

Erlon Rabelo Cordeiro

*Moldagem por Injeção a Baixas Pressões
de Pó Residual Proveniente da Extração do
Granito Branco Savana*

Fortaleza – CE

Fevereiro / 2004

Erlon Rabelo Cordeiro

*Moldagem por Injeção a Baixas Pressões
de Pó Residual Proveniente da Extração do
Granito Branco Savana*

Dissertação apresentada à Coordenação do
Mestrado em Engenharia e Ciência de Mate-
riais da Universidade Federal do Ceará para
a obtenção do título de Mestre em Engenha-
ria e Ciência de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Co-orientador:

José Araújo de Nogueira Neto

MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO
CENTRO DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Fevereiro / 2004

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- C818m Cordeiro, Erlon Rabelo.
 Moldagem por injeção a baixas pressões de pó residual proveniente da extração do granito branco savana / Erlon Rabelo Cordeiro. – 2004.
 89 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2004.
 Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.
 Orientação: Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira.
1. Ciência dos materiais. 2. Raios X - Difração. 3. Granito - Resíduos. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA

Departamento de Engenharia Mecânica

PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ERLON RABELO CORDEIRO

“MOLDAGEM POR INJEÇÃO A BAIXA PRESSÕES DE PÓ RESIDUAL
PROVENIENTE DA EXTRAÇÃO DO GRANITO BRANCO SAVANA”


A Comissão de Dissertação composta pelos professores Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira (Presidente e Orientador) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, José de Araújo Nogueira Neto do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará e Gelmires de Araújo Neves do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, consideram o candidato:

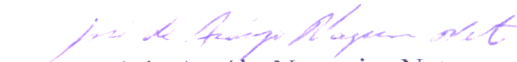
☒ Aprovado com Louvor

☐ Aprovado

☐ Não Aprovado

Secretaria do Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da
Universidade Federal do Ceará, em 27 de fevereiro de 2004.


Ricardo Emílio Ferreira Q. Nogueira
Presidente e Orientador


José de Araújo Nogueira Neto
Membro


Gelmires de Araújo Neves
Membro

*Aos meus pais,
Eliú (em lembrança) e Socorro,
por terem me dado
o que ninguém pode tirar.*

Agradecimentos

Dedico agradecimentos às seguintes pessoas e instituições:

- ao professor doutor Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, pela orientação e companherismo;
- ao professor doutor José Araújo Nogueira Neto, pela co-orientação e tranqüilo incentivo;
- ao coordenador do curso de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, professor doutor Francisco Alcides Germano;
- a todos os professores envolvidos no programa do mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC, em especial aos professores doutores Lindberg Lima Gonçalves e Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, pelo zelo a este curso e pelo exemplo de profissionalismo;
- ao professor doutor Wilson Acchar, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela disposição constante em ajudar;
- ao professor doutor Gelmires de Araújo Neves, da Universidade Federal de Campina Grande, pela disponibilização da cópia de sua tese para consulta bibliográfica;
- a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo apoio financeiro na pesquisa e pela bolsa de auxílio;
- a CAPES, pela bolsa de auxílio no começo do curso;
- a IMARF, pelo fornecimento do granito utilizado nesta pesquisa;
- a Fundação Núcleo de Pesquisas Tecnológicas do Estado do Ceará (NUTEC), por permitir a utilização de alguns de seus equipamentos;
- ao pessoal do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), por disponibilizarem equipamentos para realização de análises, em especial aos engenheiros Macelo Pinheiro Mendes e Waydson Martins Ferreira;

- ao bolsista do Laboratório de Desenvolvimento de Materiais da UFC (LADEMAT), Francisco Sávio Maurício Araújo, pelo apoio sempre presente na pesquisa;
- aos amigos do mestrado Adaílson, Alessandra Azevedo, Alexandre Campos, Carlos Eduardo, Estênio, Nélío e Temístocles, pelas ajudas técnicas e pelos momentos agradáveis que proporcionaram durante o curso;
- a todos os outros colegas do Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC;
- aos meus amigos André, Daniel, Dehon, Janete e Paulo César, pela simples razão de sempre estarem por perto;
- ao Everton, meu irmão, por me lembrar duas vezes que era hora de começar; aos de casa, Emanuelle, Lara e Neuma, pela diversão e atropelos do convívio quase diário;
- e a Deus, inspiração de todos os meus desejos.

“Quanto ao riso, lembro-me da afirmação de Reinhold Niebuhr, de que o riso é o início da oração. Só Deus tem o direito de se levar a sério. Quem compreende isto tem a liberdade não só de rir dos outros que se levam a sério, como também de rir de si mesmo. E quem é capaz de rir de si mesmo começou a andar no caminho da bondade e da mansidão. Os sérios estão condenados a ser inquisidores.”

Rubem Alves

Resumo

O presente trabalho descreve a utilização de um pó residual de granito em estado quase bruto como matéria-prima para o processo de moldagem cerâmica por injeção a baixas pressões. O objetivo principal era demonstrar a viabilidade técnica de se utilizar uma matéria-prima de baixo custo para obter peças para aplicações em que essas não fossem submetidas a grandes esforços mecânicos. Inicialmente foi selecionado um pó proveniente da extração de um granito de valor comercial denominado Branco Savana. O material foi caracterizado por análises petrográfica e química (por microsonda), além de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Após algumas tentativas infrutíferas de se utilizar o pó no estado bruto, o mesmo foi submetido a um procedimento simples de cominuição por moagem e posterior seleção por peneiramento. Os finos obtidos foram misturados ao ligante à base de cera de carnaúba, desenvolvido em pesquisas anteriores. Estudos reológicos ajudaram a determinar a quantidade ótima de ligante e pó na mistura a ser injetada. A análise termogravimétrica foi utilizada para se estabelecer uma rampa para a retirada do ligante por degradação térmica, após a injeção. A etapa de retirada do ligante foi realizada sem introdução de macrodefeitos. As peças foram sinterizadas ao ar, em forno mufla, a temperaturas entre 1200 °C e 1280 °C. Em seguida as peças foram caracterizadas quanto à densidade, porosidade, contração, e microdureza. Os melhores resultados em termos de aparência, manutenção do formato e combinação de propriedades físicas e mecânicas foram obtidos com as peças sinterizadas a 1250 °C. Os valores obtidos para essas propriedades foram considerados razoáveis, quando comparados aos resultados atingidos com peças fabricadas anteriormente, utilizando outros resíduos graníticos.

Abstract

This work describes a successful attempt to produce injection molded parts from an almost raw granite powder residue. The main purpose of the research was to show the technical viability of employing a low-cost raw material in order to produce parts for applications which were not very demanding. A residual powder produced during the quarrying of Branco Savana granite was chosen as the raw material. It was characterized by petrographic analysis and chemical analysis (microprobe), as well as by SEM and X-ray diffraction. Initial attempts were made at injecting the powder without any processing, but the quality of the moldings was very poor. Therefore, a simple and low-cost procedure was adopted in order to render the powder more suitable for low-pressure injection molding, namely, ball-milling and sieving. The fines thus obtained were then mixed to the carnauba wax and polyethylene binder developed in a previous work. Rheological investigations were used to determine the optimal ammount of powder in the mixture. Thermogravimetric analysis helped to establish a schedule for debinding by thermal degradation. Debinding was performed in air , without the introduction of macrodefects. The parts were sintered in a box furnace, in air, at temperatures varying from 1200 ⁰ C to 1280 ⁰ C. Density, porosity and microhardness were determined for the sintered parts. Although the best results in terms of appearence, shape and combination of properties were obtained for those parts sintered at 1250 ⁰ C, the optimum sintering temperature was not exactly determined. Since the main objective of this work was to demonstrate the feasibility of powder injection molding using a low-cost granite residue, the properties obtained were regarded as satisfactory compared to previous results.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	14
2	Revisão Bibliográfica (Trabalhos Anteriores e Arcabouço Teórico)	16
2.1	Características do Granito	16
2.1.1	Aspectos Geológicos do Granito	16
2.1.2	Quadro Geral do Setor Industrial de Granito no Estado do Ceará	20
2.2	Os Resíduos Sólidos na Indústria de Granito	25
2.2.1	Origem e Caracterização dos Resíduos	25
2.2.2	Impacto Ambiental dos Rejeitos	26
2.2.3	Pesquisas e Projetos de Aproveitamento dos Resíduos	29
2.3	Processo de Moldagem por Injeção de Pós Cerâmicos	32
2.3.1	Considerações Básicas sobre Moldagem por Injeção	32
2.3.2	Seleção e Caracterização de Materiais	35
2.3.2.1	Propriedades de empacotamento	35
2.3.2.2	Tamanho e forma da partícula	36
2.3.2.3	Distribuição do tamanho de partícula	37
2.3.2.4	Aspectos químicos	38
2.3.3	Formulação do Veículo Orgânico	39

2.3.3.1	Parâmetros ideais	39
2.3.3.2	Composição do ligante	40
2.3.4	Proporção Pó Cerâmico - Veículo Orgânico	41
2.3.5	Mistura Pó-Ligante	43
2.3.6	Injeção da Mistura	45
2.3.7	Extração do Veículo Orgânico	47
2.3.8	Peças Sinterizadas	49
2.3.8.1	Contração e Densidade	52
2.3.8.2	Determinação da Dureza	53
3	Materiais e Métodos	55
3.1	Materiais	55
3.1.1	Resíduo de Granito	55
3.1.2	Veículo Orgânico	56
3.2	Métodos	56
3.2.1	Preparação de amostras para identificação mineral e química mineral	56
3.2.2	Petrografia	56
3.2.3	Microsonda Eletrônica (Análise Química em Mineral)	58
3.2.4	Cominuição e classificação do pó de granito	59
3.2.5	Microscopia Eletrônica	59
3.2.6	Difração de Raios-x	60
3.2.7	Ensaio Reológico	60
3.2.8	Mistura e Moldagem por Injeção	61
3.2.9	Análise Termogravimétrica	62
3.2.10	Retirada do Ligante e Sinterização	62
3.2.11	Caracterização Física da Peça Sinterizada	63
3.2.11.1	Contração Linear e Mássica	63

3.2.11.2	Densidade e Porosidade	64
3.2.11.3	Determinação da Dureza	64
4	Resultados e Discussão	65
4.1	Petrografia	65
4.2	Análise Química em Mineral	66
4.3	Preparação do pó de granito	68
4.4	Microscopia Eletrônica	69
4.5	Difração de Raios-X do Pó Granítico	70
4.6	Ensaio Reológico	72
4.7	Mistura e Moldagem por Injeção	72
4.8	Análise Termogravimétrica	76
4.9	Retirada do Ligante e Sinterização	76
4.10	Caracterização das Propriedades Físicas da Peça Sinterizada	80
4.10.1	Contração Linear e Mássica	80
4.10.2	Densidade e Porosidade	80
4.10.3	Determinação da Dureza	80
5	Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros	82
	Referências Bibliográficas	86

Lista de Figuras

1	Granito Branco Savana, com textura granular composto de feldspato potássico, microclina, muscovita, biotita e clorita.	18
2	Localização e acesso à Serra do Barriga - CE	21
3	Fluxograma de Processamento de uma Indústria de Rochas Ornamentais (NEVES, 2002)	22
4	Fluxograma identificando cada passo do processo na moldagem por injeção (GERMAN, 1990)	33
5	Desenho esquemático de uma máquina de injeção a baixas pressões (MAN-GELS, 1994)	35
6	Formação de gargalo entre duas partículas (FÉLIX, 2001)	50
7	Diminuição da estrutura de poros durante a sinterização (GERMAN; BOSE, 1997)	51
8	Pedreira da IMARF, localizada no batólito da Serra da Barriga	55
9	Esquemas dos sistemas óticos no Microcópio Petrográfico	57
10	Viscosímetro do LADEMAT-UFC	61
11	Injetora do LADEMAT-UFC	61
12	Classificação das biotitas segundo a série annita-flogopita-eastonita-siderofilita, posicionando as biotitas com razões de $Fe/(Fe+Mg)$ em torno de 0,57 . . .	67
13	Classificação das cloritas, mostrando variação entre os termos dafnita e burnsvigita, com Fe entre 6,41 e 8,75, versus Si de 5,2 a 6,59	67
14	Diagrama ternário mostrando a composição dos plagioclásios e feldspatos alcalinos. Os plagioclásios predominantes são do tipo albita ($Ab_{(91-99)}$), enquanto os feldspatos alcalinos correspondem ao ortoclásio ($Or_{(67-99)}$) . .	68
15	Peças injetadas com pó bruto	68

16	Distribuição granulométrica do pó de granito Branco Savana	69
17	Pó bruto - Granito Branco Savana	70
18	Pó moído - Granito Branco Savana	71
19	Análise de difratometria do pó de granito Branco Savana	71
20	Curvas de Viscosidade das proporções (81-19) e (80-20) a 125 ⁰ C	73
21	Comparativo das curvas de Viscosidade da proporção (81-19) a 110 ⁰ C, 125 ⁰ C e 140 ⁰ C	74
22	Peças injetadas para retirada do ligante e sinterização	75
23	Peça apresentando defeito de injeção	75
24	Análise termogravimétrica do corpo a verde	76
25	Curva de aquecimento utilizada para retirada do ligante e Sinterização . .	77
26	Micrografia do granito sinterizado a 1150 ⁰ C por 1 hora	77
27	Micrografia do granito sinterizado a 1200 ⁰ C por 1 hora	78
28	Micrografia do granito sinterizado a 1250 ⁰ C por 1 hora	78
29	Micrografia do granito sinterizado a 1280 ⁰ C por 1 hora	79
30	Peças sinterizadas (da esquerda para direita): 1150 ⁰ C, 1200 ⁰ C, 1250 ⁰ C e 1280 ⁰ C	79

Lista de Tabelas

1	Principais características das rochas ígneas (FRASCÁ; SARTORI, 1998) .	17
2	Produção Mundial de Rochas Ornamentais e de Revestimento: Perfil Histórico (CHIODI FILHO, 2002)	21
3	Classificação dos Resíduos quanto à Periculosidade (TRESSOLDI; CONSONI, 1998)	26
4	Impactos Gerados Durante a Pesquisa Mineral, Exploração e Beneficiamento das Rochas Ornamentais (NEVES, 2002)	28
5	Temperaturas e tempos de aquecimento para retirada do ligante e sinterização dos corpos de prova	63
6	Comparativo dos resultados no Raio-X e na Petrografia	72
7	Resultados das medidas de contração linear	80
8	Densidade e porosidade de amostras das peças sinterizadas	80
9	Microdureza das peças sinterizadas	81

1 Introdução

As Rochas Ornamentais e de Revestimento possuem grande campo de aplicação e valor comercial bem elevado se comparado com outras matérias-primas minerais que são utilizadas em diversos setores produtivos, como o de edificações, mais especificamente em revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares e colunas, e também na produção de peças isoladas, como esculturas, tampos e pés de mesa. Além disso, há uma tendência de crescimento da demanda comercial nos próximos anos. Por exemplo, para 2025, projeta-se a quintuplicação da atual produção/consumo mundial (PEITER; CHIODI FILHO, 2001).

As Rochas Ornamentais e de Revestimento são classificadas comercialmente como Mármore e Granitos. Atualmente o Mármore abrange 55% da produção mundial nesse ramo, enquanto que as rochas graníticas respondem por 40% (PEITER; CHIODI FILHO, 2001).

O Estado do Ceará destaca-se por ser o sexto maior produtor de Rochas Ornamentais e de Revestimento do país com 44 teares, sendo que 85% dessa exploração refere-se ao Granito. Em 2000, foi estimada uma produção de 153.000 toneladas de Granito no estado (PEITER; CHIODI FILHO, 2001).

Um dos principais fatores limitantes presentes na indústria granítica é a quantidade de rejeitos produzidos durante a extração e processamento da rocha. Segundo Félix (2001), aproximadamente 60% do material se perde durante o processamento.

Conforme Neves (2002), os resíduos nas indústrias de rochas ornamentais são classificados segundo sua origem. Portanto, há resíduos da pesquisa mineral devido ao desmatamento e a cobertura vegetal; resíduos da lavra oriundos do processo de extração de blocos na jazida, e ocasionado por defeitos naturais, cortes inadequados e cargas de explosivos incorretos; e resíduos de beneficiamento ocorridos por causa do desdobramento de blocos.

Evidentemente, essas perdas de matéria-prima geram prejuízos financeiros para as empresas exploradoras de granito, por causa da significativa queda no potencial produtivo, além dos efeitos de impacto ao meio ambiente.

Além do fator econômico, a presença dos resíduos sólidos gera outro sério problema, e que diz respeito à questão ambiental. No Brasil, as serrarias de granito vêm preocupando proprietários, ambientalistas e governantes, pela quantidade crescente de rejeitos em forma de polpa abrasiva, chamada de “lama”, resultante da ação dos teares, e que precisam ser descartados, o que não tem sido feito sem grandes agressões ambientais. Para a maioria das empresas que atuam nesse ramo, córregos, ravinas, lagos naturais e artificiais e até rios, são utilizados como repositórios para esses rejeitos. Tal “lama de serragem”, enquanto fluida, afoga plantas e animais, deprecia solos, contamina cursos d’água e mananciais; quando seca, respirada como poeira, é danosa à saúde de homens e animais (NEVES, 2002).

Diversas formas de aproveitamento dos resíduos graníticos são apresentadas por Neves (2002). Dentre essas, pode-se citar a utilização dos rejeitos como matéria-prima para fabricação de azulejos; o aproveitamento do rejeito da serragem do granito, para produção de argamassas de assentamento destinadas à alvenaria; e ainda o uso de resíduos industriais de granitos para uso em composições cerâmicas.

Uma forma específica de aproveitamento dos rejeitos de granitos foi proposta por Félix (2001), que utilizou esses resíduos como insumo para produção de guia-fios de máquinas da indústria têxtil.

Maiores cuidados ambientais quanto à lavra e recuperação de áreas degradadas serão também cada vez mais exigidos no setor de Rochas Ornamentais, devendo-se tornar uma imposição comercial aos fornecedores (PEITER; CHIODI FILHO, 2001).

O objetivo deste trabalho é viabilizar o aproveitamento de parte do rejeito granítico da lavra como matéria-prima cerâmica através do processo de Moldagem por Injeção a Baixas Pressões. Esse processo é uma excelente alternativa para a produção de peças com diferentes dimensões, formatos complexos e alto desempenho.

Após o processo de moldagem, as peças serão caracterizadas quanto à densidade, porosidade, contração linear e microdureza.

2 Revisão Bibliográfica (Trabalhos Anteriores e Arcabouço Teórico)

2.1 Características do Granito

2.1.1 Aspectos Geológicos do Granito

Rocha é um corpo sólido natural, resultante de um processo geológico determinado, formado por agregados de um ou mais minerais, arrançados segundo as condições de temperatura e pressão existentes durante sua formação. As rochas, de acordo com seu modo de formação, constituem três grandes grupos: ígneas, sedimentares e metamórficas, cada qual com características peculiares. No estudo sistemático dos minerais é comum classificá-los levando-se em consideração a sua composição química. Embora já tenha sido descritas e classificadas mais de 2.000 espécies minerais, apenas um pequeno número é formador das rochas (FRASCÁ; SARTORI, 1998).

Rochas ígneas são aquelas cuja formação se deu a altas temperaturas, a partir da matéria mineral, denominada magma, fundida em grandes profundidades e que, às vezes, extravasa à superfície do planeta através dos vulcões, de maneira espetacular (SZABÓ; BABINSKI; TEIXEIRA, 2000).

De acordo com Frascá e Sartori (1998), conforme a profundidade de formação na crosta terrestre, distinguem-se dois tipos de rochas ígneas: as plutônicas ou intrusivas - formadas em grande profundidade, no interior da crosta terrestre, cristalizadas por lentos processos de resfriamento e solidificação do magma, resultando em material cristalino geralmente de granulação grossa e de formas definidas; e as vulcânicas ou extrusivas - formadas na superfície terrestre, ou nas suas proximidades, pelo extravasamento explosivo, ou não, de lava, material ígneo que alcança a superfície da terra por condutos vulcânicos. Resulta em material vítreo ou cristalino, de granulação fina.

As rochas ígneas são classificadas com base nos volumes modais de seus minerais essenciais, como quartzo, feldspatos e/ou feldspatóides e minerais ferromagnesianos. A Tabela 1 apresenta as principais características das rochas ígneas (FRASCÁ; SARTORI, 1998).

Tabela 1: Principais características das rochas ígneas (FRASCÁ; SARTORI, 1998)

PLUTÔNICAS				
ROCHA	ESTRUTURA	TEXTURA	COR	MINERAIS ESSENCIAIS
Granito	Maciça	Granular fina a grossa / porfírica	Cinza a rosa-avermelhada	Quartzo, plagioclásio, feldspato potássico (biotita / hornblenda)
Diorito	Maciça	Granular fina a grossa	Cinza - escura	Plagioclásio, biotita, hornblenda (quartzo / feldspato potássico)
Sienito / Nefelina Sienito	Maciça / fluxionar	Granular fina a grossa	Rosa a marrom - avermelhada	Feldspato potássico (biotita / hornblenda), (aegirina), (nefelina / sodalita)
Gabro / Diabásio	Maciça	Granular grossa, fina a média	Cinza-escura preta	Plagioclásio cálcico, augita, opacos
Peridotito / Piroxenito	Maciça	Granular fina a grossa	Preta, esverdeada	Olivina / piroxênio
VULCÂNICAS				
ROCHA	ESTRUTURA	TEXTURA	COR	MINERAIS ESSENCIAIS
Riólito	Maciça / vesículo - amigdaloidal	Granular cripto a microcristalina / porfírica	Cinza e rosada	Quartzo, plagioclásio, feldspato potássico (biotita / hornblenda)
Andesito	Maciça	Granular cripto a microcristalina / porfírica	Cinza-escura / marrom-esverdeada	Plagioclásio, biotita, hornblenda (quartzo / feldspato potássico)
Traquito	Maciça / fluxionar	Granular cripto a microcristalina	Cinza a verde-escura	Feldspato potássico (biotita / hornblenda), (aegirina)
Fonólito		Porfírica		(nefelina / sodalita)
Basalto	Maciça / vesículo - amigdaloidal	Granular cripto a microcristalina / vítrea	Cinza - escura a preta	Plagioclásio cálcico, augita, opacos

A importância das rochas ígneas para a sociedade cresceu concomitantemente ao seu desenvolvimento: hoje, volumes enormes de rochas ígneas são extraídos para a produção de materiais de construção e para rochas ornamentais. Além disso, esse tipo de rocha é a classe predominante na crosta da Terra, perfazendo mais de 70% do seu volume (SZABÓ; BABINSKI; TEIXEIRA, 2000).

Para Frascá e Sartori (1998), os granitos são rochas ácidas plutônicas, que formam a maior parte dos batólitos em núcleos de cadeias montanhosas. São muito abundantes no Brasil, principalmente nas regiões de Escudo (Guianas, Brasil Central e Atlântico).

Os granitos apresentam geralmente coloração clara nos tons, branco, rosa, vermelho, e cinza claro predominantemente. Se há abundância de minerais ferromagnesianos, o tom se aproxima de cinza claro ou esverdeado. A textura mais comum é granular hipidiomórfica, por vezes apresenta megacristais de ortoclásio e microclina, caracterizando então uma textura porfirítica. Os granitos quando submetidos a intemperismo prolongado são alterados podendo apresentar coloração amarelada. Ocorrem em grandes batólitos, stocks, lacólitos ou diques (ROBERTO, 1998). A Figura 1 mostra a textura do granito comercialmente conhecido como Branco Savana.

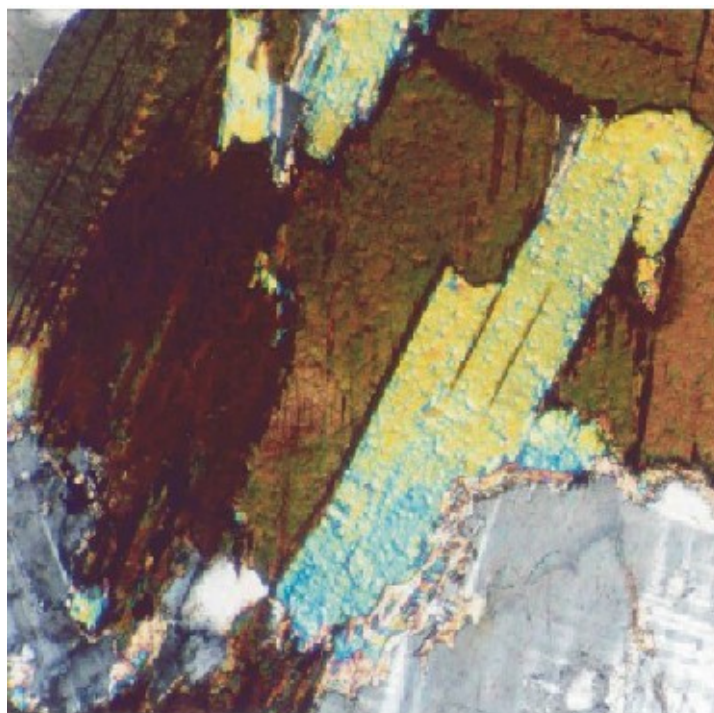


Figura 1: Granito Branco Savana, com textura granular composto de feldspato potássico, microclina, muscovita, biotita e clorita.

Comercial e popularmente, granito é um nome genérico para designar qualquer rocha plutônica, e até mesmo alguns tipos de rochas metamórficas. A rigor os granitos são rochas compostas de quartzo (20-30%) e feldspatos (50-70%), nestes últimos destaca-se o feldspato potássico (microclínio) e plagioclásio (geralmente oligoclásio). Minerais ferromagnesianos (5-25%) também constituem os granitos. A biotita e/ou hornblenda são os minerais mais comuns, podem estar ausentes ou em pequenas quantidades (quantidade inferior a 5%). Os minerais acessórios são magnetita, titanita, zircão (quantidade inferior a 5%), apatita e, às vezes, granada. O arranjo textural é granular ou, menos freqüentemente, porfirítico, no qual os feldspatos constituem os fenocristais (FRASCÁ; SARTORI, 1998).

No contexto geológico, o embasamento cristalino do Ceará constitui cerca de 75% da área do Estado, o que oferece condicionamento favorável à ocorrência de rochas ígneas e metamórficas com características ornamentais. Os tipos petrográficos explorados pelas pedreiras variam na composição mineralógica, desde granitos itálicos, passando por sienitos, gnaisses, charnockitos, dioritos, rochas básicas e ultrabásicas. As rochas calcárias e mármore propriamente ditos ocorrem em quantidades relativamente pequenas (VIDAL; BESSA; LIMA, 1999).

Os terrenos Pré-Cambrianos aflorantes no Estado do Ceará, podem ser divididos em diversos Domínios Geodinâmicos, que englobam variadas seqüências litológicas com evoluções tectôno-metamórficas diferenciadas. Tais entidades são limitadas por expressivas descontinuidades crustais, materializadas por megazonas de cisalhamento. São reconhecidos pelo menos cinco (5) principais Domínios Pré-Cambrianos no Ceará, conforme as seguintes denominações: Piancó - Alto da Brígida (A), Granjeiro (B), Sistema Orós - Jaguaribe (C), Ceará Central (D) e NW do Ceará (Médio Coreaú) (E) (ARTHAUD et al., 1998).

As principais jazidas de granitos e rochas afins ornamentais do Estado estão localizadas nos Municípios de Alcântaras (Granito Vermelho Filomena), Meruoca (Granitos Amêndoa Barroco e Creme Meruoca), Massapê (Granitos Amarelo Massapê, Meruoca Clássico, Verde Meruoca e Verde Ventura), Miraíma (Granito Juceará), Santa Quitéria (Granitos Asa Branca, Rosa Olinda, Amarelo Jurujuba e Rosa Santa Quitéria), Forquilha (Granitos Rosa Iracema e Thiú Imperial), Irauçuba (Granitos Rosa Missi, Amêndoa Missi, Coral/Icaraí, Amarelo Santa Angélica, Branco Santa Rosa, Róseo Manoel Dias e Migmatito Juparaná Delicato), Iracema (Granito Pink Iracema), Itapajé (Granito Clássico Dunas), São Luís do Curu (Granito Branco Vizon), Itaitinga (Granito Cinza Ouro Velho), Cariré (Granito Cinza Prata), Itapipoca (Charnockito Verde Amazonas e Granito

Cinza Granada), Aracoiaba (Dioritos Preto Aracoiaba e Preto Redenção e Granito Juparaná Brasil), Sobral (Migmatito Aurora Tropical e Granitos Red Symphony, Yellow Symphony e Róseo Taperuaba), Marco (Milonito Verde Pantanal e Preto Pantanal), Tamboril (Granitos Vermelho Fuji e Brown Paradise), Nova Russas (Granito Cinza Nova Russas), Itapiúna (Gnaiss Preto Itapiúna), Boa Viagem (Granito Branco Tropical), Pedra Branca (Granito Casa Blanca), Granja (Migmatito Kinawa Rosa), Amontada (Migmatito Kinawa Gold), Crato/Juazeiro do Norte (Granito Vermelho Cariri), Caridade (Granito Verde Cactus), Umari (Granito Vermelho Umari) e Eusébio (Fonolito Cararu) (ROBERTO, 1998).

Localizado a 260 Km de Fortaleza, capital do Ceará, a Serra do Barriga (destacada na Figura 2) encontra-se sob a forma de uma estrutura dômica de composição granítica. Dentre os tipos faciológicos de granitos encontrados nessa área, destaca-se o tipo conhecido comercialmente por Branco Savana, cujos rejeitos sob a forma de pó são alvo do presente trabalho. Esse granito apresenta significativo potencial para produção e boa demanda de mercado. Sobre sua caracterização geológica, Sauerbronn (2003) descreve a rocha com um padrão cromático branco e branco-acinzentado, matriz rosa-amarelada, e granulação grossa. As texturas encontradas são porfírica e hipidiomórfica inequigranular seriada, constituída por plagioclásio (25 - 35%), microclina (30 - 35%), quartzo (40%), biotitas e muscovitas secundárias (3 - 5%), além de epídoto e minerais acessórios como, zircão, clorita, fluorita, argilo-minerais e opacos em torno de 2%. Quanto à natureza ígnea, o fácies do granito denominado Branco Savana apresenta composição variando de granito strictu sensu a monzogranito, podendo ser classificado como Monzogranito.

2.1.2 Quadro Geral do Setor Industrial de Granito no Estado do Ceará

A indústria de rochas ornamentais é constituída de uma cadeia produtiva principal que tem como elos os segmentos de extração, serragem ou desdobramento, polimento e montagem. Os segmentos serragem ou desdobramento, polimento e montagem compõem o beneficiamento (ROBERTO, 1998).

Neves (2002), descreve as etapas de industrialização das rochas ornamentais de acordo com o fluxograma da Figura 3.

A produção mundial noticiada de rochas ornamentais e de revestimento é de aproximadamente 60 milhões t/ano, tendo evoluído de um patamar de apenas 1,5 milhões de t/ano da década de 20. Estima-se que os negócios do setor movimentem pelo menos

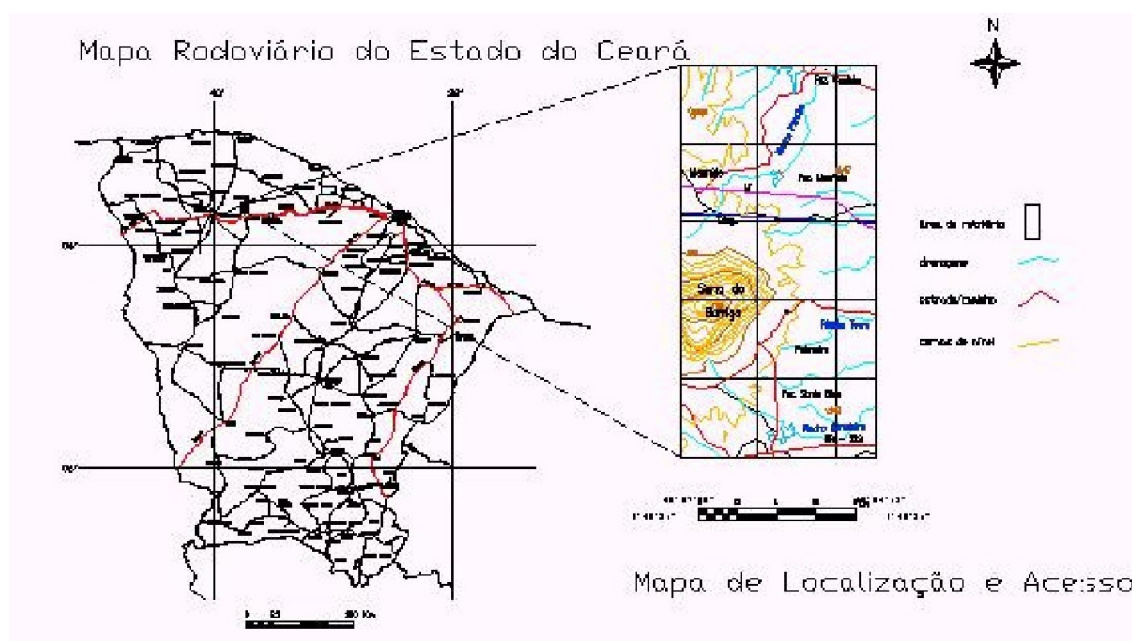


Figura 2: Localização e acesso à Serra do Barriga - CE

US\$ 40 bilhões/ano, colocando-se 23 milhões t em rochas brutas e processadas no mercado internacional (CHIODI FILHO, 2002). A Tabela 2 apresenta resumidamente o perfil histórico da produção mundial de rochas ornamentais e de revestimento.

Tabela 2: Produção Mundial de Rochas Ornamentais e de Revestimento: Perfil Histórico (CHIODI FILHO, 2002)

	Rochas Carbonáticas (p. ex. mármore)		Rochas Silicáticas (p. ex. granito)		Ardósias		Total
	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t
1926	1.175	65,6	175	9,8	440	24,6	1.790
1976	13.600	76,4	3.400	19,1	800	4,5	17.800
1986	13.130	60,5	7.385	34,0	1.195	5,5	21.710
1996	26.450	56,9	17.625	37,9	2.425	5,2	46.500
1997	27.650	55,8	19.350	39,1	2.500	5,1	49.500
1998	29.400	57,6	19.000	37,3	2.600	5,1	51.000
1999	31.300	57,4	20.350	37,3	2.850	5,3	54.500
2000	34.500	57,8	21.700	36,3	3.450	5,9	59.650

Mundialmente, a Itália é um dos principais articuladores do setor, colocando-se entre os maiores produtores, maior importador de material bruto, maior consumidor per capita e maior exportador de tecnologia. Os EUA, seguidos do Japão, são por sua vez os principais importadores de produtos acabados. A China é a maior importadora de máquinas e equipamentos (CHIODI FILHO, 2002).

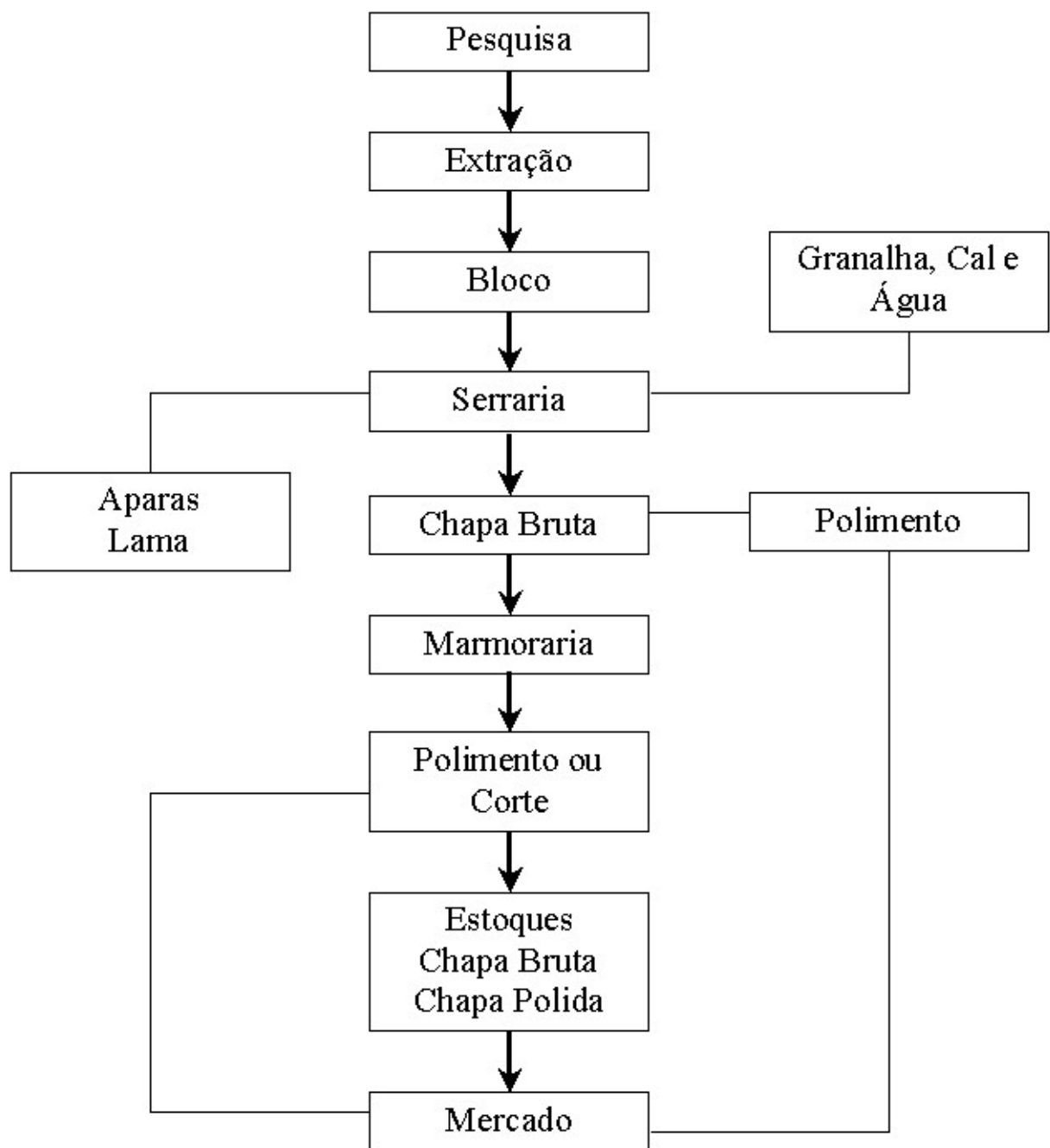


Figura 3: Fluxograma de Processamento de uma Indústria de Rochas Ornamentais (NEVES, 2002)

O quadro setorial brasileiro pode ser ilustrado pela produção de 500 variedades comerciais de rochas entre granitos, mármore, ardósias, quartzitos, travertinos, pedra sabão, basaltos, serpentinitos, conglomerados, pedra talco e materiais do tipo pedra Miracema, pedra Cariri e pedra Mourisca, derivadas de quase 1.300 frentes de lavra. Os granitos perfazem cerca de 60% da produção brasileira, enquanto 20% são relativos a mármore e travertinos e quase 8% a ardósias (PEITER; CHIODI FILHO, 2001).

A produção brasileira de rochas totaliza 5,2 milhões de toneladas / ano. Considerando-se uma determinada amostragem, as exportações brasileiras de 2000 atingiram 1,1 milhão de toneladas, com variação positiva de 12% em relação a 1999. No ano de 2000 ainda, as importações brasileiras totalizaram US\$ 21,9 milhões e registraram queda de 10,0% em relação a 1999, invertendo-se uma tendência forte de incremento ao longo de toda a década de 1990. A grande maioria das importações refere-se a chapas de mármore e travertinos, sobretudo provenientes da Itália, Espanha e Grécia. O consumo interno aparente de blocos de mármore e granito, segundo dados oficiais do Sumário Mineral Brasileiro, foi de 1,67 milhões de toneladas no ano de 1999, com crescimento 19,7% em relação a 1998. Esses valores de 1999 seriam equivalentes a 3,5% do consumo mundial de chapas, traduzindo um consumo per capita de 7 a 8 kg/ano de mármore e granito. Se for considerada, no entanto, a produção real de blocos de mármore e granito estimada, o consumo interno equivale a 25 kg per capita (CHIODI FILHO, 2002).

Segundo Roberto (1998), as primeiras referências sobre rochas ornamentais no Estado do Ceará são creditadas ao “Projeto Pedras Ornamentais nas Regiões Norte-Nordeste, Leste e Oeste do Estado do Ceará”, executado pela Companhia Cearense de Mineração - CEMINAS, iniciado em 1982 e concluído em 1987, através do qual foram selecionadas áreas promissoras para pesquisa de granito ornamental por todo o Estado.

O setor de rochas ornamentais no Ceará cresceu aceleradamente nos últimos anos. Diferentemente da Bahia, foi dada maior ênfase à implantação de unidades industriais para beneficiamento de blocos. Atualmente, o Estado dispõe do maior parque de beneficiamento da região Nordeste. Entretanto, as exportações de blocos no Ceará são muito reduzidas, ao contrário da Bahia. Apenas um produtor exporta pequena parte de sua produção. O desconhecimento dos mecanismos de comercialização no mercado externo levou à realização de experiências mal sucedidas na exportação de produtos beneficiados (PEREIRA; ROBERTO; AMARAL, 1997).

A produção de granitos em blocos no Estado passou de 3.593 m³ em 1990 para 16.997 m³ em 1995, representando um acréscimo de 473%. Em 1996, a produção teve um decréscimo de 16,4% atingindo 14.200 m³ (ROBERTO, 1998).

Para Sousa e Carvalho (2003), na análise “Nível de produção X Capacidade instalada” constatou-se, na indústria cearense de rochas ornamentais, um nível de ociosidade bastante elevado na capacidade de produção, ocasionado pela existência de vários fatores:

- Irregularidade na demanda de material;
- Desqualificação da mão-de-obra, pois formar pessoal próprio aumenta custos operacionais, nem sempre com resultados proporcionais ao investimento;
- Desbalanceamento entre a capacidade de serragem e a do polimento. Toda a capacidade ociosa constitui custo fixo para a empresa, aumenta custos totais e diminui rentabilidade;
- Qualidade dos insumos é imprescindível para o bom andamento dos processos industriais, nacional e importado;
- Gestão do processo, compreende as decisões tomadas desde a escolha dos blocos que comporão o cargo, o acompanhamento da serrada do início até o fim, os procedimentos de retirada do material e a limpeza da máquina e do material serrado.

Localizada principalmente na região metropolitana de Fortaleza, a indústria de granito no Ceará pode ser comparada, em nível de tecnologia, aos melhores projetos implantados no País. Mesmo com diversas indústrias mal gerenciadas, decorrente da atuação de empresários com pouca capacitação e conhecimento desse ramo, o Estado do Ceará apresenta também empresários que estruturaram suas empresas dentro de um planejamento sério, contando como suporte de jazidas de boa qualidade, fazendo o enxugamento de seus custos e adaptando-se à nova realidade econômica nacional. Estes começam a desfrutar de resultados positivos num mercado nacional em crescimento. A indústria de rochas ornamentais do Ceará tem condições de consolidar-se como importante fornecedora tanto de materiais beneficiados como de blocos (PEREIRA; ROBERTO; AMARAL, 1997).

As empresas cearenses beneficiadoras de rochas ornamentais processam sua produção própria de blocos e também adquirem materiais de terceiros, provenientes dos estados nordestinos. Toda a produção de tiras, chapas, espessores e produtos acabados, destina-se às marmorarias e/ou diretamente aos grandes empreendimentos imobiliários e edificações

públicas e privadas. Atualmente quase todo granito processado é comercializado nas regiões Sudeste (Rio de Janeiro e São Paulo) e Nordeste (Recife e Salvador) (SOUSA; CARVALHO, 2003).

Além de possuir o maior parque industrial de beneficiamento de rochas ornamentais do Nordeste, o Ceará dispõe de amplo e ainda pouco conhecimento do potencial geológico. Algumas pedreiras em atividade possuem afloramentos muito grandes, com pedronagens uniformes e também movimentadas, de elevada beleza e com alto índice de recuperação na lavra (PEREIRA; ROBERTO; AMARAL, 1997).

Roberto (1998), caracteriza o setor de rochas ornamentais do Ceará pela existência de empresas enquadradas nos diversos segmentos da cadeia produtiva principal, incluindo a fase de pesquisa.

O setor de rochas ornamentais é o que tem, no momento, melhores condições de dar respostas de curto prazo às ações de fomento da política mineral cearense. Nesse sentido, deverá ser estimulado e priorizado, objetivando agregar valor à produção bruta e conquistar novos espaços nos mercados interno e externo (SOUSA; CARVALHO, 2003).

2.2 Os Resíduos Sólidos na Indústria de Granito

2.2.1 Origem e Caracterização dos Resíduos

Resíduos ou rejeitos podem ser materiais ou partes de materiais descartados das atividades humanas, por não terem utilização em nossa sociedade. Os resíduos sólidos são classificados pela natureza física, ou seja, como secos ou úmidos; pela composição química, isto é, orgânicos ou inorgânicos; e pelo potencial de risco ao meio ambiente e à saúde pública. Muitas pesquisas na área de aproveitamento de rejeitos definem os resíduos sólidos como industriais, públicos, domésticos, comerciais, de serviços de saúde e transporte, agricultura e de construção (MOTHÉ et al., 2002).

Tressoldi e Consoni (1998), classificam os resíduos quanto à periculosidade em três categorias, classes I, II e III descritas na Tabela 3. Desta classificação, decorrem as exigências para a coleta, armazenamento, transporte, tratamento e disposição.

Os resíduos industriais incluem desde os perigosos até os inertes. Embora possuam baixo teor de matéria orgânica, sobretudo os da classe I, seus percolados apresentam poder poluidor geralmente maior que o dos resíduos domiciliares, por encerrarem substâncias extremamente tóxicas, mesmo em concentrações muito baixas. Os resíduos sólidos são

dispostos em aterros industriais e os efluentes líquidos em lagoas efluentes e poços de injeção. Os principais problemas de contaminação dos estêreis e rejeitos de mineração, dispostos mais freqüentemente em pilhas de estêreis e barragens de rejeito, referem-se à drenagem ácida, resultante da oxidação de sulfetos, à lixiviação de metais pesados, que é uma consequência da drenagem ácida, além da liberação de material sólido, erodido das áreas de disposição. (TRESSOLDI; CONSONI, 1998).

Tabela 3: Classificação dos Resíduos quanto à Periculosidade (TRESSOLDI; CONSONI, 1998)

CATEGORIA	CARACTERÍSTICAS
Classe I (Perigosos)	Apresentam risco à saúde pública ou ao meio ambiente, caracterizando-se por ter uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade
Classe II (Não-Inertes)	Podem ter propriedades como inflamabilidade, biodegradabilidade ou solubilidade; porém não se enquadram como resíduo I ou III
Classe III (Inertes)	Não têm constituinte algum solubilizado, em concentração superior ao padrão de potabilidade de águas

Segundo Almeida e Pontes (2002), durante a extração e beneficiamento das rochas ornamentais há expressivas perdas devido principalmente aos métodos arcaicos utilizados. Poucas empresas do setor utilizam as novas tecnologias, o que gera grande quantidade de rejeitos, tanto nas pedreiras como nas serrarias, com um volume total estimado em cerca de 70%.

O sistema de desdobramento de blocos de rochas para produção de chapas gera uma quantidade significativa de resíduos na forma de lama (polpa abrasiva). Tal material é proveniente da polpa utilizada nos teares, com o objetivo de: lubrificar e resfriar as lâminas, evitar sua oxidação de modo a impedir o aparecimento de manchas nas chapas, servir de veículo para abrasivo (granalha) e limpar os canais entre as chapas. Essa polpa é geralmente constituída de água, granalha e cal moída (NEVES, 2002).

2.2.2 Impacto Ambiental dos Rejeitos

Nos últimos anos, as indústrias de rochas ornamentais vêm sendo citadas como fontes de poluição e/ou contaminação do meio ambiente, devido à enorme quantidade de rejeitos gerados e freqüentemente lançados diretamente nos ecossistemas, sem processos de

tratamento prévio para eliminar ou reduzir os constituintes presentes (NEVES, 2002).

Segundo a Resolução CONAMA nº 001/86, considera-se impacto ambiental qualquer alteração nas características físicas, químicas e/ou naturais do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante de atividade humana, que direta ou indiretamente afetem:

- A saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- As atividades sociais e econômicas;
- As condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;
- A qualidade dos recursos ambientais.

Os impactos ambientais causados pelas empresas mineradoras de rochas ornamentais podem evoluir em três etapas como observado na Tabela 4. Na primeira etapa, o impacto é originado pela pesquisa mineral, na qual o grande problema deve-se ao desmatamento, causando grandes problemas hidrológicos. Na segunda etapa, o impacto ambiental é oriundo da exploração de lavras, na qual ocorrem as perdas originárias da confecção de blocos com dimensões padronizadas, causando elevado volume de resíduos que frequentemente são depositados em locais inadequados. Na terceira etapa, o impacto decorre dos resíduos gerados pelo beneficiamento na forma de polpa abrasiva, chamada de “lama”, resultante da ação dos teares e que precisam ser descartados, o que tem sido efetuado com grandes agressões ambientais. As lagoas e/ou tanques de decantação, utilizados pelos industriais mais conscientes, logo ficam repletos e têm de ser esgotados com transtornos e a um custo muito elevado (NEVES, 2002).

O impacto da atividade extrativa sobre o território e o meio ambiente pode manifestar-se sob vários aspectos e com incidências variadas de acordo com a localização geográfica, a morfologia do terreno, as dimensões das operações, o tipo de características do material escavado, o método de lavra adotado e suas relativas tecnologias (CARNEIRO FILHO; MORAIS, 2003).

Segundo Roberto (1998) a pouca conscientização das empresas de extração de granito no Ceará e/ou perspectivas de resultados financeiros imediatos acabam comprometendo o aproveitamento dos depósitos, levando assim à geração de impactos ambientais negativos de baixo a médio grau. Os impactos provocados pela exploração de blocos são relacionados a seguir:

Tabela 4: Impactos Gerados Durante a Pesquisa Mineral, Exploração e Beneficiamento das Rochas Ornamentais (NEVES, 2002)

PESQUISA MINERAL	
TIPO	CAUSA DO IMPACTO
Sondagem rotativa ou percussão	Arraste de partículas por águas pluviais
Sondagem e amostragem de grandes volumes	Revolvimento e turbilhonamento de áreas alagadas e leitos de cursos d'água
LAVRA (EXPLORAÇÃO)	
TIPO	CAUSA DO IMPACTO
A céu aberto, em bancadas	Arraste de partículas finas, das áreas decapadas, por águas pluviais
Desmonte hidráulico	Aporte de partículas por arraste pluvial e lançamento de resíduos sob a forma de polpa provocando assoreamento
BENEFICIAMENTO	
TIPO	CAUSA DO IMPACTO
Serragem de blocos	Lançamento de rejeitos sob a forma de polpa em tanques de deposição ou nos cursos d'água, com cal e gralha de aço incorporados
Polimento e corte	Lançamento de rejeitos sob a forma de polpa, em tanques de deposição ou nos cursos d'água, podendo conter insumos químicos incorporados

- Poluição do ar: geração de ruídos, vibrações, gases e poeira;
- Poluição das águas superficiais pelo carregamento de material terroso da área lavrada;
- Poluição dos solos, provocando focos de erosão e impacto visual, pela remoção de camadas superficiais;
- Poluição visual e degradação do ecossistema decorrente do decapeamento e da remoção da vegetação e solo.

Na atividade de transporte, verifica-se a ocorrência de impactos manifestados, principalmente, pela emissão de poeira e ruídos. Notadamente, em áreas urbanas e de ocupação predominantemente residencial, o fluxo intenso de caminhões acaba por degradar as condições de estradas e ruas nas áreas contíguas à unidade de beneficiamento. A redução de impactos, no presente caso, deve contar com o devido aparelhamento das vias de transporte e escoamento (ROBERTO, 1998).

2.2.3 Pesquisas e Projetos de Aproveitamento dos Resíduos

Um dos grandes desafios para o século XXI é a eliminação dos resíduos industriais provenientes das empresas mineradoras. Pesquisas sobre reciclagem de resíduos vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo. As razões que motivam esses países em geral são: esgotamento das matérias-primas não renováveis, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes, redução de custos, melhoria da saúde e segurança da população (NEVES, 2002).

Para Chiodi Filho (2002), uma das questões de maior interesse para o desenvolvimento do setor de rochas ornamentais, diz respeito à capacitação de centros de pesquisa para estudos de aproveitamento industrial de resíduos, caracterização tecnológica e diversificação de produtos comerciais, certificação de origem e aprimoramento de insumos.

Neves (2002) classifica a reciclagem de resíduos industriais em primária, secundária e de reaproveitamento. A reciclagem primária é o re-emprego ou uma reutilização de um produto para a mesma finalidade que o gerou. A reciclagem secundária pode ser definida como sendo um re-emprego ou reutilização de um produto para uma finalidade que não a mesma que o gerou. E o reaproveitamento de resíduo é entendido como uma forma de utilizá-lo sem que haja necessidade de submetê-lo a qualquer processo de beneficiamento, tal como britagem ou moagem.

A incorporação de resíduos nos processos cerâmicos implica sempre a obtenção de três vantagens: a reciclagem e inertização dos resíduos freqüentemente poluentes e de difícil eliminação, economia de matérias-primas e conseqüentemente aumento da vida útil das jazidas e redução de custos. O aproveitamento de resíduo como matéria-prima cerâmica tem na realidade, efeitos positivos nas propriedades dos produtos cerâmicos semi-acabados, ainda que em alguns casos, o desempenho possa piorar em alguns aspectos. Os efeitos do resíduo influenciam em todas as fases do processo (moldagem, secagem e sinterização) e tem repercussão nas propriedades dos produtos acabados, tais como, retração, porosidade, absorção de água e resistência mecânica (NEVES, 2002).

Na cerâmica tradicional, os granitos e os pegmatitos podem ser utilizados como matérias-primas cerâmicas e quando finamente moídos, entram nas composições das massas como elemento não plástico e fundente. Esses materiais são responsáveis pela melhoria nas propriedades físico-mecânicas do corpo verde e sinterizado, tais como: porosidade aparente, retração de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão (NEVES, 2002).

Silva e Vidal (2003) propõem uma pesquisa onde o objetivo é ressaltar a importância do aproveitamento dos rejeitos de lavras de granito para confecção dos diversos insumos de rochas de emprego imediato pela construção civil, na forma de alicerce, muro de arrimo, paralelepípedos, pedra tosca para calçamento, cascalho para aterro, britas e pós, de modo a criar uma fonte de renda mínima com a agregação de valor ao material extraído.

Algumas características específicas dos resíduos graníticos são favoráveis à sua utilização industrial, podendo citar como exemplos, sua fina granulometria, sua composição química pré-definida e inexistência de grãos mistos entre os componentes básicos. Este rejeito apresenta ainda a potencialidade para ser aplicável como matéria-prima cerâmica e carga mineral (NEVES, 2002).

Os resíduos sólidos provenientes de alteração de rochas graníticas podem ser utilizados como matérias-primas cerâmicas para fabricação de azulejos. Esta constatação foi confirmada através de ensaios de caracterização mineralógica tais como: análise química, raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios tecnológicos foram realizados em corpos de prova sinterizados a 1000^o C, 1150^o C e 1200^o C. A principal conclusão foi que, a combinação dos fatores composição mineralógica adequada, teor elevado de caulinita, composição química e a granulação fina, tornou este tipo de resíduo bastante útil para fabricar produtos cerâmicos de alto valor agregado (NEVES, 2002).

As atividades de extração de blocos, mesmo quando a recuperação é relativamente elevada, geram grande quantidade de rejeitos. A redução do impacto ambiental causado por esses materiais é uma questão importante nas pedreiras, embora os efeitos sejam sobretudo visuais e bastante localizados. Dependendo do tipo de material e da localização da pedreira, existem alguns casos de utilização dos rejeitos para produção de brita, de paralelepípedos e meios-fios, e de ladrilhos em talha-blocos de pequeno porte. Em geral, no entanto, os usos alternativos dos rejeitos são inviáveis não apenas em termos de custo, mas também pela ausência de demanda suficiente para absorver as enormes quantidades de subprodutos que seriam produzidas a partir dos rejeitos (PEREIRA; ROBERTO; AMARAL, 1997).

Almeida e Pontes (2002) concluem que os rejeitos dos finos de serragem de mármore e granito da serraria Marbrasa, no Espírito Santo, podem ser usados até 30% nas formulações de massa para cerâmica.

Neves (2002) apresenta diversas pesquisas de outros autores que objetivam o aproveitamento do resíduo granítico. As conclusões de algumas dessas pesquisas são descritas a seguir:

- a partir da caracterização física, química e tecnológica, verificou-se que os rejeitos da serragem do granito, apresentam um bom potencial para serem utilizados em argamassas industrializadas;
- utilizando diferentes técnicas para determinar a composição química e mineralógica, bem como o comportamento da queima, constatou-se que os resíduos industriais de granitos apresentam formação vítrea após a sinterização em temperaturas entre 1050^o C E 1180^o C;
- o uso de cacos de mármore e granito para composição de massa cerâmica contribui para um maior aproveitamento dos recursos naturais, como também promove melhoria no progresso da sociedade;
- analisando as propriedades térmicas e mecânicas de resíduos de mármore e granito do Estado do Espírito Santo, conclui-se que a adição de até 10% do rejeito incorporado à matriz cerâmica para produção de tijolos é adequada, salientado, no entanto a necessidade de estudos de formulação, sinterização e monitoramento por análise térmica e mecânica;
- visando o uso em cerâmica vermelha para produção de tijolos e telhas, foi estudado a incorporação de resíduo de granito oriundo da decantação de efluente industrial no processo de obtenção de agregados graúdos para concreto (brita). Os percentuais de resíduos adicionados às composições cerâmicas variaram de 0 a 60%;
- por separação magnética de alta intensidade, 75% da concentração de ferro presentes nos resíduos da serragem de granitos foram removidos, possibilitando a utilização desse material em uso cerâmico mais nobre. Estudos mais aprofundados sobre a remoção do ferro devem ser feitos;
- a Universidade Federal da Paraíba tem desenvolvido pesquisas visando o aproveitamento dos rejeitos da serragem de granito, para utilização como insumo na produção de argamassas de assentamento e revestimentos de alvenarias em geral, na manufatura de tijolos e blocos estruturais não cerâmicos, de pedras ornamentais sintéticas, tijolos cerâmicos, de ladrilhos cerâmicos rústicos e grés sanitário.

Na pedreira Asa Branca, localizada no Ceará e que representa mais de 9% das reservas do Estado, foi observado que numa taxa de recuperação de apenas 27%, no rejeito (73% do volume extraído) havia expressivo volume de blocos defeituosos e fragmentos rochosos em dimensões que poderiam ser aproveitados efetuando-se a extração de bloquetes para

posterior beneficiamento em talhas-blocos no sistema multidiscos. Considerando que o aproveitamento do rejeito em bloquetes seja de apenas 1/3 do volume, atinge-se uma taxa de recuperação na ordem de 24,5%, que somada a taxa de recuperação média em blocos convencionais (25,5%) elevaria a taxa de recuperação da jazida para 50% (CAJATY; NOGUEIRA NETO, 2003).

O potencial para utilização dos resíduos de granito como substituto de cerâmicas sintéticas, mais caras no processo de moldagem por injeção foi demonstrado, e uma série de operações foi desenvolvida para esta proposta. A bem sucedida remoção do veículo orgânico foi realizada sem a introdução de macrodefeitos. Resultados preliminares da sinterização mostraram que o produto desse processo pode ser utilizado para fins comerciais em diversas atividades industriais (FÉLIX, 2001).

2.3 Processo de Moldagem por Injeção de Pós Cerâmicos

2.3.1 Considerações Básicas sobre Moldagem por Injeção

A manufatura de cerâmicas é uma interação complexa de matéria-prima, processos tecnológicos, da cultura do local, e de investimentos financeiros. O material cerâmico bruto ou o sistema inicial devem ser beneficiados química e fisicamente utilizando operações como esmagamento, moagem, lavagem, dissolução química, sedimentação, flotação, separação magnética, dispersão, mistura, classificação, secagem e filtração. A técnica de formação usada dependerá da consistência do sistema (isto é, lama, composição pastosa, corpo plástico ou do material granular), além da forma, composição e microestrutura do produto que se deseja obter. A secagem remove alguns ou todos os resíduos líquidos do processo. Operações adicionais podem ser incluídas no corpo verde, na moagem, polimento e limpeza da superfície, além da aplicação de camadas superficiais com em materiais eletrônicos ou vitrificados. O produto final é comumente tratado a elevada temperatura para produzir uma microestrutura sinterizada (REED, 1988).

Segundo German e Bose (1997) Moldagem por injeção é uma produtiva técnica amplamente utilizada para fabricação de peças de materiais plásticos. Até recentemente, esse processo era usado somente para polímeros submetidos a altas temperaturas.

Considerando-se a grande versatilidade e possibilidade de automação da injeção de polímeros, a evolução da moldagem por injeção objetivou maximizar a capacidade de partículas sólidas e a extração do ligante polimérico durante a sinterização. Assim, um novo processo de fabricação de peças a partir de pó foi desenvolvido, proporcionando complexidade de formas, baixo custo de fabricação, e alta performance nas suas propriedades. Este novo processo, conhecido como Moldagem por Injeção de Pós (MIP), é iniciado com a mistura de um pó selecionado e um ligante. Essa mistura é então injetada num molde com a forma desejada no projeto da peça. O polímero propicia características de fluxo viscoso a mistura de modo que esta adquira uma forma, preencha o molde e tenha uniformidade no empacotamento. Logo após a moldagem, o ligante é removido e a estrutura do pó remanescente é sinterizada. O produto pode então ser tratado termicamente ou ainda usinado para completar o processo de fabricação. Os passos básicos no processo de MIP são resumidamente esquematizadas na Figura 4 (GERMAN, 1990).

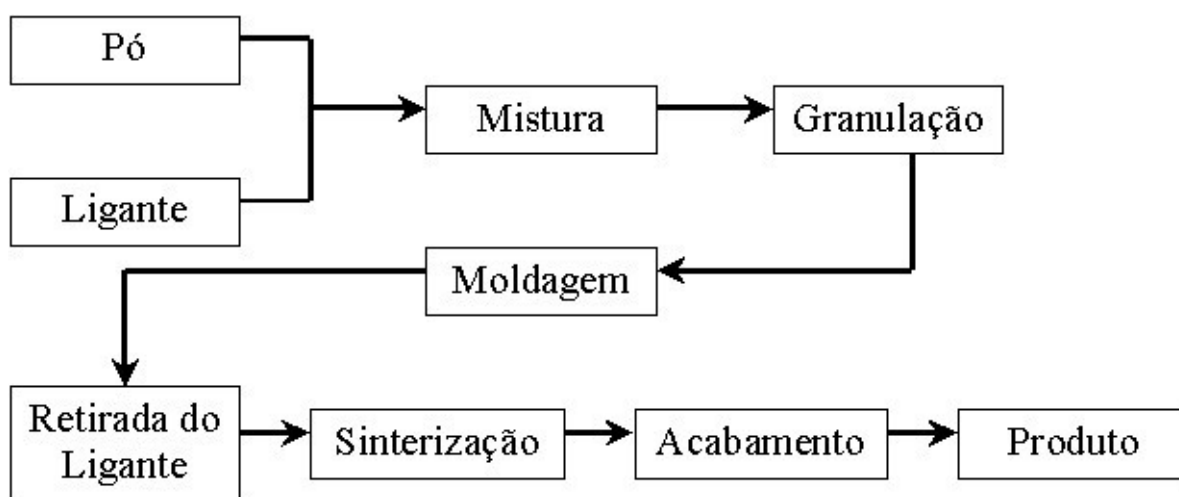


Figura 4: Fluxograma identificando cada passo do processo na moldagem por injeção (GERMAN, 1990)

A moldagem por injeção apresenta algumas peculiaridades em relação às outras técnicas de fabricação de produtos cerâmicos. Uma é a capacidade de fabricar estruturas cerâmicas que não exibem uma inerente plasticidade. Outra é a capacidade de produzir formas altamente complexas tais como rotores e pás de turbinas, com boas tolerâncias dimensionais. Estas peças de bom acabamento minimizam em muito o tempo consumido caso estas fossem usinadas com ferramentas diamantadas reduzindo assim drasticamente os custos de produção. Uma terceira vantagem é o potencial de automação do processo (FÉLIX, 2001).

A indústria automobilística foi a grande impulsionadora no desenvolvimento do processo de moldagem por injeção de materiais cerâmicos, visto que as velas de ignição, inseridas internamente nos motores de combustão, exigiam formas bastante complexas. Em 1937, a divisão de velas de ignição da General Motors fabricava seus produtos utilizando a moldagem por injeção. No entanto, por volta dos anos sessenta, a fabricação de velas de ignição começou ser substituída pelo método de pressão isostática, o que estagnou o desenvolvimento da técnica de moldagem por injeção (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Apesar de utilizada por muito tempo, a técnica de MIP só foi comercialmente difundida nos anos oitenta. Depois da década de cinquenta, muitos carburetos e componentes cerâmicos eram formados usando-se ligantes de epóxi, cera ou celulose, entretanto o volume de produção era pequeno. Maior atenção começou a se dar a MIP em 1979 quando dois projetos para produtos metálicos foram iniciados. Um componente era um parafuso de fixação utilizado em aviões comerciais a jato. O outro produto era uma liga de nióbio para câmaras de propulsão e injeção do líquido explosivo em foguetes. Nos anos oitenta, melhores componentes das máquinas de conformação de peças cerâmicas a quente foram desenvolvidos graças à técnica MIP. Hoje, o número de companhias que utilizam a moldagem por injeção de pós é grande e esta técnica é reconhecida como o principal processo de moldagem (GERMAN; BOSE, 1997).

Processos de moldagem por injeção a altas e baixas pressões diferem primordialmente na pressão de moldagem aplicada e conseqüentemente na natureza e fração do ligante requerido. Moldagem por Injeção a Baixas Pressões (MIBP) emprega pressões até 0,69 MPa (100 psi), ligantes com baixas viscosidades e conteúdo de ligante variando entre 25 e 50% em volume, enquanto que a Moldagem por Injeção a Altas Pressões utiliza ligantes com alta viscosidade e conteúdo de ligante variando de 15 a 40% em volume. As vantagens da Moldagem por Injeção a Baixa Pressão são a sua simplicidade e baixo custo, emprego de temperaturas de moldagem, tipicamente por volta dos 100°C e o não requerimento de moldes caros nem de maquinário complexo. Contudo a MIBP tem limitações quanto a espessura das peças, complexidade, formato e quantidade de matéria sólida. Além do que a baixa viscosidade do ligante pode levar a uma baixa resistência do corpo verde e o aumento do conteúdo de ligante pode tornar complicada a sua remoção (FÉLIX, 2001).

A operação a baixa pressão e a baixa temperatura propicia a extensão da vida útil da máquina injetora e contribuem para a segurança do operador. Na Figura 5 é apresentado um desenho esquemático de uma máquina de injeção a baixas pressões. A máquina injetora consiste de um tanque conectado a um canal alimentador, ambos com controladores

de temperatura independentes. Um misturador planetário, que mistura a composição de pó cerâmico com o veículo orgânico, é localizado no tanque que está conectado ainda a uma bomba de vácuo para retirar o ar durante a preparação da mistura. O molde é fixado por um cilindro pneumático e posicionado com sua abertura conectada ao canal alimentador. Durante a moldagem, ar comprimido é injetado na superfície da mistura cerâmica no tanque. O ciclo de moldagem é controlado automaticamente (MUTSUDDY; FORD, 1995).

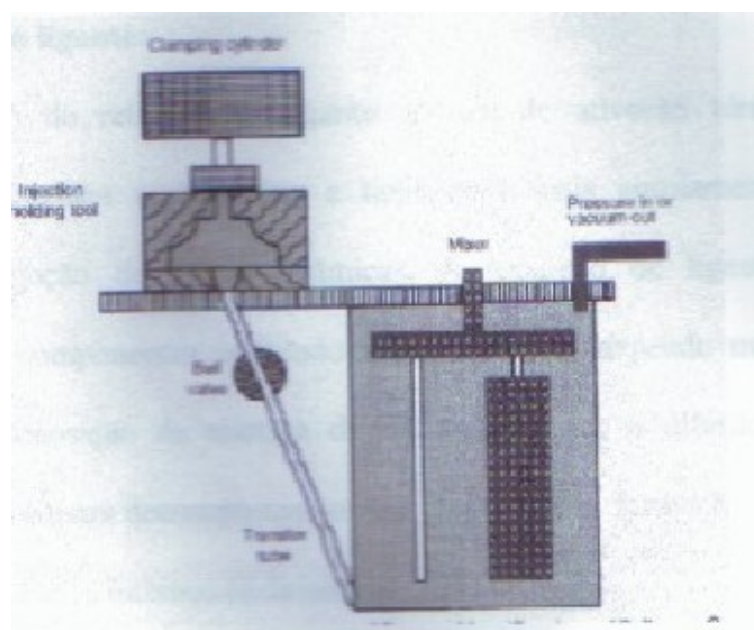


Figura 5: Desenho esquemático de uma máquina de injeção a baixas pressões (MANGELS, 1994)

2.3.2 Seleção e Caracterização de Materiais

A seleção do pó adequado é de suma importância na moldagem por injeção. Algumas vezes é necessário processar o pó de modo a torná-lo adequado à injeção. Em todo caso, a caracterização do pó deve ser realizada, tanto no que se refere a características físicas quanto à composição química. Como os requisitos para o bom desempenho em cada etapa de processo são conflitantes entre si, a caracterização é importante para se atingir uma solução de compromisso (MUTSUDDY; FORD, 1995).

2.3.2.1 Propriedades de empacotamento

Segundo German (1990) é desejado que num processo de MIP se alcance uma alta densidade de empacotamento, pois isso facilita o controle durante o processamento do pó.

Há dois tipos de estruturas de empacotamento, a aleatória e a ordenada. A estrutura aleatória apresenta raras faixas de repetições das posições das partículas, exibindo baixa densidade de empacotamento. Partículas esféricas de tamanhos próximos, dentro de uma estrutura ordenada, atingem densidade fracional de 0,7405, enquanto que numa estrutura de empacotamento aleatória a densidade fica entre 0,60 e 0,64.

O empacotamento se relaciona também com o atrito entre partículas. Com partículas maiores, o atrito numa massa de pó aumenta. Um alto atrito entre partículas interfere na mistura e moldagem. Paralelamente, um baixo atrito entre partículas cria problemas com o colapso e a manutenção do formato durante a retirada do ligante (GERMAN; BOSE, 1997). A rugosidade superficial ou uma grande irregularidade no formato da partícula geram atrito entre partículas e baixas densidades de empacotamento. Maior empacotamento está associado com partículas esféricas de superfície polida (GERMAN, 1990).

De acordo com Félix (2001), a contração do produto sinterizado, até que seja atingida a densificação satisfatória, depende da densidade de empacotamento das partículas de pó após a remoção do ligante. Quanto menor a densidade de empacotamento inicial, maior será a contração do produto sinterizado necessário para se obter um nível de densidade associado com materiais de elevado desempenho.

2.3.2.2 Tamanho e forma da partícula

A determinação do tamanho de partícula é possível através de diversas técnicas, mas cada uma determina um resultado diferente devido aos vários parâmetros de medidas utilizados. O básico para esta análise pode ser a área superficial, área projetada, dimensão máxima, área da menor seção transversal ou ainda o volume. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante e moderna ferramenta para caracterizar a partícula. Para a partícula utilizada na MIP a característica dimensional do pó é dada pela área projetada (GERMAN; BOSE, 1997).

Partículas podem ter formato esférico, poligonal, de fibra e ainda de plaqueta. Cada forma possui diferentes características de empacotamento. As partículas com formas arredondadas possuem maior densidade de empacotamento. A moagem reduz a rugosidade superficial das partículas obtendo-se ainda, partículas com formatos arredondados, o que ocasiona uma maior densidade de empacotamento (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Para Nogueira (1992), os efeitos combinados do tamanho e forma de partícula influem na viscosidade para um volume fixo. Isso porque uma morfologia não esférica exerce influência na eficiência de empacotamento do volume máximo de um pó, e no efeito do raio de rotação das partículas no cisalhamento. A viscosidade da mistura pó-veículo orgânico aumenta substancialmente com uma forma de pó diferente do pó em forma esférica. Além disso, a área superficial das partículas, outra importante característica do pó, está incluída nos efeitos de tamanho e forma da partícula. Nos pós finos, uma diminuição no diâmetro das partículas causa um grande aumento nos efeitos da área superficial, dentre estes uma considerável resistência ao molhamento. Conseqüentemente há uma mudança significativa na viscosidade e moldabilidade da mistura pó-ligante. Às vezes o uso de surfactantes no veículo orgânico é necessário para ajudar no molhamento do pó cerâmico.

2.3.2.3 Distribuição do tamanho de partícula

Altas densidades de empacotamento podem ser alcançadas se o tamanho das partículas não for uniforme. Isso é possível porque as partículas mais finas preenchem os interstícios entre as partículas maiores. A distribuição do tamanho de partícula pode estender-se por duas vias: dois ou mais tamanhos de partículas podem ser misturadas, como por exemplo pó grosso e fino; ou uma vasta distribuição contínua de tamanho de partículas podem ser selecionadas (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Em termos de distribuição do tamanho de partículas, na alteração da partícula em forma de agulha, tipo uniforme de vários pós, a capacidade sólida é aumentada sem o aumento da viscosidade do sistema. Conseqüentemente, espera-se que o pó com distribuição de tamanho de partícula grande apresente melhores resultados depois de iniciado o processo de moldagem por injeção (NOGUEIRA, 1992).

Uma composição ideal de mistura binária para sinterização deve ter uma fração de peso de partículas finas que preencha completamente os interstícios da camada de partículas grossas com material sólido quando sinterizado. A fração de peso das partículas finas (W_f^m) exigida para uma densificação ótima quando a fração de partículas grossas sinteriza vagarosamente nas frações de partículas finas é dada por:

$$W_f^m = \frac{W_c}{V_c} V_o \quad (2.1)$$

Onde W_c é a fração de peso das partículas grossas, V_o é o volume específico do material sólido e V_c é o volume específico das partículas grossas (MUTSUDDY; FORD, 1995).

2.3.2.4 Aspectos químicos

Muitos pós são fabricados para o processo de MIP. Frequentemente, as composições desses pós são adaptadas para aplicações fora da moldagem por injeção. Quase todos os materiais comuns são úteis, como alumina, zircônia e ligas de ferro e aço. Ao lado dos óxidos cerâmicos comuns, aços, aços inoxidáveis e ligas não ferrosas, vários materiais especiais são aproveitados. Há três maneiras para formar-se um complexo químico - pós elementares misturados, pós combinados completamente e um híbrido parcial das duas formas anteriores (GERMAN; BOSE, 1997).

É conhecido que as impurezas no pó cerâmico afetam desfavoravelmente as propriedades de produtos sinterizados. Entretanto, os efeitos das impurezas na interação cerâmica-ligante durante a mistura e moldagem, ou mesmo sobre a estabilidade química e térmica dos componentes do veículo orgânico, não estão até agora estabelecidos (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Félix (2001) resume qualidades do material de alimentação do MIP descrevendo uma série de atributos de um pó ideal para a moldagem por injeção:

- Tamanho de partícula entre 0,5 e 20 μm com D_{50} entre 4 e 8 μm ;
- Distribuição de tamanho de partícula muito estreita ou muito ampla, desejado $S_w=2$ ou 8;
- Densidade de batimento acima de 50% da teórica;
- Ausência de aglomerados;
- Formato aproximadamente esférico, com uma taxa de aspecto um pouco maior que a unidade, tipicamente por volta de 1,2;
- Ângulo de repouso compactado acima de 55° graus;
- Partículas densas livres de vazios;
- Baixos riscos quanto à toxicidade e a flamabilidade;
- Superfície da partícula limpa;
- Segregação mínima.

2.3.3 Formulação do Veículo Orgânico

2.3.3.1 Parâmetros ideais

A utilização de um veículo orgânico adequado é de fundamental importância. O ligante afeta o empacotamento de partícula, a aglomeração, a mistura, a reologia, a moldagem, o estágio de remoção, a contração, os defeitos e as características químicas finais do processamento. Um ligante para moldagem por injeção não deve proporcionar apenas fluidez à mistura, mas também a capacidade de moldagem na cavidade do molde, de modo a resistir a tensões associadas com ejeção e manipulação. Assim, os requisitos para um ligante podem ser atendidos, dentre outros, pelos seguintes meios: o resfriamento dos termoplásticos cristalinos e amorfos, e a ligação entre a temperatura de endurecimento e solução polimérica aquosa (NOGUEIRA, 1992).

Para Mutsuddy e Ford (1995), um ligante ótimo deve possuir as seguintes características:

- Ter boas propriedades de fluidez;
- Ser estável durante o processo de mistura e nas condições de moldagem;
- Ter boa compatibilidade com os outros componentes da mistura;
- Dar resistência adequada às partes moldadas depois da remoção do ligante;
- Tenha o mínimo de resíduo depois da remoção do ligante;
- Ter longa vida útil;
- Ser de baixo custo.

Epóxi e resina fenólica têm sido usados como veículo orgânico em cerâmicas, reduzindo a deformação do corpo moldado durante a remoção térmica do polímero. Entretanto, uma grande proporção de resina é requerida neste processo. Sistemas aquosos usam solução aquosa polimérica como componente majoritário, tendo sido usados para cimentos, pós cerâmicos e pós metálicos (NOGUEIRA, 1992).

As ceras, mais do que outro constituinte, são freqüentemente utilizadas nos veículos orgânicos em MIP. As ceras incluem parafinas, cera de abelha e cera de carnaúba, bem como polímeros de cadeias curtas tais como o polietileno e o polipropileno. Estas apresentam também baixas temperaturas de fusão, bom molhamento, cadeias moleculares com

comprimentos curtos, baixa viscosidade e decomposição com menos mudança em volume que outros polímeros. O baixo peso molecular da cera propicia uma alta volatilidade que auxilia na sua extração. Entretanto, a cera tem características que dificultam a retirada do ligante exigindo para isso um processo de aquecimento muito lento. Isso se dá por causa da estreita faixa de temperatura de fusão deste constituinte. Geralmente as ceras são misturadas com alguns tipos de polímeros e lubrificantes visando atingir a estrutura desejada (GERMAN; BOSE, 1997).

2.3.3.2 Composição do ligante

O fluxo de uma massa plástica dentro da cavidade de um molde é definida pelo comportamento reológico desta mesma massa. A reologia de um material está relacionada com o fluxo ou deformação à qual este é submetido quando há aplicação de uma tensão. Essas reações, fluxo ou deformação, podem acontecer instantaneamente ou num longo período como em ceras complexas. A reação do material a aplicação de uma força depende da estrutura molecular pois pode haver um fluxo ou deformação permanente ou reversível com a remoção desta força. Acredita-se que o efeito primário de cisalhamento se dá por quebra das interações moleculares ocasionadas pela confusão das cadeias de polímeros. Esse embaraço nas cadeias poliméricas tem relação com o tamanho da molécula do polímero e o número de moléculas. O peso molecular e a distribuição do peso molecular influenciam na reologia dos ligantes poliméricos (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Para Nogueira (1992), usualmente os ligantes possuem um número de componentes que são cuidadosamente selecionados e podem ser classificados em quatro categorias:

- Componente majoritário: determina as propriedades finais do ligante. Deve conferir fluidez ao pó, mudar de estado e dar resistência mecânica à peça moldada, deixar pouco resíduo após a queima e ser o mais barato possível;
- Componente secundário: freqüentemente emprega-se um termoplástico ou um óleo. É removido no início da etapa de remoção do ligante, o que provavelmente gera poros, o que permite a extração mais fácil dos outros componentes;
- Plastificante: deve possuir baixa volatilidade e misturar-se bem com os outros componentes para diminuir a viscosidade da mistura pó ligante;

- Componentes auxiliares: pode consistir de mais de um componente. Pode atuar como surfactante do pó cerâmico para melhorar a molhabilidade. Pode promover também a desaglomeração do pó, reduzir a viscosidade da mistura e evitar a adesão da peça moldada às paredes do molde.

2.3.4 Proporção Pó Cerâmico - Veículo Orgânico

Inicialmente, para o sucesso da moldagem, a formulação cerâmica - ligante deve possuir características de fluxo pseudoplástico. Caso a mistura tenha uma tensão de escoamento muito alta entrará na cavidade do molde se enrolando nela mesma o que provavelmente permitirá a entrada de ar, induzindo assim o aparecimento de tensões mecânicas. Entretanto, se a mistura tiver uma baixa tensão de escoamento, parte do corpo verde irá se deformar durante a remoção do veículo orgânico. Qualquer diretriz que admite gerar um ligante com bom fluxo durante a moldagem por injeção requer uma viscosidade abaixo de 1000 Pa.s num campo de cisalhamento entre 100-1000 s^{-1} (NOGUEIRA, 1992).

Segundo Mangels (1994), na definição da composição de mistura pó-ligante no processo de MIPC, deve ser levado em consideração que uma pequena quantidade de ligante resulta numa viscosidade alta dificultando assim o processo de moldagem. Além disso, a deficiência de veículo orgânico causa vazios na mistura que no processo de extração provocam trincas provenientes das bolhas de vapor acumuladas e que levam a defeitos na peça compacta. Por outro lado, o excesso de ligante prejudica a moldagem, pois atrasa o processamento devido à grande quantidade de veículo orgânico a ser retirado. Isto também acarretará uma grande contração dimensional durante a sinterização. Durante a moldagem uma grande quantidade de ligante se separará do pó, levando a não homogeneidade do compacto e acarretando problemas com o controle dimensional. O excesso de veículo orgânico provocará ainda colapso do compacto desde que poderão sedimentar ou migrar durante a extração. O caso ideal corresponde às partículas em contato pontual sem vazios no ligante. É necessário que o ligante preencha todos os vazios mantendo uma razoável viscosidade.

Uma equação empírica proposta define que um volume efetivo de líquido, V_L , numa mistura que pode ser diretamente relacionada com a concentração crítica do volume de pó. Esta equação expressa a dependência da viscosidade relativa, η_r , na concentração do sólido na mistura:

$$\eta_r = \alpha V_L^{-\beta} \quad (2.2)$$

onde o valor da constante α é 1 porque a viscosidade da mistura é a mesma que da resina usada na mistura quando a concentração efetiva do líquido é unitária ($V_L = 1$). O parâmetro β é dependente da molhabilidade entre a resina e o pó (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Segundo Félix (2001), antes do ligante ser selecionado para a formulação de uma mistura pó-ligante, a mistura deverá ser caracterizada reologicamente para avaliar o comportamento do fluido durante a moldagem, os fatores utilizados para caracterizar o comportamento reológico de tais misturas são o cisalhamento e a temperatura.

As técnicas mais comuns para medir a viscosidade na MIP são baseadas na extrusão capilar no molde, em cilindros com rotação coaxial, na rotação de placas paralelas, na medida do torque em reômetros de mistura e em testes com cones em placas. Infelizmente, os equipamentos utilizados para medição da viscosidade são extremamente sensíveis, não apresentando resultados exatos. O reômetro com tubo capilar é um equipamento muito utilizado na caracterização da mistura na moldagem por injeção de pós, desde que a viscosidade e taxa de cisalhamento medidas no teste estejam dentro da faixa verificada na prática (GERMAN, 1990).

Em geral, as características reológicas ou comportamento de fluxo de uma mistura na MIP classificam-se entre newtoniano, pseudoplástico e fluxo dilatante. Para definir com maior precisão o comportamento reológico da mistura, a viscosidade aparente é plotada contra a taxa de cisalhamento aplicada, sendo que a viscosidade aparente é a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento em uma dada taxa de cisalhamento (MUTSUDDY; FORD, 1995).

A viscosidade de uma mistura pó-veículo orgânico é muito sensível à temperatura e ao conteúdo sólido. A baixas temperaturas a viscosidade da mistura é muito alta, levando-se em conta os parâmetros de moldagem. A altas temperaturas o ligante pode ser suficientemente pouco a ponto de separar do pó durante a moldagem. Além disso, o veículo orgânico pode sofrer degradação com as tensões ocasionadas pela temperatura do componente moldado ocasionando rachaduras. Assim, há uma gama de condições com a qual a moldagem por injeção de pós é mais viável. Nessa gama, a mistura exibe um fluxo pseudoplástico, ou seja, diminuindo-se a viscosidade e aumentando-se a taxa de cisalhamento (GERMAN, 1990).

2.3.5 Mistura Pós-Ligante

A operação de mistura envolve o transporte de material para produzir um arranjo espacial desejado dos componentes individuais. Portanto, a primeira técnica associada com o processo de mistura é o mecanismo de transporte. Para fluidos poliméricos viscosos o principal mecanismo de mistura é o fluxo convectivo forçado. Caso a convecção distribua as partículas sólidas através da matriz, a mistura é chamada distributiva, e é influenciada pela tensão imposta a mistura (NOGUEIRA, 1992).

Embora a mistura seja um passo crítico dentro do processo produtivo de alta qualidade em partes confiáveis na moldagem por injeção, é tida como uma simples operação. Em parte, essa concepção se deve a relativa grosseria do método de mistura que pode tornar-se efetivo se a operação é carregada fora de um período de tempo suficientemente longo (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Félix (2001) agrupa os mecanismos primários associados com os processos de mistura em três categorias diferentes. A primeira é a mistura difusa, que ocorre quando dois materiais são colocados em um recipiente e, depois de algum tempo, ambos os materiais se misturarão em virtude tanto do gradiente de concentração quanto do movimento molecular aleatório. A segunda categoria é a mistura laminar, onde numa mistura não difusa, os componentes desta devem ser postos em movimento por algum agente externo. Quando a viscosidade do fluido é alta, como em misturas para moldagem em cerâmicas, é praticamente impossível se obter turbulência. Por fim, a terceira categoria é a mistura dispersiva, na qual uma aplicação importante da mistura dispersiva é a incorporação do pó cerâmico no ligante fundido.

De acordo com German (1990) a não homogeneidade da mistura na MIP ocorre em duas formas principais, a separação do ligante e do pó, e a segregação de acordo com o tamanho de partícula dentro do ligante. A separação de partículas por tamanho (por forma ou densidade) molda peças com densidade de empacotamento irregular e com distorção no produto final. A segregação por tamanho de partícula resulta da agitação livre do pó. Durante a agitação os poros intersticiais entre as partículas maiores permitem que as partículas menores caiam numa posição gravitacional mais baixa. O coeficiente de segregação C_S é calculado pela seguinte equação:

$$C_S = \frac{X_t - X_b}{X_t + X_b} \quad (2.3)$$

onde X_t é a fração das partículas grandes no topo da metade do recipiente e X_b é a

fração das partículas grandes no fundo da metade do recipiente.

Três tipos de misturadores são utilizados freqüentemente para preparar misturas em moldagem por injeção de cerâmicas. A mistura dispersiva é efetuada primeiramente em “Banbury” misturador e moinhos de rolos. Esta é uma operação do tipo em que através de algumas misturas têm-se feito numa base contínua especialmente projetada num equipamento de extrusão. Misturadores internos estão presentes em máquinas que objetivam uniformizar a dispersão do pó cerâmico dentro do ligante (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Quando se seleciona um misturador, o principal interesse é ativar a mistura dispersiva. Para um dado sistema há algumas camadas inferiores de tensão nas quais a dispersão não ocorrerá. Quando a tensão de cisalhamento é apenas levemente maior do que o valor crítico, alguns poucos aglomerados com orientação inicial favorável irão dispersar-se, e um comportamento similar é observado se o misturador é unidirecional. Para resolver problemas desse tipo, os seguintes equipamentos são aplicados: grupo dos misturadores de dupla lâmina, moinhos de duplo rolos e extrudores simples ou com mais parafusos (NOGUEIRA, 1992).

Partículas pequenas ou com forma irregular requerem maiores tempos de mistura para alcançar a homogeneização e apresentam ainda problemas especiais com respeito a preparação de mistura para MIP. Pequenas partículas irão se aglomerar e por meio disso aumentará o tempo necessário para formar uma mistura homogênea além de possibilitar a redução do carregamento sólido máximo. A força de atração entre partículas torna-se mais significativo com o aumento da área superficial da partícula ou ainda na diminuição da massa. Além de tudo, o problema com aglomeração torna-se crítico com tamanho de partículas menores que $1\ \mu\text{m}$ (GERMAN; BOSE, 1997).

Por causa da tendência da mistura chegar ao equilíbrio, a razão (X) na qual é atingido esse estágio pode ser expresso como uma função exponencial de tempo:

$$X = 1 - e^{ct} \quad (2.4)$$

onde c é uma razão constante, e t é o tempo de mistura (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Um dos principais problemas encontrados na obtenção de uma mistura homogênea e bem dispersada é a presença de um grande número de aglomerados que normalmente estão associados com qualquer pó cerâmico fino. A aglomeração pode ser causada por forças eletrostáticas, forças de Van Der Waals e pontes de hidrogênio, ou ainda por água adsorvida. O primeiro passo para minimizar sua formação é remover tanto quanto possível

qualquer umidade do pó antes de preparar a mistura. Também é importante moer antes o pó com um aditivo que ajude na quebra de aglomerados (FÉLIX, 2001).

Uniformizar a mistura com presença de aglomeração é difícil. A camada da molécula polar na partícula pode proporcionar força de repulsão suficiente para reduzir a aglomeração e a fricção interpartículas por meio do empacotamento adequado. O processo de mistura é ideal pela presença de um apropriado agente ativador de superfície. O nível de aproveitamento do processo depende do ligante, do pó, das características do aditivo, da cobertura da camada, das condições da superfície de partícula, do tamanho da partícula e da temperatura (GERMAN, 1990).

Na mistura pó-ligante, a ação inicial quebra grandes partes dos aglomerados de partículas por cisalhamento. Com a continuação do processo de mistura, os aglomerados diminuem de tamanho e o ligante torna-se disperso nos poros entre partículas. Há muitos modelos para este processo, mas nenhum descreve adequadamente a complexidade envolvida na prática. Muitos modelos do processo de mistura assumem que o pó comporta-se como um líquido e que a mistura ocorre predominantemente por difusão transversal entre os planos de cisalhamento. Um exame empírico da cinética da mistura mostra que a homogeneidade M inicial varia exponencialmente com o tempo:

$$M = M_0 + \exp(kt + C) \quad (2.5)$$

onde M_0 é a homogeneidade inicial da mistura, t é o tempo necessário para a mistura, C e k são constantes dependentes do misturador, das características do pó, da aglomeração e das condições de superfície do pó (GERMAN, 1990).

2.3.6 Injeção da Mistura

Segundo German e Bose (1997), a moldagem consiste no aquecimento da mistura até uma temperatura suficientemente alta onde esta é fundida, e então, forçando esse material liquefeito dentro de uma cavidade, este irá se resfriar e assumir a forma imposta pelo molde. O objetivo é obter uma forma desejada, isenta de defeitos e com uma distribuição homogênea do pó. As peças devem ser produzidas com o mínimo custo e com o menor tempo de ciclo possível.

Até recentemente, as mesmas máquinas destinadas para injeção de plásticos eram aplicadas também para injeção de pós cerâmicos sem nenhuma modificação. Esta prática resultou em muitos problemas, particularmente com o uso da injetora de parafuso, o que

tornou a injetora com cilindro submerso preferida para injeção de pós-cerâmicos. Entretanto, progressos significativos estão sendo feitos nos projetos das máquinas de moldagem por injeção de pós-cerâmicos. Um exemplo disso é a injetora de parafuso comercializada nas fábricas do Japão que produzem aços destinados a competir com cerâmicas altamente abrasivas (NOGUEIRA, 1992).

Numa injetora devem estar inclusos o gabinete de abastecimento de material a ser injetado (tremonha), um método para forçar a entrada da mistura no molde (unidade de injeção), e um método para abrir e fechar o molde (cilindro de travamento). Também devem existir métodos controladores de tempo, temperatura e pressão (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Usualmente, a taxa do fluxo volumétrico Q dentro do molde depende da pressão P aplicada como mostrada abaixo:

$$Q = \frac{P}{\eta K} \quad (2.6)$$

onde η é a viscosidade da mistura e K é a resistência do molde. A resistência do molde varia com o tamanho deste. Para moldes retangulares de espessura H , extensão w , comprimento L a resistência é calculada como:

$$K = \frac{L}{wH^3} \quad (2.7)$$

para o preenchimento de tubos capilares, a resistência do molde é expressa pelo diâmetro d e o comprimento L como mostrado a seguir:

$$K = \frac{128L}{\pi d^4} \quad (2.8)$$

atualmente os canais de fluxo são mais complexos que os tubos capilares ou retangulares, assim essas relações propiciam uma base para compreensão dos gradientes de pressão e fluxo que surgem na moldagem (GERMAN, 1990).

Segundo Nogueira (1992), a razão de injeção no processo de MIP pode ser definida como a razão máxima na qual o cilindro de injeção pode ejetar completamente o material plástico num simples jato. Este varia diretamente com a velocidade de avanço do parafuso (ou velocidade do parafuso). Por razões de economia de energia e qualidade do produto, a velocidade do parafuso deve ser selecionada conforme a prática.

Defeitos podem acontecer por causa da degradação térmica do veículo orgânico no cilindro aquecido, geralmente antes do início da operação de moldagem. Outros tipos de defeitos ocorrem no enchimento do molde, como cavidade incompleta de preenchimento, e ainda a incidência de linhas de união de solda. Durante a solidificação, vácuos e trincas podem ser originadas das conseqüências de tensões residuais e água adsorvida. Finalmente, no estágio de injeção, defeitos podem ser gerados, como em mossas produzidas pela indentação de pinos ejetores, massa de deformação e fraturas (NOGUEIRA, 1992).

Uma contribuição de suma importância para o sucesso da moldagem por injeção é o projeto eficiente do molde bem como a qualidade de sua construção. Antes do desenvolvimento do molde, deve-se considerar o projeto das partes desejadas. A facilidade de fabricação dada pelas partes do molde na MIP deve ser baseada em fatores de tamanho e peso; do raio; da espessura da seção; da contração esperada; das tolerâncias requeridas; do seu desenho; e da presença, número, tamanho e localização de filamentos e orifícios (MUTSUDDY; FORD, 1995).

2.3.7 Extração do Veículo Orgânico

A remoção do veículo orgânico de corpos moldados envolve a extração de uma substancial quantidade de material, em torno de 30-40% em volume. Este é o estágio mais crítico no que se refere ao aparecimento de defeitos, e também é o aspecto menos compreendido da moldagem por injeção de cerâmicas (NOGUEIRA, 1992).

Os sistemas de veículos orgânicos consistem de vários componentes ingredientes orgânicos, cada um com viscosidade e características de decomposição diferentes. Estes componentes devem ser retirados lentamente, num processo que requer a formação gradual de passagens dentro da peça com o aumento da temperatura e tempo. Estas passagens permitem que o ingrediente majoritário do ligante escape a altas temperaturas sem causar danos à peça moldada (MUTSUDDY; FORD, 1995).

A extração por imersão em solvente, ou exposição ao vapor de solvente, requer que alguns ligantes sejam insolúveis no solvente. Este processo é aplicado para veículos orgânicos com polipropileno misturado com óleo vegetal ou ainda em misturas de poliestireno, polietileno e óleo vegetal, entre outros. O solvente é aquecido até aumentar a taxa de extração de óleo. O ligante não deve dilatar pela adsorção do solvente. A inchação é o defeito mais comum associado com a imersão em solvente. Além disso, a secagem rápida depois da remoção do veículo orgânico causa trincas superficiais devido a tensões de secagem (GERMAN; BOSE, 1997).

Nos processos de queima para retirada do veículo orgânico as peças são inicialmente aquecidas até onde o componente de mais baixo peso molecular pode evaporar enquanto os outros permanecem relativamente sólidos. Uma vez que o primeiro componente é removido, a temperatura é aumentada para decompor o segundo componente. Desta forma o ligante pode ser decomposto mais facilmente, contudo, a rede de poros em peças moldadas pode não ser grande o suficiente para permitir a passagem dos gases, e assim bolhas ou trincas podem se formar acarretando na perda total da peça. Para aliviar estes problemas, é desejável que o ligante seja submetido a uma análise termogravimétrica (TGA) o que permite determinar como vai acontecer a degradação dos componentes do ligante individualmente e em mistura. Com isto é possível se determinar a taxa de aquecimento a que se deverá submeter as peças para que a retirada do ligante seja bem sucedida. Desta forma, o ciclo de retirada típico apresenta uma sequência de aquecimento muito lenta, entremeada de períodos onde a peça é mantida sob temperatura constante. Tal ciclo pode durar vários dias dependendo da composição do ligante e do tamanho de partícula (HWANG; HSIEH, 1996).

Os ligantes termoplásticos freqüentemente utilizados em moldagem por injeção de cerâmicas são retirados termicamente do corpo verde por três mecanismos. São eles a evaporação, a degradação térmica e a degradação oxidativa. Componentes com baixo peso molecular não são submetidos à cadeia de cisão, pois o peso perdido é resultado da difusão desses componentes em direção a superfície do corpo ou da interface líquido-vapor, o que acarreta então a evaporação. Componentes do ligante com alto peso molecular são degradados termicamente. A degradação térmica origina uniformidade no volume total da fase polimérica. Os produtos da degradação também difundem através da superfície do corpo ou pela interfase líquido-vapor, onde há evaporação. A presença de oxigênio na atmosfera durante a extração térmica vincula a degradação térmica à degradação oxidativa do ligante polimérico, a qual se processa da superfície ao centro do corpo e é limitada pela difusão de oxigênio dentro do ligante (TRUNEC; CIHLAR, 2002).

Em todas as formas de retirada de ligante, taxas mais rápidas são aceitas a altas temperaturas, mas altas temperaturas aumentam a probabilidade de formação de defeitos ou distorções dos componentes. A seleção da temperatura apropriada é fundamental para o sucesso da retirada do veículo orgânico. O torque máximo a que um componente pode se submeter sem sofrer distorções é provavelmente 10^{-4} N x m. Entretanto, a peça característica deve ter pouca massa e seção espessa para evitar a distorção durante o aquecimento (GERMAN; BOSE, 1997).

Durante a remoção dos polímeros que compõem o ligante, frequentemente se incorre em defeitos e longos tempos para extração, o que contribui em grande parte para o aumento nos custos de produção. Contudo, os defeitos encontrados podem ser causados por fatores mecânicos tais como falta de homogeneidade na mistura, parâmetros de moldagem inadequados e defeitos no projeto dos moldes. A formulação do ligante tem recebido muita importância na literatura devido ao fato de que é impossível se obter um veículo que atenda às características de fluxo de diferentes pós (FÉLIX, 2001).

A extração do veículo orgânico é dividida em três estágios distintos nos quais é essencial a compreensão da formação de defeitos. O estágio inicial é caracterizado pelo comportamento no corpo verde de aspectos semelhantes ao de um sólido, durante o aquecimento até o ponto de amolecimento do pó-ligante. Aqui, os defeitos observados ocorrem por deformações causadas pelo relaxamento das tensões residuais e pelas rachaduras. O estágio intermediário compreende a região após o ponto de amolecimento mas ainda antes da perda significativa de ligante. Este é caracterizado pelo comportamento líquido pseudo-viscoso do corpo verde. Ocorrem nesse estágio dois tipos de defeitos, o inchaço, atribuído à evolução da decomposição gasosa dos produtos, e o colapso, quando há quantidade insuficiente de pó incorporado na suspensão. O estágio final ocorre quando, depois de removidas algumas proporções do veículo orgânico, a fração volumétrica efetiva aumenta provocando, com a perda de propriedades fluídas, um retorno ao comportamento frágil. Os defeitos que geralmente aparecem nesse estágio são as rachaduras e erupções, causadas por diferentes motivos: liberação de produtos gasosos por degradação térmica, remoção não uniforme do polímero e ainda efeitos gravitacionais (NOGUEIRA, 1992).

2.3.8 Peças Sinterizadas

Na moldagem por injeção de pós cerâmicos, logo após a retirada do veículo orgânico, a peça produzida fica extremamente frágil. Pode ser facilmente avariada no próprio manejo e não deve ser tensionada pois voltará a forma de pó. Conseqüentemente, a utilização do mesmo forno para retirada do ligante e sinterização pode ser muito vantajosa para a qualidade do produto final (NOGUEIRA, 1992).

A sinterização é um fenômeno dependente do tempo e da temperatura. Esta fase da MIP promove a ligação entre partículas de pó cerâmico, evitando assim a perda de massa. Poros são eliminados a partir da união entre partículas de pó. A sinterização é o resultado do movimento atômico estimulado por altas temperaturas, onde os processos difusivos são dominantes. Muitas variáveis afetam a taxa de sinterização. Estas incluem,

a densidade inicial, o material utilizado, tamanho de partícula, atmosfera de sinterização, temperatura, tempo e taxa de aquecimento (FÉLIX, 2001).

Pequenas partículas sinterizam mais rapidamente, pois a energia superficial por unidade de volume depende inversamente do diâmetro da partícula. Entretanto, nem toda energia superficial é útil como condutora de força na sinterização. Em todo contato de partícula, há uma energia produzida nos contornos dos grãos. O movimento de massa no pescoço de contato é favorável quando este reduz a energia superficial por diminuição da área superficial total. Os principais eventos no crescimento do pescoço dependem dos vários mecanismos de transporte possíveis (GERMAN, 1990).

Consideremos duas partículas em contato, como na Figura 6, em um pó utilizado no processamento cerâmico. Existem muitos contatos desse tipo entre as partículas. Com o aumento das ligações entre partículas, a microestrutura muda de tal forma como demonstrado na Figura 7. Em cada ponto de contato o crescimento do contorno de grão substitui a interface sólido - vapor.

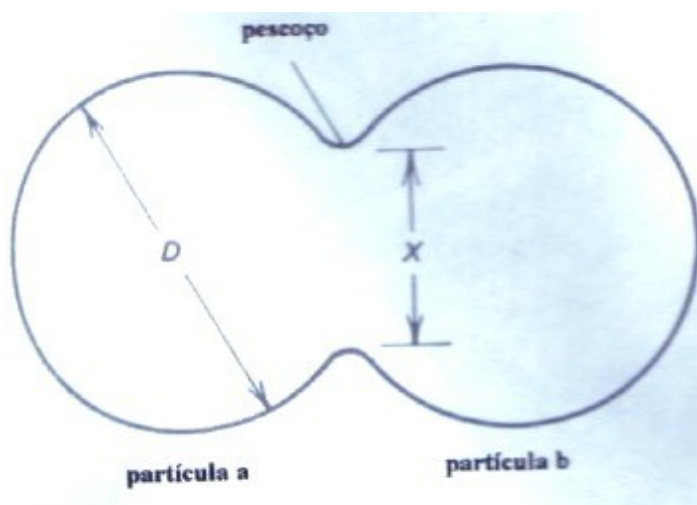


Figura 6: Formação de gargalo entre duas partículas (FÉLIX, 2001)

O estágio inicial de sinterização ocorre quando a razão X/D é menor que 0,3. Durante este estágio as cinéticas são dominadas pelos gradientes de curvatura próximos do gargalo. A estrutura dos poros é totalmente aberta e interconectada, contudo o formato dos poros não é bem suavizado (FÉLIX, 2001).

Segundo German (1990) não há claras distinções entre os três estágios de sinterização. O estágio inicial corresponde a uma microestrutura com grandes gradientes de curvatura. O tamanho do gargalo e da contração são pequenas e o tamanho do grão é menor do que o tamanho de partícula. No estágio intermediário, os poros são alisados e a densidade fica

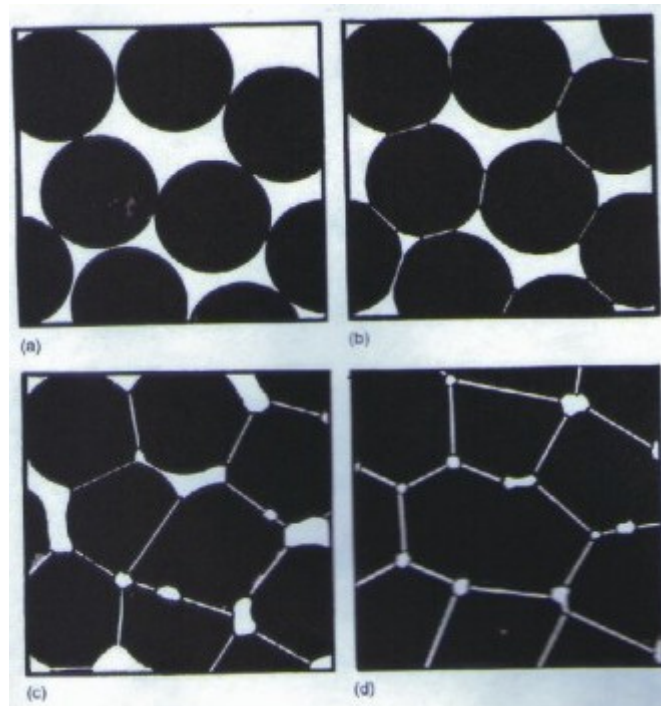


Figura 7: Diminuição da estrutura de poros durante a sinterização (GERMAN; BOSE, 1997)

entre 70 e 92% da teórica. O crescimento do grão ocorre depois deste estágio. No estágio final de sinterização, os poros são esféricos e fechados com o crescimento de grão evidente.

Algumas mudanças fundamentais podem afetar significativamente o comportamento de sinterização. O que se deseja é conseguir uma estrutura densa num ciclo ótimo de sinterização, obtido através da especificação do tempo, temperatura, e custo com diminuição dos fatores como resistência, densidade e homogeneidade. Várias técnicas podem aumentar a capacidade de sinterização satisfatória dos pós trabalhados. Esses mecanismos são classificados ou pelas seus parâmetros como reações, pressão, líquidos, controle de microestrutura, ou por aditivos de sinterização. Uma combinação é aplicada para se obter a máxima densificação (GERMAN, 1990).

Quando as cerâmicas são sinterizadas, há freqüentemente a presença de uma fase líquida. A fase líquida na sinterização tem três características principais: a consolidação inicial do pó pela fase líquida, na qual a porosidade é minimizada no líquido; a formação de uma estrutura ou esqueleto que tem uma configuração de energia mínima na interface dos contornos; e o transporte da fase sólida através do líquido. A força motriz para o rearrajamento de partículas de várias formas e o contato geométrico é expressa por:

$$\frac{d}{dt} \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = x_{(g)} \frac{\gamma_{lv}}{\eta r_s} \quad (2.9)$$

onde ρ é a densidade relativa, t é o tempo, $x(g)$ é a constante geométrica, γ_{lv} é a tensão superficial, η é viscosidade do líquido, e r_s é o raio da partícula. O valor de $x(g)$ diminui com a fração de volume do sólido e aumenta com a densidade relativa (MUTSUDDY; FORD, 1995).

Há três requerimentos para a sinterização com fase líquida, são eles: um líquido deve estar presente à temperatura de sinterização; deve haver bom molhamento do sólido pelo líquido (isto é, baixo ângulo de contato); e ainda deve haver apreciável solubilidade do sólido no líquido (FÉLIX, 2001).

2.3.8.1 Contração e Densidade

As mudanças dimensionais são inerentes à densificação ocorrida na sinterização. Frequentemente são realizadas acuradas simulações por computador para verificar essas mudanças. Para muitos pós utilizados na MIP, entretanto, basta construir o gráfico da medida da mudança dimensional versus o tempo ou temperatura para que se identifique um ciclo de processo. A ferramenta mais apropriada para isto é o dilatômetro (GERMAN; BOSE, 1997).

Os parâmetros chave na avaliação dos dados da sinterização são a contração e a densidade (MUTSUDDY; FORD, 1995). Segundo German e Bose (1997), a contração $\Delta L/L_0$ é a variação dimensional linear (ΔL) da peça produzida na MIP dividida pela dimensão inicial (L_0). Densidade e contração estão inter-relacionadas. Suas medidas são de fácil obtenção e fornecem substancial conhecimento das mudanças microscópicas ocorridas durante a sinterização. Na MIP, a contração isotrópica é assumida na sinterização, onde a peça tem densidade inicial do corpo verde ρ_G (antes da retirada do ligante) e a densidade de sinterização ρ_S é dada pela expressão:

$$\rho_S = \frac{\rho_G}{(1 - (\frac{\Delta L}{L_0}))^3} \quad (2.10)$$

Provavelmente a propriedade mais mensurada e relatada em todos os tipos de cerâmicas é a densidade. Por requerer que o peso de uma peça sinterizada seja dividido pelo seu volume, este último se torna uma importante medida para a determinação da densidade. Uma prática comum para expressar a densidade de cerâmicas é a razão entre a densidade teórica e densidade real. Quando calculada esta relação é chamada de densidade percentual teórica (d_t) como mostra a equação abaixo:

$$\%d_t = \frac{\rho_t}{\rho_r} \cdot 100 \quad (2.11)$$

onde ρ_t é a densidade teórica e ρ_r a densidade real (MUTSUDDY; FORD, 1995).

2.3.8.2 Determinação da Dureza

A dureza é definida como a medida da resistência do material a uma deformação plástica localizada. Os métodos de determinação da dureza são amplamente utilizados no estudo de propriedades cerâmicas e para avaliar a qualidade do material. A dureza de um material é uma medida complexa que reflete propriedades como módulo de elasticidade e a resistência a deformação plástica e a trincas. Isto depende de uma grande quantidade de fatores como a carga, o ambiente, as condições superficiais e a microestrutura (NOGUEIRA, 1992).

Três tipos de ensaios de dureza são usados para materiais cerâmicos: a dureza Vickers, a qual é utilizado um diamante piramidal de base quadrada; a dureza Knoop, a qual é empregado um diamante piramidal com base romboédrica; e a dureza superficial Rockwell, a qual um diamante esférico é endentado no material. O uso de diamante na indentação em cerâmicas é essencial porque nos ensaios com outros materiais há o risco de distorções nos resultados (NOGUEIRA, 1992).

A dureza Vickers é o método mais versátil sendo aplicado tanto em materiais pesados como leves, e também em materiais dúcteis e frágeis. As medidas não são tão fáceis de se obter, mas o método é aplicável a uma ampla faixa de cargas. No teste de dureza Vickers a diagonal da impressão é medida para que se obtenha a área de impressão. O resultado é usualmente expresso em quilogramas, e às vezes, também é apresentado o valor da tensão. O número da dureza Vickers é calculado por:

$$H_V = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (2.12)$$

onde P é a carga em quilogramas e d é média simples das medidas das duas diagonais em milímetros. Se a carga usada é algo em torno de 200 g, o ensaio é chamado de “microdureza” Vickers, e microscópios especialmente adaptados são utilizados (NOGUEIRA, 1992).

A dureza Knoop é essencialmente um teste de microdureza, originalmente desenvolvido para evitar as trincas causadas pelo ensaio Vickers em vidros. O cálculo da dureza Knoop difere da determinação da dureza Vickers que utiliza a área de impressão projetada em vez área superficial real:

$$H_K = 14,229 \frac{P}{d_1^2} \quad (2.13)$$

onde d_1 é o comprimento da diagonal maior em milímetros e P é a carga aplicada em quilogramas (NOGUEIRA, 1992).

No teste superficial Rockwell, devido a alta dureza dos materiais cerâmicos, apenas o penetrador esférico cria uma cratera no corpo de prova. Esse método apresenta excelentes resultados, desprezando os efeitos da endentação. Entretanto, este pode influenciar significativamente nas medidas se a amostra não for propriamente levantada. Além disso, uma densidade da amostra é exigida para o teste (NOGUEIRA, 1992).

A Avaliação Não-Destrutiva (AND) das peças moldadas em todos os estágios do processo de moldagem por injeção de pós cerâmicos é desejável dentro do processo de controle de qualidade. Entretanto, a ciência e tecnologia da AND para cerâmicas ainda são pouco desenvolvidas. Muito dos avanços na AND de cerâmicas são realizados apenas em peças sinterizadas. Vários métodos de AND, particularmente as técnicas de ultra-sons e de radiografias, são investigados e aplicados para detecção e avaliação de imperfeições em cerâmicas sinterizadas (MUTSUDDY; FORD, 1995).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Resíduo de Granito

Conhecido comercialmente como Branco Savana, o granito utilizado como pó substituto para cerâmicas convencionais nesta pesquisa foi adquirido no batólito da Serra do Barriga (Figura 8), localizado a 260 Km noroeste de Fortaleza, pertencente a empresa IMARF. O referido material foi coletado sob a forma grosseira e em amostras de aproximadamente 10 cm x 10 cm x 10 cm, em cima do próprio bloco de granito já extraído, resultante da operação de retirada com flamjet e massa expandida.



Figura 8: Pedreira da IMARF, localizada no batólito da Serra da Barriga

Após a obtenção do referido granito, este material foi levado para análises, de forma que suas características físicas, químicas e de composição fossem conhecidas. Os métodos e equipamentos usados nas análises serão descritos no item seguinte.

3.1.2 Veículo Orgânico

O veículo orgânico misturado com o granito na injeção e que permite o fluxo e o empacotamento das partículas na cavidade do molde, é composto pelos seguintes elementos:

- Componente Majoritário: Cera de carnaúba classificada como tipo 1, caracterizada por sua cor amarelada.
- Componente Secundário: Polietileno de baixa densidade, HI-865 fabricado pela OPP Poliolefinas, utilizado como componente plastificante;
- Componente surfactante: Aqui foi utilizado o ácido esteárico da Vetec Química Fina Ltda.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação de amostras para identificação mineral e química mineral

O procedimento de preparação das amostras de granito utilizadas para análises petrográfica e de microsonda eletrônica (química mineral) foi o mesmo realizado por Nogueira Neto (2000).

Por meio de serras diamantadas e politrizes especiais, foram confeccionados dez (10) seções do granito com espessura de 40 μm , largura de 20 mm e comprimento de 40 mm, colada com Bálsamo do Canadá, sobre uma lâmina de vidro transparente de 22 mm x 40 mm x 1 mm (seção delgada/polida) sem lamínula, com fim de utilização em análises de química mineral por microsonda eletrônica, e para estudos petrográficos. Essas seções delgadas e delgadas/polidas foram preparadas no Laboratório de Laminação do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) em Rio Claro (SP).

3.2.2 Petrografia

As Análises Petrográficas consistiram o estudo ao microscópio ótico petrográfico, das seções delgadas/polidas, por meio de luz polarizada transmitida com intuito de identificação dos minerais presentes e suas relações texturais e percentuais, resultando na classificação da rocha.

O microscópio petrográfico funciona sob três sistemas óticos, os quais provocam efeitos óticos diferenciados na luz polarizada que atravessa a rocha (mineral) em direção à ocular. Assim conforme o sistema utilizado, são observadas as seguintes propriedades dos minerais: cor, pleocroísmo, hábito, clivagem, índice de refração relativo, birrefringência, cor de interferência, extinção, geminação, caráter e sinal ótico. As relações de contato e dimensões de grãos, assim como o percentual relativo entre os mesmos, também são obtidos (FUJIMORI; FERREIRA; ANDRADE, 1987).

Todo o conjunto de propriedades reunidas determinam os minerais presentes na secção.

O estudo petrográfico precede as análises químicas minerais por microsonda, que são efetuadas na mesma seção.

Na Figura 9 segue um esquema de funcionamento do microscópio petrográfico sob os três sistemas óticos

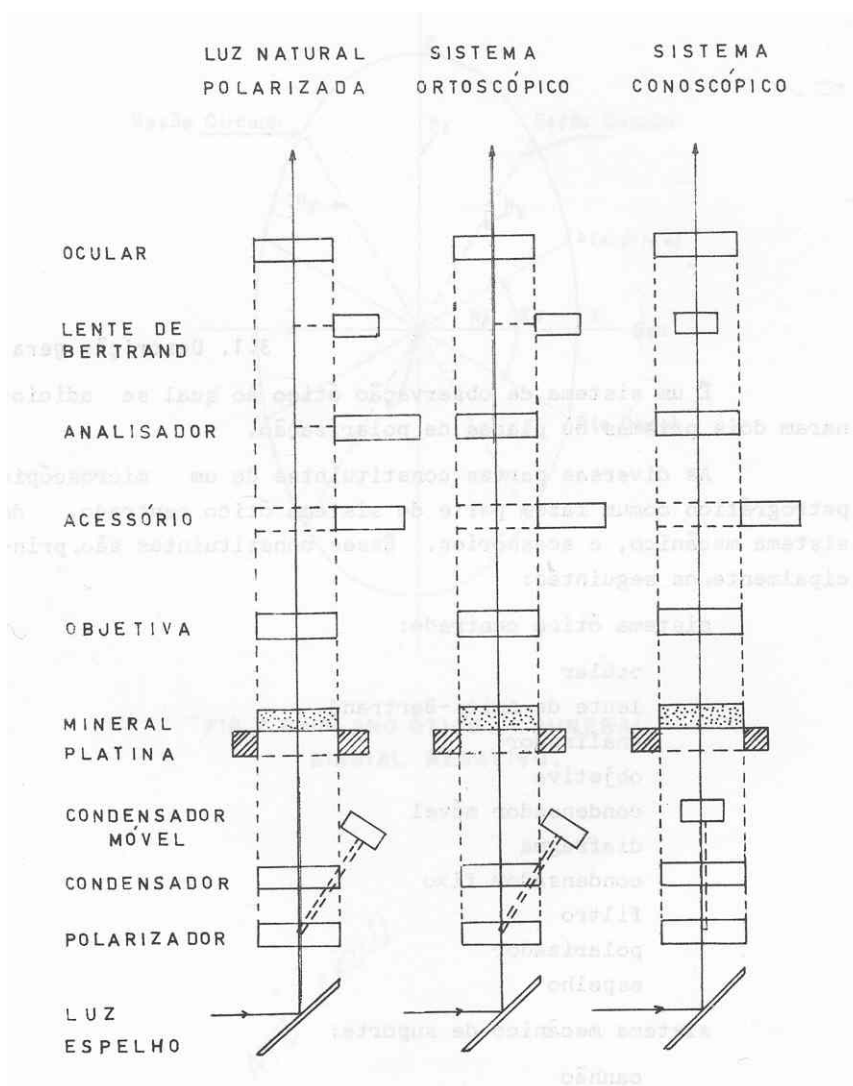


Figura 9: Esquemas dos sistemas óticos no Microcópico Petrográfico

3.2.3 Microsonda Eletrônica (Análise Química em Mineral)

A análise por microsonda eletrônica visa à identificação das linhas do espectro característico de raios X, decorrentes da natureza dos elementos eminentes (análise qualitativa), obtidas pela bombardeada de um feixe eletrônico sobre uma amostra. Quando comparada a intensidade da radiação da amostra, com aquela emanada de uma substância de composição química conhecida tomada como padrão é obtida uma análise quantitativa (GOMES, 1984).

A técnica exige algumas condições mínimas para o funcionamento em condições analíticas, a saber:

- Emprego de um potencial de aceleração suficiente para provocar a excitação dos elementos presentes no material a ser analisado;
- Formação de um feixe de elétrons, estável, a ser focalizado diretamente sobre a superfície da amostra e ocupado, em seu interior, volume diminuto, da ordem de alguns microns cúbicos;
- Existência de dispositivo assegurando condições de manuseio e observação, ao tempo da análise, da amostra em luz transmitida;
- Sistema de detecção e análise, segundo o comprimento de onda e a intensidade da radiação gerada.

Foram analisadas no Laboratório de Microsonda e Microscopia Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Petrologia (DMP) do Instituto de Geociências (IG) da Universidade de São Paulo (USP), cinco (5) amostras, totalizando aproximadamente 150 pontos de medidas em biotitas, plagioclásios, anfíbios, muscovitas, cloritas e fluoritas.

As análises químicas de minerais foram obtidas por microsonda eletrônica JEOL (JXA - 8600). As condições instrumentais de análises na microsonda são as seguintes:

- Potencial de aceleração: 15 kV;
- Corrente de amostra: 10 η A;
- Diâmetro do feixe eletrônico: 5 μ m.

Para o tratamento desses dados, bem como para os diagramas de classificação dos minerais, foi utilizado o programa MINPET, L.R. Richard.

3.2.4 Cominuição e classificação do pó de granito

O resíduo granítico coletado diretamente da pedreira foi moído num Moinho Leonardi, em jarras de 5 litros e com bolas cerâmicas de 40 e 55 milímetros. Esse equipamento pertence ao NUTEC (Fundação Núcleo de Pesquisas Tecnológicas do Estado do Ceará), e foi utilizado nas instalações da própria entidade. Em cada série de moagem o granito ficava quatro horas seguidas no moinho de bolas. Após isso, o pó moído obtido foi retirado das jarras e classificado num jogo de peneiras onde a menor malha é de 200 MESH, o que possibilita a utilização de partículas de dimensão linear menor que $74\ \mu\text{m}$ na mistura com o veículo orgânico.

O jogo de peneiras usado para separação dos grãos moídos possui peneiras com malhas de abertura $160\ \mu\text{m}$, $125\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$, $80\ \mu\text{m}$ e $74\ \mu\text{m}$ arrumadas nessa ordem para separação dos grãos.

As partículas do pó que não passaram na peneira de 200 MESH retornaram à moagem nas jarras com bolas pelo mesmo período descrito antes para que depois fossem peneiradas novamente até que se obtivesse partículas de dimensão linear menor que $74\ \mu\text{m}$. Assim tentou-se aproveitar ao máximo o pó de granito para injeção.

Após a cominuição e a classificação, uma amostra do pó foi enviada à Universidade Federal do Rio Grande do Norte com o intuito de se realizar a análise de Distribuição Granulométrica. Os resultados do teste foram obtidos no equipamento Cilas 920 Líquido, com faixa $0,30\ \mu\text{m}$ - $400,00\ \mu\text{m}$ / 30 Classes.

3.2.5 Microscopia Eletrônica

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL-30 equipado com microsonda para avaliar as condições do pó, como tamanho médio e formato das partículas, e verificar a existência de aglomerados. Com o uso do EDX acoplado ao MEV, pode-se realizar também a caracterização qualitativa e quantitativa dos pós a serem injetados.

Para a fixação o pó de granito na placa de observação do microscópio utilizou-se acetona. As amostras foram recobertas com uma película de carbono.

3.2.6 Difração de Raios-x

A análise por Raios-X se torna necessária para determinar as fases existentes nos materiais e apresentar o tamanho das partículas do pó.

Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). A maneira como se comporta o espectro de raios-X é explicada através das transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda diferente é emitido.

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (é o chamado Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo).

A difração de raios-x foi realizada em um difratômetro Philips X PERT de radiação de CuK α , pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará.

3.2.7 Ensaios Reológicos

Os ensaios viscosimétricos foram realizados em um viscosímetro com controlador de temperatura Brookfield LV-DVIII (Figura 10) pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Materiais no Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção - UFC.

A faixa das taxas de cisalhamento utilizada no teste foi de 0-4 s⁻¹. As temperaturas usadas nos ensaios reológicos foram de 110^o C, 125^o C e 140^o C, alternadamente verificadas nas proporções 80% de pó com 20% de ligante, 81% de pó com 19% de ligante e 82% de pó com 18% de ligante.



Figura 10: Viscosímetro do LADEMAT-UFC

3.2.8 Mistura e Moldagem por Injeção

A mistura do pó e do ligante foi feita por batedores planetários de pás, incorporados à própria máquina injetora Peltzman, modelo MIGL-33, na qual foram injetadas as peças ou corpos de prova. A Figura 11 apresenta a injetora utilizada no trabalho.



Figura 11: Injetora do LADEMAT-UFC

Numa temperatura de trabalho igual a 125⁰C, o pó de granito e o ligante foram misturados no tanque da injetora, pelos batedores planetários da mesma máquina por 30 minutos, de forma a se obter uma homogeneização dessa mistura. Após esse tempo de mistura, e ainda sob o funcionamento dos batedores, foi feito o vácuo dentro do tanque por um período de 1 hora. A mistura foi então injetada no molde com uma pressão de 0,5 MPa. O tempo de injeção no molde foi programado para 20 segundos. A temperatura de injeção é a mesma utilizada na fase de mistura do processo, ou seja, 125⁰C. Os parâmetros aplicados aqui, basearam-se nos utilizados por Félix (2001) e adequados por tentativas, visto que o resíduo de granito trabalhado nessa pesquisa não é o mesmo que o do referido trabalho anterior.

Como citado anteriormente no item 2.3.1, a Moldagem por Injeção a Baixas Pressões emprega pressões até 0,69 MPa (100 psi) (FÉLIX, 2001). A pressão necessária para o desenvolvimento do processo de injeção foi então fornecida por um compressor móvel Schulz MAS 4/25 1 HP.

3.2.9 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada no Laboratório de Termoanálise Ivo Giolito, no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC para determinação das rampas de extração do veículo orgânico. O equipamento utilizado para se obter os resultados foi o Shimadzu TGA-50H.

Utilizou-se 12,39 mg da peça injetada para o TGA. A taxa de aquecimento do teste foi de 5⁰ C/min, numa faixa de temperatura entre 0-600⁰ C e utilizando o ar como atmosfera.

3.2.10 Retirada do Ligante e Sinterização

A retirada do ligante e a sinterização foram realizadas num forno tipo mufla com limite de operação de 1350⁰C, sem controle de atmosfera. O forno é dotado de um controlador de temperatura Novus modelo 1500. As peças foram postas em um leito de pó de alumina. Os pós finos servem como suporte para as peças e diminuem problemas tais como decaimento, distorção e colapso quando o ligante se torna fluido durante o processo de retirada. O pó fino também auxilia na retirada do ligante das peças através de capilaridade (HWANG; HSIEH, 1996).

Os corpos de prova foram submetidos no forno, a uma curva de aquecimento com pontos de tempo e temperatura detalhados na Tabela 5.

Tabela 5: Temperaturas e tempos de aquecimento para retirada do ligante e sinterização dos corpos de prova

TEMPERATURA	TEMPO
De temperatura ambiente a 40 ⁰ C	Qualquer
De 40 ⁰ C a 150 ⁰ C	1320 minutos / 22 horas
Permanecendo em 150 ⁰ C	360 minutos / 6 horas
De 150 ⁰ C a 210 ⁰ C	720 minutos / 12 horas
Permanecendo em 210 ⁰ C	360 minutos / 6 horas
De 210 ⁰ C a 310 ⁰ C	1200 minutos / 20 horas
Permanecendo em 310 ⁰ C	720 minutos / 12 horas
De 310 ⁰ C a 450 ⁰ C	1680 minutos / 28 horas
Permanecendo em 450 ⁰ C	1800 minutos / 30 horas
De 450 ⁰ C a 600 ⁰ C	1800 minutos / 30 horas
Permanecendo em 600 ⁰ C	120 minutos / 2 horas
De 600 ⁰ C a TS	240 minutos / 4 horas
Permanecendo em TS	60 minutos / 1 hora

Observando a Tabela 5, verifica-se que até a retirada do ligante, em 600⁰C, a taxa de aquecimento é de 5⁰C / h. Nos pontos apresentados na tabela, já é incluído a faixa da temperatura de sinterização, que é de 600⁰C a TS, onde TS é a temperatura de sinterização. As séries do processo de retirada do ligante e sinterização, as temperaturas de sinterização foram elevadas até 1150⁰C, 1200⁰C, 1250⁰C e 1280⁰C respectivamente.

3.2.11 Caracterização Física da Peça Sinterizada

3.2.11.1 Contração Linear e Mássica

O ensaio de contração térmica linear está fundamentado na variação de volume da peça quando submetida à sinterização. Essa contração, embora se manifeste de uma forma tridimensional, é medida linearmente e expressa na forma de um coeficiente. A contração linear das peças após sinterizadas, foi determinada baseando-se na norma ABNT NBR 9623 MB 2382, através da seguinte equação:

$$\frac{\Delta L}{L_0} \% = \frac{L_S - L_0}{L_0} . 100 \quad (3.1)$$

onde L_0 é o comprimento da peça a verde e L_S o comprimento da peça sinterizada em mm.

A variação mássica das amostras após sinterizadas é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\Delta m}{m_0} \% = \frac{m_S - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde m_0 é a massa da peça a verde e m_S a massa da peça sinterizada em g (FÉLIX, 2001).

3.2.11.2 Densidade e Porosidade

A porosidade P, representa em porcentagem o volume de vazios contido na amostra. A porosidade foi calculada de acordo com a norma ABNT NBR 12766.

$$P = \frac{B - A}{B - C} \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde A é o peso a seco, B o peso úmido e C o peso submerso

A densidade é provavelmente a propriedade mais freqüentemente medida e relacionada para todos os tipos de cerâmicas. A densidade mais comumente medida é a densidade total que é baseada no volume total. A densidade neste caso foi medida de acordo com a equação abaixo.

$$\rho = \frac{A}{B - C} (g/cm^3) \quad (3.4)$$

onde ρ é a densidade específica (g/cm^3), A é o peso a seco, B o peso úmido e C é o peso submerso (FÉLIX, 2001).

Os cálculos foram realizados com dez amostras de blocos sinterizados.

3.2.11.3 Determinação da Dureza

Os ensaios de dureza nas peças sinterizadas foram realizados num Microdurômetro Digital Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará e baseando-se nos procedimentos da norma ASTM C1327/99.

A carga na qual as amostras foram submetidas no ensaio é igual a 1 Kgf, aplicada por 30 segundos através de um penetrador com forma piramidal. Foram utilizadas 10 peças para esta análise de microdureza, onde em cada peça, fez-se três aplicações do penetrador.

4 *Resultados e Discussão*

4.1 Petrografia

A rocha conhecida como Branco Savana em amostra de mão exibe cor branca acinzentada, com matriz rosa-amarelada, e granulação grosseira.

Ao microscópio petrográfico, o litotipo possui textura hipidiomórfica inequigranular seriada, constituída por plagioclásio (25% - 35%), K-feldspato (25%-35%), quartzo (30%-40%), micas (5%-7%) e minerais acessórios como epidoto, zircão, fluorita, argilo-minerais e opacos ao redor de 2%.

Os plagioclásios em geral são subedrais a eudrais, apresentando por determinação ótica dos maclamentos, composição $An_{(0-10)}$ albita-oligoclásio. Frequentemente são observados cristais zonados. Micas brancas (muscovita/sericita) e minerais de argila substituem as porções centrais das zonas, provavelmente partes mais cálcicas dos plagioclásios.

Os feldspatos potássicos estão representados por microclinas com maclas em xadrez características, e intercrescimento pertítico. Os grãos minerais são em geral anedrais a subedrais, e por vezes englobam plagioclásios precoces.

Microfraturamentos intra e intergranulares, bem como recrystalizações devido a esforços tectônicos são observadas comumente nos feldspatos.

Os quartzos ocorrem como agregados anedrais, exibindo microfraturamentos intra e intergranulares, extinção ondulante e processos de recrystalização com alguma recuperação em sub-grãos. Estão dispostos em sua maioria imersos na matriz, contudo ocorrem em grãos de maiores dimensões juntamente com feldspatos.

Agregados de biotitas pardo-amarronzados, muitas vezes oxidados, representam a maioria das micas presentes. Exibem microinclusões metamícticas de zircões, e encontram-se fortemente afetadas por processos de cloritização, ora em lamelas e ao redor das clivagens das biotitas, ora transformando os agregados por inteiro para cloritas.

Os minerais acessórios contribuem com aproximadamente 2% do total de minerais observados. Os mais significativos são: opacos (óxidos de Fe), zircão, muscovita/sericita e minerais de argila.

Quanto à natureza ígnea o fácies do granito denominado "Branco Savana" apresenta composição variando de granito "stricto sensu" a monzogranito, podendo ser classificado como Biotita Granito (granito 3b de Maitre (1989)) ou Biotita Monzogranito.

4.2 Análise Química em Mineral

Considerando o tipo petrográfico estudado, foram analisados os seguintes minerais: biotitas, muscovitas, cloritas, anfibólios e feldspatos.

Os cálculos das fórmulas estruturais obedeceram aos seguintes parâmetros: biotitas - base de 24 oxigênios (Deer, Howie e Zussman (1966)); muscovita - com 24 oxigênios ; cloritas - com 36 oxigênios; anfibólios - com 15 cátions e 23 oxigênios; e feldspatos - base de 32 oxigênios (Deer, Howie e Zussman (1966)).

As biotitas analisadas apresentam a seguinte fórmula estrutural : $\text{Si}_{(5,713-5,731)} \text{Al}^{IV}_{(2,269-2,287)} \text{Al}^{VI}_{(1,231-1,236)} \text{Ti}_{(0,164-0,171)} \text{Fe}^{+2}_{(2,783-2,811)} \text{Mn}_{(0,027-0,034)} \text{Mg}_{(2,097-2,102)} \text{Ba}_{(0,001-0,002)} \text{Ca}_{(0,000-0,004)} \text{Na}_{(0,031-0,041)} \text{K}_{(1,978-2,026)} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$. As razões $\text{Fe}/[\text{Fe}+\text{Mg}]$, dentro da classificação flogopita-annita-eastonita-siderofilita, situam-se ao redor de 0,57 (Figura 12).

O conjunto das muscovitas, resultou nas relações seguintes : $\text{Si}_{(6,124-6,173)} \text{Al}^{IV}_{(2,00)} \text{Al}^{VI}_{(3,00)} \text{Ti}_{(0,003-0,024)} \text{Fe}^{+2}_{(0,133-0,147)} \text{Mn}_{(0,000-0,004)} \text{Mg}_{(0,002-0,186)} \text{Ca}_{(0,000-0,003)} \text{Na}_{(0,058-0,098)} \text{K}_{(1,756-1,799)} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

As cloritas demonstram ampla variação em sua classificação, postadas entre os termos dafinita e burnsvigita (Figura 13), com a seguinte composição: $\text{Si}_{(5,198-6,586)} \text{Al}^{IV}_{(1,415-2,802)} \text{Al}^{VI}_{(2,870-3,413)} \text{Ti}_{(0,000-0,133)} \text{Fe}^{+2}_{(6,409-8,607)} \text{Mn}_{(0,110-0,158)} \text{Mg}_{(0,169-0,266)} \text{Ca}_{(0,000-0,042)} \text{Na}_{(0,002-0,015)} \text{K}_{(0,004-0,997)} \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$.

Feldspatos alcalinos e plagioclásios exibem respectivamente $\text{Ab}_{(0,7-31,1)} \text{Or}_{(68,7-99,3)}$ e $\text{Ab}_{(91,4-98,7)} \text{An}_{(0,0-7,9)}$, correspondendo às relações, $\text{Si}_{(11,943-12,057)} \text{Al}_{(3,929-4,061)} \text{Na}_{(0,029-1,222)} \text{K}_{(2,699-3,901)}$ e $\text{Si}_{(11,690-12,039)} \text{Al}_{(3,944-4,315)} \text{Ca}_{(0,034-0,309)} \text{Na}_{(3,595-3,868)} \text{K}_{(0,017-0,069)}$. Assim, todos os plagioclásios correspondem exclusivamente a albita, enquanto os feldspatos alcalinos em sua maioria ao ortoclásio (Figura 14).

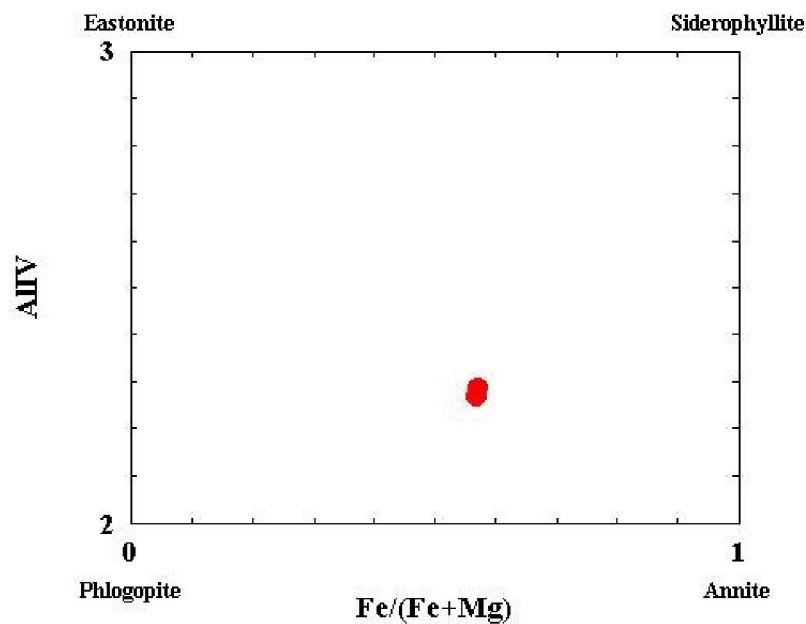


Figura 12: Classificação das biotitas segundo a série annita-flogopita-eastonita-siderofilita, posicionando as biotitas com razões de $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ em torno de 0,57

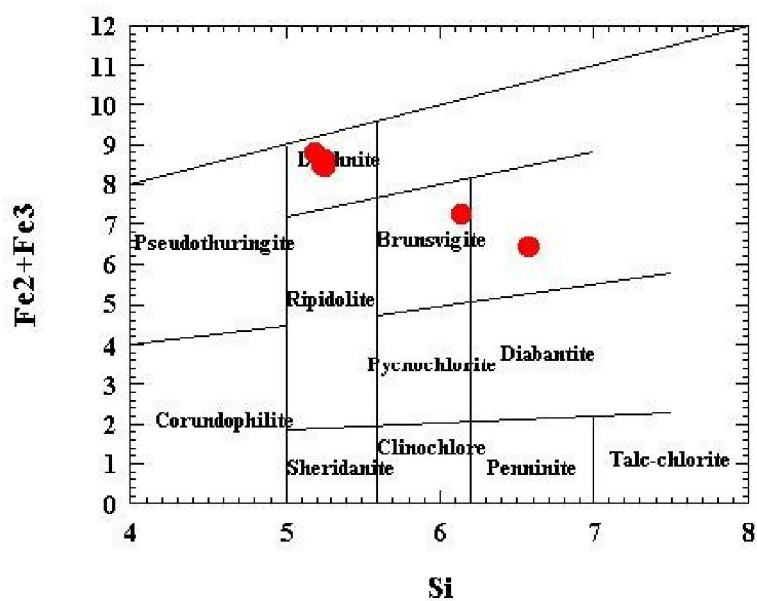


Figura 13: Classificação das cloritas, mostrando variação entre os termos dafinita e burns-vigita, com Fe entre 6,41 e 8,75, versus Si de 5,2 a 6,59

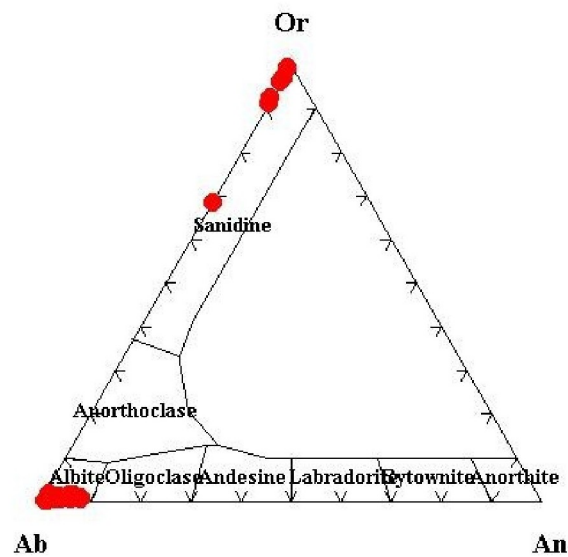


Figura 14: Diagrama ternário mostrando a composição dos plagioclásios e feldspatos alcalinos. Os plagioclásios predominantes são do tipo albita ($Ab_{(91-99)}$), enquanto os feldspatos alcalinos correspondem ao ortoclásio ($Or_{(67-99)}$)

4.3 Preparação do pó de granito

Inicialmente tencionava-se utilizar o pó de granito no estado bruto, isto é, tal como foi coletado em cima da pedreira. Entretanto, a moldagem por injeção realizada com o pó bruto resultou em peças deformadas devido ao preenchimento insuficiente da mistura no molde. A Figura 15 mostra o aspecto das peças injetadas na situação descrita.

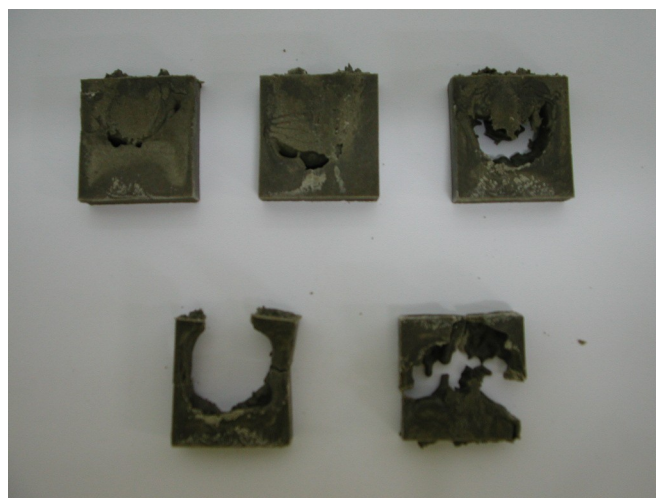


Figura 15: Peças injetadas com pó bruto

Após os processos de classificação e cominuição, conforme mencionados no item 3.2.4, foi selecionada a porção mais fina do pó moído. A Figura 16 apresenta graficamente a distribuição granulométrica do pó moído utilizado na pesquisa.

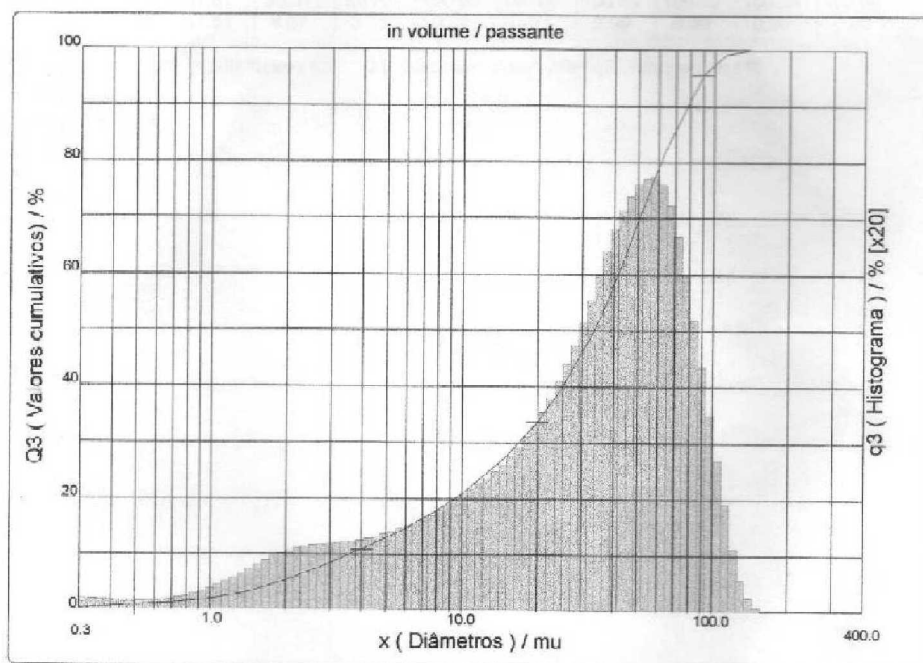


Figura 16: Distribuição granulométrica do pó de granito Branco Savana

Observando o resultado do teste de distribuição granulométrica, verifica-se que o tamanho das partículas tem em torno de $37 \mu\text{m}$ de diâmetro médio e aproximadamente $33 \mu\text{m}$ de diâmetro a 50% de massa acumulada. Para German e Bose (1997) o tamanho de partícula para um pó ideal a ser utilizado na moldagem por injeção deve ter diâmetro médio entre $0,5$ e $20 \mu\text{m}$ e ter ainda diâmetro a 50% entre 4 e $8 \mu\text{m}$. Como os métodos de produção de pó disponíveis não permitem atingir esses patamares, os valores obtidos ultrapassaram esses limites. Considerando, no entanto, que o produto final obtido com esse pó não será submetido a esforços mecânicos significativos, considerou-se o tamanho de partícula satisfatório, após a cominuição.

4.4 Microscopia Eletrônica

A microscopia mostra as variações de formato e de tamanho das partículas do pó. Na Figura 17, é mostrado o aspecto do pó bruto resultante do beneficiamento da extração do bloco de granito.

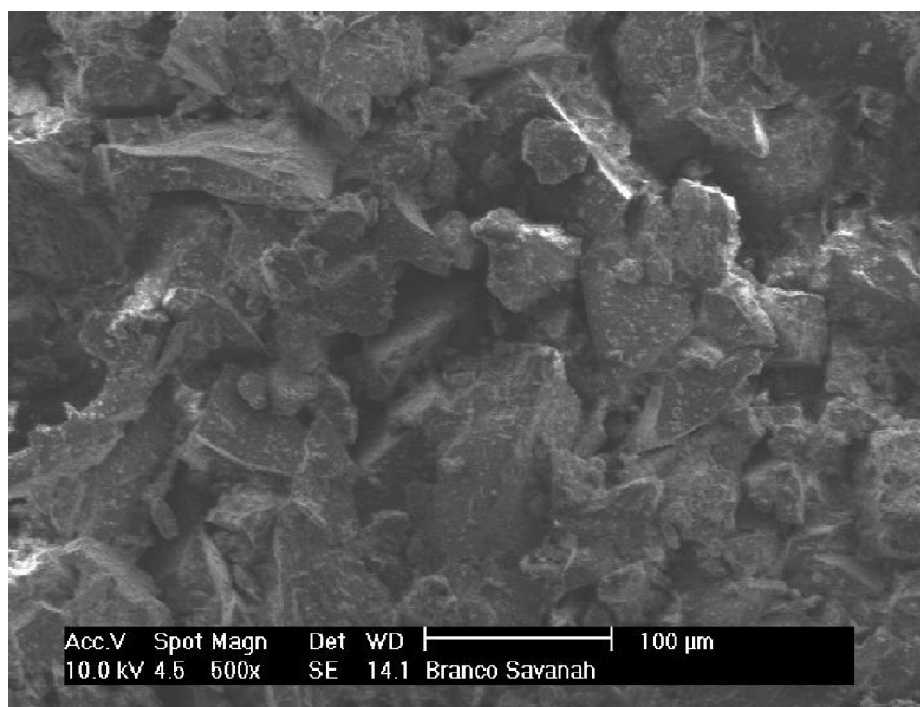


Figura 17: Pó bruto - Granito Branco Savana

Na verificação da morfologia do pó bruto, percebe-se uma considerável variação no tamanho das partículas, o que dificulta fatores básicos no processamento deste pó, tais como empacotamento e injeção, além de aumentar a viscosidade da mistura pó-veículo orgânico. Isso justifica as tentativas infrutíferas de injeção realizadas inicialmente com o pó no estado bruto.

Na Figura 18 pode-se observar a morfologia do pó moído e peneirado. Este apresenta uma menor razão de aspecto nas partículas se comparado com o pó no estado bruto.

4.5 Difração de Raios-X do Pó Granítico

Uma amostra do pó do granito Branco Savana foi submetida a análise de raios - X com o objetivo de se identificar os componentes presentes neste material. A Figura 19 apresenta o resultado da análise, onde as concentrações ficaram distribuídas em 42,64% de Quartzo, 31,44% de Microclina, 25,67% de Albita e 0,25% de Biotita.

Devido às limitações das análises feitas no raios-X para este tipo de material, faz-se necessária a comparação dos resultados mostrados com os da análise petrográfica efetuada anteriormente. A Tabela 6 detalha esse comparativo, mostrando que os resultados nas concentrações dos elementos nos dois tipos de análises estão aproximadamente em acordo.

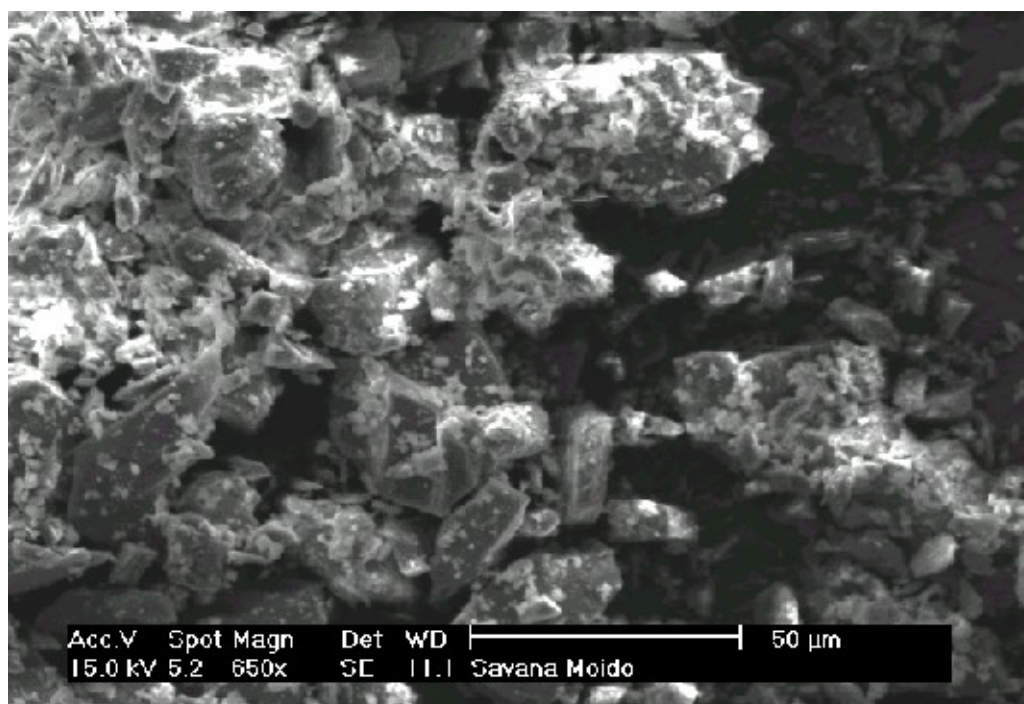


Figura 18: Pó moído - Granito Branco Savana

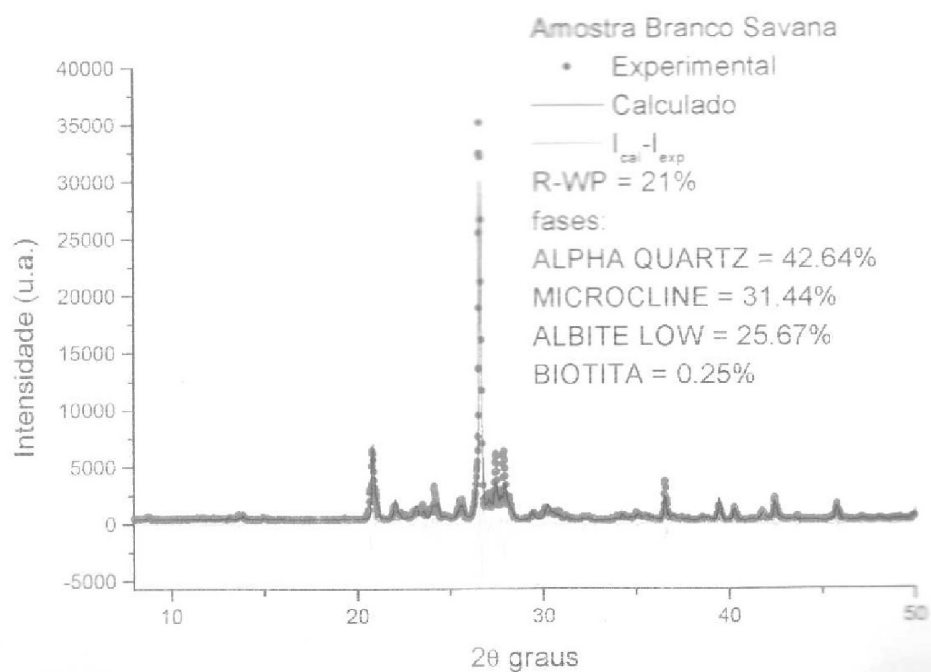


Figura 19: Análise de difratometria do pó de granito Branco Savana

Tabela 6: Comparativo dos resultados no Raio-X e na Petrografia

	Albita	Quartzo	Microclina	Biotita
Raios X	25,67 %	42,64 %	31,44 %	0,25 %
Petrografia	25-35 %	30-40 %	25-35 %	5-7 %

4.6 Ensaios Reológicos

Em princípio, era programada a utilização da mesma proporção pó - ligante usada por Félix (2001): 82% de pó do granito e 18% de ligante. No entanto, visando-se obter uma melhor proporção na mistura, foram analisadas três diferentes composições: 82% de granito com 18% de veículo orgânico; 81% de granito com 19% de veículo orgânico e 80% de granito com 20% de veículo orgânico. Os valores em porcentagem referem-se a proporções em peso. O veículo orgânico é composto por três elementos com proporção fixa, também em peso, nas três misturas: 94% de cera de carnaúba; 5% de polietileno de baixa densidade e 1% de ácido esteárico. Na análise, cada mistura foi submetida a três temperaturas de trabalho diferentes: 110⁰ C, 125⁰ C e 140⁰ C.

As misturas que apresentaram melhor adequação para injeção foram as de 81% de granito com 19% de veículo orgânico (81-19) e 80% de granito com 20% de veículo orgânico (80-20) a 125⁰ C, (Figura 20). O gráfico "Viscosidade X Razão de Cisalhamento" destas proporções gera curvas aproximadas das características de um fluido pseudoplástico. Para melhor aproveitamento do resíduo de granito, objetivo desse estudo, decidiu-se utilizar a proporção de 81-19.

A Figura 21, também com um gráfico "Viscosidade X Razão de Cisalhamento", apresenta uma comparação do comportamento das curvas da mistura 81-19 nas três temperaturas de teste: 110⁰ C, 125⁰ C e 140⁰ C. Observa-se que a mistura a 125⁰ C apresenta menor viscosidade do que quando está submetida a 140⁰ C. Isso acontece por causa do início de decomposição do ligante, pois este possui temperatura de evaporação bem menor que a do pó de granito.

4.7 Mistura e Moldagem por Injeção

A partir dos resultados discutidos no item 4.6, a mistura com proporção 81-19 foi injetada seguindo os parâmetros descritos no item 3.2.8. O molde utilizado produziu blocos retangulares com dimensão 34,80 mm x 36,30 mm x 10,00 mm.

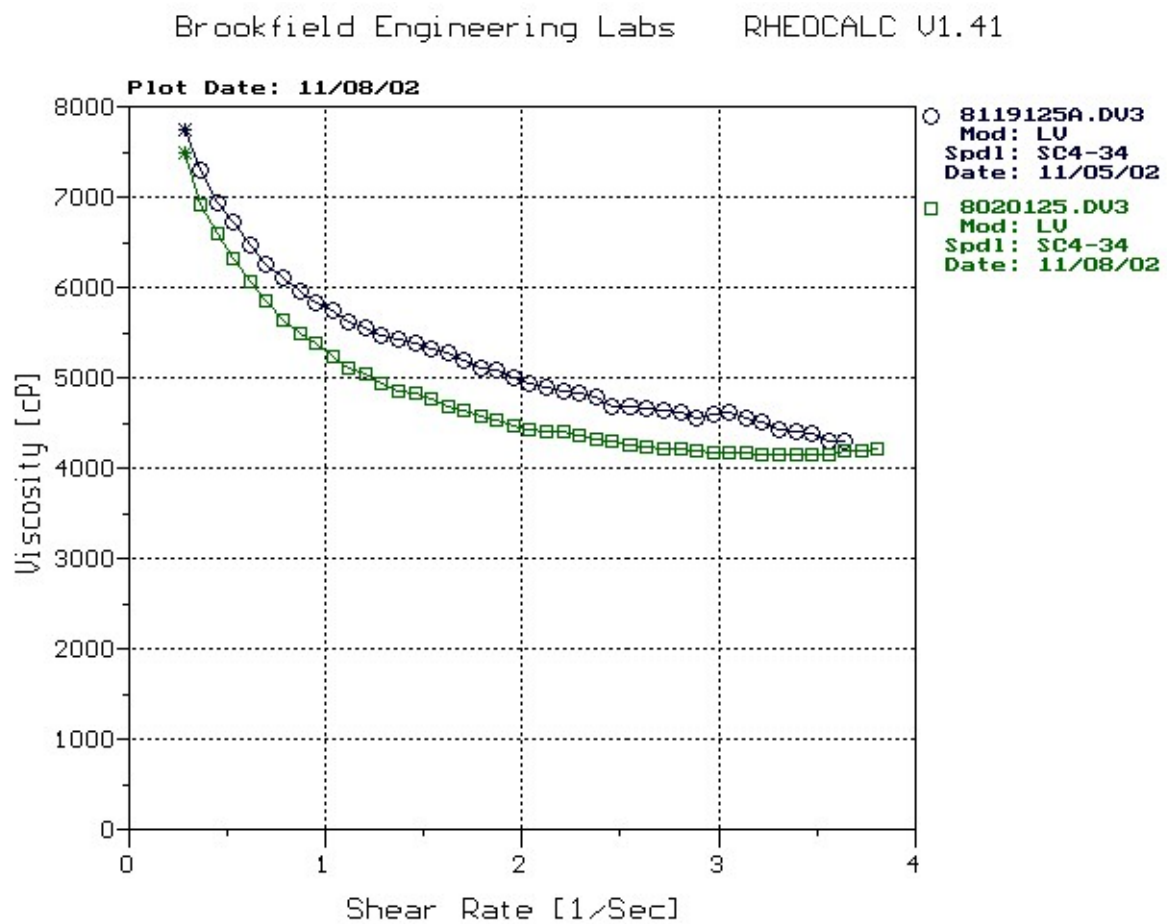


Figura 20: Curvas de Viscosidade das proporções (81-19) e (80-20) a 125⁰ C

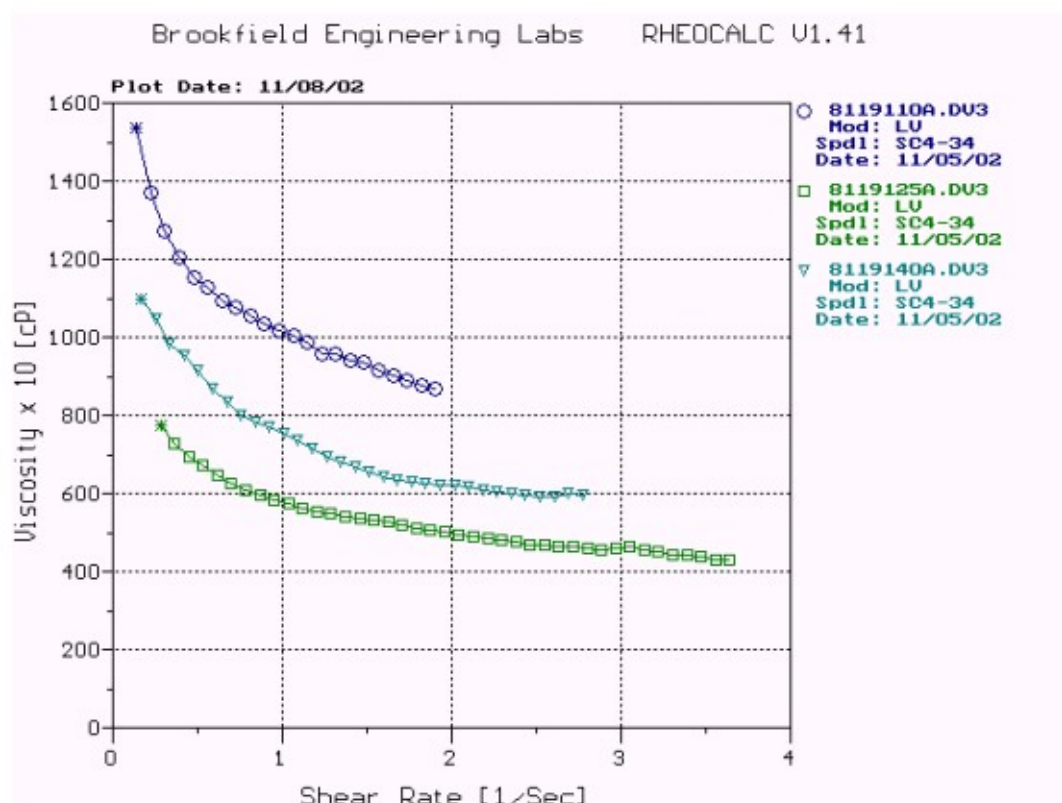


Figura 21: Comparativo das curvas de Viscosidade da proporção (81-19) a 110⁰ C, 125⁰ C e 140⁰ C

Devido à facilidade de extração das peças no referido molde, não foi necessária a utilização de qualquer elemento desmoldante. A Figura 22 apresenta as peças injetadas a verde.



Figura 22: Peças injetadas para retirada do ligante e sinterização

Até o sétimo corpo de prova, o molde era preenchido totalmente pela mistura, apresentando assim resultados satisfatórios. A partir da oitava peça, então, observou-se a formação de uma bolha no meio desta, o que resultava em corpos de prova ocos. Na Figura 23 é mostrado um exemplo dessa situação.

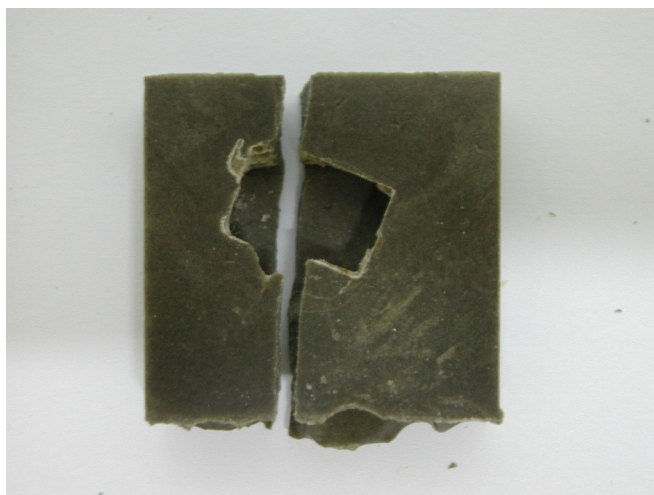


Figura 23: Peça apresentando defeito de injeção

A formação incompleta dos corpos de prova ocorre também quando o nível de mistura no tanque se torna muito baixo. Assim, é necessário preparar uma quantidade da mistura pó-ligante que preencha o tanque de mistura da injetora a cada processo de injeção. Exemplos dos efeitos de nível baixo da mistura no tanque da injetora são semelhantes aos ocasionados pela injeção feita com pó em bruto mostrados anteriormente, na Figura 15.

4.8 Análise Termogravimétrica

Na Figura 24, onde é mostrado um gráfico de "Degradação da peça a verde X Temperatura", observa-se que em torno de 170 °C até 480 °C ocorre a degradação do veículo orgânico a base de cera de carnaúba utilizado nesse estudo. Foi possível com isso, identificar pontos e faixas críticas de temperaturas onde ocorreria colapso na estrutura da peça final se a retirada do ligante for realizada a razões de temperatura/tempo altas.

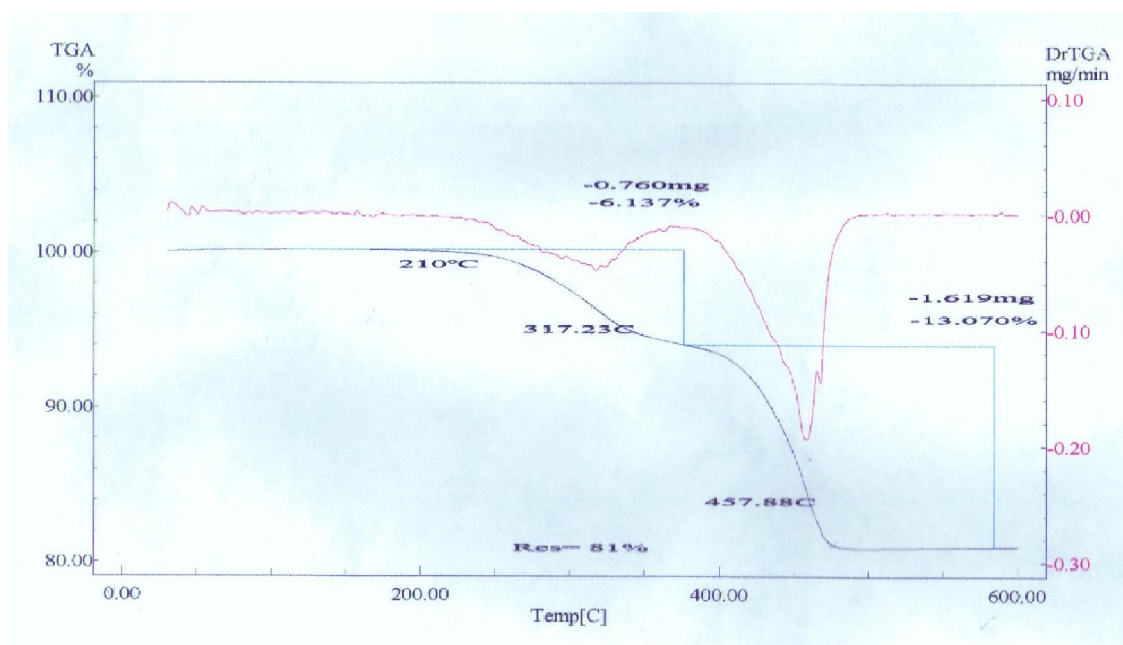


Figura 24: Análise termogravimétrica do corpo a verde

4.9 Retirada do Ligante e Sinterização

Por causa do tamanho dos corpos de prova, considerados grandes se comparados com os de trabalhos similares anteriores como o de Félix (2001), e ainda para diminuir os efeitos de colapsos na retirada do veículo orgânico, já que esta retirada é feita pelo aumento controlado da temperatura, o corpo de prova foi dividido transversalmente ao meio através de uma serra politriz, ficando assim com as dimensões 34,80 mm x 18,15 mm x 10,00 mm.

Tentativas de rampas de temperatura para retirada do ligante e sinterização foram elaboradas baseando-se nos resultados da análise de TGA. Após alguns resultados insatisfatórios, visto que as peças sinterizadas ficavam curvadas e empenadas, utilizou-se a rampa de aquecimento descrita na Tabela 5 e apresentada graficamente pela Figura 25.

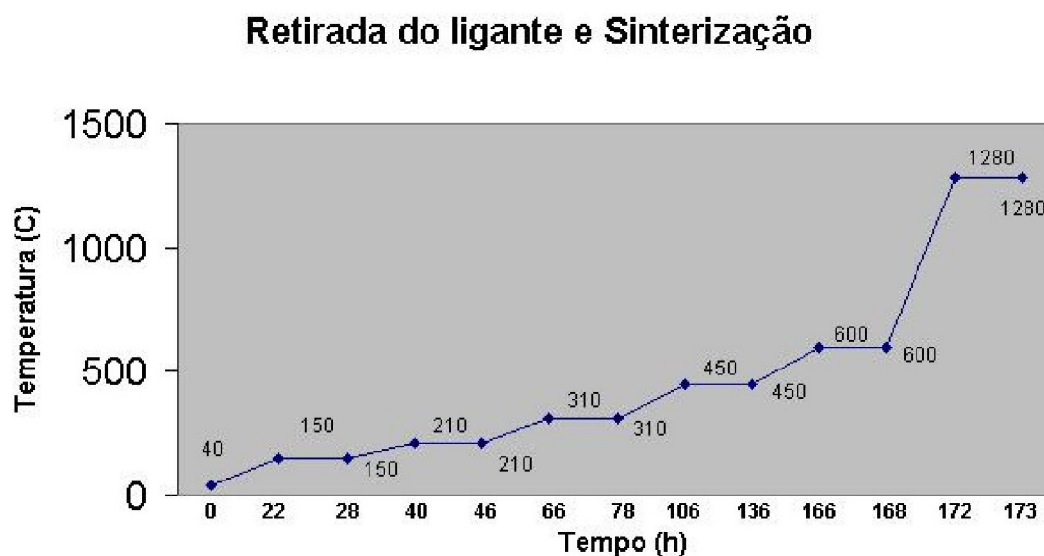


Figura 25: Curva de aquecimento utilizada para retirada do ligante e Sinterização

Diversas temperaturas foram utilizadas para a queima ou sinterização das peças de modo que fosse encontrada uma que resultasse em melhores propriedades. Como descrito no item 3.2.10, as temperaturas de sinterização usadas nesse trabalho foram 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1280 °C.

Apesar de manuseáveis as peças aquecidas a 1150 °C e 1200 °C ainda apresentavam aparência porosa. As Figuras 26 e 27 mostram as micrografias das peças queimadas nessas temperaturas, onde é possível notar a existência de partículas de pó, sinal de que a sinterização não aconteceu por completo.

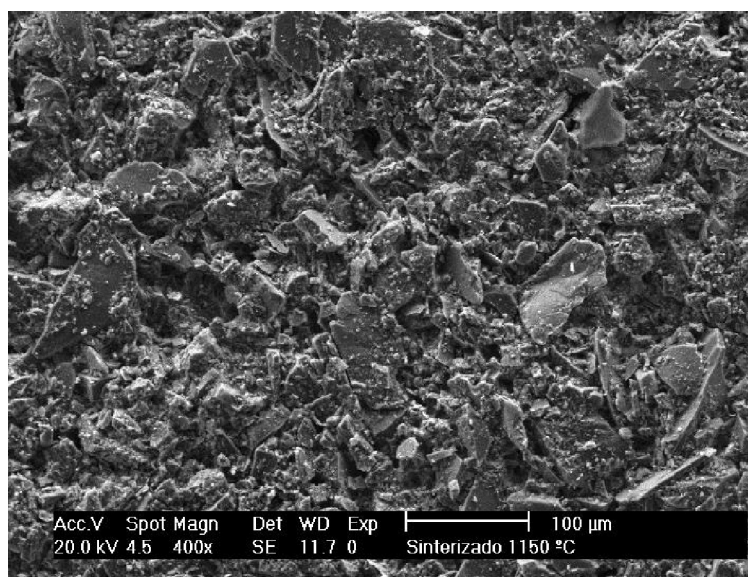


Figura 26: Micrografia do granito sinterizado a 1150 °C por 1 hora

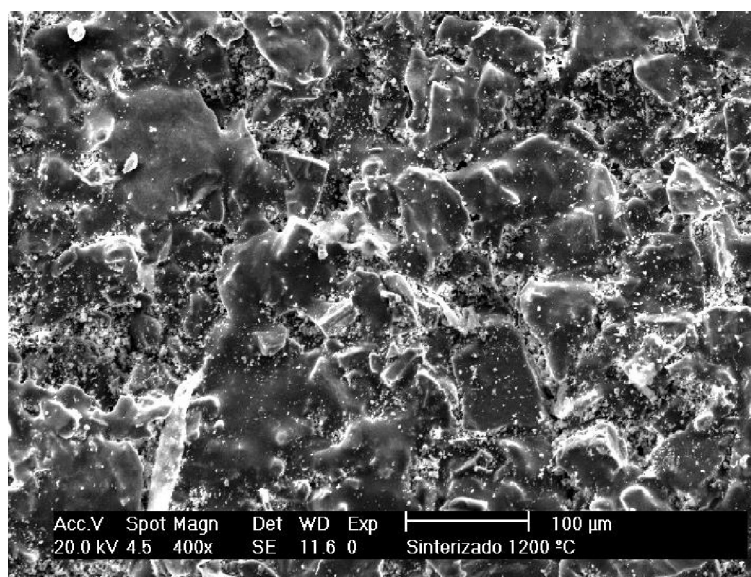


Figura 27: Micrografia do granito sinterizado a 1200 °C por 1 hora

As peças queimadas a 1250 °C e 1280 °C apresentaram aspecto superficial totalmente diferentes das submetidas a temperaturas mais baixas como mostram as Figuras 28 e 29. Estas peças têm superfícies com aspecto uniforme e brilhante, como se tivessem sido esmaltadas, e uma resistência aparentemente maior apresentando ainda um "ruído vítreo" quando submetidos a pequenos choques. Supõe-se que, a temperaturas mais elevadas, ocorra uma vitrificação. Essa suposição baseia-se no fato do aparecimento da fase líquida proveniente da fusão dos minerais presentes no granito. Não houve constatação nessas peças da presença de dendritas, ou seja, fases formadas durante o crescimento do grão.

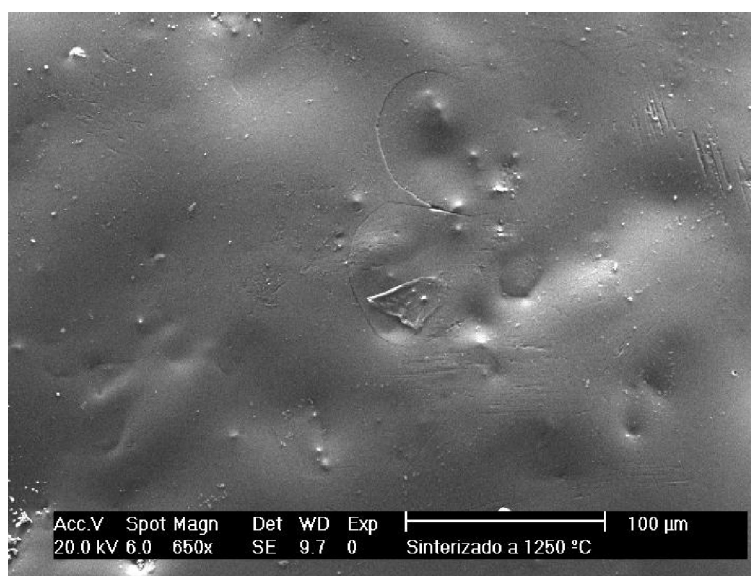


Figura 28: Micrografia do granito sinterizado a 1250 °C por 1 hora

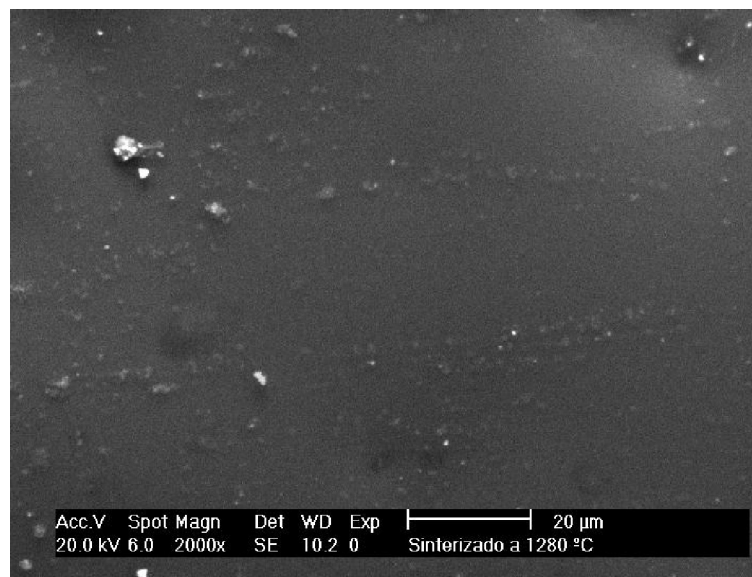


Figura 29: Micrografia do granito sinterizado a 1280°C por 1 hora

O aspecto macroscópico das peças queimadas pode ser visualizado na Figura 30. Da esquerda para a direita tem-se: 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1280 °C.



Figura 30: Peças sinterizadas (da esquerda para direita): 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1280 °C

4.10 Caracterização das Propriedades Físicas da Peça Sinterizada

4.10.1 Contração Linear e Mássica

Após a queima das peças moldadas por injeção, foi medida a contração linear destas nas temperaturas de 1150⁰ C e 1200⁰ C. As peças sinterizadas a 1250⁰ C e 1280⁰ C apresentaram formato irregular, o que dificulta uma medição precisa da contração linear.

Observando a Tabela 7, onde são apresentados os resultados das medidas de contração linear a partir do método descrito no item 3.2.11.1, verifica-se pequenas contrações nas peças além da proximidade dos valores nas duas temperaturas.

Tabela 7: Resultados das medidas de contração linear

Temperaturas	Contração Linear
1150 ⁰ C	1,18%
1200 ⁰ C	1,28%

As peças utilizadas nesse trabalho foram pesadas antes da retirada do ligante e após a queima. Verificou-se uma perda de massa de 16,87 %, valor razoavelmente próximo dos 19% de veículo orgânico usados na mistura.

4.10.2 Densidade e Porosidade

Os resultados do cálculo de densidade e da medida da porosidade para as temperaturas de sinterização aplicadas nessa pesquisa são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Densidade e porosidade de amostras das peças sinterizadas

Temperaturas	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)
1150 ⁰ C	1,6261	25,50 %
1200 ⁰ C	1,5308	24,00 %
1250 ⁰ C	2,4865	2,27 %
1280 ⁰ C	2,3240	1,51 %

4.10.3 Determinação da Dureza

Nas peças sinterizadas a 1150⁰C e a 1200⁰C não foram registradas valores de dureza confiáveis, pois devido a irregularidade e porosidade dessas superfícies, ver Figuras 26 e

27, as marcas do penetrador do durômetro na peça não podiam ser medidas.

Os resultados da microdureza Vickers nas peças sinterizadas a a 1250 °C e a 1280 °C, são apresentas na Tabela 9.

Tabela 9: Microdureza das peças sinterizadas

TS das peças	Dureza (HV1)
1250 °C	520,43
1280 °C	785,38

onde TS é a temperatura de sinterização.

Seguindo o mesmo procedimento realizado nas peças sinterizadas, foi medida a microdureza da rocha virgem do granito Branco Savana, obtendo-se um resultado igual a 882 HV1. Embora o resultado desse teste tenha apresentado um valor próximo do obtido na peça sinterizada a 1280 °C, o desvio padrão de 473 HV1 verificado no ensaio, pode indicar que a análise realizada na rocha virgem representa na realidade, as durezas dos minerais que a compõem.

5 *Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros*

A partir dos resultados obtidos no decorrer da pesquisa aqui descrita, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- O material selecionado para a investigação foi o resíduo proveniente da extração de uma rocha de valor comercial denominada Granito Branco Savana, que exibe cor branca acinzentada, com matriz amarelada e granulação grosseira. É constituída por plagioclásio, feldspato potássico, quartzo, micas e acessórios, e sua composição varia do granito "stricto sensu" a monzogranito, podendo ser classificada como Biotita Granito ou Biotita Monzogranito;
- A composição química dos principais minerais constituintes da rocha é formada por: Biotitas- $\text{Si}_{(5,713-5,731)} \text{Al}^{IV}_{(2,269-2,287)} \text{Al}^{VI}_{(1,231-1,236)} \text{Ti}_{(0,164-0,171)} \text{Fe}^{+2}_{(2,783-2,811)} \text{Mn}_{(0,027-0,034)} \text{Mg}_{(2,097-2,102)} \text{Ba}_{(0,001-0,002)} \text{Ca}_{(0,000-0,004)} \text{Na}_{(0,031-0,041)} \text{K}_{(1,978-2,026)} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$; Muscovitas- $\text{Si}_{(6,124-6,173)} \text{Al}^{IV}_{(2,00)} \text{Al}^{VI}_{(3,00)} \text{Ti}_{(0,003-0,024)} \text{Fe}^{+2}_{(0,133-0,147)} \text{Mn}_{(0,000-0,004)} \text{Mg}_{(0,002-0,186)} \text{Ca}_{(0,000-0,003)} \text{Na}_{(0,058-0,098)} \text{K}_{(1,756-1,799)} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$; Cloritas- $\text{Si}_{(5,198-6,586)} \text{Al}^{IV}_{(1,415-2,802)} \text{Al}^{VI}_{(2,870-3,413)} \text{Ti}_{(0,000-0,133)} \text{Fe}^{+2}_{(6,409-8,607)} \text{Mn}_{(0,110-0,158)} \text{Mg}_{(0,169-0,266)} \text{Ca}_{(0,000-0,042)} \text{Na}_{(0,002-0,015)} \text{K}_{(0,004-0,997)} \text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$; e Feldspatos- $\text{Ab}_{(0,7-31,1)} \text{Or}_{(68,7-99,3)}$ e $\text{Ab}_{(91,4-98,7)} \text{An}_{(0,0-7,9)}$, correspondendo às relações, $\text{Si}_{(11,943-12,057)} \text{Al}_{(3,929-4,061)} \text{Na}_{(0,029-1,222)} \text{K}_{(2,699-3,901)}$ e $\text{Si}_{(11,690-12,039)} \text{Al}_{(3,944-4,315)} \text{Ca}_{(0,034-0,309)} \text{Na}_{(3,595-3,868)} \text{K}_{(0,017-0,069)}$;
- O pó no estado bruto, isto é, como retirado da pedreira, mostrou-se extremamente grosseiro e inadequado à técnica utilizada, pois a moldagem por injeção realizada com esse pó bruto resultou em peças deformadas devido ao preenchimento insuficiente da mistura no molde;

- Foram realizados processos de moagem e peneiramento a fim de se obter um pó com características mais favoráveis ao processamento, resultando no tamanho médio de partícula de cerca de $37\mu\text{m}$. Embora ainda muito elevado, para o caso de peças cerâmicas injetadas com alto desempenho mecânico, o valor de tamanho médio de partícula obtido foi considerado satisfatório pois os métodos de produção de pó disponíveis não permitem atingir patamares ideais para moldagem por injeção. Além disso, vale considerar que o produto final obtido com esse pó não será submetido a esforços mecânicos significativos;
- O pó foi caracterizado por microscopia eletrônica antes e após a cominuição, mostrando a diminuição na razão de aspecto com a moagem;
- A análise por difração de raios-X do pó após a moagem, comprovou a presença das fases determinadas na análise petrográfica da rocha. A comparação dos resultados das duas análises estão detalhados na Tabela 6, e mostra que os resultados nas concentrações dos elementos estão aproximadamente em acordo;
- Os ensaios reológicos de misturas pó-ligante permitiram a otimização do teor de pó, sendo possível injetar-se misturas com uma proporção de 81% de pó de granito e 19% de ligante em peso. Tais valores são usuais em moldagem por injeção a baixas pressões;
- O comportamento da mistura injetada, com proporção de 81% de granito e 19% de veículo orgânico em peso, e a uma temperatura de 125°C , é aproximadamente pseudoplástico, o que é compatível com a moldagem cerâmica por injeção;
- O número de peças que se consegue injetar sem macrodefeitos, seguindo-se os procedimentos adotados neste trabalho, é muito reduzido. Isso mostra que, apesar de factível do ponto de vista técnico, a injeção desse pó precisa ser otimizada para se tornar economicamente viável;
- A retirada do ligante é outra etapa bastante crítica do processo, pois a sua otimização do ponto de vista da não introdução de defeitos pode inviabilizar economicamente o processo. No presente caso, a faixa de aquecimento para retirada do ligante se deu entre a temperatura ambiente até 600°C ;
- A sinterização do pó, apesar de ser uma etapa de fácil realização, não foi otimizada. Em geral, os cuidados que devem ser tomados referem-se apenas à taxa de aquecimento, que não deve ser exagerada (inferiores a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e à temperatura de sinterização, que foi determinada empiricamente como cerca de 1250°C ;

- As peças sinterizadas a essa temperatura exibem uma aparência vitrificada e emitem um som vítreo quando submetidas a pequenos impactos;
- A porosidade das peças diminui bruscamente com o aumento da temperatura de sinterização, chegando a valores de 2,27% e 1,51% para 1250 °C e 1280°C, respectivamente. No entanto, a 1280 °C as peças se apresentam bastante deformadas, o que dificulta as medições e determinação de propriedades;
- A densidade das peças sinterizadas a 1250 °C e acima estão bem próximas de valores anteriormente obtidos para outros pós de granito sinterizados bem como do valor determinado para a rocha virgem.
- A microdureza Vickers aumenta com a elevação da densidade das peças, e com a diminuição da porosidade, como já era de se esperar. Um comportamento aparentemente anômalo é observado nas peças sinterizadas a 1280 °C: diminuição da porosidade e da densidade, e dureza bastante elevada. Esses resultados talvez possam ser explicados pela excessiva deformação exibida por essas peças, como mencionado acima, o que dificulta altas precisões de medição. Os valores de dureza são compatíveis com os da rocha virgem.
- Considerando-se que o objetivo principal deste trabalho era demonstrar que o resíduo poderia ser injetado sem a necessidade de um beneficiamento caro nem muito elaborado, as propriedades obtidas foram consideradas boas.

A seguir são apresentadas algumas sugestões para a continuação deste trabalho ou para trabalhos futuros com moldagem por injeção de pós residuais de granito:

- Adequar as características do pó ao processo de moldagem por injeção, utilizando outros procedimentos de cominuição, produzindo pós mais finos;
- De posse desse pó mais fino, otimizar as proporções da mistura pó-ligante, aumentando a produtividade da injeção;
- Estudar outras rampas de retirada do ligante, de forma a acelerar essa etapa sem comprometer a qualidade final das peças;
- Estudar a sinterização do pó, permitindo uma determinação mais precisa da temperatura ótima de sinterização, bem como realizar um acompanhamento da evolução microestrutural do granito durante o processo;

- Realizar ensaios mecânicos que permitam uma melhor caracterização das peças, o que será importante para se determinar potenciais aplicações das peças obtidas com esse material.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, S. L. M. de; PONTES, I. F. Aproveitamento de rejeitos de pedreiras e finos de serrarias de rochas ornamentais brasileiras. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ROCHAS ORNAMENTAIS, 1.; SEMINÁRIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE, 2., 2001, Salvador. *Anais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 89–94.
- ARTHAUD, M. H. et al. Main structural features of precambrian domains from Ceará (ne brazil). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BASEMENT TECTONICS, 14., 1998, Ouro Preto. *Abstracts*. Ouro Preto: DEGEO-UFOP-IBTA, 1998. p. 84–85.
- CAJATY, A. A. et al. Rochas ornamentais do Ceará: Aproveitamento de rejeitos da pedreira asa branca em Santa Quitéria - CE. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ROCHAS ORNAMENTAIS, 1.; SEMINÁRIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE, 2., 2001, Salvador. *Anais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 101–106.
- CAJATY, A. A.; NOGUEIRA NETO, J. Aproveitamento de rejeitos em forma de bloquetes da pedreira asa branca, Santa Quitéria-CE. In: _____. *Rochas Industriais: Pesquisa geológica, exploração, beneficiamento e impactos ambientais*. Fortaleza: Edições Livro Técnico, 2003. cap. 4.3, p. 329–340.
- CARNEIRO FILHO, A.; MORAIS, J. O. de. Impactos ambientais na extração e medidas de reabilitação no batólito granítico meruoca-rosário, estado do Ceará. In: _____. *Rochas Industriais: Pesquisa geológica, exploração, beneficiamento e impactos ambientais*. Fortaleza: Realce, 2003. cap. 5.1, p. 389–424.
- CHIODI FILHO, C. Situação e perspectivas brasileiras no setor de rochas ornamentais e de revestimento. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ROCHAS ORNAMENTAIS, 1.; SEMINÁRIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE, 2., 2001, Salvador. *Anais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p. 2–12.
- DEER, A. W.; HOWIE, A. W.; ZUSSMAN, J. *Minerais Constituintes das Rochas - uma Introdução*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966.
- FÉLIX, P. C. G. *Estudo da Viabilidade Técnica da Moldagem por Injeção a Baixas Pressões de Pó Residual de Granito*. 67 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.
- FRASCÁ, M. H. B. de O.; SARTORI, P. L. P. Minerais e rochas. In: _____. *Geologia de Engenharia*. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. cap. 2, p. 15–38.
- FUJIMORI; FERREIRA, S. .; ANDRADE, Y. *Introdução ao Uso do Microscópio Petrográfico*. Salvador: Edições UFBA, 1987.

GERMAN, R. M. *Injection Molding*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1990.

GERMAN, R. M.; BOSE, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1997.

GOMES, C. B. Microsonda eletrônica: Princípios e aplicações na geologia. In: _____. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. São Paulo: Edgard Blücher-Prominério, 1984. p. 160–208.

HWANG, K. S.; HSIEH, Y. M. Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of power injection molded parts. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, p. 245–253, Fevereiro 1996.

LIVALTER, E. A. *A Importância do Ensino de Mineralogia Geral ao Curso de Licenciatura em Química*. 47 p. Monografia (Licenciatura em Química) — Curso de Licenciatura em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

MAITRE, R. W. L. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommisssion on the Systematics of Igneous Rocks*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1989.

MANGELS, J. A. *Low Pressure Injection Molding*. [S.l.]: American Ceramic Society Bulletin, v. 73, 1994.

MEDEIROS, J. B.; ANDRADE, M. M. de. *Manual de Elaboração de Referências Bibliográficas: A nova NBR 6023:2000 da ABNT: Exemplos e comentários*. São Paulo: Atlas, 2001.

MOTHÉ, H. F. et al. Thermal and mechanical study from granite and marble industry reject. *Thermochimica Acta*, v. 392-393, p. 47–50, 2002.

MUTSUDDY, B. C.; FORD, R. G. *Ceramic Injection Molding*. London: Chapman & Hall, 1995.

NEVES, G. de A. *Reciclagem de Resíduos da Serragem de Granitos para Uso como Matéria-Prima Cerâmica*. 242 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) — Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2002.

NOGUEIRA NETO, J. de A. *Evolução Geodinâmica das Faixas Granulíticas de Granja de Cariré, Extremo Noroeste da província Borborema*. 239 p. Tese (Doutorado em Geologia) — Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.

NOGUEIRA, R. E. F. Q. *Processing and Properties of Moulded Alumina Bodies*. 166 p. Tese (Doctor of Philosophy in Materials Engineer) — Department of Materials Technology, Brunel University, Brunel, 1992.

PEITER, C. C.; CHIODI FILHO, C. *Rochas Ornamentais no Século XXI: Bases para uma política de desenvolvimento sustentado das exportações brasileiras*. Rio de Janeiro: CETEM/ABIROCHAS, 2001.

PEREIRA, E. B.; ROBERTO, F. A. da C.; AMARAL, M. Situação atual e diagnóstico do setor de rochas ornamentais do nordeste. In: _____. *Estudo Econômico Sobre Rochas Ornamentais do Nordeste v.5*. Fortaleza: Instituto Euvaldo Lodi-IEL, 1997.

REED, J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York: John Wiley & Sons, 1988.

ROBERTO, F. A. da C. *Rochas Ornamentais do Ceará: Geologia, lavra, beneficiamento e mercado*. 225 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) — Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

SAUERBRONN, W. M. *Mapeamento Geológico da Porção Oriental da Serra do Barriga e Sua Aplicação no Setor de Rochas Ornamentais*. 94 p. Monografia (Graduação em Geologia) — Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

SILVA, D. C. e; VIDAL, F. W. H. Aproveitamento econômico de rejeitos de lavra de granitos nas pedreiras: Rosa iracema e vermelho filomena. In: _____. *Rochas Industriais: Pesquisa geológica, exploração, beneficiamento e impactos ambientais*. Fortaleza: Edições livro Técnico, 2003. cap. 4.4, p. 341–360.

SOUSA, J. F. de; CARVALHO, O. de L. Estudo de rochas ornamentais do ceará. In: _____. *Rochas Industriais: Pesquisa geológica, exploração, beneficiamento e impactos ambientais*. Fortaleza: Edições Livro Técnico, 2003. cap. 4.1, p. 277–303.

SZABÓ, G. A. J.; BABINSKI, M.; TEIXEIRA, W. Rochas Ígneas. In: _____. *Decifrando a Terra*. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. cap. 16, p. 327–346.

TRESSOLDI, M.; CONSONI Ângelo. Disposição de resíduos. In: _____. *Geologia de Engenharia*. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. cap. 21, p. 343–360.

TRUNEC, M.; CIHLAR, J. Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 13, p. 2231–2241, 2002.

VIDAL, F. W. H.; BESSA, M. de F.; LIMA, M. A. B. *Avaliação das Rochas Ornamentais do Ceará Através de Suas Características Tecnológicas*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999.