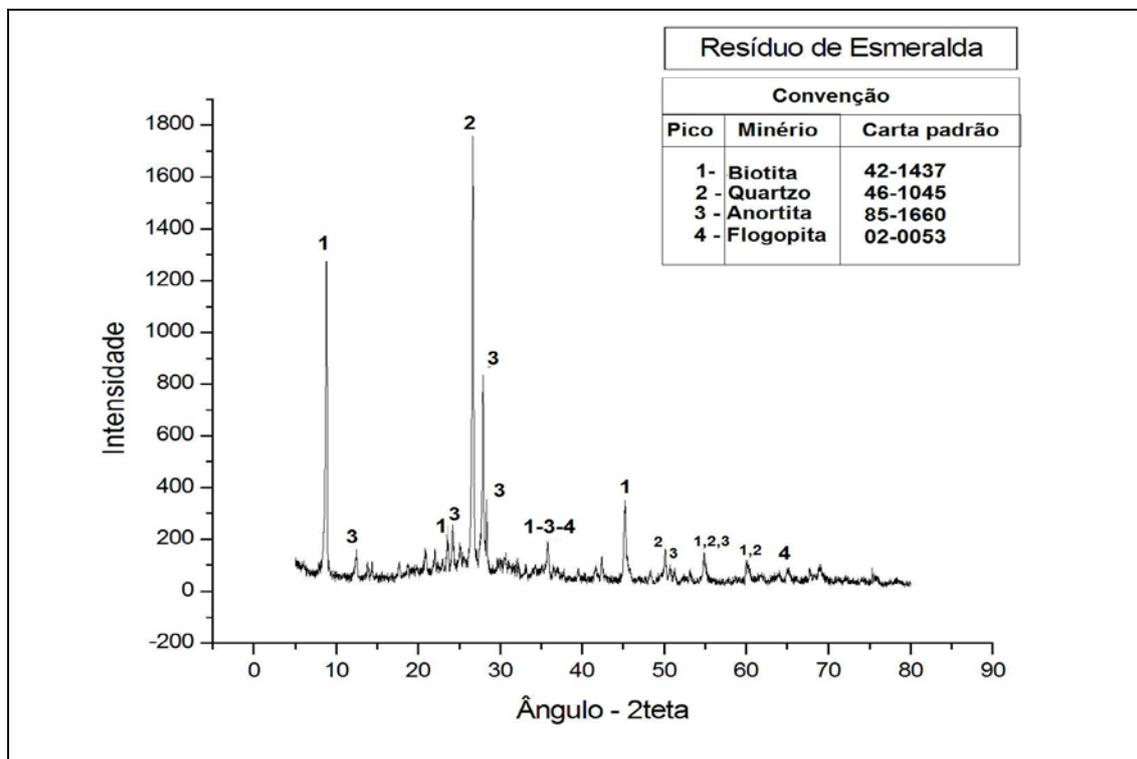


Figura 4.2 – Difratograma do resíduo de esmeraldas -UFBA-IQ(2008)

No difratograma obtido para o Resíduo da extração de esmeralda, Figura 4.4, observa-se diversas fases, entre as quais as micas (biotita e flogopita), o feldspato (anortita) e o quartzo, comprovando a existência dos minérios encontrados nas lavras de esmeraldas da Bahia (CBPM,2005) e dos óxidos de cálcio, sódio e magnésio demonstrados na análise química. A anortita $[Ca(Al_2Si_2O_8)]$ e o quartzo (SiO_2) comprovam sua presença através dos óxidos determinados na análise química (tabela 4.1) através de seus componentes. As micas biotita $[K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH,F)_2]$ e flogopita $[KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ por exemplo, que podem atuar como fundentes em temperaturas maiores de sinterização, ocorrem pela intrusão de pegmatito berilífero em rochas ultrabásicas que desenvolve em seu contato um leito filitoso composto de uma mica intermediária entre biotita e flogopita, no qual estão dispersas as esmeraldas. Associadas a ela encontra-se também o

quartzo, a molibdenita, a apatita, a scheelita, a alexandrita e outros. (CASSEDANNE, 1991).

Na área estudada, a esmeralda concentra-se na zona de interação de filões de pegmatitos ou de granitos metabolizados, com corpos ultramáficos serpentizados. Isso resulta na formação de filões de biotita xistos em geral com núcleo quartzo-feldspático e que são o hospedeiro do berilo verde – a esmeralda (CBPM-1995). Isso pode ser comprovado no DRX do resíduo.

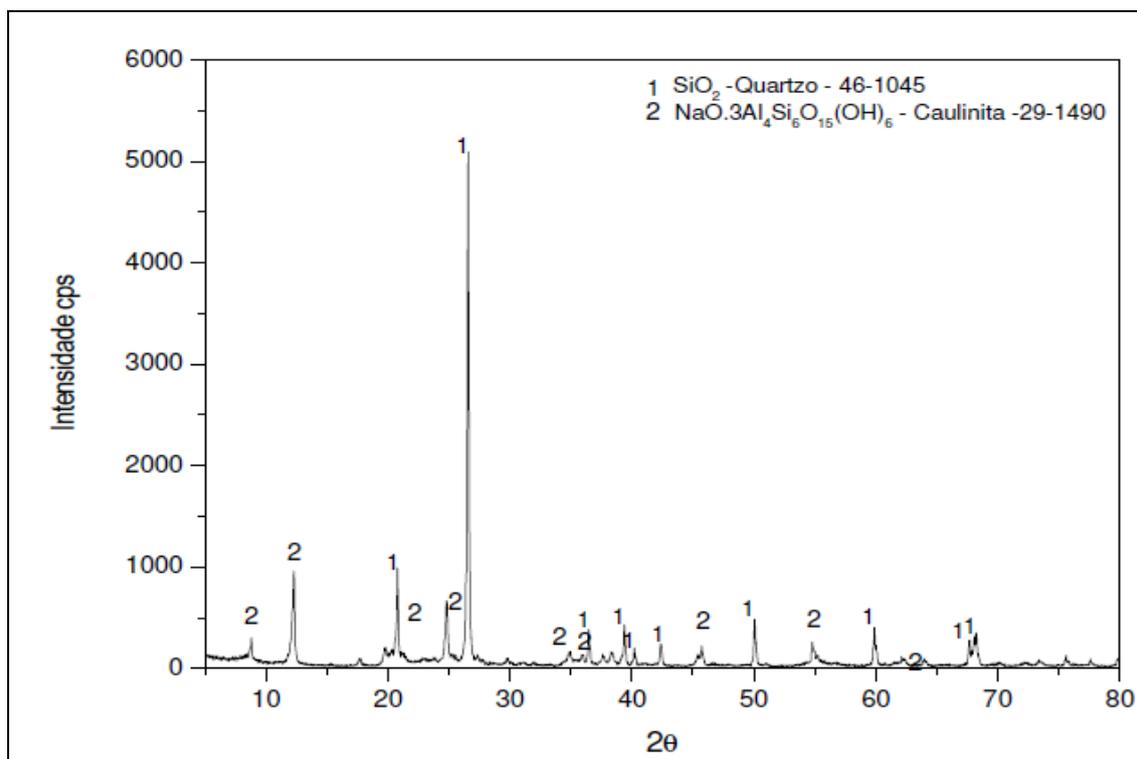


Figura 4.3: Difratograma de raios X da argila (Inst. Química/UFBA, 2008).

No difratograma da argila, Figura 4.5, pode-se observar os picos característicos, podendo identificar as duas fases constituídas: Caulinita e Quartzo, SiO₂. Conforme tabela 4.1, análise de FRX, existem outros minerais presentes, porém não são detectados pelo DRX devido sua baixa concentração (PINHEIRO, 2006)

O difratograma do Feldspato, Figura 4.6, identificou como constituintes majoritários, dois tipos diferentes de feldspatos (Microclínio – KAlSi₃O₈ – e Albita

NaAlSi₃O₈) e Quartzo (SiO₂) em sua estrutura cristalina. Ou seja, o mineral é constituído principalmente de feldspatos sódico e potássico.

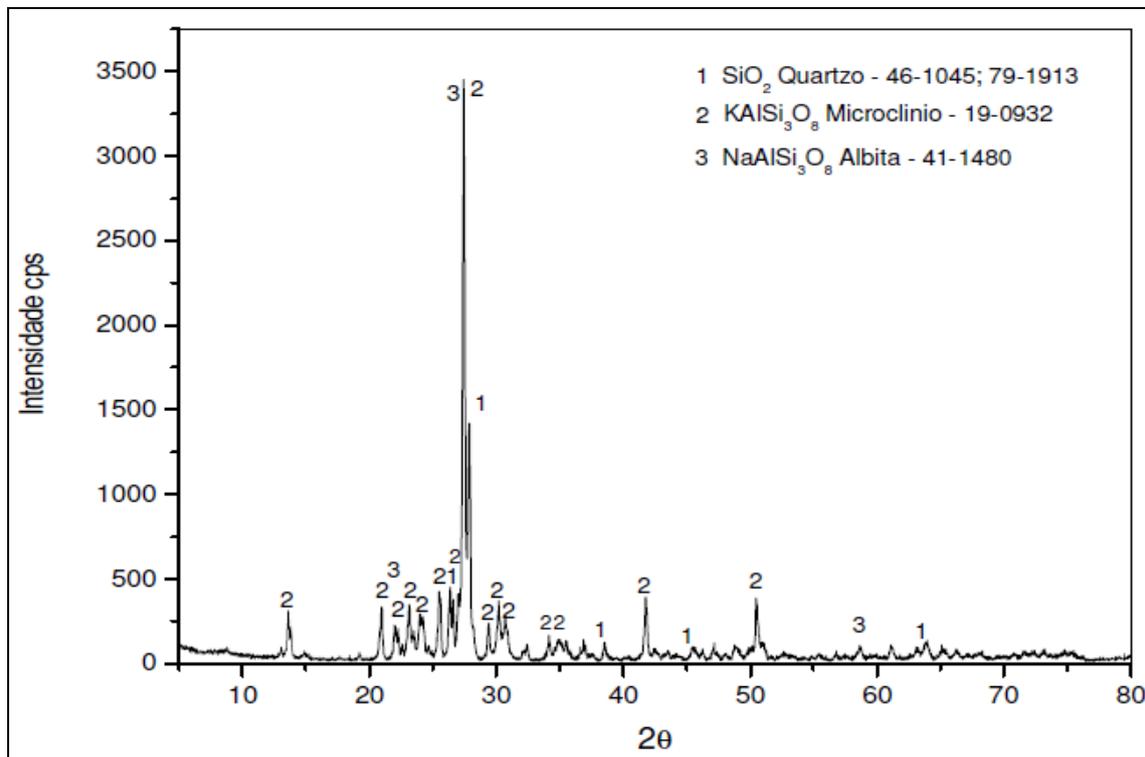


Figura 4.4 – Difratoograma de Raios X do Feldspato – (UFBA-IQ-2008)

O difratograma obtido para o Caulim, Figura 4.7, minério rico no argilomineral Caulinita, apresentou dois tipos de argilominerais: Caulinita e Quartzo. O caulim e a argila do Recôncavo Baiano são argilominerais de queima clara (CBPM-IPT, 2006).

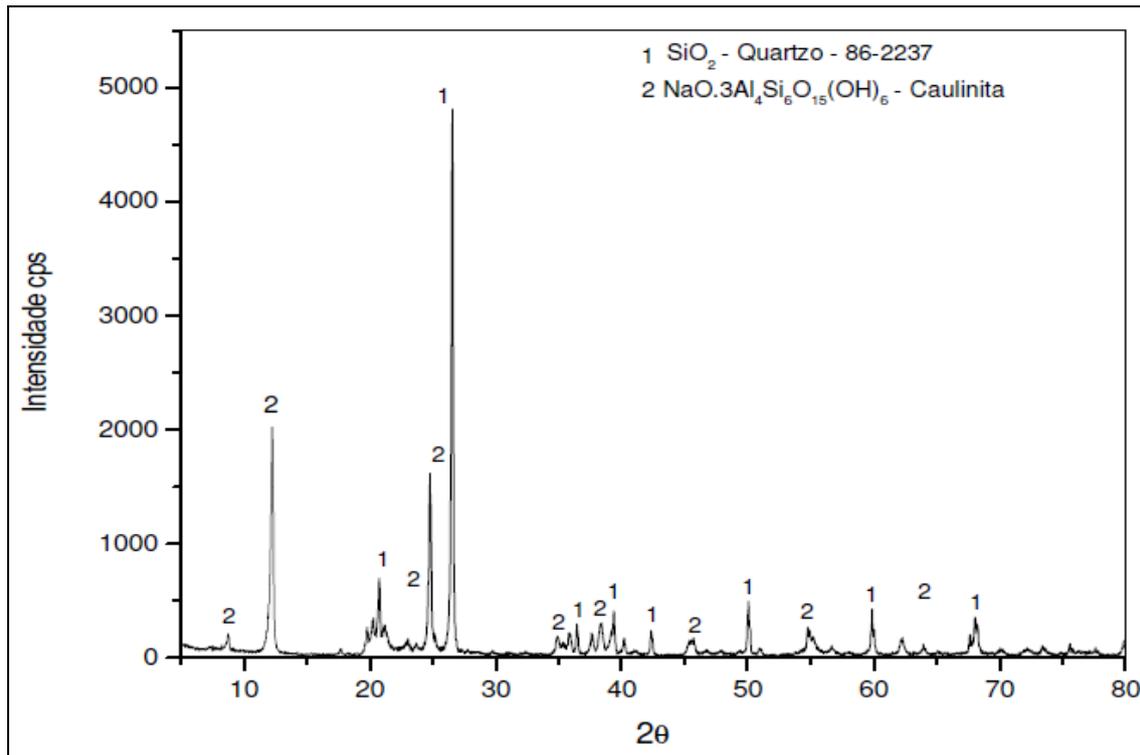


Figura 4.5 – Difratoograma de Raios X do Caolim – (UFBA-IQ-2008)

4.1.3. Análises Térmicas

A Figura 4.8 apresenta o resultado da análise termogravimétrica (TGA) com derivada (DrTGA) da Argila que apresenta conforme a curva termogravimétrica uma perda de massa de 0,785%, entre as temperaturas de 30 e 230°C, devido a perda de água livre e adsorvida. A redução contínua de massa até 8,255%, corresponde a fenômenos físicos, reações químicas e desenvolvimentos de microestruturas. A perda de hidroxila ocorre em 550°C aproximadamente iniciando a formação de metacaulinita. A inversão do quartzo alfa para beta ocorre entre 573 e 900°C. Entre 950 e 1000°C a metacaulinita transforma-se em uma estrutura tipo espinélio e em sílica livre amorfa. O espinélio, que é uma fase instável de não equilíbrio, transforma-se possivelmente em mulita acima de 1075°C, chamada de mulita primária, em função de sua formação em baixa temperatura (BERNARDIN, 2006).

A maior velocidade de perda de massa ocorre provavelmente devido à perda de água de composição e de oxidação de matéria orgânica com liberação de gás carbônico (PINHEIRO, 2006)

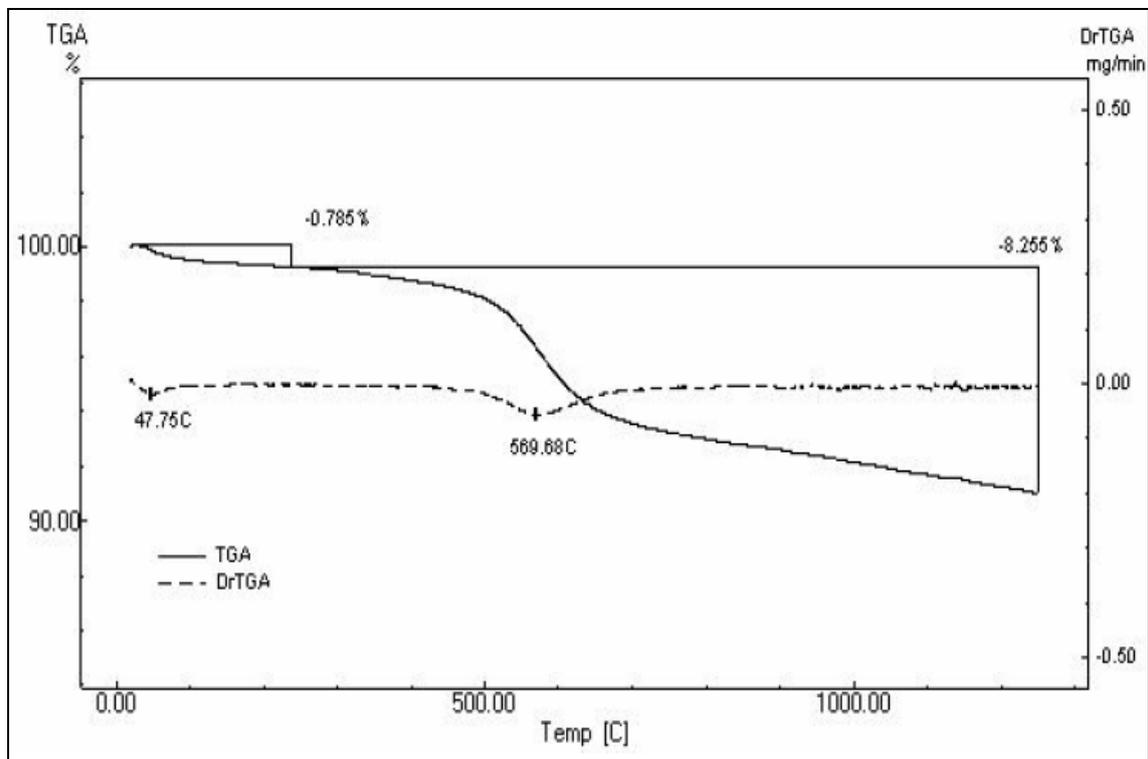


Figura4.6 – Curva Termograv.(TG) com derivada (DrTG) da Argila

A figura 4.9 representa a curva da análise termodiferencial (ATD) da argila. Temos um pico endotérmico a 523,59°C, resultante da perda de água estrutural da caulinita. Para (SANCHES ET AL, 1997), em faixas de temperatura entre 500 e 700°C é que ocorre essa perda. Entre 700 e 900°C a caulinita se transforma em metacaulinita formando espinélio entre 1040 e 1070°C aproximadamente. O pico exotérmico correspondente a temperatura de 1194,13 deve-se à formação de mulita (MORAIS, 2007).

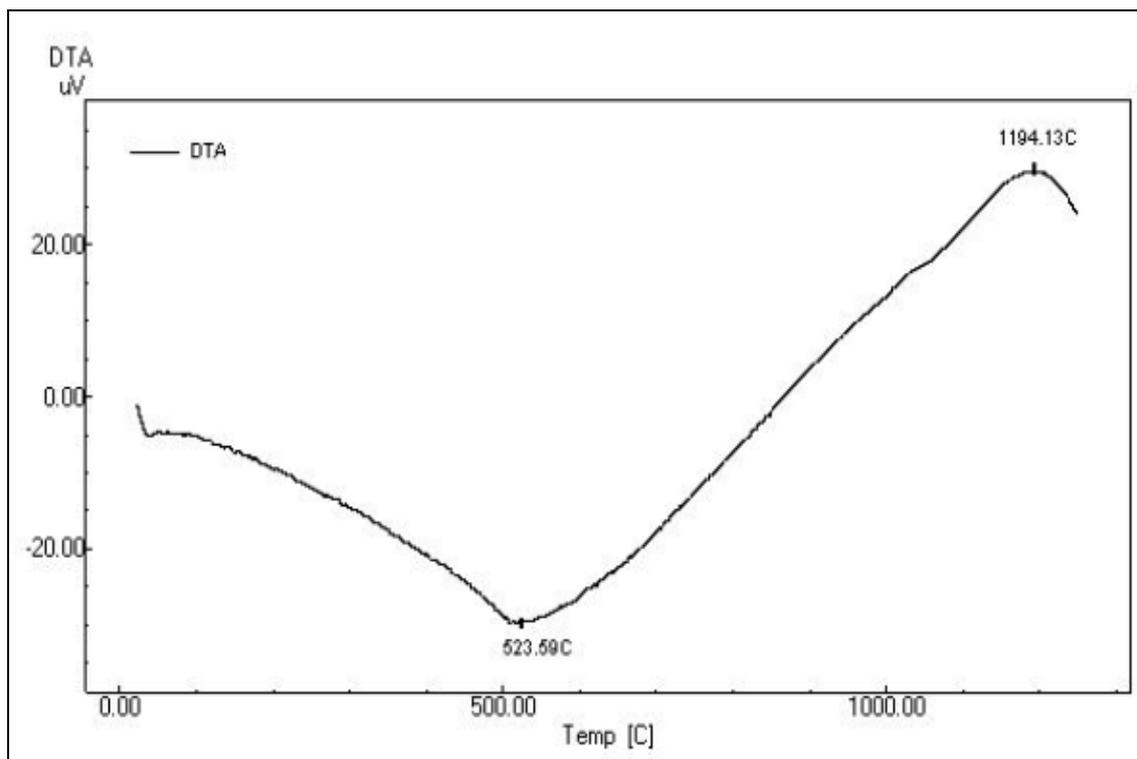


Figura 4.7 – Curva Termodiferencial (ATD) da Argila

As Figuras 4.10 e 4.11 são representações gráficas das análises Termogravimétricas e Termodiferencial respectivamente, do Feldspato. Observa-se que o valor de perda ao fogo foi de 0,555% entre 30 e 150°C. Também há uma redução contínua de massa correspondente à volatilização da matéria orgânica até 1,632%. Entre 700 e 1000°C pode ocorrer a formação de SANIDINA, um feldspato alcalino homogêneo de alta temperatura, dependendo da razão sódio/potássio.

A 990 °C inicia-se nas massas cerâmicas a formação de um líquido eutético a partir do feldspato e sílica. A temperatura do eutético depende do tipo de feldspato; para o feldspato potássico, o eutético forma-se a 990 °C; para o feldspato sódico o eutético forma-se a 1.050 °C. A temperatura mais baixa para formação de líquido apresentada pelo feldspato potássico é benéfica para a redução na temperatura de queima. A presença da albita no feldspato potássico pode reduzir a temperatura de queima por ter ponto de fusão relativamente baixo, também utilizada como fundente, gerando massa vítrea por diminuição da viscosidade e da porosidade. (BERNARDIN, 2006).

A curva obtida na análise termogravimétrica (TG) do FELDSPATO (Figura 4.11), apresenta segundo a curva (TD) um pico endotérmico a 509,18 °C pode ser atribuída à liberação hidroxila de alguma mica existente ou a perda de CO₂ de algum possível carbonato existente, conforme comentado no item anterior. O pico exotérmico a 1157,65 °C indica fase líquida, em função da presença da albita que reduz a temperatura de sinterização, promove a transformação da mulita e a eliminação de porosidade via sinterização por fase viscosa. Segundo Sanchés et AL..(1997), pode ocorrer uma provável mudança de fase do Microclínio (KAlSi₃O₈) para uma Leucita (KAlSi₂O₆) e uma Sílica vitrificada (SiO₂).

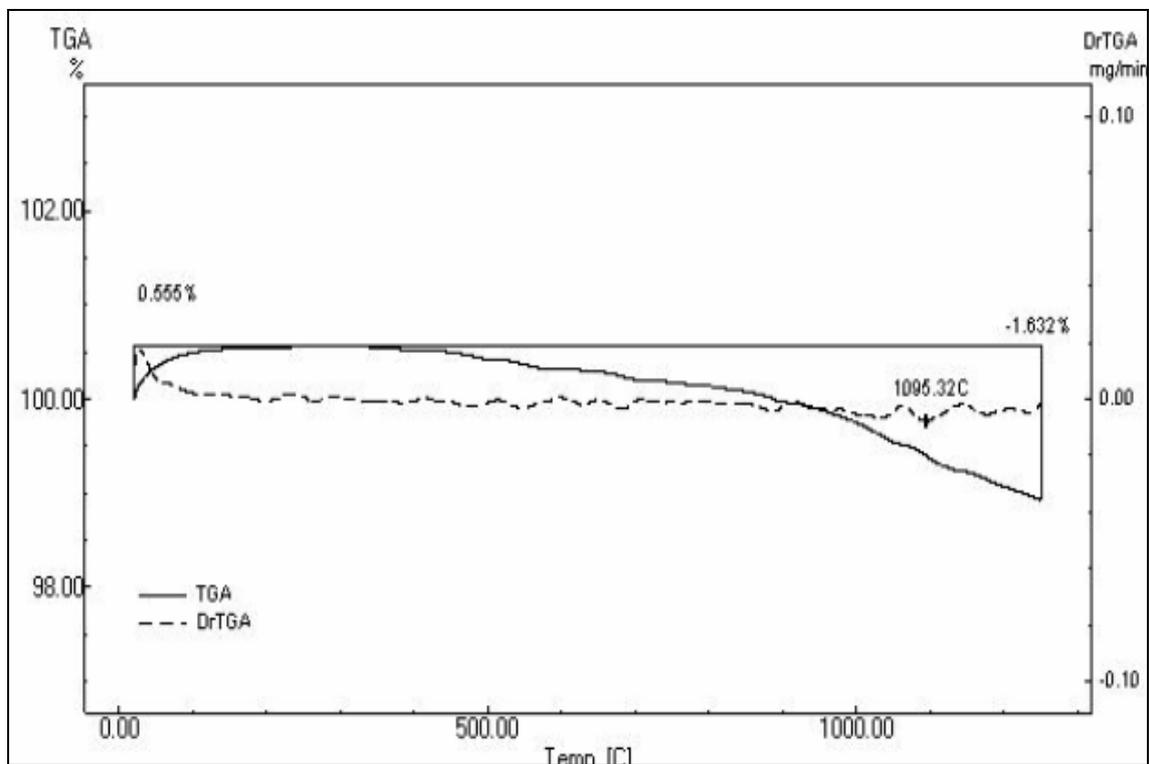


Figura 4.8 – Curva Termograv. (TG) com derivada (DrTG) do Feldspato

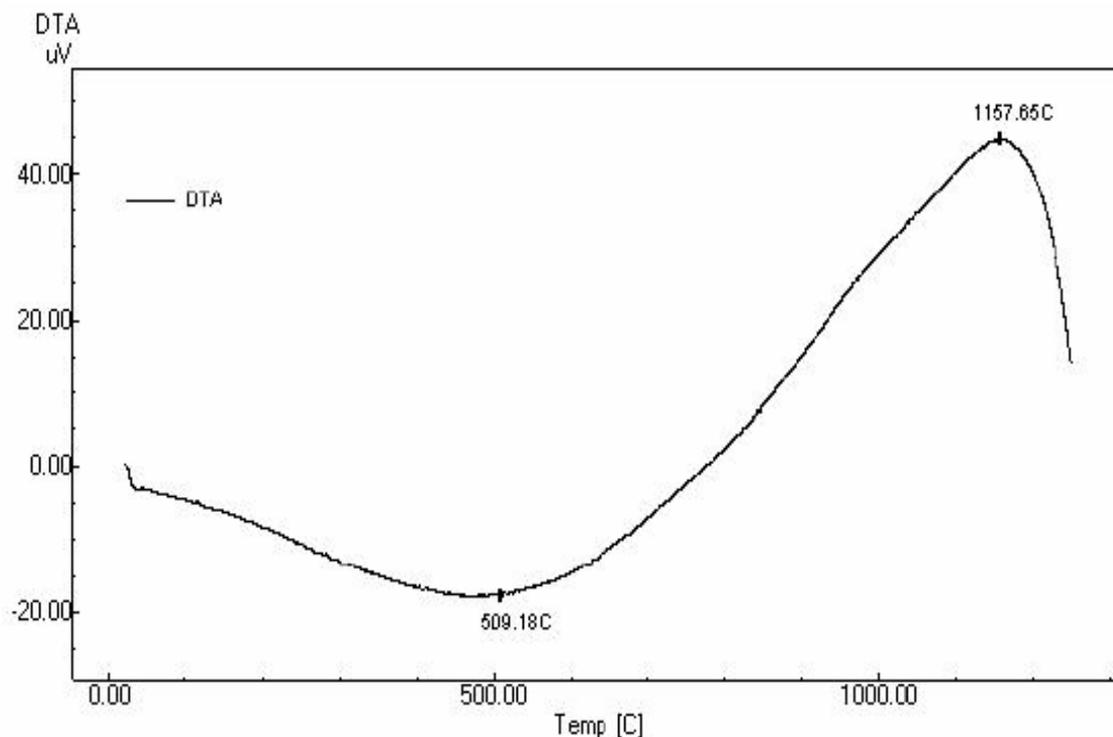


Figura 4.9 – Curva Termodiferencial (ATD) do Feldspato

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam as curvas Termogravimétricas e Termodiferencial, da amostra de caulim. Observa-se, na Figura 4.12 uma redução contínua de massa da caulinita, até uma perda total de massa de 8,559. Por ser uma argila caulinitica, ocorrem os mesmos fenômenos descritos para a argila. De acordo com a curva derivada termogravimétrica (DrTGA) aos 575,47 °C ocorre a maior velocidade de perda de massa. Isto ocorre provavelmente devido a perda de água composicional e de oxidação de matéria orgânica e apresentou curva característica de taxa de aquecimento de 5 °C/min (SANTOS, 1989; ACCHAR,2006).

Na análise termodiferencial (TD) do Caulim, o caulim apresenta segundo a curva (TD) um pico endotérmico a 523,64 °C correspondente a perda de água estrutural da caulinita. Segundo Sanches (SANCHES et al 1997), para faixas de temperatura entre 500°C e 700°C ocorre a maior perda de água estrutural da caulinita, o que ficou demonstrado no gráfico da curva TGA .A caulinita entre 700 °C e 900 °C transforma-se em metacaulinita ocorrendo os demais fenômenos descritos para a argila plástica, o pequeno pico exotérmico em torno de 1000 °C pode ser

atribuído a transformação da caulinita em (espínélio) mulita primária e sílica livre amorfa (BERNARDIN,2006).

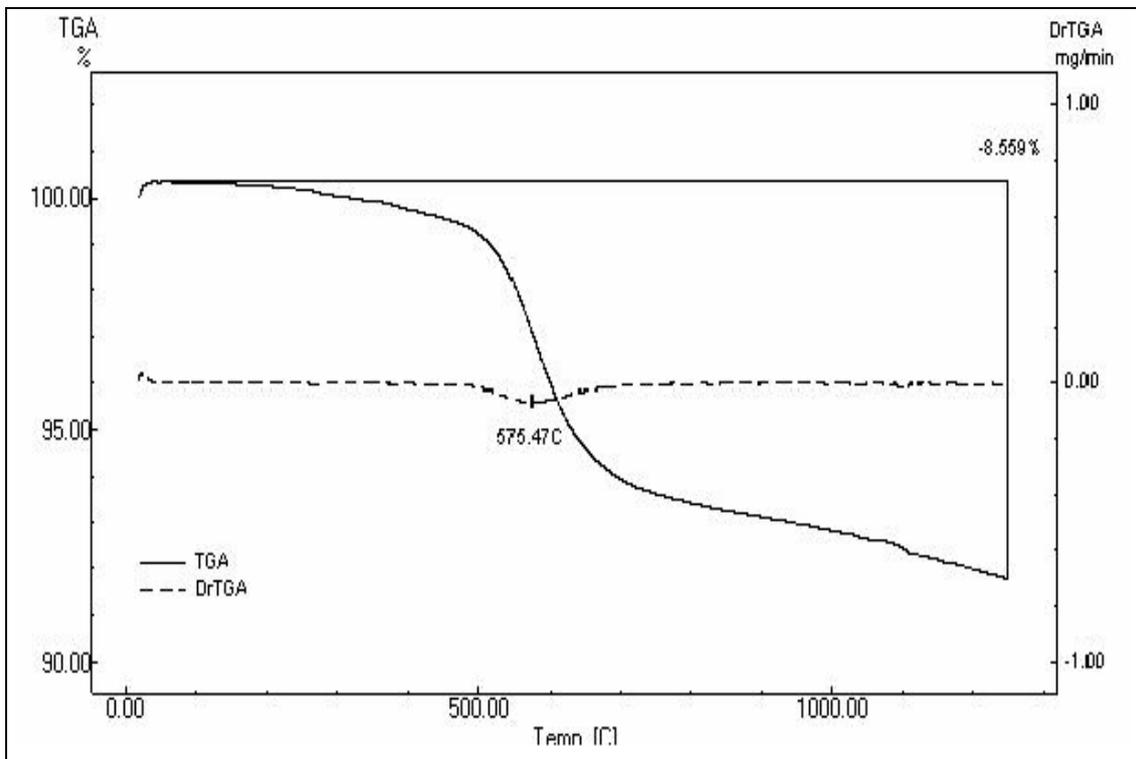


Figura 4.10 – Curva Termograv.(TG) com derivada (DrTG) do Caulim

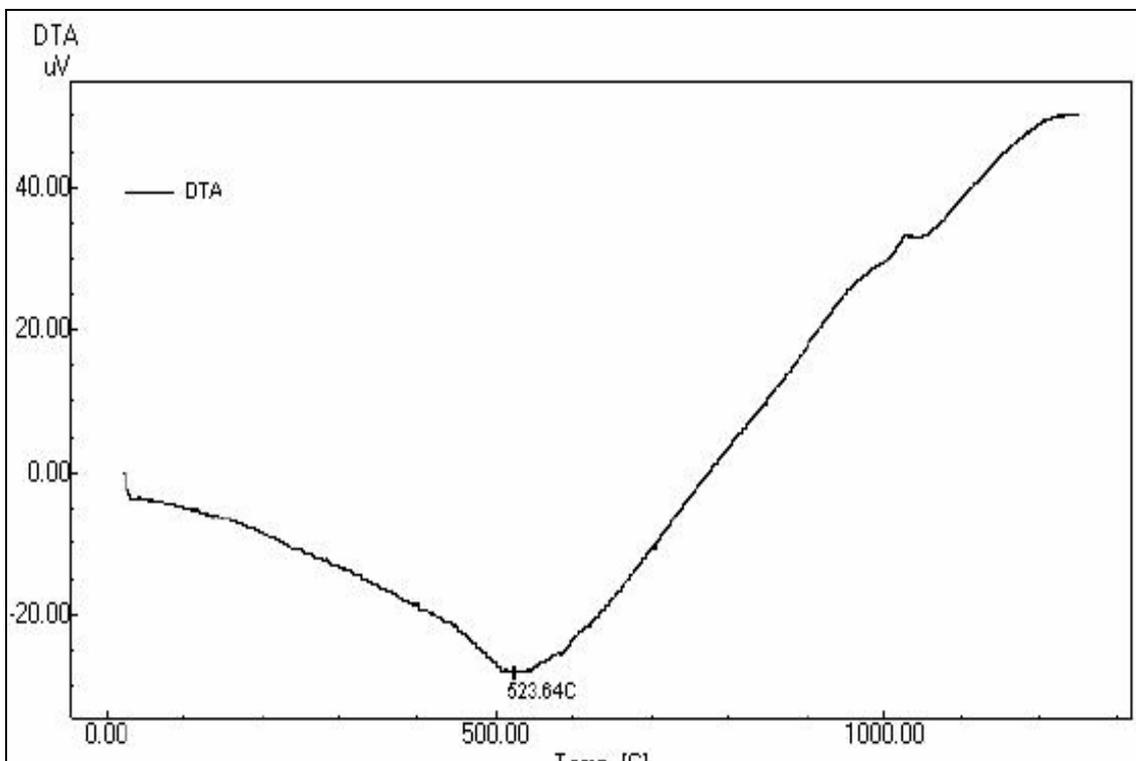


Figura 4.11 – Curva Termodiferencial (ATD) do Caulim.

As Figuras 4.14 e 4.15 representam as curvas Termogravimétricas e Termodiferencial, da amostra do resíduo. A curva ATG, Figura 4.14, representa a curva termo-gravimétrica de perda de massa. A variação de -0,2% entre as temperaturas 40 e 110°C corresponde à perda de água livre. Entre 100 e 750°C há uma perda de 1,0% que pode ser entendido como perda de água adsorvida e daí uma perda de massa maior (cerca de 2,0%) entre 750 e 1170°C, possivelmente referente a queima de material orgânico contaminante devido ao processo de extração no interior das minas, e a decomposição de carbonato de cálcio da anortita.

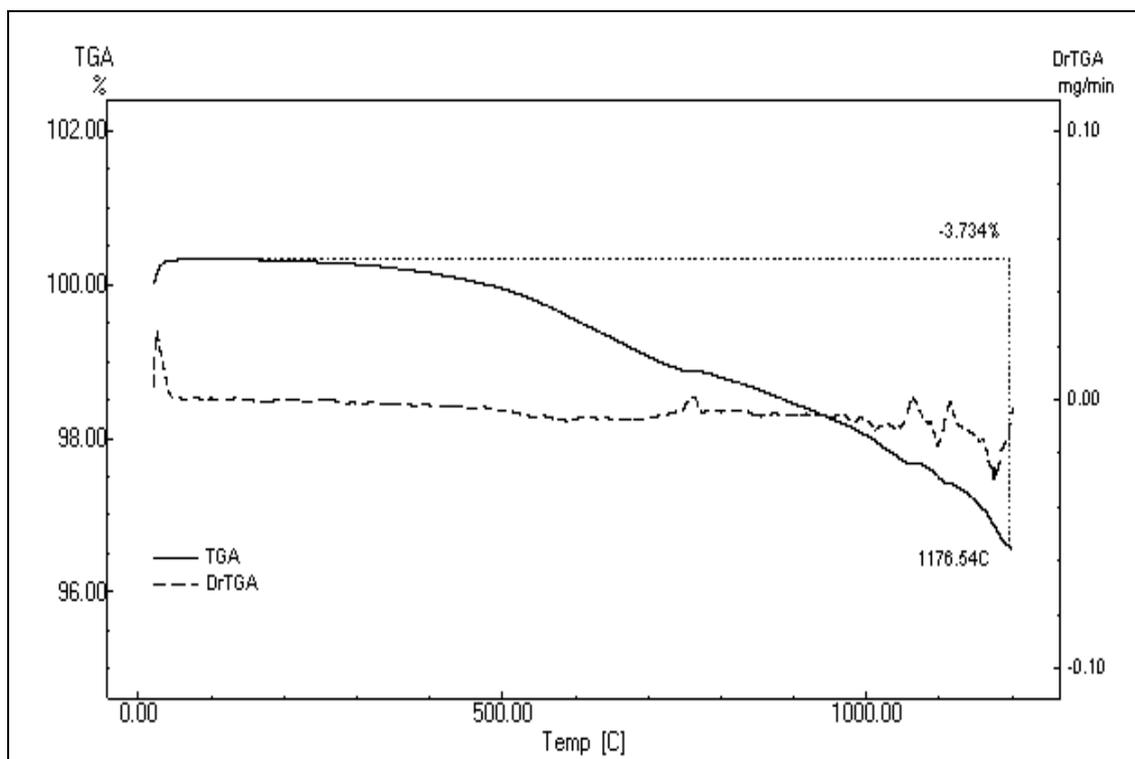


Figura 4.12 – Curva TG com derivada (DrTG) do Resíduo de Esmeralda

Na curva ATD (análise térmica diferencial) realizada no resíduo (Figura 4.15) um pico endotérmico por volta de 110°C devido a perda de água livre. Um outro pico endotérmico por volta de 794°C pode-se referir à decomposição do carbonato de cálcio e, finalmente, nas proximidades de 1039°C observa-se um pico exotérmico que pode ser referido a formação de mulita a partir do espinélio proveniente da mica presente no resíduo. Note-se que o MgO e CaO presente no resíduo podem atuar como aditivos aceleradores do crescimento dos cristais de mulita.

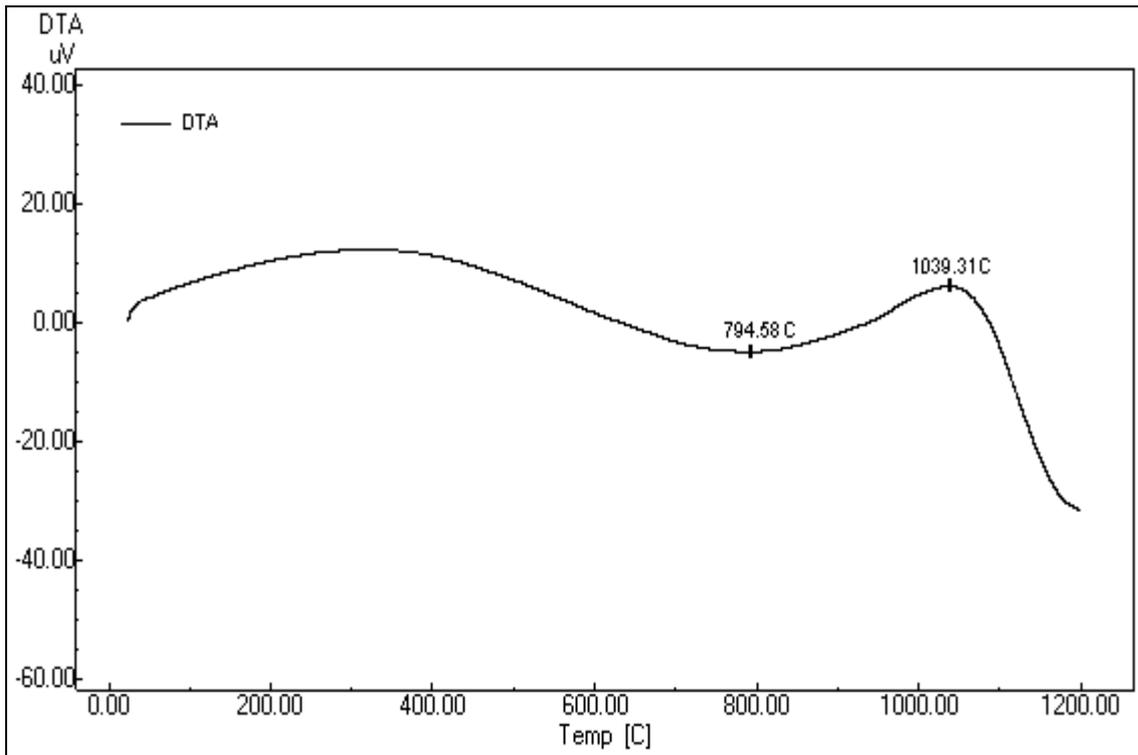


Figura 4.13 – Curva Termodiferencial (ATD) do Resíduo de Esmeralda

A curva da Figura 4.15a representa o comportamento da dilatação térmica linear entre ~30 e 1000°C do resíduo de esmeraldas.

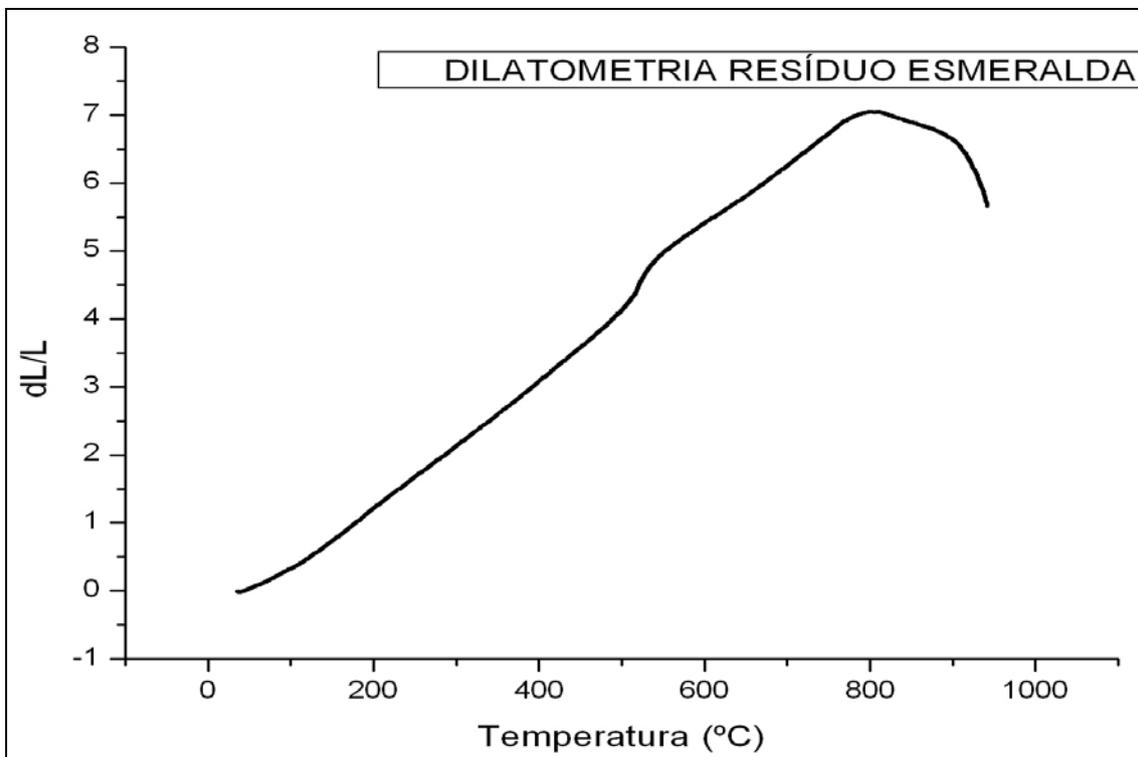


Figura 4.14 – Curva Dilatométrica do Resíduo de Esmeralda

4.1.4. Granulometria

As Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19 mostram os resultados da análise granulométrica da Argila, Feldspato, Caulim e Resíduo de esmeraldas, respectivamente.

Verifica-se que a Argila apresenta a granulometria, após moída, entre 0,3 e 24 μm . Esta apresentou um valor de 21% em volume, abaixo de 2 μm , 79% entre 2 e 20 μm e somente 1% acima de 20 μm . A argila apresentou um diâmetro médio de partículas de 6,12 μm .

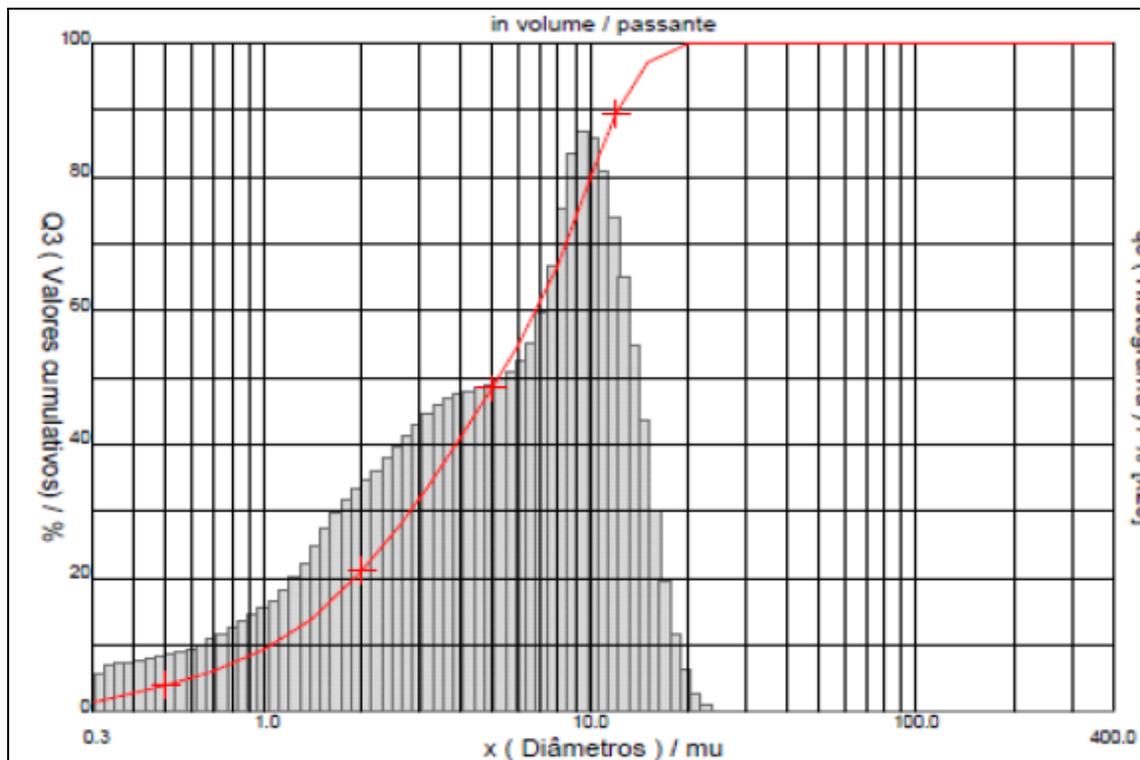


Figura 4.15 – Distribuição Granulométrica da Argila.

O Feldspato depois de moído apresentou granulometria entre 0,3 μm e 34 μm , dos quais 20% em volume têm diâmetro inferior a 2 μm , 70% têm diâmetro entre

2 e 20 μm e apenas 10% têm diâmetro superior à 20 μm . O diâmetro médio para o Feldspato foi de 8,52 μm .

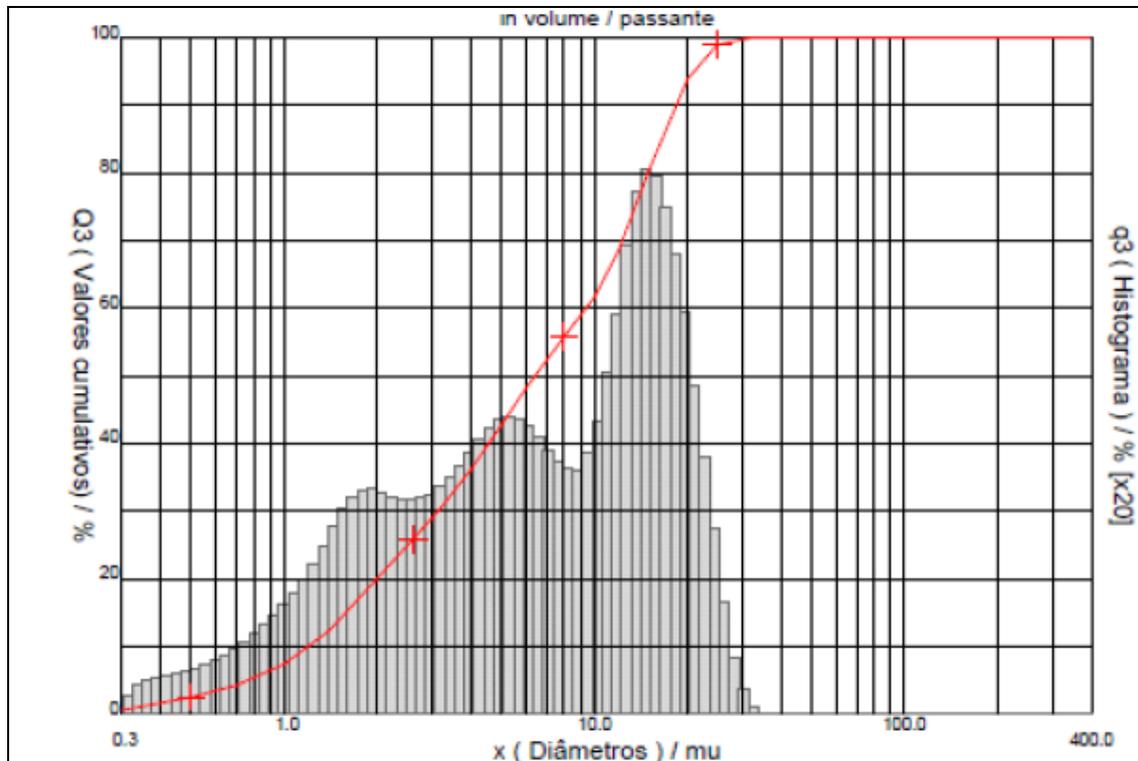


Figura 4.16 – Distribuição Granulométrica do Feldspato.

O Caulim apresentou granulometria entre 0,30 μm e 26,0 μm , dos quais 25% em volume têm diâmetro inferior a 2 μm , 73% têm diâmetro entre 2 e 20 μm e apenas 2% têm diâmetro superior à 20 μm . O diâmetro médio para o Caulim foi de 6,01 μm .

O resíduo de esmeraldas apresenta o D50 abaixo de 4 μm , tendo apresentado granulometria entre 0,3 μm e 32 μm , dos quais 32% em volume tem diâmetro inferior a 2 μm , 65% tem diâmetro entre 2 e 20 μm e 3% tem diâmetro superior a 20 μm , apresentando um diâmetro médio de 6,16 μm . Isso indica uma grande quantidade de finos que se deve possivelmente ao processo de extração da molibdenita (MoS_2), considerando-se que as amostras foram coletadas depois de haver passado pelo menos duas vezes em britadeiras e moinhos, na pequena floteadeira e na planta industrial até que restasse apenas 0,2% do minério no resíduo.

Some-se a isso o fato dos blocos de rocha terem sido extraídos à base de explosivos e o uso de perfuratriz resfriada à base de água.

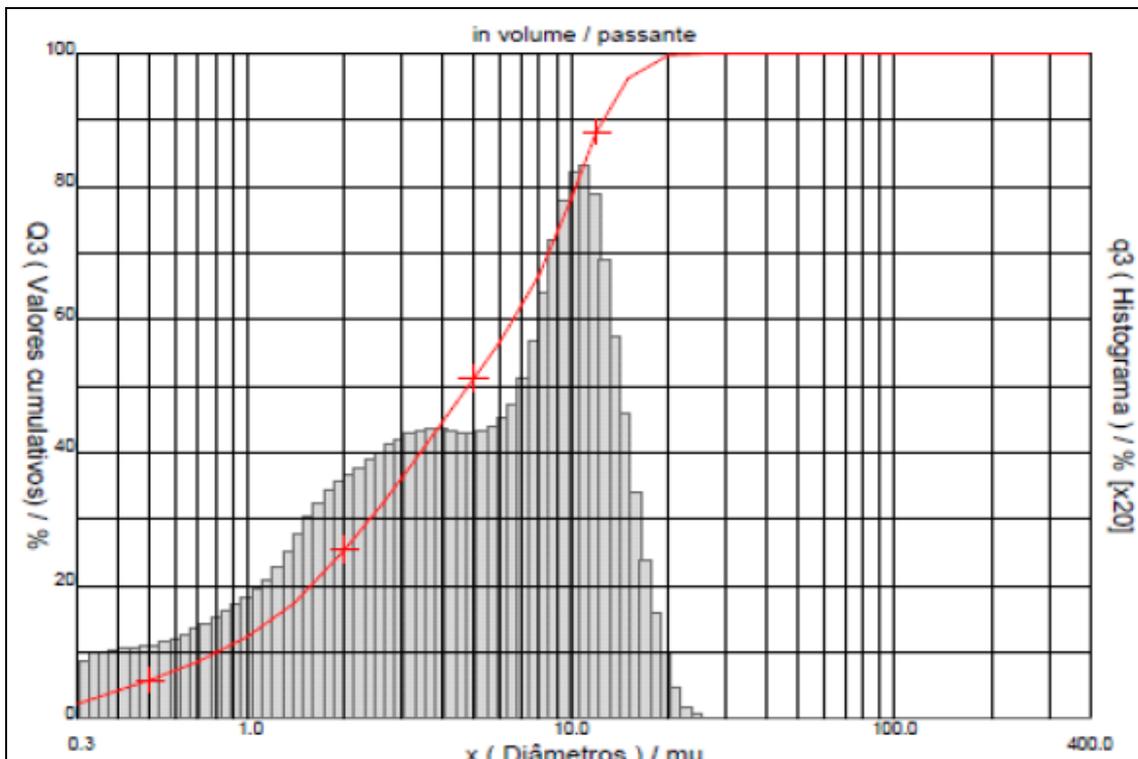


Figura 4.17 – Distribuição Granulométrica do Caulim.

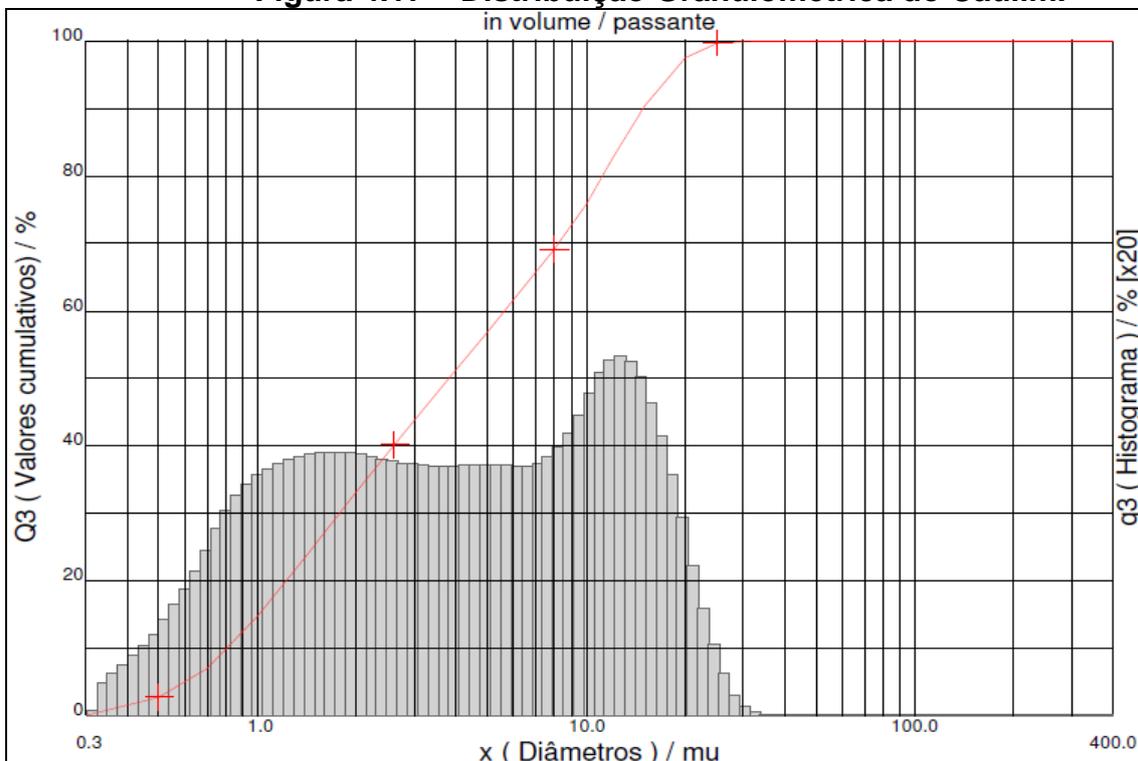


Figura 4.18 – Distribuição Granulométrica do Resíduo de Esmeralda

A Tabela 4.2 apresenta o resumo da distribuição granulométrica nas três faixas descritas anteriormente (< 2 μm ; 2 μm a 20 μm ; > 20 μm e resíduo > 44,0 μm).

Tabela 4.2 – Resumo da distribuição granulométrica das matérias-primas

MATÉRIAS-PRIMAS	TAMANHO MÉDIO	Distribuição Granulométrica (% em volume)			
		< 2,0 μm	2,0a 20 μm	> 20,0 μm	Resíduo >44,0 μm
Argila	6,12 μm	21,0	77,0	2,0	-
Feldspato	8,52 μm	32,0	58,0	10,0	-
Caulim	6,01 μm	25,0	73,0	2,0	-
Resíduo Esmeralda	6,16 μm	32,0	65,0	3,0	-

A partir da Tabela 4.2 pode-se perceber que o tamanho médio de partículas para todas as matérias-primas encontra-se abaixo do usualmente utilizado no mercado que é cerca de 20 μm . Isso de fato é positivo, visto saber-se que quanto mais fina é a granulometria de uma massa, mais rápidas ocorrem as reações de sinterização, podendo diminuir tanto o tempo e a temperatura de queima, assim como a velocidade do aquecimento, proporcionando menores custos de produção à empresa fabricante. Para BIFFI (2002) uma massa para porcelanato apresenta granulometria média entre 15 e 20 μm e seu resíduo deve estar entre 0,5 e 1% em malha 230 mesh (44 μm). Nota-se que não houve partículas com tamanho maior que 44,0 μm no resíduo de esmeraldas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS

4.2.1. Microestrutura em Função da Queima

As amostras foram confeccionadas a partir da misturas A, B, e C. A formulação A sinterizada a 1200°C é usada como referência cuja composição, já citado no capítulo 3, é formada por materiais do recôncavo baiano e é apresentada como formulação MJ4 no trabalho de dissertação de mestrado da UFRN-PPGEM-CT (BRITO, J.F.; ACCHAR, W.- 2009) considerado naquele e comprovado nesse trabalho, como próprio para fabricação de Grês-Porcelanato, com percentuais de Argila(30%), Caulim(30%) e Feldspato (40%). Os resultados das análises mineralógicas por difração de raios X estão representados ns Figuras 4.20 a 4.22. Foram escolhidas para comparação com a formulação A as formulações B e C, sinterizadas a 1100 e 1200°C, por terem apresentados melhores resultados de absorção, retração e porosidade. Na formulação B (Figura 4.19) foi incorporado 10% de resíduo de esmeralda em substituição a 10% do Feldspato. Na formulação C foi incorporado 20% de resíduo nas mesmas condições da formulação B. As figuras 4.20 à 4.22 apresentam o comparativo dos difratogramas de cada mistura a verde com as mesmas misturas sinterizadas em temperaturas de 1100°C e 1200°C. Pode-se verificar que surge uma nova fase em todas as amostras queimadas à 1200°C que é a Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Para Sánchez et al, (1997), a mulita é formada a partir dos espinélio e aluminossilicato amorfo obtidos a 980°C a partir de argilas como caulinita, illita, etc., e a formação daquela ocorre entre 1150 e 1250°C. A presença da mulita em todas as amostras com resíduo comprova que o mesmo não impediu, mas ainda contribuiu para uma maior formação da mulita e fase vítrea. Nota-se ainda que entre os ângulos 10 e 40° alguns picos deixaram de existir indicando possivelmente fases amorfas, como a vítrea, gerada pela dissolução dos metais alcalinos presentes nas matérias primas. No DRX do resíduo (Figura 4.7) apareceram fases como anortita e flogopita, entretanto suas quantidades são pequenas, e nas amostras, abaixo da faixa detectável, mesmo na amostra com adição de 40% do resíduo. O quartzo foi reduzido nas sinterizações.

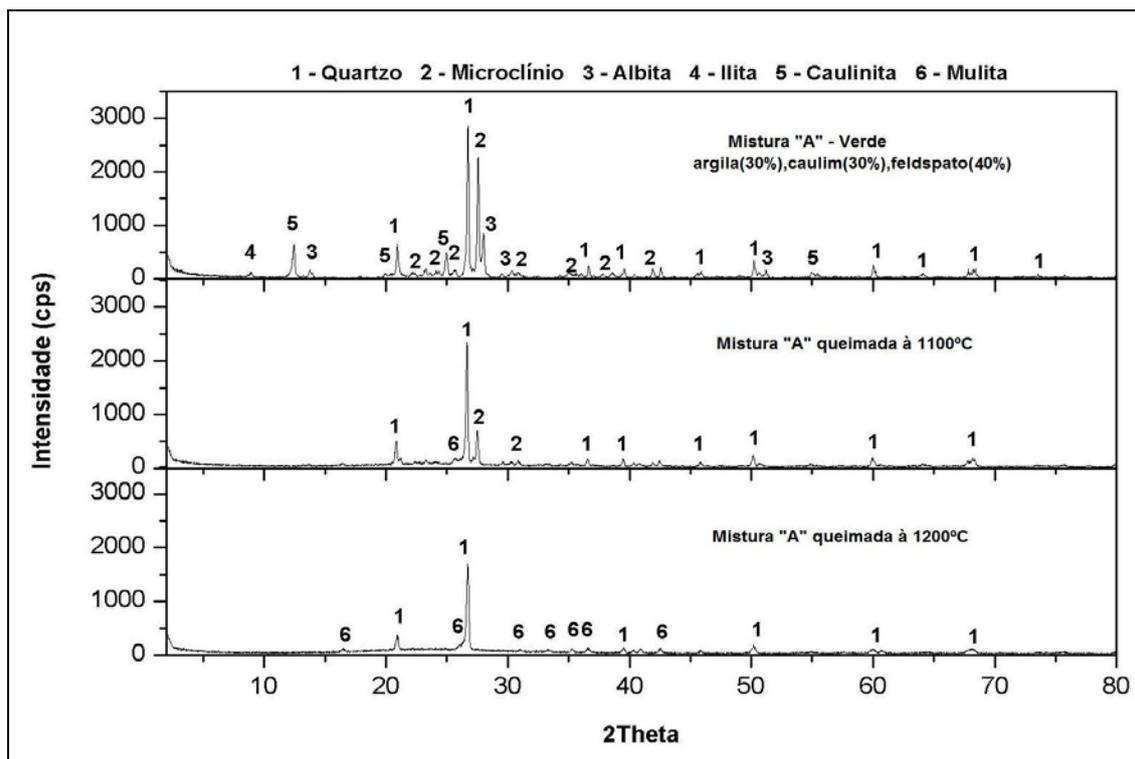


Figura 4.19– Comparação entre os DRX da mistura A sem adição do resíduo sinterizada às temperaturas de 1100 e 1200 °C, e a verde.

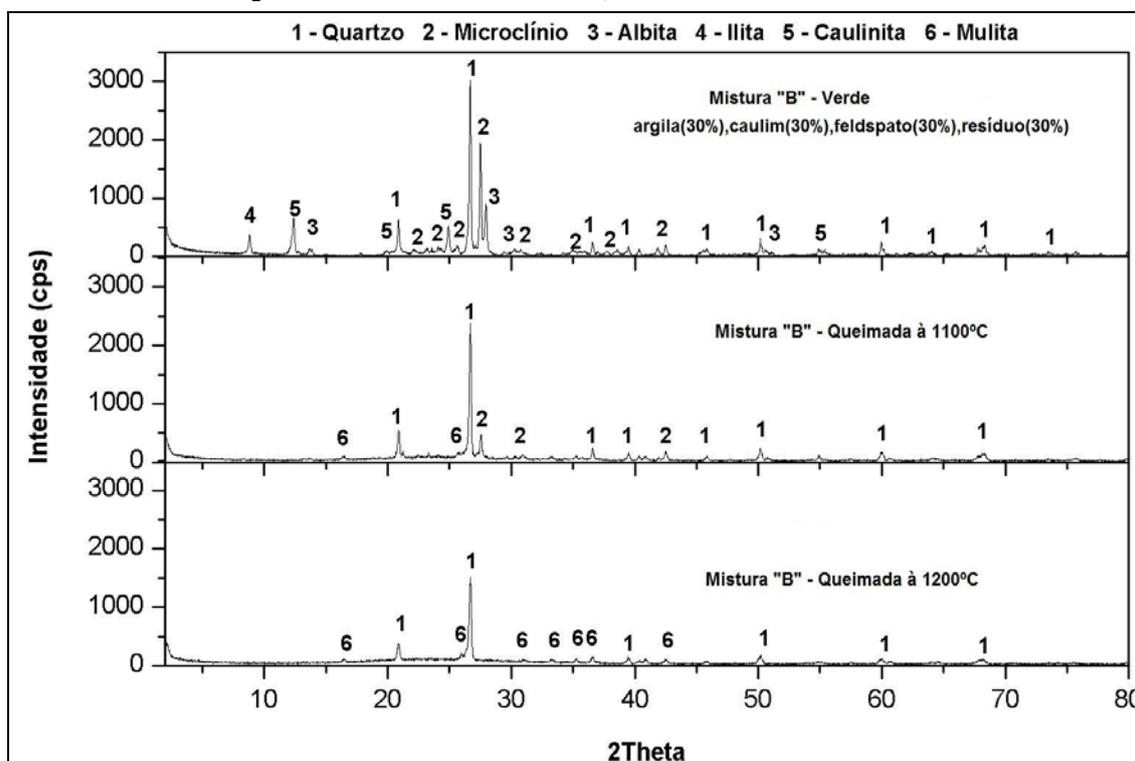


Figura 4.20– Comparação entre os DRX da mistura B com adição de 10% do resíduo, sinterizadas às temperaturas de 1100 e 1200 °C, e a verde.

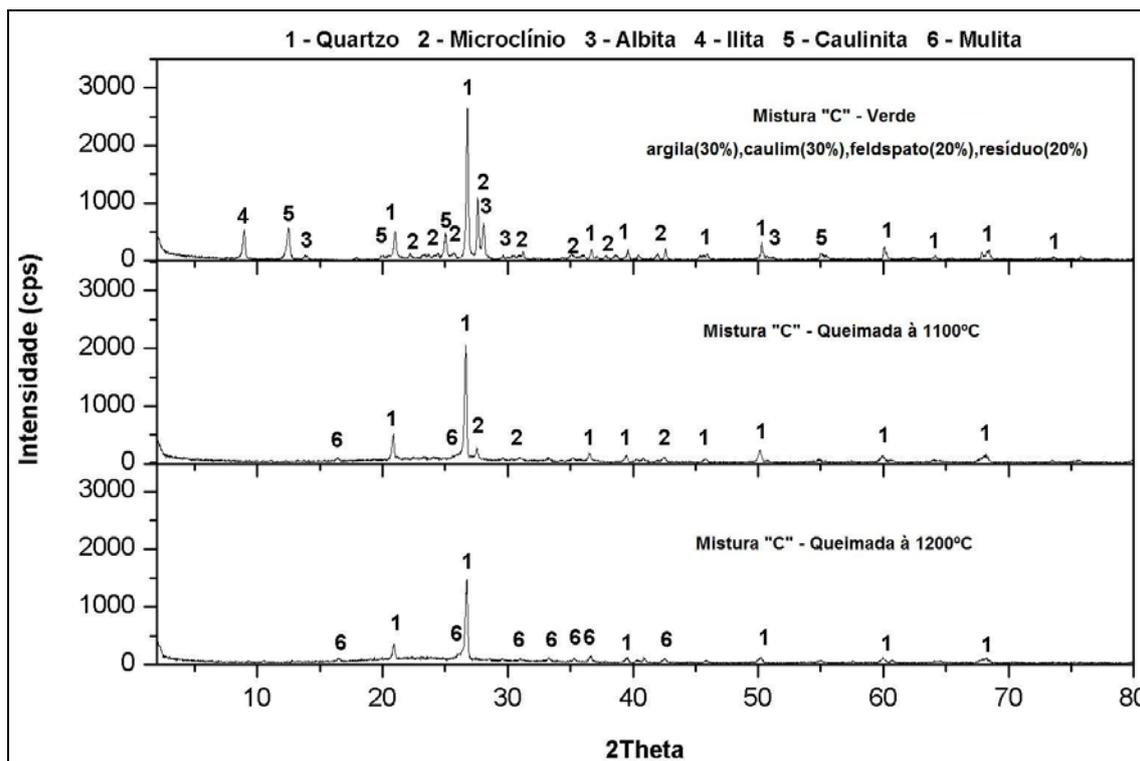


Figura 4.21– Comparação entre os DRX da mistura C com adição de 20% do resíduo sinterizada às temperaturas de 1100 e 1200 °C, e a verde.

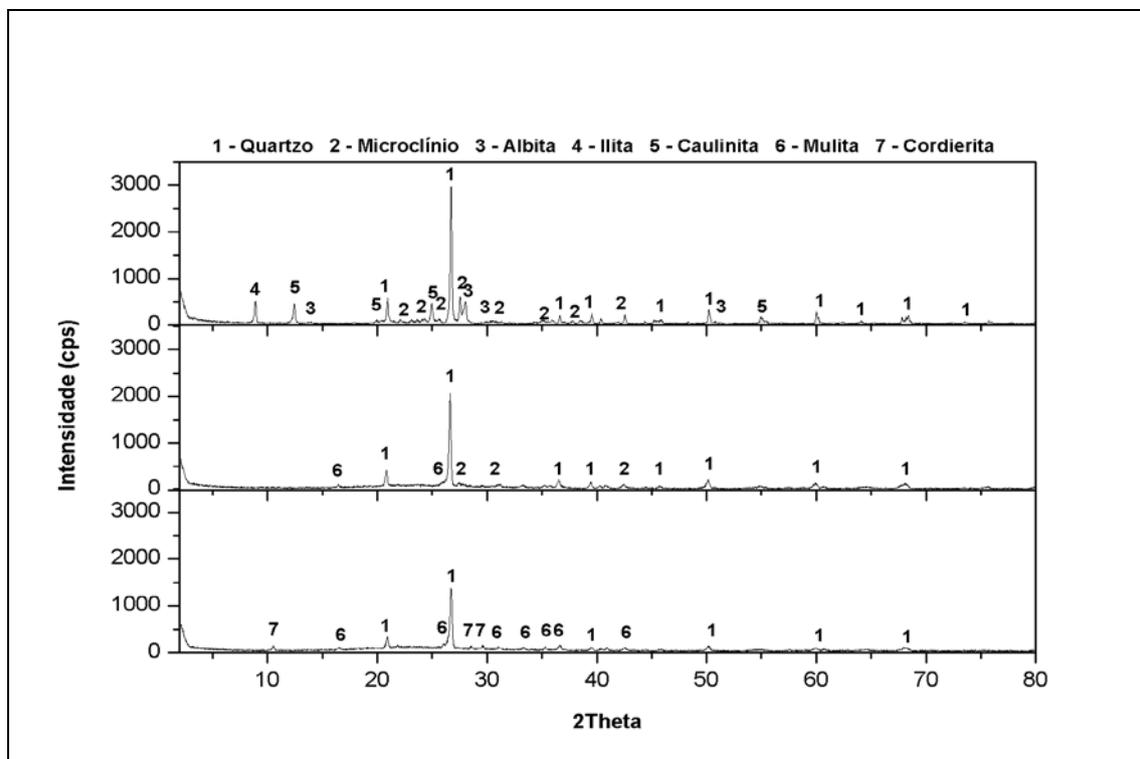


Figura 4.22– Comparação entre os DRX da mistura D com adição de 30% do resíduo sinterizada às temperaturas de 1100 e 1200 °C, e a verde.

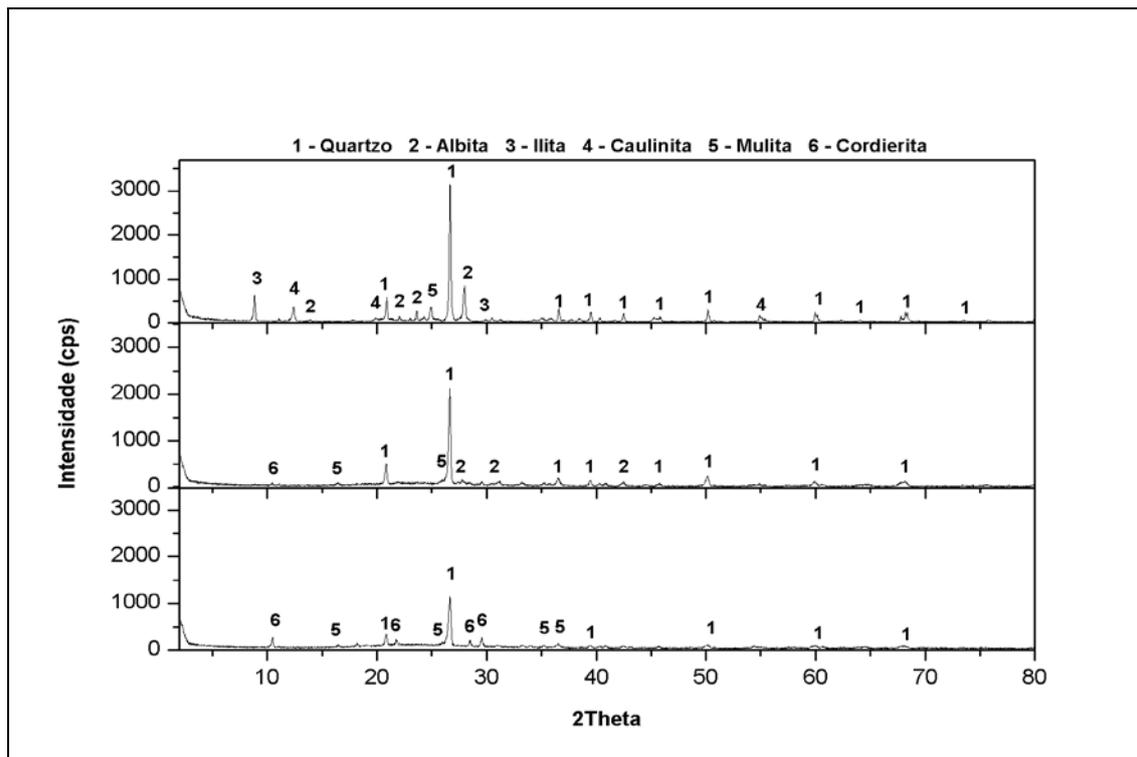


Figura 4.23– Comparação entre os DRX da mistura E com adição de 40% do resíduo (sem feldspato) sinterizada às temperaturas de 1100 e 1200 °C, e a verde.

4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CORPOS DE PROVA (FORMULAÇÕES)

Os resultados obtidos e os valores limites recomendados para aplicação na fabricação de revestimento cerâmico estão apresentados nas tabelas 4.3 à 4.9 seguintes.

Tabela 4.3 composição das amostras

AMOSTRA	MISTURA "A"	MISTURA "B"	MISTURA "C"	MISTURA "D"	MISTURA "E"
ARGILA	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %
CAULIM	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %
FELDSPATO	40 %	30 %	20 %	10 %	-----
RESÍDUO	-----	10 %	20 %	30 %	40 %

Tabela 4.4 - Valores limites para revestimentos cerâmicos - NBR 13818/1997.

MASSA CERÂMICA PRENSADA	Grupo de Absorção Bia (Porcelanato)	Grupo de Absorção B1b (Grês)	Grupo de Absorção B1la (Semi-grês)	Grupo de Absorção B1lb (Semi- poroso)
Módulo de resistência à Flexão. (Média)	≥ 35 Mpa	≥30Mpa	≥ 22 Mpa	≥18 Mpa
Módulo de resistência à Flexão Individual. (mínimo.)	32 Mpa	27 Mpa	20 Mpa	16 Mpa
Absorção de Água (Média)	≤ 0,5 %	0,5<Abs ≤ 3 %	3< Abs≤6,0 %	6<Abs≤10 %
Absorção de Água Individual (máxima)	0,6 %	3,3%	6,5 %	11%

FONTE: NBR 13818/1997 – ISO13006

Tabela 4.5 MISTURA “A”(Temp. 110 e 1000°C) - Umidade de Conformação: 6,5%

PROPRIEDADE	MÉTODO	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		110	1000	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	7,5 YR 8/2 Marr Claro	5 Y R 8/4 Rosa Claro	1000°C – Não aplicável
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	-	4,1	
Retração linear (%)	MEA-LC-001	0,2	0,0	
Massa espec.aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	-	1,74	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	-	32,40	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	-	18,6	
Tensão de ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	4,88 ± 0,39	22,13±3,21	

Tabela 4.5a- MISTURA “A” (Temp. 1110 e 1200°C)

PROPRIEDADE	MÉTODO	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		1100	1200	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	2,5YR 7/4 Rosa Claro	10 Y R 5/2 Marrom Acinzentado	1100°C – B1ll *(Poroso). 1200°C – Bla *(Porcelanato)
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	4,2	4,3	
Retração linear (%)	MEA-LC-001	3,0	10,0	
Massa espec. aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	1,93	2,42	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	24,10	0,10	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	12,5	0,04	
Tensão ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	16,87 ± 1,68	49,68 ± 5,04	

Tabela 4.6 - MISTURA “B” (Temp. 110 e 1000°C)- Umidade de Conformação: 5,9%

PROPRIEDADE	MÉTOD O	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		110	1000	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	7,5YR8/2 Marrom Claro	5 Y R 8/4Rosa Claro	1000°C – Não aplicável
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	-	4,4	
Retração linear (%)	MEA-LC-001	0,2	0,0	
Massa espec.aparente(g/cm ³)	NBR 6220/1997	-	1,77	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	-	32,00	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	-	18,1	
Tensão de ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	7,10 ± 0,69	37,05 ± 4,51	

Tabela 4.6a- MISTURA “B” (Temp. 1110 e 1200°C)

PROPRIEDADE	MÉTOD O	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		1100	1200	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	2,5 YR 7/4 Rosa Claro	10 Y R 5/2 Marrom Acinzentado	1100°C – B11b *(Semi-Poroso). 1200°C – B1a *(Porcelanato)
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	4,4	4,5	
Retração linear (%)	MEA-LC-001	4,6	9,7	
Massa espec. aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	2,04	2,37	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	20,30	0,20	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	9,9	0,10	
Tensão ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	25,11 ± 1,42	62,61 ± 7,17	

Tabela 4.7 - MISTURA “C” (Temp. 110 e 1000°C)- Umidade de Conformação: 6,2%

PROPRIEDADE	MÉTOD	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		110	1000	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	7,5YR7/2 Marrom Claro	5 Y R 8/4 Rosa Claro	1000°C – Não aplicável
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	-	4,7	
Retração linear (%)	MEA-LC-001	0,2	0,5	
Massa espec. aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	-	1,80	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	-	31,70	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	-	17,6	
Tensão ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	8,57 ± 0,81	36,48 ± 1,94	

Tabela 4.7a- MISTURA “C” (Temp. 1100 e 1200°C)

PROPRIEDADE	MÉTODO	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		1100	1200	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	2,5 YR 6/4 Marrom Claro	10 Y R 4/2 Marrom Acinzentado	1100°C – B11b *(Semi-Poroso).
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	4,7	4,7	1200°C – B1a *(Porcelanato)
Retração linear (%)	MEA-LC-001	6,2	6,3	
Massa espec. aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	2,20	2,06	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	14,30	0,20	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	6,5	0,10	
Tensão ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	31,23 ± 3,06	38,23 ± 3,04	

Tabela 4.8 - MISTURA “D”(Temp. 110 e 1000°C) - Umidade de Conformação: 5,7%

PROPRIEDADE	MÉTODO	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		110	1000	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	7,5 YR 7/2 Marrom Claro	2,5 YR 7/4 Rosa Claro	1000°C – Não aplicável
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	-	4,9	
Retração linear (%)	MEA-LC-001	0,2	0,8	
Massa espec. aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	-	1,84	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	-	30,60	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	-	16,6	
Tensão ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	11,71 ± 0,81	68,79 ± 8,46	

Tabela 4.8a-MISTURA “D” (Temp. 1100 e 1200°C)

PROPRIEDADE	MÉTODO	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		1100	1200	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	5 YR 6/4 Marrom Claro	10 Y R 4/2 Marrom Acinzentado	1100° – B11a *(Semi-grês).
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	5,0	4,9	1200° – B11b *(Semi-poroso)
Retração linear (%)	MEA-LC-001	8,1	3,2	
Massa espec. aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	2,31	1,75	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	8,76	14,30	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	3,8	8,2	
Tensão ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	32,20 ± 2,74	20,67 ± 1,27	

Tabela 4.9 - MISTURA “E” (Temp. 110 e 1000°C) Umidade de Conformação: 6,1 %

PROPRIEDADE	MÉTOD O	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		110	1000	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	7,5 YR 7/2 Marrom Claro	2,5 Y R 7/4 Rosa Claro	1000°C – Não aplicável
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	-	4,9	
Retração linear (%)	MEA-LC-001	0,2	1,2	
Massa espec. aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	-	1,87	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	-	30,10	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	-	16,1	
Tensão ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	10,32 ± 0,22	86,8 ± 1,81	

Tabela 4.9a- MISTURA “E” (Temp. 1100 e 1200°C)

PROPRIEDADE	MÉTODO	TEMPERATURA °C		APLICAÇÃO
		1100	1200	
Cor Munsell	Munsell Book of Color	5YR5/4 Marrom	2,5 Y R 4/2 Marrom Esverdeado	1100°C – BIIa *(Semi-grês).
Perda ao fogo (%)	MEA-LC-004	5,3	5,3	
Retração linear (%)	MEA-LC-001	8,2	3,2	1200°C – BIIb *(Semi-poroso)
Massa específica aparente (g/cm ³)	NBR 6220/1997	2,39	1,74	
Porosidade aparente (%)	NBR 6220/1997	8,10	16,90	
Absorção de água (%)	NBR 6220/1997	3,4	9,7	
Tensão de ruptura à flexão (Mpa)	NBR 6113/1997	32,02±1,58	21,20 ± 1,89	

* Vale ressaltar que essas **não** são terminologias previstas em norma.

Nas tabelas de 4.3 à 4.9 estão os resultados das análises físicas realizadas em cada massa estudada, tais como: Cor Munsell, retração linear de queima (RL), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA), módulo de ruptura à flexão (MRF). Foram queimados 5 corpos de prova de cada formulação A, B, C, D e E nas temperaturas 1000, 1100 e 1200°C (Figura 4.22 e 4.23) utilizando-se as médias dos resultados para inserção nas tabelas apresentadas. Consideraremos nas tabelas resumos as formulações A (referência), B e C queimadas a 1.100 e 1.200°C por apresentarem melhores resultados. Nos gráficos são apresentadas as 5 amostras.



Figura 4.24-a) Formulação. A b) Formulação B c) Formulação C



Figura 4.25-a) Formulação. D b) Formulação E

4.3.1. Retração Linear de Queima

As figuras 4.22 a 4.29 representam os gráficos referentes a caracterização física dos corpos de provas nas temperaturas de queima de 1100 e 1200°C, com base nas tabelas 4.5 a 4.9a. Não foi contemplada a temperatura de 1000°C por não haver correspondência na norma NBR 13818/97 pelo menos no que se refere à absorção de água. Os resultados representam a média de cinco corpos-de-prova por cada formulação.

A Figura 4.25 representa o comportamento da retração linear dos corpos-de-prova produzidos a partir da formulação A, B e C vistos nas tabelas anteriores. Pode-se observar que a menor retração ficou por conta da mistura A de referência (3,0%) na menor temperatura. Entretanto na maior temperatura ela retraiu mais que todas as outras com adição de resíduo (10%). Com o aumento da temperatura, nota-se um aumento da retração na mistura B e uma estabilização dimensional na mistura C. As misturas B e C, queimadas a 1200, apresentaram percentuais menores que o da referência porcelanato. É importante notar que na temperatura de queima de 1200°C há uma redução drástica da retração com o aumento do percentual do resíduo partindo de 10% na formulação de referência (A) até 3,2% nas formulações D e E com maior percentual de resíduo, sendo que nesta formulação foi substituído todo o feldspato (40%) pelo resíduo. É possível que isso se

deva à grande formação de fase líquida que, com o aumento do resíduo e consequente aumento dos poros (comprovado pela correspondente observação da microestrutura por MEV), e esse líquido com menor viscosidade (existência de muito fundente) tenha ocupado muitos daqueles poros. Também podemos considerar que a decomposição da caulinita nas formulações gera partículas muito reativas com alto poder de sinterização. Numa outra análise pode-se observar o fato de que a sinterização estaria acontecendo em temperatura inferior àquela da massa padrão ou com menor teor de resíduo, o que comprovaria a redução da temperatura de sinterização e maior produtividade, devido a redução de energia envolvida no processo. Sabe-se que nas temperaturas elevadas há uma menor retração dos corpos-de-prova devido às reações de redução ocorridas na sinterização.

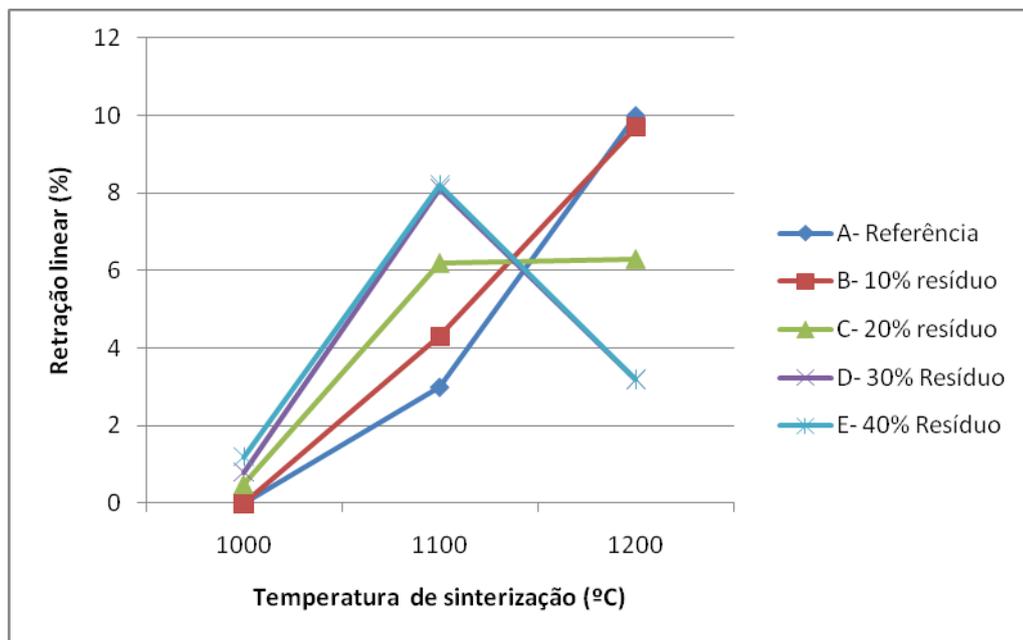


Figura 4.26 - Retração linear dos corpos-de-prova sinterizados

4.3.2. Absorção de Água

A Tabela 4.11 apresenta o comportamento da absorção de água dos corpos-de-prova produzidos a partir das formulações das massas de A, B e C. Os resultados são a média de cinco corpos-de-prova por cada formulação. Analisando os valores de absorção de água da tabela e comparando-os com os parâmetros da

Norma ABNT 13818-1997 concluí-se que todas as formulações queimadas a 1.200°C se enquadram no Grupo BIa para revestimentos tipo Grés-Porcelanato.

Pode-se observar ainda, analisando-se as tabelas 4.3 a 4.9 que as formulações B(1.100°C) e C(1.100°C), se enquadram como BIIb(semi-poroso); a D(1.100°C), como BIIa(semi-grês); a D(1.200°C), como BIIb(semi-poroso); a E(1.100°C), como BIIa(semi-grês) e a E(1.200°C), como BIIb(semi-poroso). Isto é, a incorporação do resíduo de esmeraldas atende a diversas aplicações na fabricação de cerâmica para revestimento quanto à absorção de água. Considere-se ainda que a formulação E, onde o feldspato foi todo substituído pelo resíduo de esmeralda se enquadra em dois tipos de cerâmica que são a semi-grês e semi-porosa obtendo alguns valores de absorção e retração até melhores que a formulação de referência.

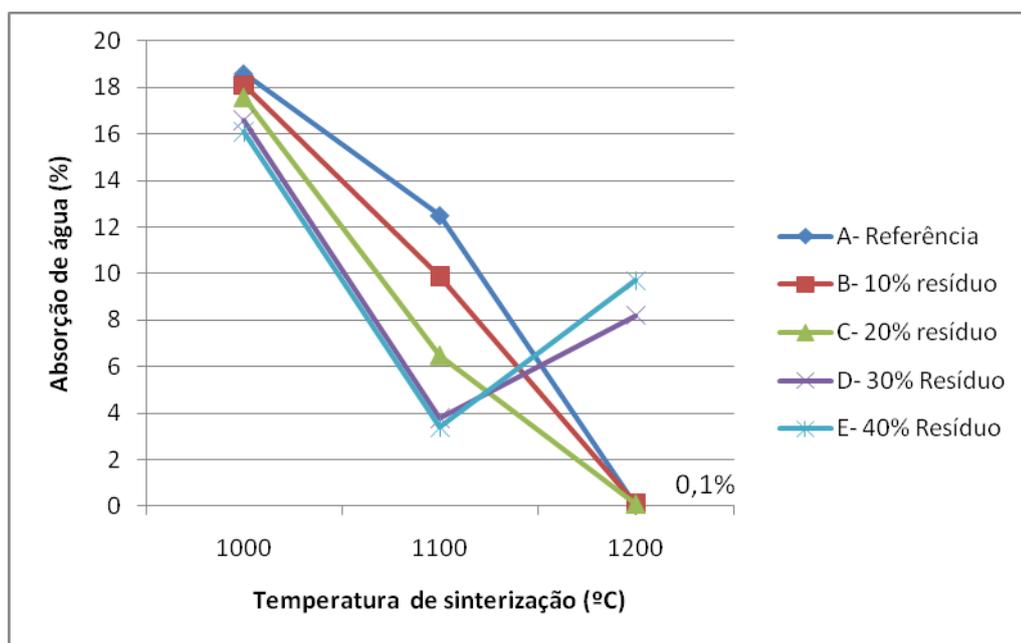


Figura 4.27 - Absorção de água dos corpos-de-prova sinterizados

4.3.3. Absorção de água

Confirma-se pois os resultados da retração linear uma vez que onde a retração linear é menor e a porosidade aparente é maior, tem-se maior absorção de água, que é o caso das formulações D e E onde nas temperatura de 1200 apresentaram elevadas absorções (>8%) e baixíssimas retrações (3,2%). Já a

absorção das formulações B e C em 1200°C são bem menores que em 1100°C devido a uma elevada vitrificação criada pelo material fundente em abundância confirmado pelo DRX dessas amostras que apresenta o indicativo de fase amostra através da linha mais elevada sobre o eixo dos x.

4.3.4. Porosidade Aparente

Os resultados de Porosidade Aparente dos corpos-de-prova cerâmicos formulados a partir das massas de A(referência), B, C, D e E estão apresentados na Tabela 4.12. Os resultados abaixo são a média de 5 corpos-de-prova por cada formulação.

Podemos notar que os valores de porosidade provenientes das queimas a 1.100 das formulações são inferiores ao da formulação padrão. Isso também se observa para todas as formulações restantes. Nas formulações B e C temos valores baixos a 1200°C, o que influencia positivamente na resistência mecânica do sinterizado.

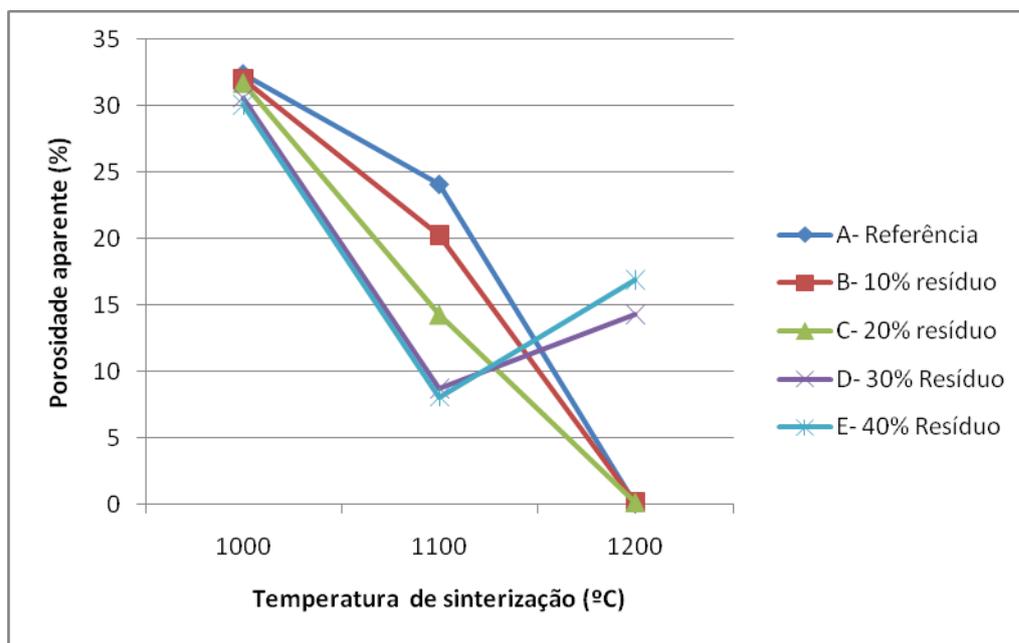


Figura 4.28 - Porosidade aparente dos corpos-de-prova sinterizados

4.3.5. Massa Específica Aparente

A Tabela 4.13 apresenta os resultados da análise da massa específica aparente dos corpos-de-prova sinterizados nas temperaturas de 1100 e 1200°C a

partir das massas de A(referência), B(10%res.) e C(20%res.). Os resultados são a média de 5 corpos-de-prova por cada formulação.

Em todas as formulações analisadas todos os valores obtidos para esta propriedade ficaram dentro de valores esperados para estas faixas de temperatura, utilizada para queima de cerâmicas de revestimento.

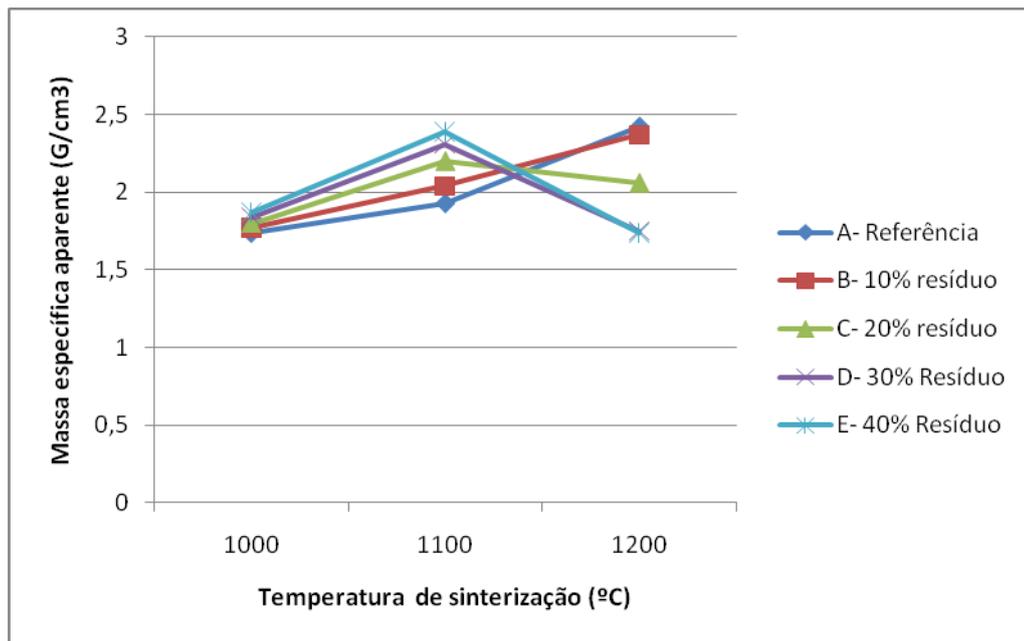


Figura 4.29 - Massa específica aparente dos corpos-de-prova sinterizados

4.3.6. Tensão de Ruptura à Flexão

A Tabela 4.14 apresenta os resultados da análise da massa específica aparente dos corpos-de-prova sinterizados nas temperaturas de 1100 e 1200°C a partir das massas de A(referência), B(10%res.) e C(20%res.). Os resultados são a média de 5 corpos-de-prova por cada formulação.

Pode-se observar que as formulações com resíduo de esmeralda na temperatura de 1.100°C apresentaram resistência superior à de referência. Mesmo apresentando valores menores na temperatura de 1.200°C, ainda assim os valores acham-se dentro do que a norma prevê para grés-porcelanato que é de 35 Mpa e semi-grês de 30 MPa. Também nota-se que a formulação B à 1200°C apresenta uma resistência superior ao especificado pela norma, assim como às das cerâmicas de revestimento ofertados no mercado que é de 50 MPa.

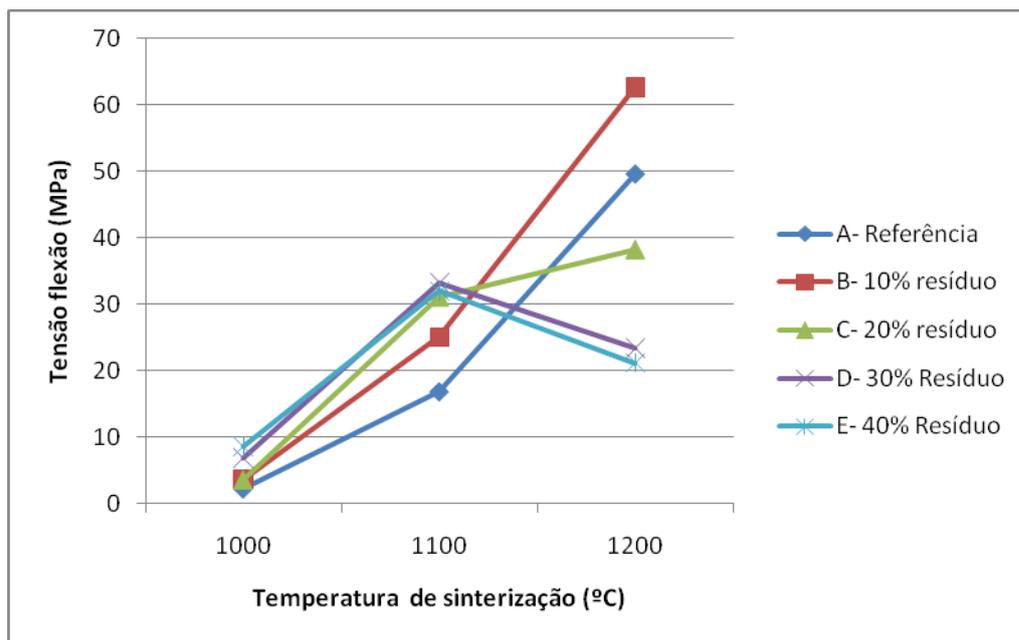


Figura 4.30 - Tensão de ruptura à flexão 3pts. dos corpos-de-prova sinterizados

4.3.7. Curva de gresificação

A Figura 4.30 a seguir representa a curva de gresificação em função das temperaturas de queima da formulação B, a de melhor comportamento, ou seja, classificada na Norma da ABNT NBR-13818/1997 como Bla, em relação à porosidade.

A gresificação de uma massa cerâmica é a medida da evolução da microestrutura do material durante a queima. A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água (AA) e retração linear (RL) da massa cerâmica com a temperatura de queima. Estabelecido à faixa de (AA) desejada e a variação dimensional admissível (RLq) para o produto final, a curva de gresificação permite identificar a temperatura em que essas características são alcançadas e avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento (MELCHIADES et al., 1996).

A temperatura ótima de queima é evidenciada pela região de menor taxa de absorção de água e maior retração linear, dentro da qual os valores de absorção de água e retração linear se mantêm constantes, ocorrendo a estabilidade dimensional (SANCHES-MUÑOZ et al., 2002).

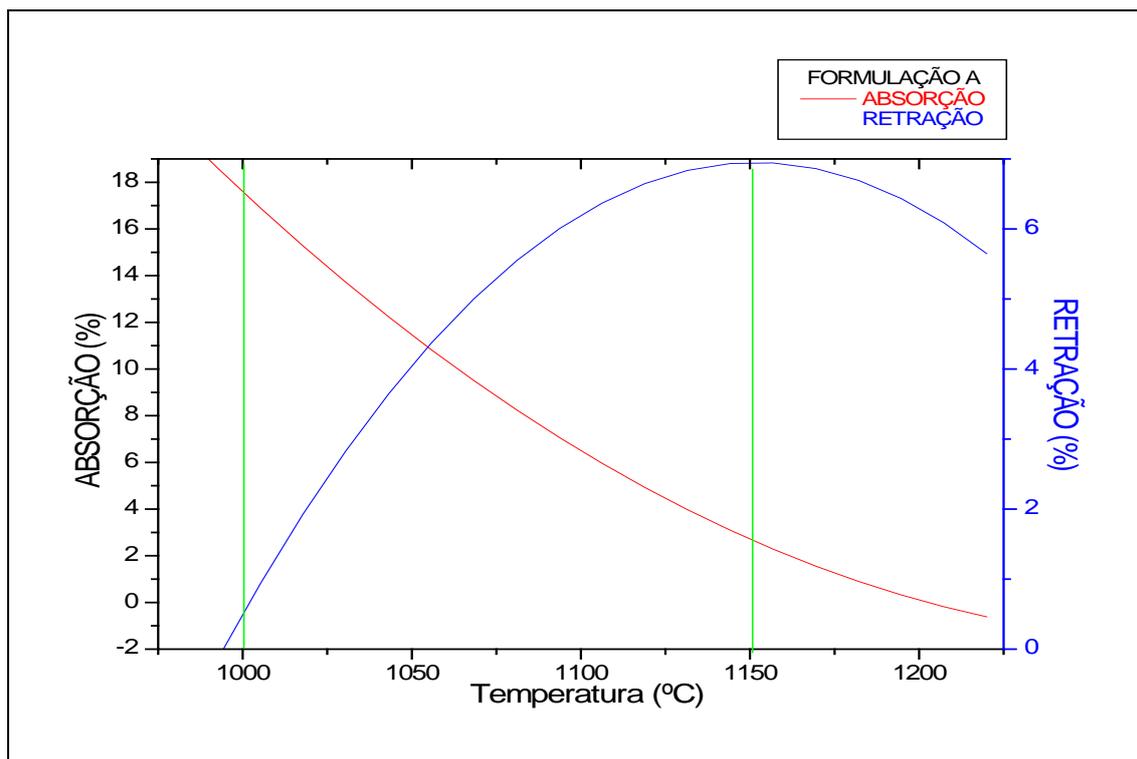


Figura 4.31 – Curva de greisificação da formulação B (10% do resíduo)

4.3.8. Microestrutura dos Corpos-de-Prova Sinterizados - MEV

As Figuras 4.30 a 4.48 apresentam a caracterização microestrutural dos corpos-de-prova sinterizados com a análise da superfície da fratura. Na Figura 4.32 tem-se a microestrutura da formulação A (referência) sinterizada a 1200°C. Verifica-se a presença de mulita finamente precipitada na matriz vítrea, assim como de partículas de quartzo que não foram dissolvidas durante o processo de sinterização. Em relação a porosidade, determinou-se cerca de 0,1 % (Tabelas 4.5 a 4.9), o que está coerente com o observado na microestrutura. Verifica-se também que a observação microestrutural é coerente com as fases observadas no difratograma de raios X da formulação A, no qual tem-se a presença um certo teor de fase vítrea e de duas fases cristalinas: Quartzo e Mulita. A Análise química semi-quantitativa por EDS realizada nos pontos identificados na Figura 4.32 (A, e B), comprovam a existência das fases mencionadas, conforme pode ser verificado nas Figuras 4.32a e 4.32b.

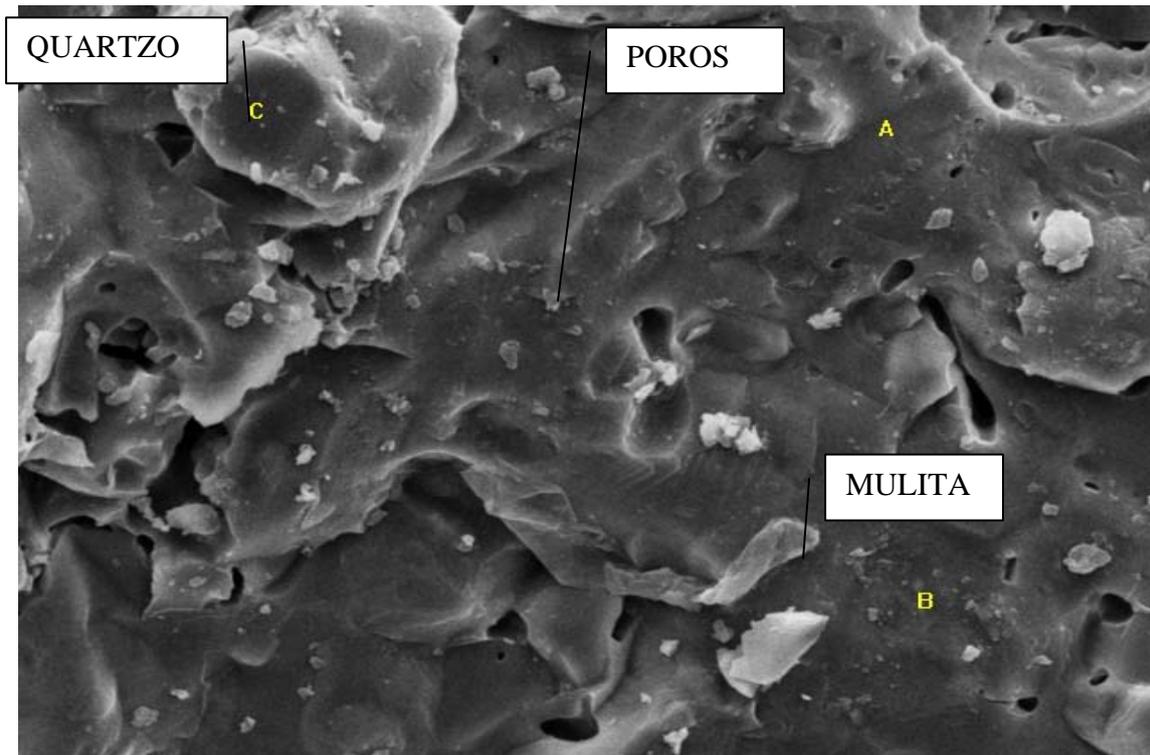


Figura 4.32 – Micrografia por MEV(2700x) da fratura do corpo-de-prova a partir da formulação A (referência), sem resíduo de esmeralda, sinterizada a 1200°C.

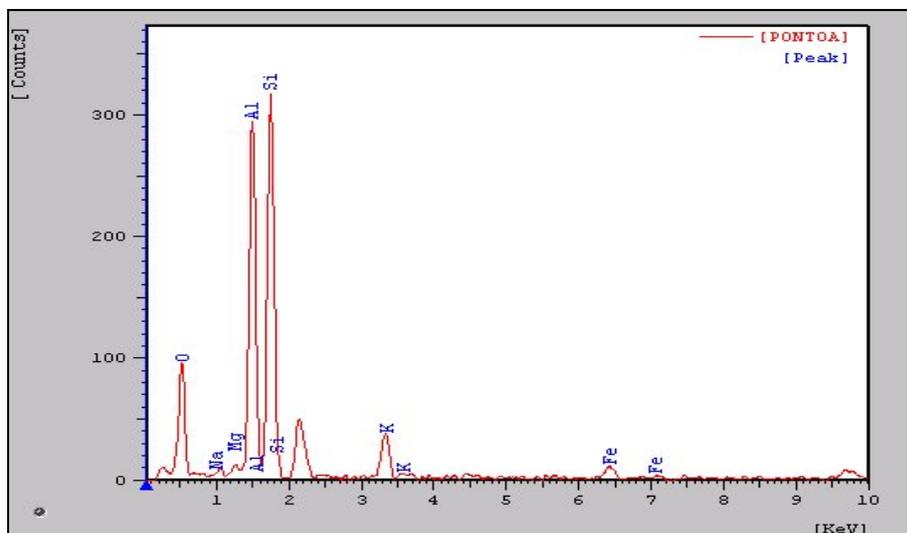


Figura 4.32a – EDS dos pontos A na Figura 4.25

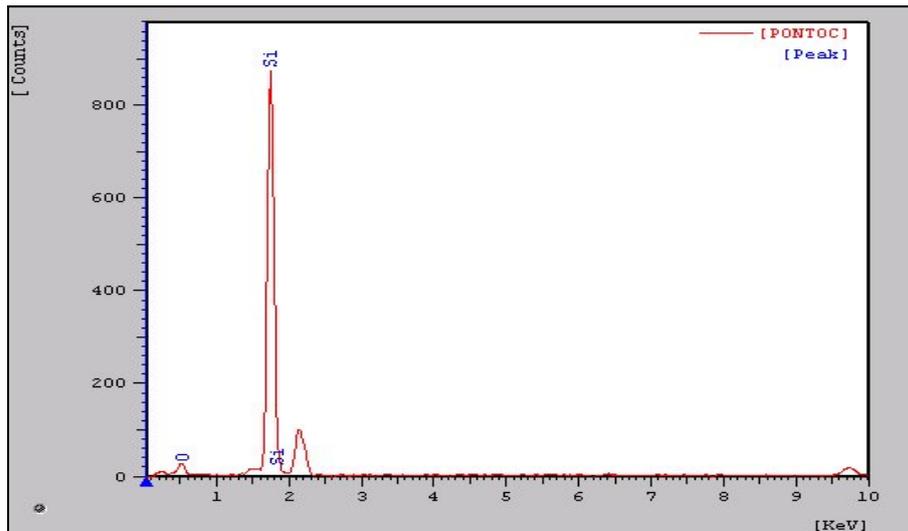


Figura 4.32b – EDS dos pontos C na Figura 4.25

A Figura 4.33 representa o MEV da formulação C sinterizada a 1200°C em que foi substituído 20% do feldspato pelo mesmo percentual de resíduo de esmeraldas. Verifica-se a coerência com o DRX desse corpo de prova (Figura 4.21) onde aparece o quartzo e a mulita comprovado pela Dispersão de Energia (EDS) nas Figuras 4.33a e 4.33b.

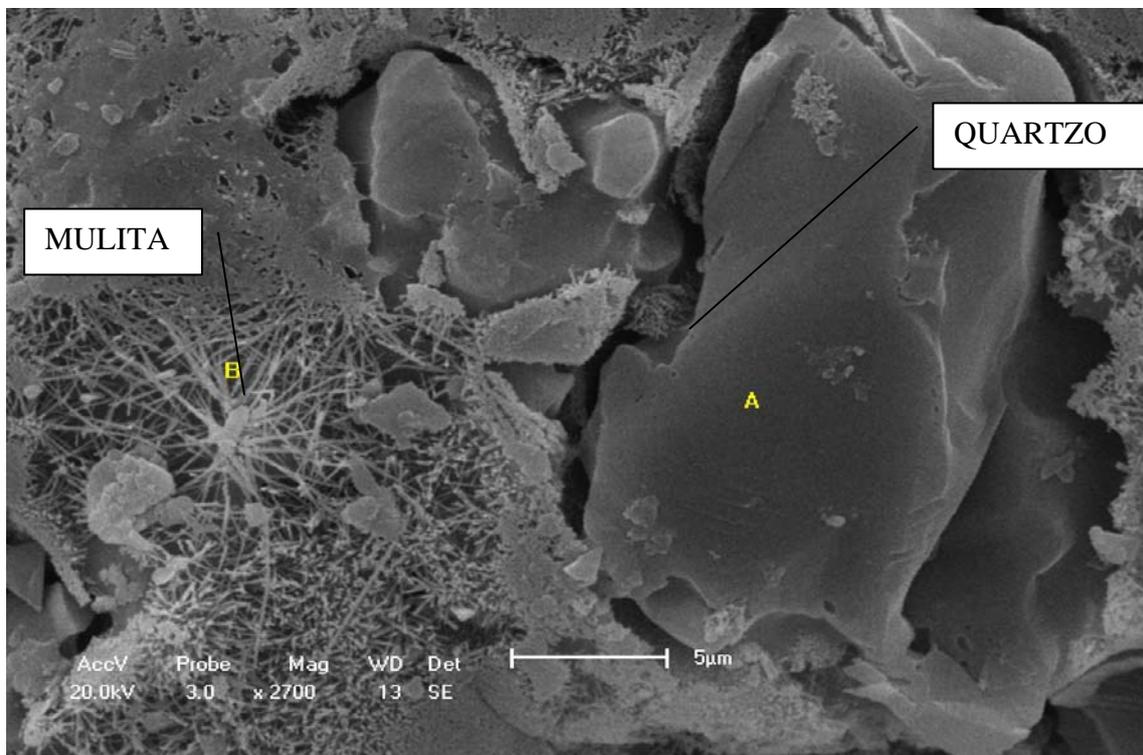


Figura 4.33 – Micrografia por MEV(2700x) da fratura do corpo-de-prova a partir da formulação C, com 20% de resíduo de esmeralda, sinterizada a 1200°C.

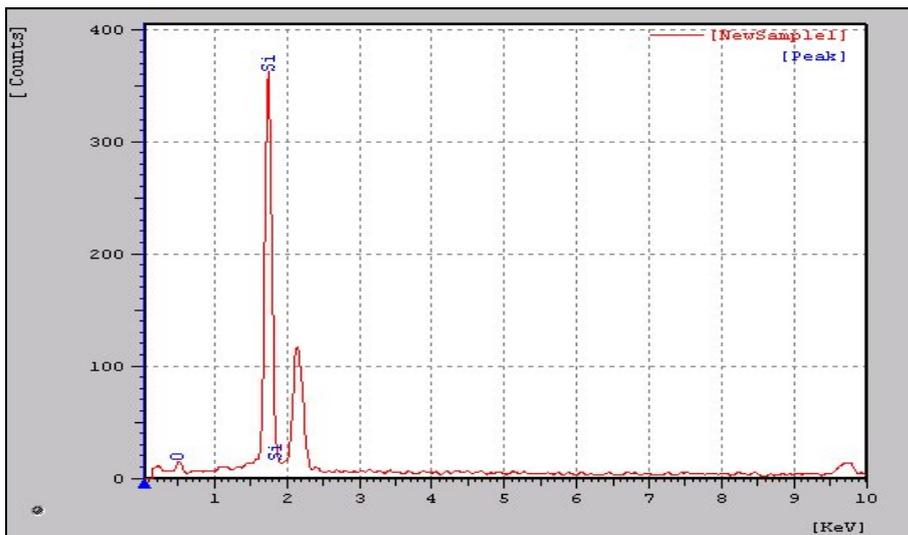


Figura 4.33a – EDS dos pontos A (a) e B (b) na Figura 4.33

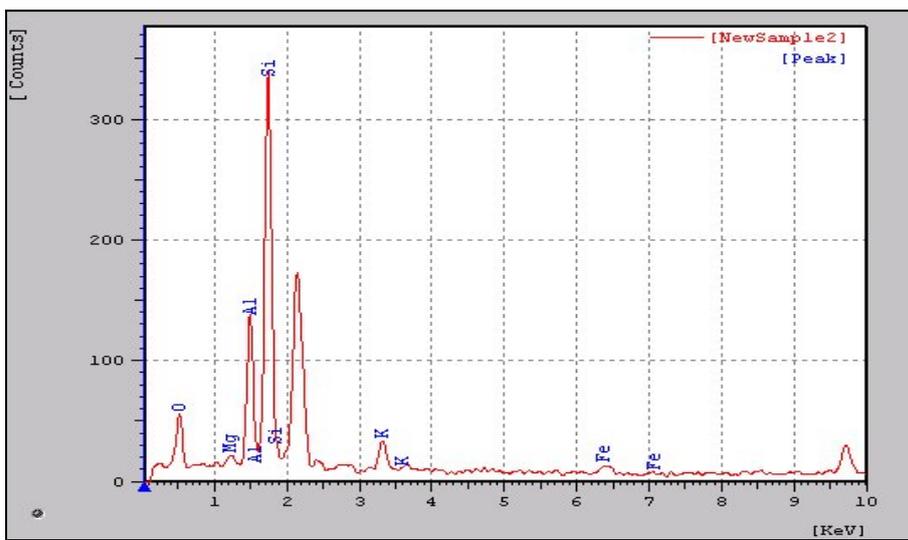


Figura 4.33b – EDS dos pontos A (a) e B (b) na Figura 4.27

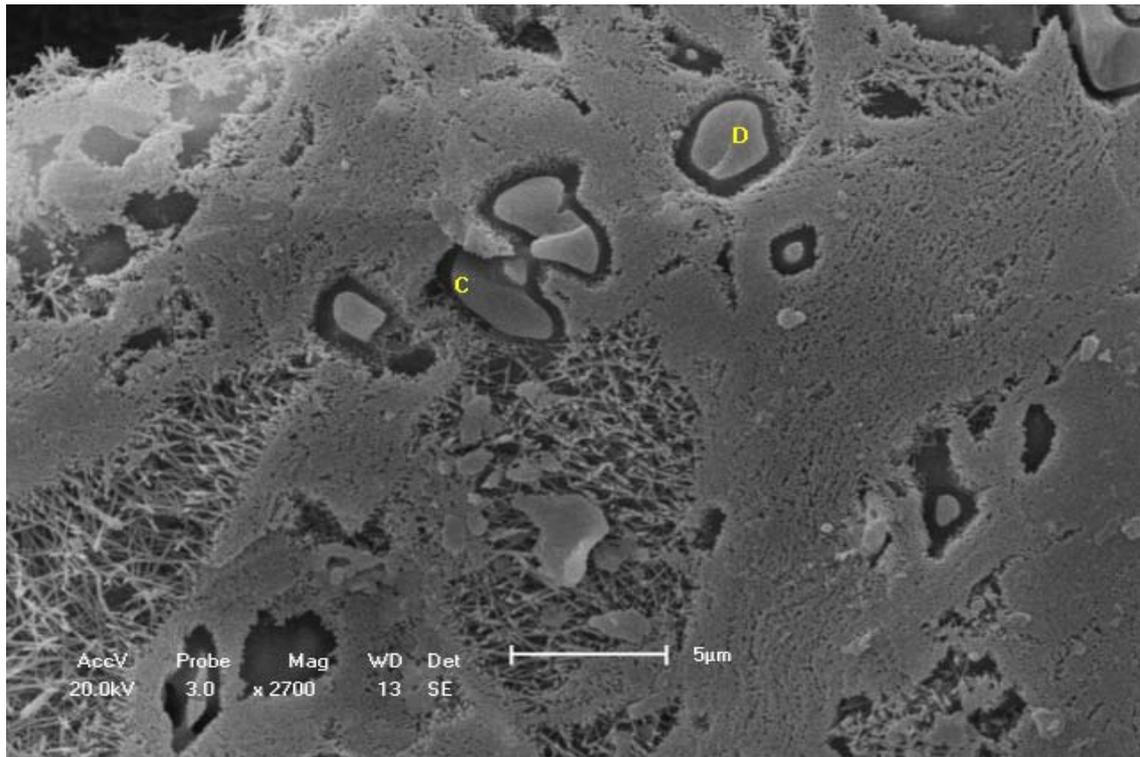


Figura 4.34 – Micrografia por MEV(2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação C (20% de resíduo) sinterizada a 1200°C.

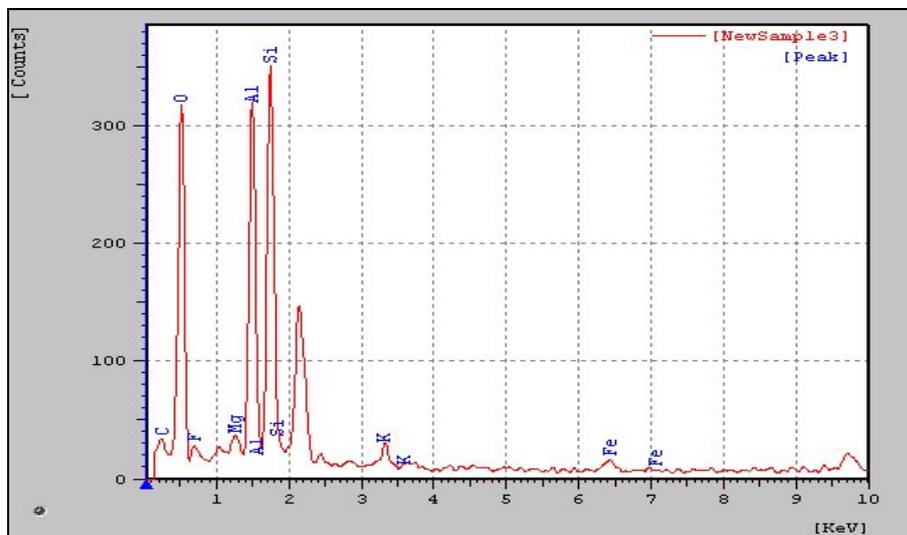


Figura 4.35 – EDS do pontos C na Figura4.29

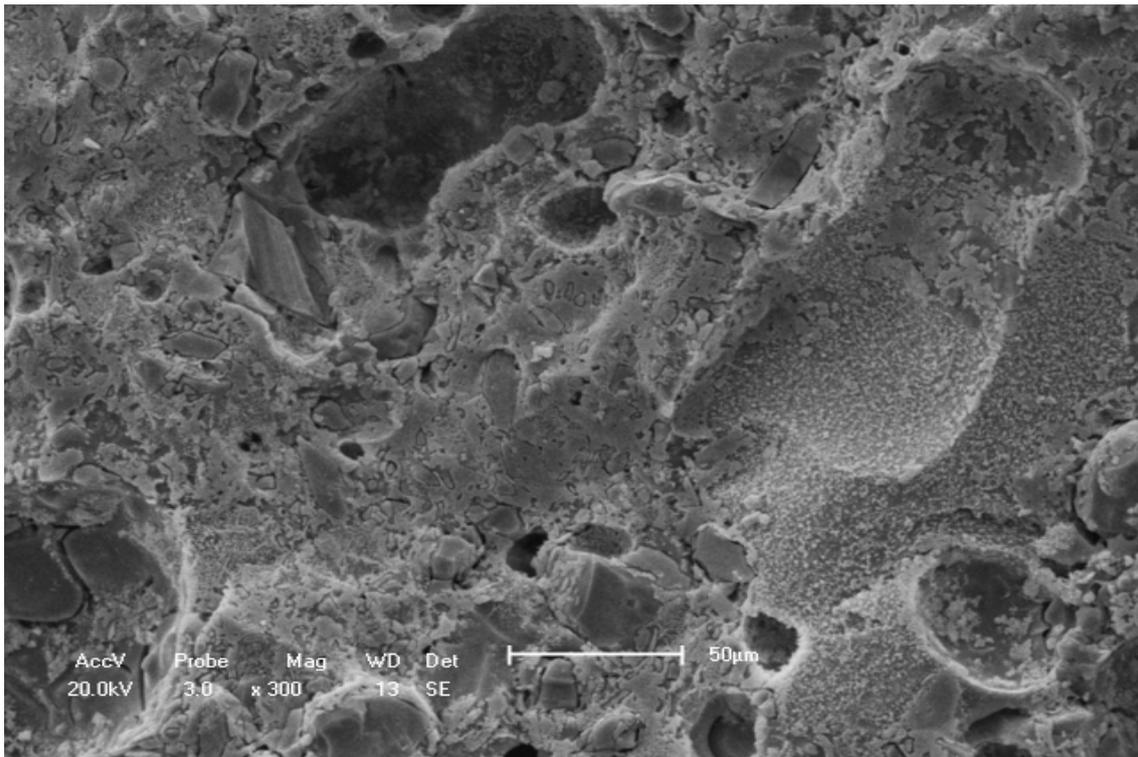


Figura 4.36 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação C (20% de resíduo) sinterizada a 1200°C.

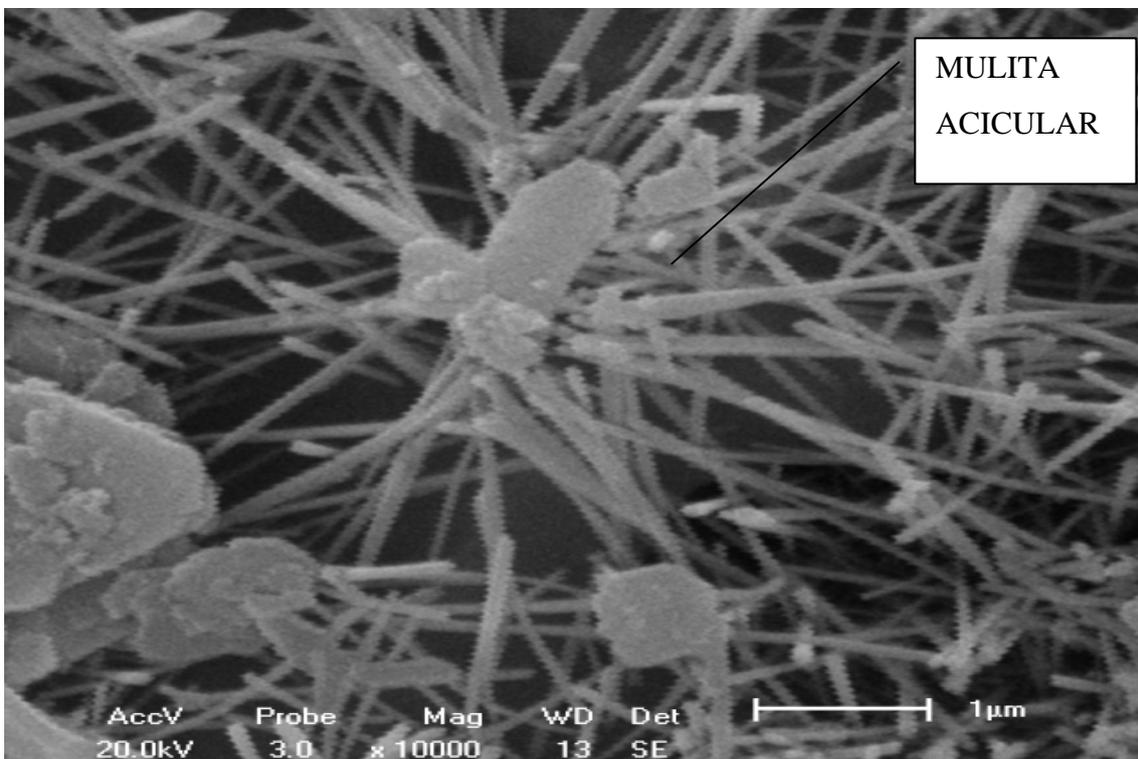


Figura 4.37 – MEV(10.000x) da formulação C (20% de resíduo) sinterizada a 1200°C. – Detalhe da Mulita acicular

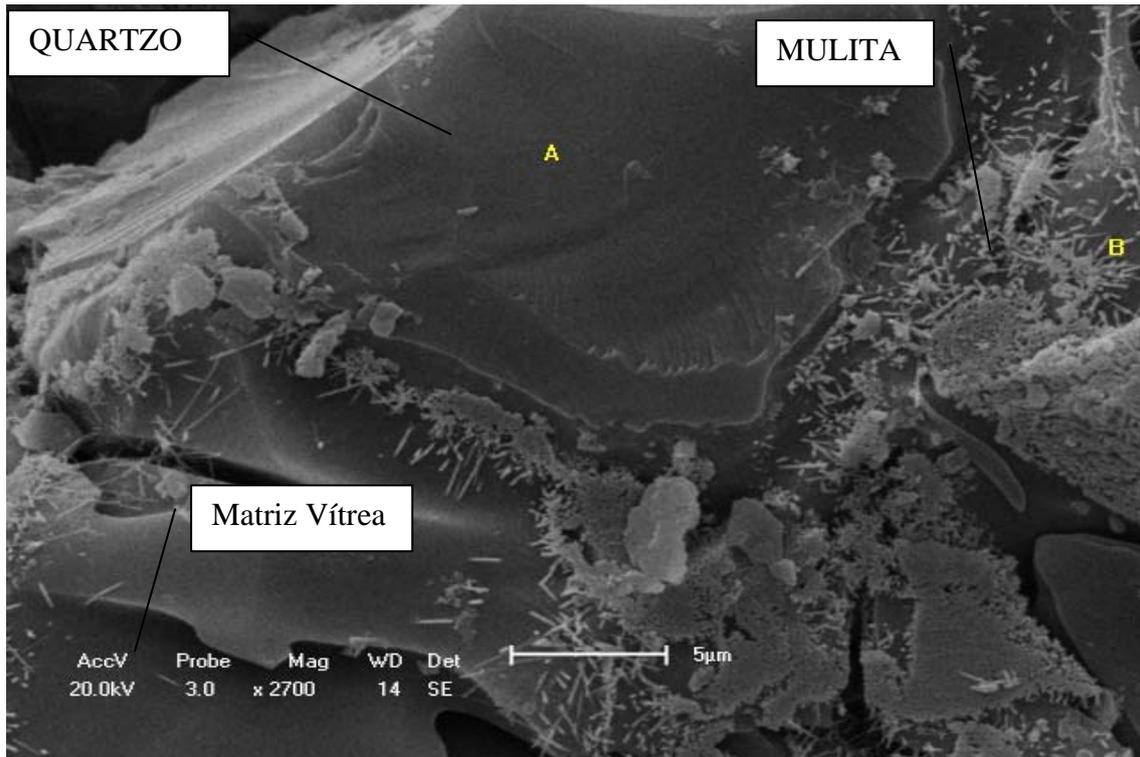


Figura 4.38 – Micrografia por MEV(aumento 2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação B (10% de resíduo) sinterizada a 1200°C.

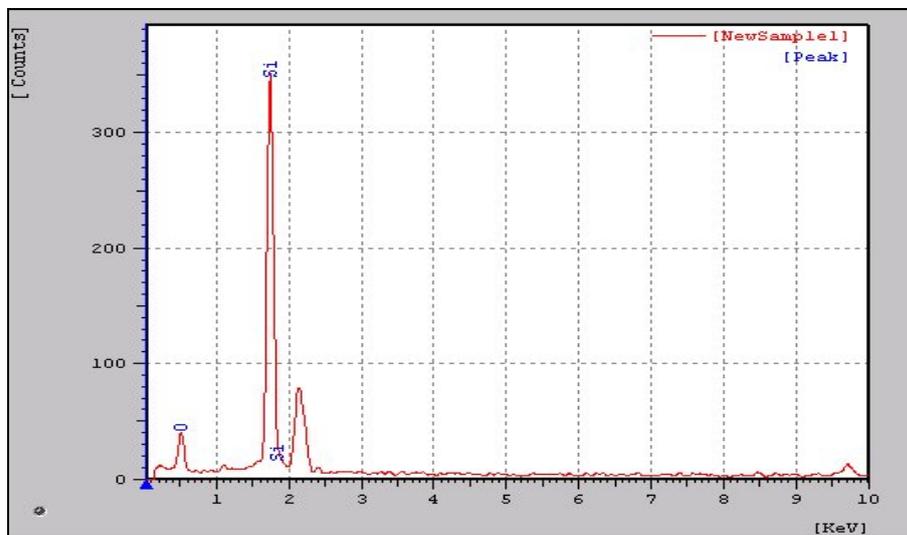


Figura 4.39a – EDS do ponto A da formulação B sinterizada a 1200°C

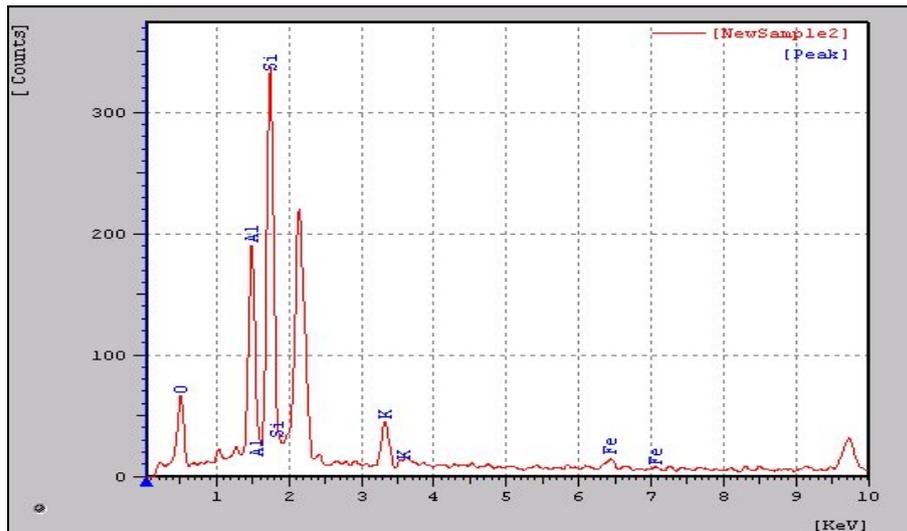


Figura 4.39b – EDS do ponto B da formulação B sinterizada a 1200°C

A Figura 4.38 representa o MEV da formulação B sinterizada a 1200°C em que foi substituído 10% do feldspato pelo mesmo percentual de resíduo de esmeraldas. Verifica-se a coerência com o DRX desse corpo de prova (Figura 4.20) onde aparece o quartzo e a mulita comprovado pela Dispersão de Energia (EDS) na Figura 4.39a e 39b.

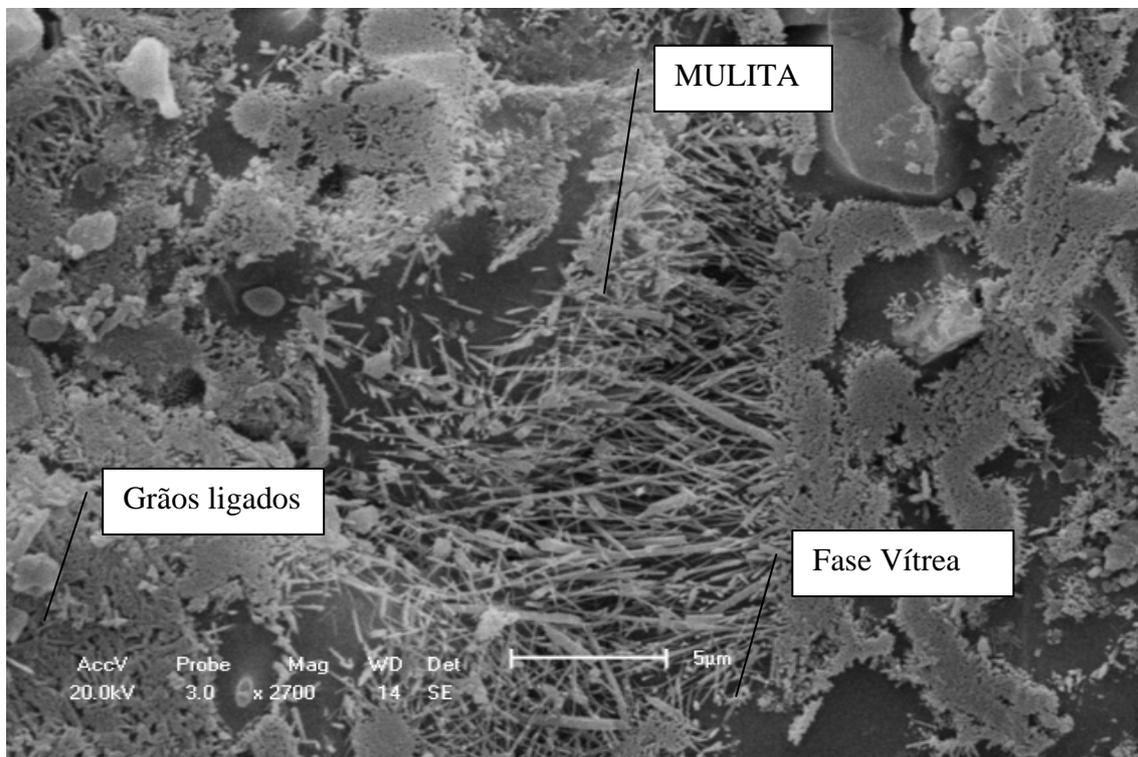


Figura 4.40 – Micrografia por MEV(aumento 2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação B (10% de resíduo) sinterizada a 1200°C.

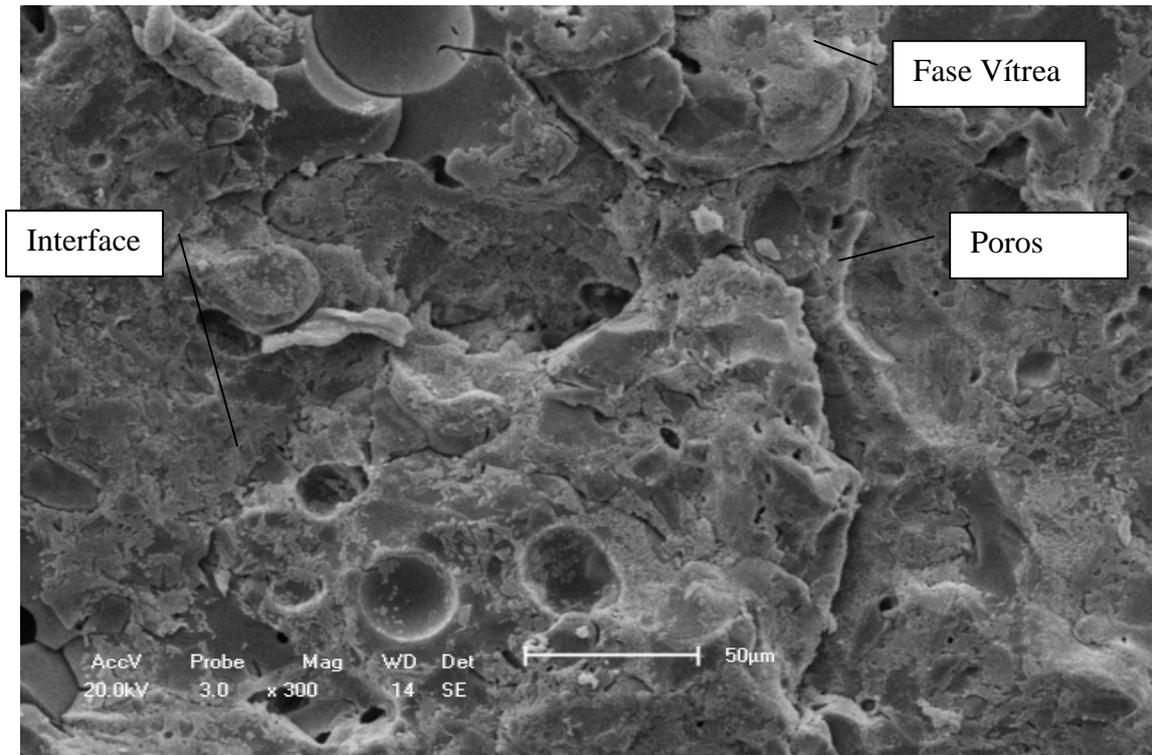


Figura 4.41 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação B (10% de resíduo) sinterizada a 1200°C.

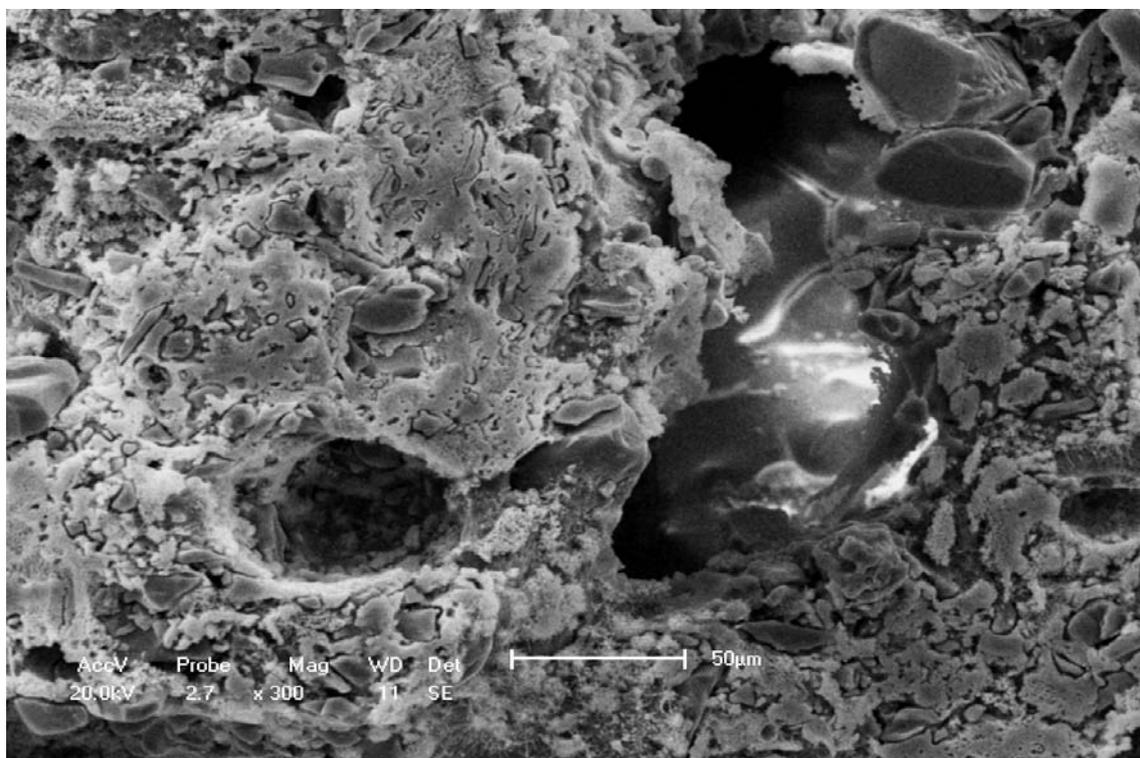


Figura 4.42 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação D (30% de resíduo) sinterizada a 1200°C.

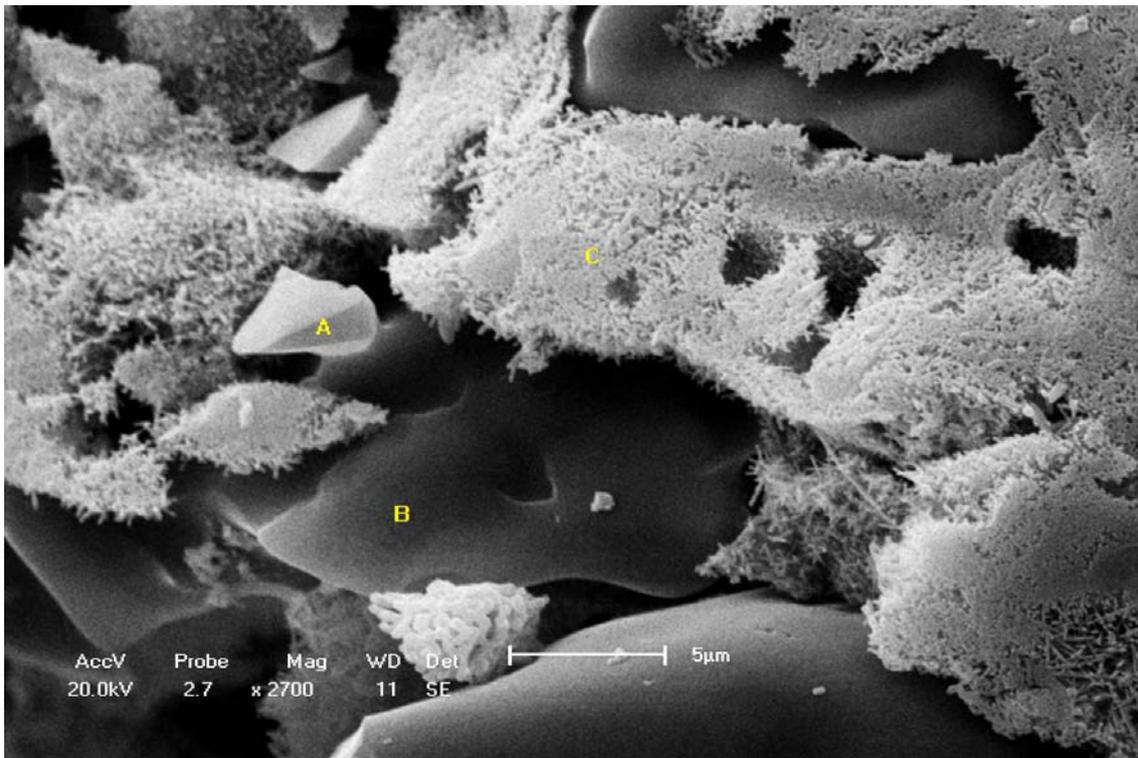


Figura 4.43 – Micrografia por MEV(2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação D (30% de resíduo) sinterizada a 1200°C.

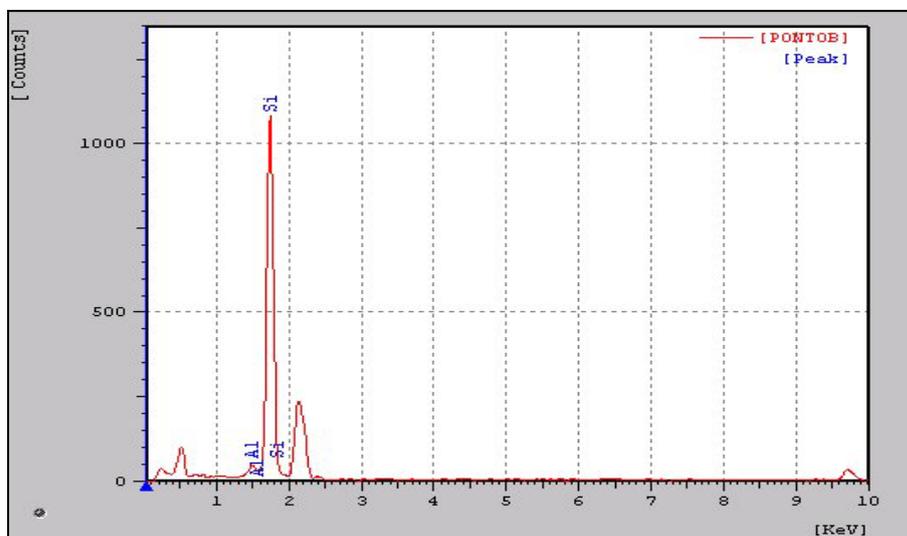


Figura 4.43a – EDS do ponto B da Figura 4.43

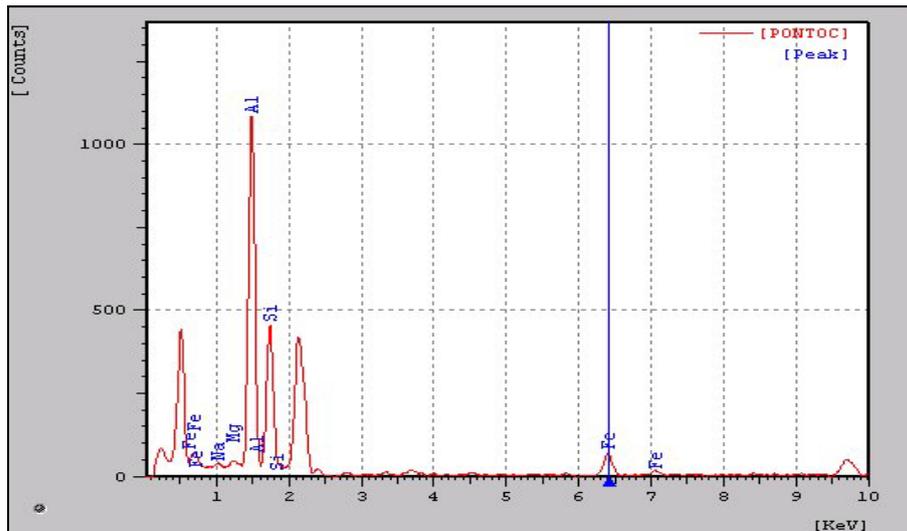


Figura 4.43b – EDS do ponto C da Figura 4.43

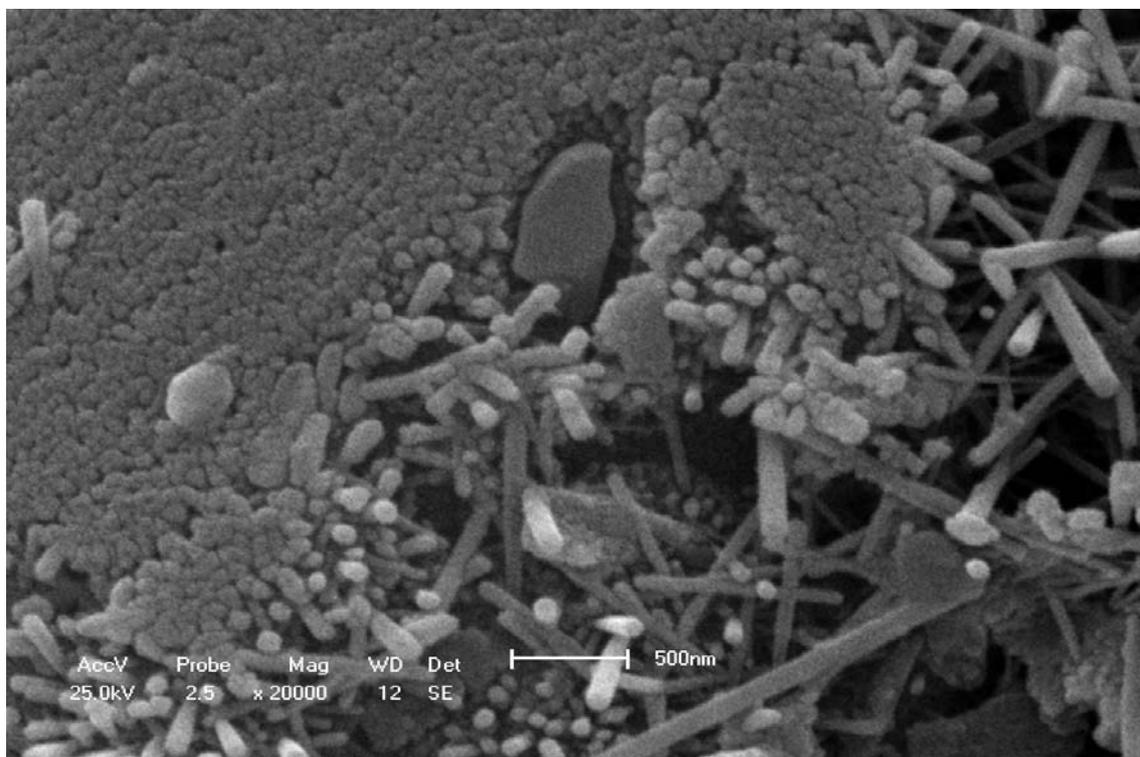


Figura 4.44 – Micrografia por MEV(20.000x) da fratura corpo-de-prova da formulação D (30% de resíduo) sinterizada a 1200°C. DETALHE DA MULITA SECUNDÁRIA.

A Figura 4.42 e 4.43 representam o MEV da formulação D sinterizada a 1200°C em que foi substituído 30% do feldspato pelo resíduo de esmeraldas. Verifica-se que o aumento do resíduo aumenta a fase vítrea preenchendo os poros devido a presença da caulinita e albita alguns dos responsáveis pela quantidade de material fundente, além da mica comprovado pelo DRX (figura 4.22) e o EDS (figura 4.43 a e 4.43b).

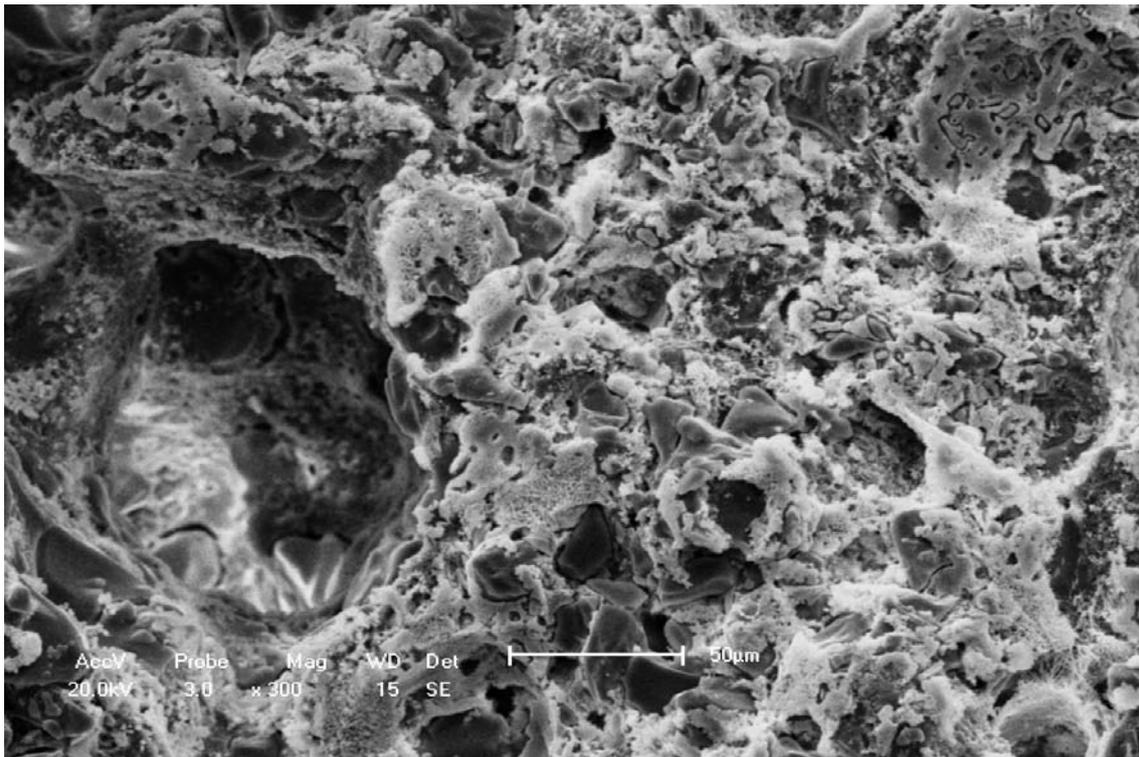


Figura 4.45 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação E (40% de resíduo, sem feldspato) sinterizada a 1200°C.

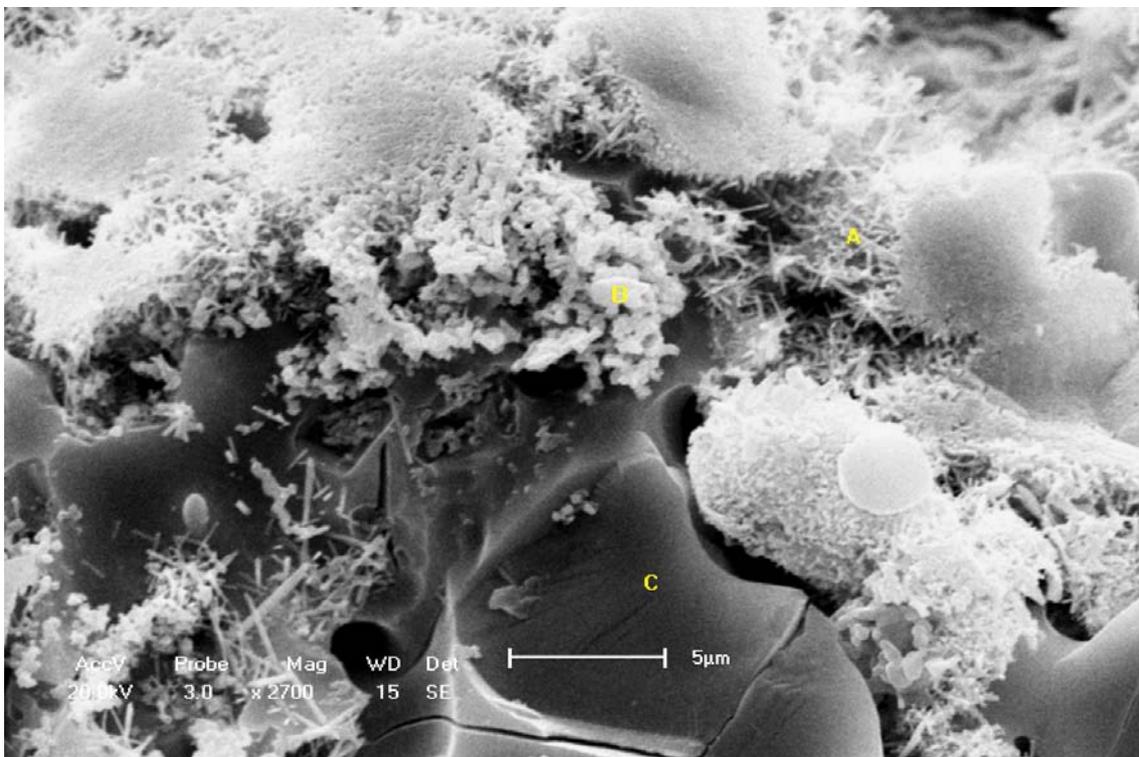


Figura 4.46 – Micrografia por MEV(2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova da formulação E (40% de resíduo, sem feldspato) sinterizada a 1200°C.

A Figura 4.46 representa o MEV-300x de todas as formulações (A,B,C,D e E) sinterizadas a 1200°C evidenciando a evolução da microestrutura com o aumento do percentual de resíduo. É possível notar que em A, B e C os poros aumentam à medida em que o percentual de resíduo (0, 10 e 20%) também aumenta. Com o aumento do resíduo (massas D e E) a 1200°C há um preenchimento dos poros devido ao excesso de material fundente.

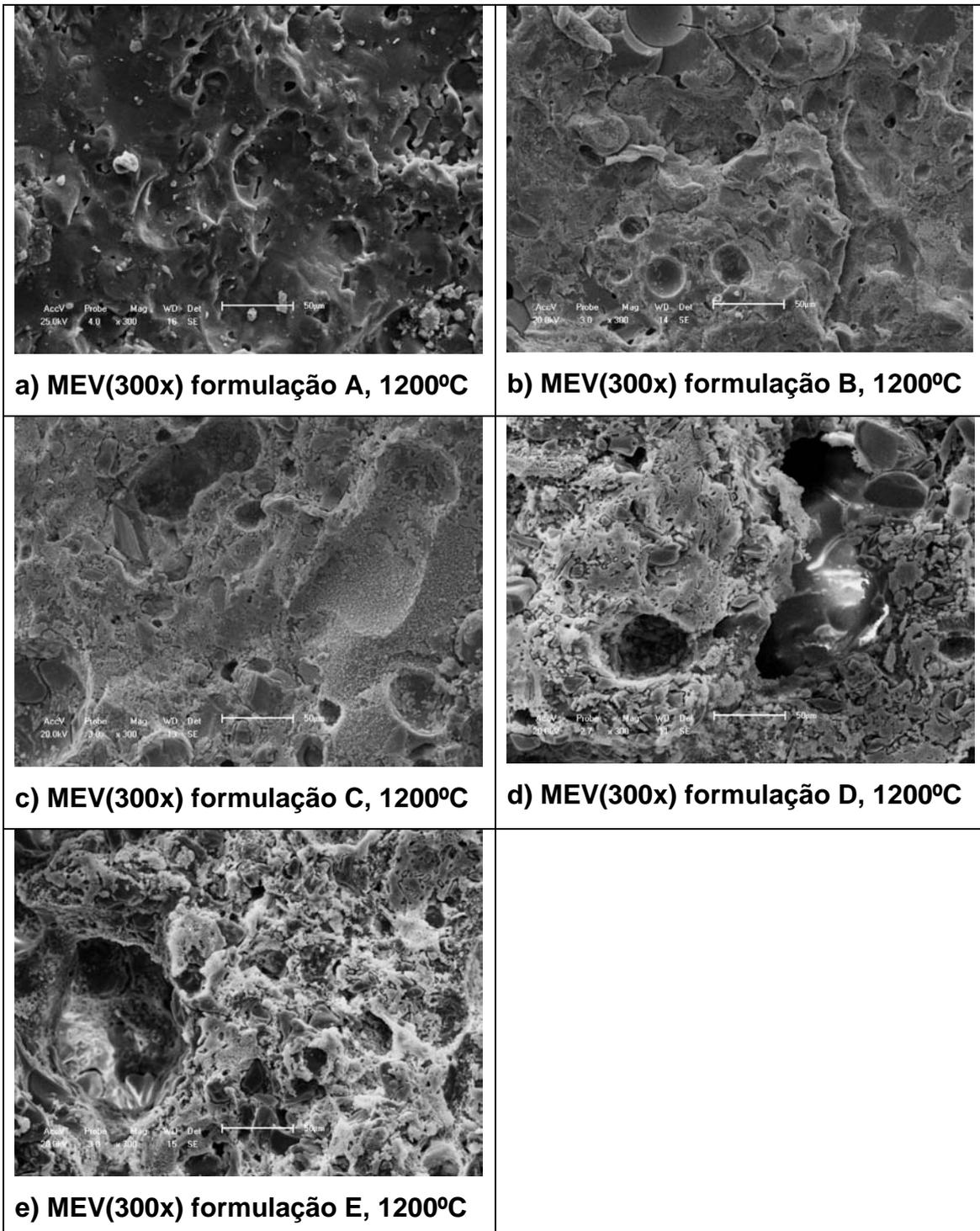


Figura 4.47 – Micrografia por MEV(300x) da superfície da fratura corpo-de-prova das formulações A, B, C e D sinterizados a 1200°C.

A Figura 4.48 representa também uma evolução da microestrutura em escala maior onde se vê muita formação de mulita nas massas C, D e E o que contribui para um aumento de resistência e redução porosidade e absorção de água.

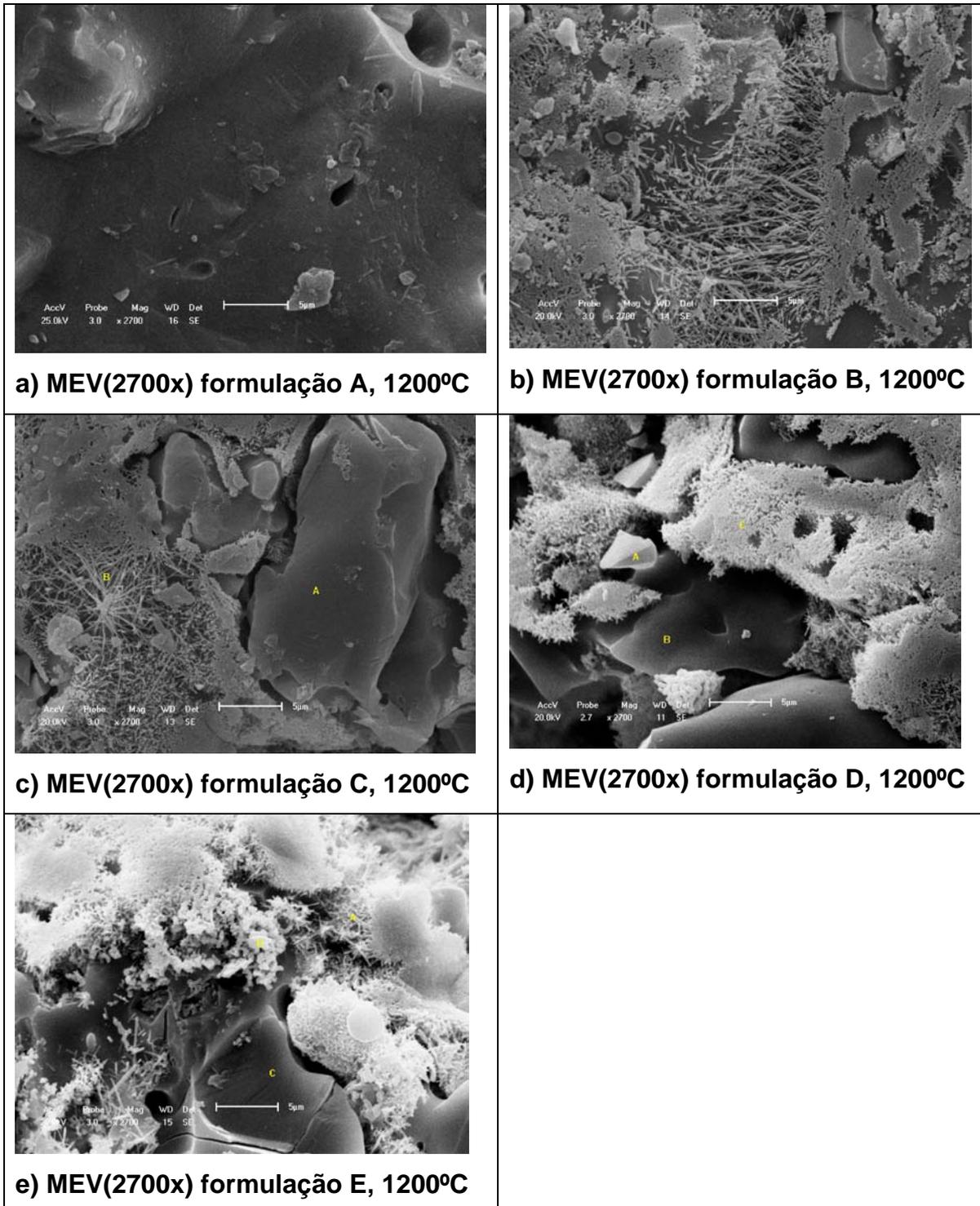


Figura 4.48 – Micrografia por MEV(2700x) da superfície da fratura corpo-de-prova das formulações A, B, C e D sinterizados a 1200°C.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados e discutidos nos capítulos anteriores, chega-se à conclusão de que a substituição de até 20% do feldspato pelo resíduo de mineração proveniente da extração de esmeralda na massa para fabricação de cerâmica de revestimento, composta de argila (30%), caulim (30%) e feldspato (40%), é possível afirmar que os valores encontrados nas formulações propostas estão de acordo com a massa padrão de referência, sendo que várias dessas formulações apresentaram valores superiores aos sugeridos pela Norma NBR 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. É o caso, por exemplo, da mistura B queimada a 1200° C onde os valores do módulo da resistência à flexão em três pontos (62 MPa) e da absorção de água (0,1%) estão superiores ao recomendado pela Norma ABNT13818, o que indica um potencial para fabricação de cerâmica tipo B1a, grés porcelanato. Quanto a retração linear, todas as formulações queimadas a 1100°C apresentaram valores que suplantaram a referida norma. Considere-se que os resultados dos ensaios tecnológicos realizados foram mantidos e as vezes superaram aos da massa padrão, indicando uma redução da temperatura de sinterização utilizada normalmente pela indústria. Esse resíduo de esmeraldas que hoje é jogado aleatoriamente no entorno das mineradoras instaladas na Serra da Carnaíba-Bahia, há mais de trinta anos, causando transtornos para os habitantes do local sem um estudo qualquer desses prejuízos, pode ser reciclado agregando-lhe valores como matéria-prima alternativa para a indústria cerâmica. A incorporação do resíduo de mineração proveniente da extração de esmeraldas na massa de referência para fabricação de revestimento cerâmico deve resultar num produto final de melhor qualidade. Recomenda-se, portanto o uso de tal resíduo, nos moldes apresentados no presente trabalho, como matéria prima alternativa na fabricação de cerâmica de revestimento, o que sobremaneira irá contribuir não só para minoração do passivo ambiental e prejuízos sociais como também para a redução de custos da indústria cerâmica.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Este trabalho estudou a substituição do feldspato pelo resíduo de esmerada para obtenção de cerâmica de revestimento. Contudo, a pesquisa ficou restrita no âmbito laboratorial, assim, sugerem-se outros temas a serem estudados a partir desta dissertação:

1. Estudar a influencia da temperatura nos patamares de 1050°C e 1250°C com 40 e 50 minutos, tempo atual de queima das cerâmicas, com a finalidade de verificar se as propriedades físicas melhoram em relação aos resultados obtidos neste trabalho.

2. Estudar a incorporação desse resíduo na cerâmica vermelha com vistas ao aumento da resistência e redução da temperatura de queima.

3. Estudar a potencialidade desse resíduo na aplicação de cerâmica eletrônica e uso como sensor de umidade do solo.

4. Estudo da incorporação desse resíduo na fabricação de cerâmica refratária.

REFERÊNCIAS

1. ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmicas de Revestimento. Mercado brasileiro. Disponível em www.anfacer.com.br acessado em outubro de 2009.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Informações Técnicas. Disponível em www.abeceram.org.br. Acesso em novembro de 2009.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas cerâmicas para revestimento-Terminologia. ABNT - NBR 13.816/1997.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas cerâmicas para revestimento – Classificação. ABNT - NBR 13.817/1997.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. ABNT - NBR 13.818/1997.
6. BARATA, Márcio Santos; DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. 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.
7. BIFFI, Giovanni. O grés porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego. 3. ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.
8. BIFFI, Giovanni. Defeitos de fabricação das placas cerâmicas. Tradução de Jaime Pedrassani. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2000.
9. BOSCHI, A. O. Uma análise crítica do setor de revestimentos cerâmicos. Revista Cerâmica Industrial, v.7, n. 2, p. 8-13, março/abril, 2002.
10. BRITO, Jorge Ferreira. Produção de grês-porcelanato a partir de matérias-primas do estado da Bahia, 2009, 107 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
11. CONSTANTINO, Alberto de Oliveira; ROSA, Sergio Eduardo Silveira; CORRÊA, Abidack Raposo. Panorama do setor de revestimentos cerâmicos. Revestimentos Cerâmicos, setembro, 2006, disponível em www.bnds.gov.br.
12. DUTRA, Ricardo Peixoto Suassuna; VARELA, Marcio Luiz; NASCIMENTO, Rubens Maribondo do; FORMIGA, Felipe L.; PASKOCIMAS, Carlos Alberto – Influência da adição de resíduo de caulim nas propriedades tecnológicas de uma massa padrão de porcelanato em escala industrial. SCIELO-Cerâmica, vol.55 n.334 São Paulo, Abril/Junho, 2009
13. GILBERTONI, C.; P. I. Paulin F.; M.R. Morelli – Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso, Revista Cerâmica, 51, pag. 331-335, 2005.
14. LUZ, Adão Benvindo da; CHAVES, Arthur Pinto. Tecnologia do Caulim: Ênfase na Indústria de Papel. Série Rochas e Minerais Industriais, RJ, CETEM/MCT, 2000.

15. MELO, Maxymme Mendes de. Formulação e caracterização de massas de grés porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte e com adição de chamote de telhas, 2006, 136 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
16. MENEZES, Romualdo R.; NEVES, Gelmires de A.; FERREIRA, Heber C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, p.303-313, Campina Grande, PB, UFCG, 2002.
17. MORAES, Marcio Luiz Varela Nogueira de. Utilização do resíduo de beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico tipo porcelanato, 2007, 156 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – PPGCEM.
18. OLIVEIRA, A. P. N. de. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, 5 (6) Novembro/Dezembro, 2000.
19. PALMORAI, C. – Il grés porcellanato – Edizione Castellarano Fiandre Ceramiche SpA, Centro Cerâmico, Bologna 1989.
20. SÁNCHEZ-MUÑOZ, L., C.A. Paskocimas, E. Cerisuelo, E. Longo, J.B. Corda – Seleção de matérias-primas no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas, 48, (306)p.108-113 (2002).
21. SANTOS, Ângela M.M. Martins; CORRÊA, Abidack Raposo; ALEXIM, Flavia Menna Barreto; TURANO, Cristina. A Indústria de Cerâmica para Revestimentos. Informe Setorial, BNDES, setembro/2001
22. SENA, Luciana Freitas de; LEMOS, Vanda Porpino; GUERRA, Denis Lima; NEVES, Roberto de Freitas. Aplicabilidade do Resíduo de Caulim-Rio Capim na Adsorção do Pb^{2+} . Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 18, nº 3 / 4, 2006, Universidade Federal do Para-Centro de Geociências
23. SILVA, Raymundo Wilson Santos; MOREIRA, Marcos Donadello - Esmeralda de Carnaíba, Bahia. Série Arquivos Abertos, 25 – CBPM - Salvador-BA, 2006.
24. SOUZA, G. P.; Holanda, J. N. F. Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero. Cerâmica 49 (2003) 128-132.
25. VIDAL, Mariângela. Revegetação de Área de Caulim na Zona da Mata, em Minas Gerais: Um Estudo de Caso. Universidade Federal de Viçosa, junho de 2001.
26. ZIMBRES, E. Série dos Feldspatos. Disponível em <http://dicionario.pro.br/dicionario/index.php?title=Feldspato>. Acessado em agosto 2009.

DOCUMENTOS CONSULTADOS

27. ACCHAR, Wilson. Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia. EDUFRN, Editora da UFRN, Natal, 2000.
28. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C-973-88. Water Absorption.
29. CALLISTER JUNIOR, Willian D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2002.
30. Couto, P.A.; Silva, E.A. & Lima, R. 1991. Garimpos de esmeralda de Carnaíba e Socotó. BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). 1991. In: Schobbenhaus, C.; Queiroz, E.T. & Coelho, C.E.S. (ed.). Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília, volume 4-A, p. 259-269.
31. DAMA, J. D. "Manual de Mineralogia, Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, Rio de Janeiro, 1976.
32. D.G.L.Cavalcante, L.N.L.Santana, S.J.G.Lima, G.A.Neves, H.L.Lira. Identificação de mulita através da caracterização microestrutural de composições formadas pela sinterização de resíduo de caulim, Ball Clay e alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – 17º CBCIMat, Foz do Iguaçu-PR. Anais, (2006).
33. DUTRA, Ricardo Peixoto Suassuna; VARELA, Marcio Luiz; NASCIMENTO, Rubens Maribondo do; GOMES, Uílame Umbelino; PASKOCIMAS, Carlos Alberto; MELO, Pedro Terceiro de - Avaliação da Potencialidade de Argilas do Rio Grande do Norte – Brasil. Cerâmica Industrial, 11 (2) Março/Abril, 2006
34. GODINHO, K. O.; Holanda, J. N. F.; Silva, A. G. P. da. Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados. Cerâmica 51 (2005) 419-427.
35. GOMES, Celso Figueiredo. A argial "o que são e para que servem", Fundação Colouste Gulbenkian, dezembro de 1988.
36. GOMES, U.U. – Tecnologia dos pós. Fundamentos, Aplicações – Natal, UFRN, Editora Univesitária, 1993.
37. INTERNATIONAL STANDARD FOR ORGANIZATION. ISO 10545 – Parte 3. Ensaio de absorção de água.
38. LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS. Análises de Argilas. Disponível em www.lamir.ufpr.br. Acesso em outubro 2009.
39. MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R. de; SANTANA, L. N. L.; Ferreira, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos. Revista Matéria, v. 12, n. 1, pp. 226 – 236, 2007
40. MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R. de; SANTANA, L. N. L.; Ferreira, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matéria-prima cerâmica alternativa. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v6, n2, p.303-313, (2002a).

41. PINARO, S.A. ET AL. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. Revista Cerâmica Industrial, v.9, n.1, p.33-38, jan/fev, 2004.
42. PINHEIRO, Andréa Santos. Produção de grês-porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte, 2006, 118 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
43. RAMOS, Leonardo José. Feldspato. Balanço Mineral Brasileiro, 2001- Departamento Nacional de Produção Mineral, MG. dmmemg@net.em.com.br.
44. SANTOS, P. Souza. Ciência e Tecnologia de Argilas. Vol. I, 2ª edição. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1989. 408p.
45. SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas: Aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1975. V.2: aplicações.
46. SCHIEDER, S. J. Engineered Materials Handbook – Ceramics and Glasses USA, ASM International, V.04.
47. SILVA, João Paulo Souza. Impactos ambientais causados por mineração. Revista espaço Sophia (ISSN1981318X), n.08, Nov. 2007.
48. VAN VLACK, L. H. Propriedades dos materiais cerâmicos. Tradução de Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.
49. VIEIRA, Francisco Antônio. Processamento e caracterização de materiais cerâmicos obtidos através da incorporação de resíduos de mármore e granito provenientes das indústrias do RN. 2004. 150f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
50. VIEIRA, João Dantas Paiva. Estudo do efeito da substituição de caulim por resíduo de caulim na fabricação de cerâmica de revestimento. 78 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós graduação em Engenharia Mecânica, UFRN.
51. ZAUBERAS, R. T.; GOMES, P. L. S.; DINIZ, C. A. R.; BOSCHI, A. O. - Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. Cerâmica 50 (2004) 33-37
52. Cinzas de carvão mineral como material-prima para massas cerâmicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46, 2002, São Paulo. Anais. São Paulo: ABCERAM, (2002), 914-922.

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](#)