



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

USO DE REJEITOS DO GRANITO RAIN FOREST PARA A
PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS COM BAIXA
ABSORÇÃO DE ÁGUA

Daniel Henrique Pires Cabral

Fortaleza – CE

Dezembro de 2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

USO DE REJEITOS DO GRANITO RAIN FOREST PARA A
PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS COM BAIXA
ABSORÇÃO DE ÁGUA

Daniel Henrique Pires Cabral

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira

Co-orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Fortaleza – CE

Dezembro de 2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DANIEL HENRIQUE PIRES CABRAL

“USO DE REJEITOS DO GRANITO RAIN FOREST PARA A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS COM BAIXA ABSORÇÃO DE ÁGUA”

A Comissão de Dissertação composta pelos professores Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; José Marcos Sasaki, da Universidade Federal do Ceará e Divanira Ferreira Maia, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, considera o candidato:

Aprovado com Louvor

Aprovado

Não Aprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 11 de dezembro de 2009.

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
Presidente e Orientador

Prof. Dr. José Marcos Sasaki
Membro

Prof.ª Dr.ª Divanira Ferreira Maia
Membro

A Deus
A minha mãe Socorro e ao meu pai Cabral
Ao meu filho Rodrigo
À minha esposa Zélia
Ao meu irmão Rafael

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado o dom da vida.

Aos meus pais e minha tia Auxiliadora, que apesar das dificuldades encontradas, sempre incentivaram meus estudos. Ao meu irmão Rafael por sua força e incentivo mesmo que a distância.

À minha esposa Zélia, pelo apoio, carinho, amizade e por estar sempre ao meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu filho Rodrigo, por ser mais um grande motivo de felicidade em minha vida.

Aos professores Ricardo e Sasaki, respectivamente orientador e co-orientador deste trabalho, por terem acreditado em mim, pelas orientações, ensinamentos e amizade.

À professora Raquel, pelos seus ensinamentos e colaborações.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de realização do mestrado.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pelos ensinamentos.

A toda equipe de Coordenação do Mestrado, pela presteza no atendimento às necessidades documentais e burocráticas.

Ao amigo Edvan, pelo seu grande e fundamental incentivo para que eu fizesse o mestrado.

A todos os colegas da pós-graduação, pela excelente convivência, descontração, solidariedade e compartilhamento de experiências.

Ao NUTEC, em especial à Dra. Fátima Torquato pelo seu incentivo e compreensão e ao Prof. Dr. Torquato pelos seus ensinamentos.

A todos não citados que, de forma direta ou indireta, contribuíram para realização deste trabalho.

A Capes pela concessão da bolsa que me possibilitou a realização deste trabalho.

RESUMO

O setor de construção civil tem impulsionado a demanda pela extração de rochas naturais como mármore e granito para fins ornamentais e de revestimento. Por outro lado esta atividade tem ocasionado problemas ambientais relacionados com rejeito proveniente das fases de beneficiamento destes materiais pétreos. A extração gera uma grande quantidade de resíduos, onde não há uma destinação final específica. O ato de reciclar é atualmente visto como uma solução que permite reunir os benefícios da conservação do meio ambiente com as vantagens econômicas do reaproveitamento de substâncias e materiais, alguns escassos ou renováveis, contribuindo assim para a prática do desenvolvimento sustentável. O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo sobre a viabilidade técnica da utilização dos rejeitos do granito Rain Forest como matéria-prima alternativa para a fabricação de revestimento cerâmico de baixa absorção de água. O resíduo foi caracterizado por fluorescência de raios X, difração de raios X, área superficial específica, análises termogravimétrica e térmica diferencial. Após essas caracterizações, foram confeccionados corpos-de-prova queimados em forno mufla nas temperaturas de 1155, 1165, 1175, 1185 e 1195 °C. Em seguida determinaram-se as propriedades físico-mecânicas tais como: retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão em 3 pontos, microdureza e microscopia. Os resultados mostraram que o resíduo estudado pode ser considerado como matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos e revestimentos do tipo porcelanato. Embora em todas as temperaturas avaliadas os resultados da absorção de água sejam compatíveis com os exigidos pela NBR 13818/1997, quando analisados todos os resultados obtidos neste trabalho, os corpos-de-prova sinterizados a 1175°C apresentaram uma pequena vantagem sobre os outros, pois, não sofreram de alguns inconvenientes como um início de perda da estabilidade dimensional observada nos corpos-de-prova sinterizados a 1195°C.

Palavras-chaves: Rejeito, granito, matéria-prima, grês-porcelanato

ABSTRACT

Increase of building construction in Brazil has enhanced the need for the exploitation of dimensional and ornamental stones. On the other hand, this activity has caused environmental problems due to the vast amount of residues created by the extraction and processing of granites and marble stones. Recycling of such residues is seen, nowadays, as a possible solution that allies the benefits of environmental conservation to the economic advantages of reuse of sometimes scarce materials, thus contributing to the sustainable development. The present work studies the technical viability of using 'Rain Forest' granite rejects as an alternative raw material for the fabrication of ceramic tiles with low water absorption. Residues of the 'Rain Forest' granite were crushed, ground and sieved. The resulting powder was characterized by x-ray diffraction and x-ray fluorescence and thermoanalysis (TGA and DTA). Specific surface area of the powder was also determined by BET. Test samples were prepared by pressing prismatic bars from the powder. These bars were sintered in a muffle furnace, in air, at the temperatures of 1155, 1165, 1175, 1185 and 1195°C. Physical and mechanical properties were determined by several measurements, tests and technique such as: linear retraction upon firing, water absorption, apparent porosity, apparent specific gravity, modulus of rupture (3-pt bending), Knoop microhardness, and microscopy (both optical and SEM). Results obtained have shown that the residues investigated can be used as a raw material for the tile industry. Results of water absorption tests for samples sintered at the five temperatures studied are compatible with those required by the brazilian standards (NBR 13818/1997). However, after a careful analysis of all the results obtained in this research, it can be said that the test samples sintered at 1175°C presented slightly better characteristics, since they did not suffer from dimensional instabilities like the ones observed with samples sintered at 1195°C.

Keywords: residues, granite, raw-materials, ceramic tiles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Principais produtores de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2008)	7
Figura 2.2 – Principais consumidores de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2008)	7
Figura 2.3 – Fotografia de um piso revestido com grês-porcelanato	11
Figura 2.4 – Composição de vários corpos tri-axiais de cerâmica branca (NORTON, 1973)	14
Figura 2.5 – Fluxograma do processo de fabricação do grês-porcelanato (HECK, 1996) .	19
Figura 2.6 – Moinho de bolas	21
Figura 2.7 – Estágios da compactação: (a) enchimento; (b) fechamento; (c) prensagem; (d) ejeção	24
Figura 2.8 – Forno a rolos utilizado para queima de placas de grês-porcelanato (BIFFI, 2002)	28
Figura 2.9 – Etapas do processo de sinterização: a) partículas de pó; b) estágio inicial; c) estágio intermediário; d) estágio final (GERMAN, 1997)	29
Figura 2.10 – Rio dos Monos (Cachoeiro de Itapemirim - ES) com as suas margens assoreadas pelo descarte de rejeito. Fonte: (MOTHÉ FILHO <i>et al.</i> , 2005)	31
Figura 3.1 – Forno EDG, modelo F-1700	34
Figura 3.2 – Corpos-de-prova após sinterização	34
Figura 3.3 – Fluxograma da metodologia experimental adotada	35
Figura 3.4 – Fluorescência de Raios X / Rigaku (ZSX Mini II)	36
Figura 3.5 – Difratorômetro de Raios X / Rigaku (DMAXB)	37
Figura 3.6 – Analisador térmico Shimadzu, modelo TA 60h	38
Figura 3.7 – Esquema do Ensaio de Flexão em 3 Pontos	42
Figura 4.1 – Difração de Raios X – Pó do Granito <i>Rain Forest</i>	47
Figura 4.2 – Difração de Raios X das amostras sinterizadas: (a) 1155 °C; (b) 1165 °C; (c) 1175 °C; (d) 1185 °C; (e) 1195 °C.	49
Figura 4.3 – TG e DTA	50
Figura 4.4 – Corpos-de-prova após sinterização	52

Figura 4.5 – Absorção de Água	53
Figura 4.6 – Retração Linear de Queima	54
Figura 4.7 – Porosidade Aparente	55
Figura 4.8 – Massa Específica Aparente	56
Figura 4.9 – Resistência à Flexão	58
Figura 4.10 – Micrografia em microscópio eletrônico de varredura (200x) da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) 1155 °C; b) 1165 °C; c) 1175 °C; d) 1185 °C; e) 1195 °C	61
Figura 4.11 – Micrografia em microscópio eletrônico de varredura (1000x) da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) 1155 °C; b) 1165 °C; c) 1175 °C; d) 1185 °C; e) 1195 °C	62
Figura 4.12 – Micrografia em microscópio óptico (500x) da superfície de fratura de uma peça sinterizada a 1165 °C e atacada com ácido fluorídrico 20% por 10s.	64
Figura 4.13 – Micrografia em microscópio óptico (500) da superfície de fratura de uma peça sinterizada a 1195 °C e atacada com ácido fluorídrico 20% por 10s.	64
Figura 4.14 – Microdureza Knoop	65
Figura 4.15 – Micrografia da impressão do microdurômetro na peça sinterizada a 1195 °C.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação das cerâmicas para revestimento segundo a absorção de água	9
Tabela 2.2 – Proporção mineralógica dos principais constituintes do granito comercial <i>Rain Forest</i>	32
Tabela 4.1 – Composição química da matéria-prima (% em massa)	45

ÍNDICE

FOLHA DE APROVAÇÃO	I
DEDICATÓRIA	II
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	2
1.2 OBJETIVO GERAL	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS	5
2.2 A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS	6
2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS	8
2.4 GRÊS-PROCELANATO	9
2.5 MATÉRIA-PRIMA	12
2.5.1 ARGILAS	15
2.5.2 CAULIM	15
2.5.3 FELDSPATOS	16
2.5.4 QUARTZO	17
2.6 PROCESSO DE FABRICAÇÃO	18
2.6.1 MOAGEM	20
2.6.2 ATOMIZAÇÃO.....	22
2.6.3 CONFORMAÇÃO POR PRENSAGEM	22
2.6.4 SECAGEM	25
2.6.5 SINTERIZAÇÃO	27
2.6.6 POLIMENTO	30
2.7 INSUMOS UTILIZADOS COM MATÉRIAS-PRIMAS NESTE TRABALHO	30
	IX

3 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	33
3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA	36
3.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	36
3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	36
3.2.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA BET.....	38
3.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	38
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA	39
3.3.1 ANÁLISE VISUAL	39
3.3.2 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RL)	39
3.3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA (ABS)	40
3.3.4 POROSIDADE APARENTE (PA)	40
3.3.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)	41
3.3.6 TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO EM 3 PONTOS	42
3.3.7 MICROSCOPIA	43
3.3.8 MICRODUREZA KNOOP	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA	45
4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	45
4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	47
4.1.3 BET	50
4.1.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA	51
4.2.1 ANÁLISE VISUAL	51
4.2.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA (ABS)	51
4.2.3 RETRAÇÃO LINEAR (RL)	52
4.2.4 POROSIDADE APARENTE (PA)	54
4.2.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)	55
4.2.6 TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO EM 3 PONTOS	57

4.2.7 MICROSCOPIA	59
4.2.7.1 MICROESTRUTURA SEM ATAQUE QUÍMICO	59
4.2.7.2 MICROESTRUTURA COM ATAQUE QUÍMICO	61
4.2.8 MICRODUREZA KNOOP	63
5 CONCLUSÕES	66
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

O setor de construção civil tem impulsionado uma demanda pela extração de rochas ornamentais e de revestimento como mármore e granitos.

No Brasil, a produção de rochas ornamentais e de revestimentos está posicionada num nível bastante elevado, chegando a 8,0 milhões de toneladas no ano de 2007 (ABIROCHAS, 2008).

A Região Nordeste é uma área onde se concentram grandes quantidades de indústrias de beneficiamento, responsáveis pela liberação de centenas de toneladas de resíduo por ano, no meio ambiente. Este quadro de descaso se torna mais preocupante quando se consideram os indicativos de crescimento da produção, despertando a preocupação de ambientalistas e da comunidade em geral, já que aponta para um cenário ainda mais perigoso e danoso ao meio ambiente e à saúde da população (MENEZES *et al.*, 2002).

O estado do Ceará, localizado no Nordeste brasileiro, pelas suas características geológicas, é detentor de uma grande reserva de granitos. Por sua vez, a extração do granito tem criado problemas ambientais, tendo em vista que a sua exploração gera uma grande quantidade de resíduos, os quais são muitas vezes descartados em córregos, ravinas, lagos e rios. Este material forma grandes depósitos à céu aberto criando sérios problemas ambientais como assoreamento de rios, danos à flora e fauna da região, problemas respiratórios em seres vivos além de poluição visual.

Em paralelo a esse cenário, nas últimas décadas, o consumo crescente e o conseqüente aumento da produção industrial, levaram a uma rápida diminuição dos recursos naturais disponíveis (matérias-primas ou fontes de energia) e, conseqüentemente, a elevação dos seus custos.

A competitividade entre as indústrias cerâmicas exige que estas busquem minimizar os custos de produção, sem que prejudiquem os padrões

de qualidade atendendo às normas propostas pelos órgãos nacionais e internacionais de controle de qualidade (MATTEUCCI *et al.*, 2002).

O ato de reciclar é atualmente visto como uma solução que permite reunir os benefícios da conservação do meio ambiente com as vantagens econômicas do reaproveitamento de substâncias e materiais, alguns escassos ou renováveis, contribuindo assim para a prática do desenvolvimento sustentável (MONTEIRO *et al.*, 2006).

Em face dessa situação, é imprescindível a realização de pesquisas que tornem as ações das indústrias mineradoras uma atividade coerente com o desenvolvimento sustentável, ou seja, que permita a maximização dos benefícios da produção minimizando os prejuízos da exploração, reduzindo os impactos no meio ambiente.

1.1 MOTIVAÇÃO

O aproveitamento dos resíduos provenientes da extração do granito para a produção de revestimentos cerâmicos é uma maneira de reciclar, que não só contribui com a preservação do meio ambiente, como também garante mais uma fonte de matéria-prima para a fabricação desses produtos.

Sob esse ponto de vista a utilização dos resíduos da exploração de granitos não deve ser vista apenas como uma questão ambiental, mas pode ser vista igualmente como forma de desenvolver um produto de alta demanda pela construção civil (revestimento cerâmico) mediante a utilização de uma matéria-prima de baixo custo, sendo, portanto, uma promissora oportunidade de mercado.

Estudos no intuito de reutilizar rejeitos de granitos como matéria-prima na indústria cerâmica estão se tornando cada mais mais frequentes. São exemplos de trabalhos já realizados com resultados que mostraram a viabilidade dessas matérias-primas:

a) Lobo (2009) utilizou o rejeito do granito Rosa Iracema como matéria-prima para fabricação de funis para a indústria textil;

b) Silva *et al.* (2005) estudaram os efeitos da incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas;

c) Menezes *et al.* (2002) estudaram o potencial do uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas;

d) Felix (2001) analisou a viabilidade técnica da utilização do pó de granito Asa Branca como matéria-prima para moldagem por injeção a baixa pressão.

1.2 OBJETIVO GERAL

O trabalho proposto tem como objetivo geral analisar a viabilidade técnica da utilização dos rejeitos do granito *Rain Forest*, largamente explorado na região da Serra da Meruoca (CE) como matéria-prima para a fabricação de revestimentos cerâmicos com baixa absorção de água para o setor de construção civil.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Esperava-se ao final deste trabalho, alcançar as seguintes metas:

- traçar um processo alternativo, simples e de baixo custo para a obtenção de peças cerâmicas utilizando-se resíduos pulverulentos de rochas graníticas.

- realizar a caracterização química e mineralógica da matéria-prima e relacionar esta composição com as propriedades do material produzido;

- determinar as propriedades físicas e mecânicas das peças sinterizadas e comparar com os valores exigidos pelas normas técnicas;

- analisar os diversos ensaios realizados e determinar a temperatura de sinterização do material que atribua as melhores características ao produto final;

- definir as aplicações mais adequadas para o produto final.

Para se atingir esses objetivos, foram confeccionados corpos-de-prova utilizando o rejeito do granito.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Conforme a NBR 13816 (1997), placas cerâmicas para revestimento são materiais compostos de argilas e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformadas por extrusão, prensagem, entre outros processos de conformação. As placas são então secadas e sinterizadas.

Os revestimentos cerâmicos são utilizados em larga escala pelo setor de construção civil. Sua aplicação com esses fins teve início com as civilizações do Oriente Próximo e da Ásia, por volta de 500 a.C., sendo seu uso justificado pelo apelo decorativo, durabilidade e facilidade de higienização, porém limitado pelo fator custo.

Não há informações exatas sobre os primeiros revestimentos cerâmicos chegados ao Brasil. Consta que no século XVII, azulejos em estilo barroco começaram a ser encomendados de Lisboa. Esses eram trazidos em forma de painéis e serviam, apenas, como material decorativo. Retratavam cenas da paisagem, do cotidiano da metrópole, divulgando o modo de vida dos portugueses ou cenas bíblicas ajudando nas aulas de catequese (ANFACER, 2008).

No século passado, o uso do azulejo no Brasil tornou-se bem mais frequente, revelando-se um excelente revestimento para nosso clima. Casas e sobrados de muitas cidades brasileiras apresentam o colorido alegre e inalterável que, há mais de cem anos, o azulejo lhes dá (ANFACER, 2008).

A qualidade do produto final é fortemente influenciada pela matéria-prima. As diversas possibilidades de combinação dessas, implicam em uma vasta variedade de tipos de placas cerâmicas.

A fabricação de placas para revestimentos cerâmicos compreende diversas etapas, as quais requerem um rigoroso controle das variáveis

envolvidas, a fim de se obter produtos de acordo com as especificações técnicas do mercado. A sequência normal para a fabricação de revestimentos cerâmicos consiste basicamente em: dosagem, preparação da massa, conformação, secagem, esmaltação e queima (SOUSA, 2003). É na fase de queima que os produtos cerâmicos adquirem as propriedades úteis desejadas.

De uma forma geral, as placas cerâmicas para revestimentos apresentam uma série de características que justificam o constante crescimento da utilização desses produtos, entre essas características pode-se destacar: beleza, alta resistência, durabilidade, facilidade de instalação e higienização, baixa condutividade térmica e elétrica, não propagação de chamas e insensibilidade à luz. Além disso, o Brasil conta com grande número de fabricantes que disponibilizam uma vasta variedade de produtos que se adequam aos consumidores das mais diversas aplicações e classes sociais.

2.2 A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A indústria brasileira de revestimentos cerâmicos ocupa hoje uma posição de destaque no cenário mundial. Segundo a Anfacer (2008), em 2006 o Brasil ultrapassou a Itália em número de produção de revestimentos cerâmicos (ver Figura 2.1), passando a se tornar o segundo maior produtor, atrás apenas da China e Espanha.

Ainda segundo a Anfacer (2008) o Brasil é o segundo maior mercado consumidor do mundo, sendo superado apenas pela China. A Figura 2.2 mostra esses números, onde pode ser observado o crescente aumento no consumo desses produtos por parte de nosso mercado interno.

Em 2007, o Brasil exportou 102 milhões de m² de revestimentos cerâmicos, o que representa apenas um valor aproximado de 15% dos revestimentos cerâmicos produzidos no Brasil. Este número, embora aparentemente pequeno, é suficiente para fazer do Brasil o terceiro maior exportador mundial, sendo os Estados Unidos um dos seus maiores clientes.

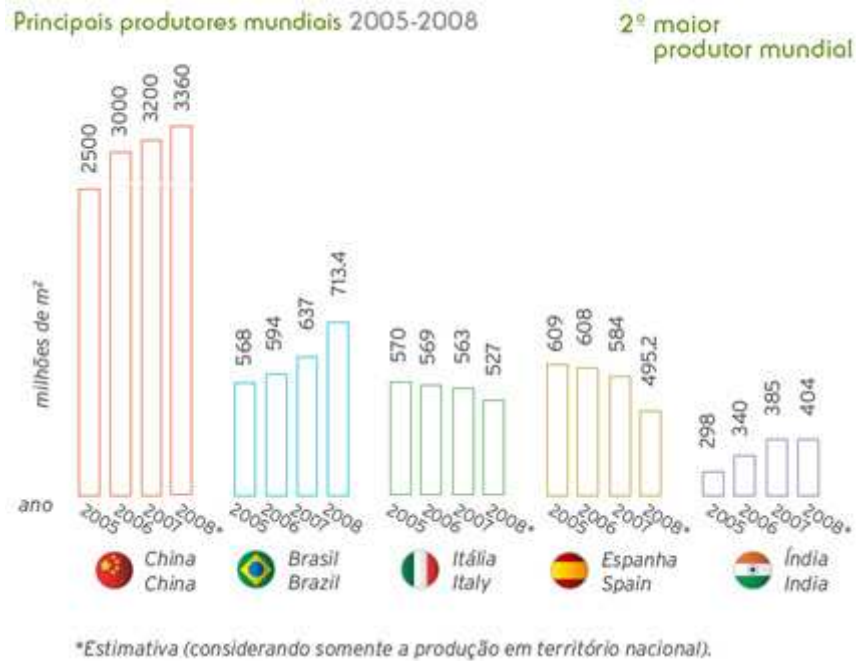


Figura 2.1 – Principais produtores de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2008)

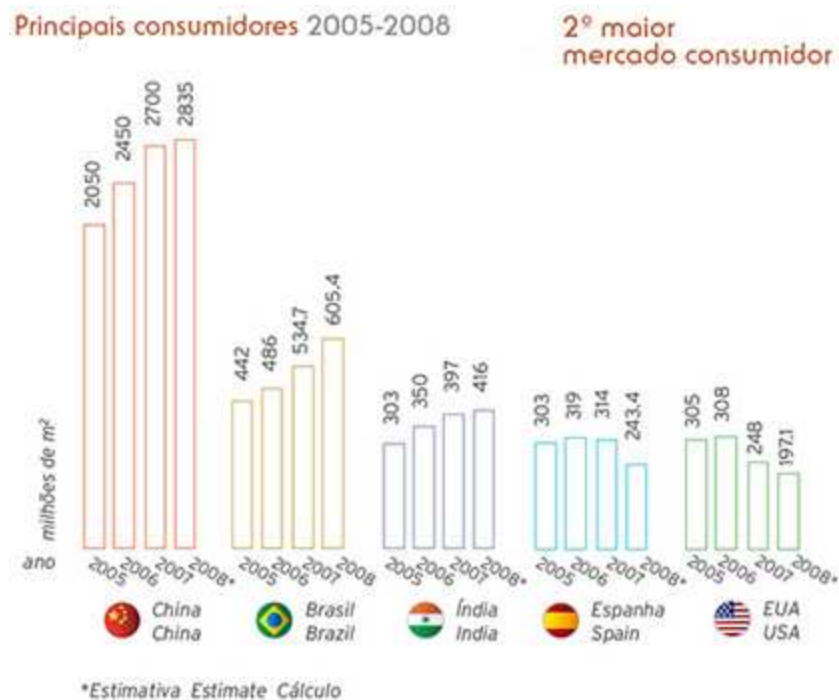


Figura 2.2 – Principais consumidores de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2008)

Os principais fatores que fizeram com que o Brasil chegasse a esses números são: o aumento da demanda mundial por produtos cerâmicos,

tecnologia de ponta incorporada pelas empresas, programas de qualidade e formação de mão-de-obra especializada, melhoria contínua e certificação dos produtos, ampliação da competitividade da indústria, além de maior participação das empresas em feiras e eventos internacionais (BOSCHI, 2004).

2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS

De acordo com Motta *et al.* (1998) as placas cerâmicas para revestimento de pisos e paredes apresentam uma diversidade de produtos, em consequência de uma série de possibilidades de combinações, destacando-se: escolha da massa, forma de preparo, tipo de conformação da peça, tipo de acabamento da superfície, processamento térmico e, conseqüentemente, das características técnicas do produto. Essa grande variedade de produtos gerou a necessidade de classificá-los, de forma que se tenha uma maior disciplina nas formas de produção e comercialização desses produtos (SUDÉRIO, 2005).

Segundo a NBR 13817 (1997), as placas cerâmicas podem ser classificadas de acordo com os seguintes critérios:

- a) esmaltadas (*glazed* ou GL) e não esmaltadas (*unglazed* ou UGL);
- b) métodos de fabricação:
 - placas cerâmicas extrudadas (A);
 - placas cerâmicas prensadas (B);
 - placas cerâmicas produzidas por outros processos (C).
- c) grupos de absorção de água, de acordo com a Tabela 2.1;
- d) quanto à resistência ao manchamento ou classes de limpabilidade: Essa classificação indica a facilidade de remoção das manchas;
- e) quanto à resistência à abrasão, em número de 5;
- f) em relação à resistência ao ataque químico;
- g) análise visual do aspecto superficial: Quando 95% ou mais das peças examinadas não apresentarem defeitos a uma distância padrão de

observação, definida pelo Anexo A da NBR 13818 (1997), o produto é considerado de primeira qualidade.

No entanto, a forma mais usual de se classificar os revestimentos cerâmicos é quanto à absorção de água. A razão é que a absorção de água tem influência direta sobre outras propriedades do produto. A resistência mecânica do produto, por exemplo, é tanto maior, quanto mais baixa for a absorção.

Tabela 2.1 – Classificação das cerâmicas para revestimento segundo a absorção de água

Produto	Grupo	Características	Absorção de água (%)
Grês-porcelanato	Bla	Baixa absorção e resistência mecânica alta	< 0,5
Grês	Blb	Baixa absorção e resistência mecânica alta	0,5 – 3,0
Semi-grês	Blla	Média absorção e resistência mecânica média	3,0 – 6,0
Semi-poroso	Bllb	Alta absorção e resistência mecânica baixa	6,0 – 10,0
Poroso	Blll	Alta absorção e resistência mecânica baixa	10,0 – AA

Fonte: NBR 13818 (1997) - Adaptado

2.4 GRÊS-PORCELANATO

O nome "grês-porcelanato" deriva de "grês", denominação de materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea predominante, e "porcelanato" é o termo que se refere às características técnicas do produto que substancialmente lembra as porcelanas. Pode também ser chamado de "grês fino porcelanato", "granito cerâmico" ou somente "porcelanato" (BIFFI, 2002).

O grês-porcelanato pode ser formulado com critérios de composição muito semelhantes aos da porcelana: mistura de areias de quartzo ou feldspáticas, feldspatos e argilas com um alto teor de caulim. Com relação à microestrutura, a maior parte das porcelanas tri-axiais é formada por uma rede tridimensional de cristais alongados e extremamente pequenos de uma fase

denominada mulita (silicato de alumínio cristalizado), um vidro feldspático que aglomera cristalizações de mulita e o quartzo residual. A obtenção de cristais de mulita bem e uniformemente desenvolvidos ocorre com temperaturas de queima superiores (1200 - 1300 °C) às usuais na fabricação do grês convencional e é a chave para se obter um produto de grês-porcelanato com melhores propriedades tecnológicas face às suas aplicações (RINCÓN; ROMERO, 2001).

Atualmente, o processamento industrial de porcelanato contempla fundamentalmente três etapas: (1) preparação do pó, a partir da moagem e homogeneização das matérias-primas, com posterior secagem, (2) conformação, normalmente por compactação a partir do pó atomizado, com conteúdo de umidade entre 5 e 7% e pressão de compactação entre 35 e 50 MPa; (3) queima, em ciclo rápido entre 45-90 minutos e temperatura máxima entre 1180 e 1250 °C (NONI JR, 2007).

O grês-porcelanato é o revestimento cerâmico que apresenta o menor índice de absorção de água (< 0,5%), baixa porosidade aparente, totalmente vitrificado, esmaltado ou não, branco ou colorido por meio de adição de pigmentos na composição inicial, e feita a partir de uma mistura de caulim (ou argilas cauliníticas), quartzo e feldspato (SANCHEZ, 2003).

Após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e monoqueima), a segunda grande revolução no setor de revestimentos cerâmico deu-se com a concepção do grês-porcelanato (HECK, 1996). Hoje é considerado a última tendência em revestimentos cerâmicos.

Do ponto de vista industrial, o grês-porcelanato – que surgiu nos anos 70 – é associado à evolução conceitual e tecnológica de todas as fases do processo produtivo (a partir da reformulação das massas até a redefinição dos ciclos de queima) e, de outro lado, ao desenvolvimento das técnicas de coloração e decoração. Essa evolução não pode certamente ser considerada estagnada (OLIVEIRA, 1998). Esse produto consegue reproduzir a natureza ao aproximar-se mais que nenhum outro produto cerâmico das propriedades das rochas naturais, chegando, em alguns casos a combinações originais e desconhecidas até o momento (ASCER, 2008).

Atualmente, o grês-porcelanato, quando comparado às demais cerâmicas encontradas no mercado, destaca-se pelas suas excelentes características técnicas e estéticas, caracterizando-se como um produto de qualidade superior, o que lhe garante uma posição de destaque no mercado de revestimentos cerâmicos. Isso se deve à utilização de matérias-primas cuidadosamente selecionadas, rigoroso controle do processo e ao desenvolvimento tecnológico que possibilitou a produção de um produto constituído por fases cristalinas de elevada dureza, muito denso e não-esmaltado. O resultado desse desenvolvimento foi um produto inovador, diversificado, versátil e capaz de atender as mais diversas aplicações usuais na pavimentação de interiores e exteriores. A Figura 2.3 mostra um exemplo de um piso revestido com grês-porcelanato.



Figura 2.3 – Fotografia de um piso revestido com grês-porcelanato

O produto de base é proposto em vários formatos, preferencialmente grande e tendencialmente quadrado (OLIVEIRA, 1998). O desenvolvimento deste tipo de produto foi de grande significado, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que possuem uma

resistência a abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados (HECK, 1996). Como vantagem adicional, o grês-porcelanato se destaca ainda por oferecer uma maior praticidade no assentamento.

O baixo grau de absorção de água do grês-porcelanato implica num menor índice de porosidade e conseqüentemente melhores características mecânicas tais como: resistência à flexão e carga de ruptura, dureza e resistência à abrasão. Outras características que destacam o grês-porcelanato são: excelente resistência ao desgaste, resistência ao ataque químico, resistência ao congelamento, resistência à compressão, resistência a ácidos e álcalis, uniformidade de cores, impermeabilidade e facilidade de instalação e manutenção.

Algumas características tecnológicas do produto estão associadas ao corpo da peça (absorção de água, resistência mecânica e expansão por umidade) outras estão associadas ao esmalte (como resistência à abrasão, resistência ao manchamento e limpabilidade). Também existem aquelas características que dependem tanto do corpo da peça como do esmalte (resistência química e resistência à gretagem) (QUINTEIRO, 1997).

O grês-porcelanato é indicado para ambientes de alto tráfego como escolas, hospitais, *shopping-centers*, supermercados, indústrias, câmaras frigoríficas, dentre outros (HECK, 1996).

2.5 MATÉRIA-PRIMA

De acordo com Van Vlack (1973) as matérias-primas necessárias à fabricação dos produtos cerâmicos originam-se da natureza. Algumas são incorporadas aos produtos em sua forma natural, outras são previamente beneficiadas e processadas. De uma forma generalizada, pode-se afirmar que as matérias-primas utilizadas na fabricação de produtos de larga aplicação e baixo custo (tijolos, telhas, concretos) recebem pouco ou nenhum processamento prévio, ao passo que as matérias-primas para os produtos produzidos em baixa escala para aplicações tecnológicas (cerâmicas para

eletrônica ou eletrotécnica, ferramentas de corte, vidro ópticos) são intensamente beneficiadas, o que justifica o seu maior custo.

A composição de uma massa cerâmica é tri-axial, sendo os seus componentes a argila, o quartzo e o feldspato (LUZ; LINS, 2005). De acordo com Moraes (2007) as matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas (argila, caulim e filito) e não plásticas (quartzo, calcita, dolomita, talco, feldspato, feldspatóide). Embora ambas exerçam funções ao longo de todo o processo produtivo, as plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não plásticas atuam mais na fase de processamento térmico; logo, a cerâmica é composta exclusivamente por materiais inorgânicos, ou mais especificamente, de uma mistura de óxidos.

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

Segundo Van Vlack (1973), o limite para as adições de materiais não-plásticos, tais como o quartzo e o feldspato, é normalmente a trabalhabilidade da matéria-prima nas operações de conformação. A adição de um componente grosseiro e não-plástico a um produto cerâmico plástico introduz a possibilidade de se formar microfissuras, pois estes funcionam como uma fonte de tensões quando os materiais plásticos se contraem ao seu redor. As microfissuras interferem nas propriedades mecânicas do produto final, a menos que a queima permita a “cicatrização” das fissuras.

Pode-se ainda, fazer o uso de aditivos, com o objetivo de melhorar as propriedades reológicas (reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria) das suspensões aquosas, podendo esses serem inorgânicos ou orgânicos. Os aditivos são adicionados à massa em pequenas quantidades, geralmente inferior a 1% (ACIMAC apud FERRARI, 2000).

É requerida uma baixa concentração de óxidos colorantes como Fe_2O_3 e TiO_2 , para evitar contaminações cromáticas da cor natural da massa (OLIVEIRA, 1998).

Uma massa de porcelanato é composta basicamente por uma mistura de argilas, feldspatos, areias feldspáticas, caulins e, às vezes, filitos e aditivos, quando necessários (LUZ, 2008).

O diagrama ternário apresentado na Figura 2.4 ilustra as composições a partir das matérias-primas para fabricação de porcelanas, chamadas de tri-axiais, as quais são: argila caulínica, quartzo e feldspato. As áreas representando os vários corpos tri-axiais são mostradas nos seus lugares adequados. A composição do corpo cerâmico pode ser projetada ou escolhida para fornecer as melhores propriedades em relação à plasticidade, secagem, queima e propriedades do produto.

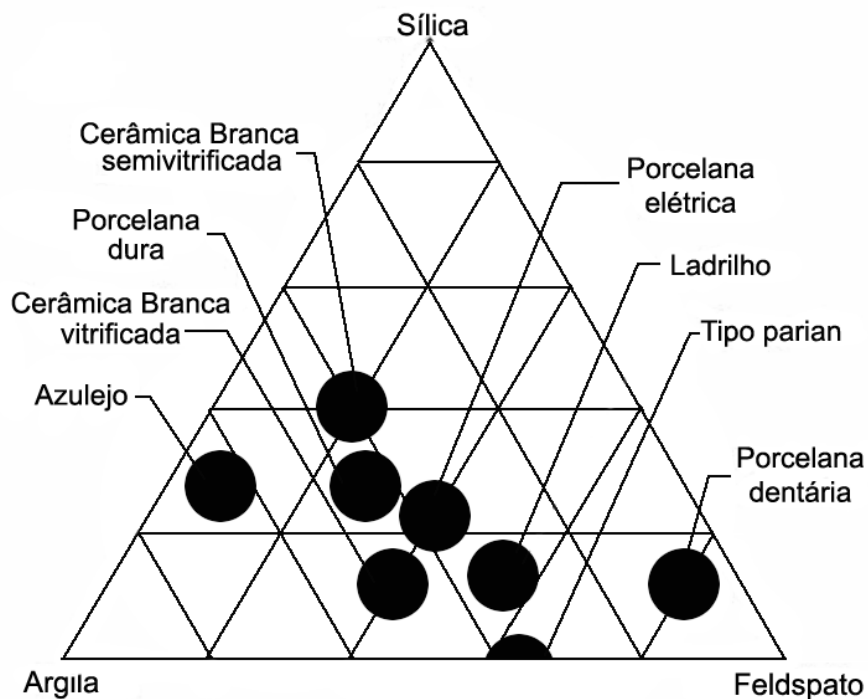


Figura 2.4 - Composição de vários corpos tri-axiais de cerâmica branca (NORTON, 1973)

Segundo Pinheiro (2006), a composição química dos porcelanatos apresenta em média 70% de SiO₂, 20% de Al₂O₃, e o restante de fundentes, como K₂O, Na₂O, CaO, MgO, além de impurezas, como Fe₂O₃ e TiO₂.

2.5.1 ARGILAS

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

A argila tem como função fornecer as características plásticas a verde, tais como trabalhabilidade, melhores propriedades durante a fase de compactação e resistência mecânica após secagem. Quando a água é adicionada aos materiais argilosos, eles se tornam muito plásticos, uma condição conhecida como hidroplasticidade. Os minerais à base de argilas têm estruturas silicáticas complexas; entretanto, uma característica que prevalece é uma estrutura em camadas. Quando água é adicionada, suas moléculas se posicionam entre essas lâminas em camadas e formam uma película fina ao redor das partículas de argila. Dessa forma, as partículas finas ficam livres para se moverem umas sobre as outras, resultando na plasticidade que caracteriza essa mistura (CALLISTER JR, 2002).

2.5.2 CAULIM

O caulim é um minério que faz parte da classe das argilas. Tem grande importância na produção do porcelanato. O caulim confere plasticidade à massa cerâmica, sendo fundamental, do ponto de vista composicional, para aumentar o teor de alumina e auxiliar na brancura do produto (RODRIGUEZ *et al.*, 2004).

Entende-se por caulim, o material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita (deve possuir um teor entre 75 e 85%) e haloisita. É inserido na massa cerâmica em adição ou substituição às argilas plásticas, apresentando plasticidade e resistência mecânica a seco

inferior a essas argilas, mas comportamento na queima semelhante ou superior, além do menor conteúdo de matéria orgânica (MOTTA *et al.*, 1998).

A conformação da massa cerâmica por meio de prensagem requer contribuição suficiente de partículas coloidais, para promover empacotamento e coesão (efeito ligante) das partículas maiores (SANCHEZ, 2003).

A caulinita, na massa cerâmica do porcelanato, é usada em teores que variam de 10% a 15%, por atribuir à massa, características próprias desse material. Além disso, por possuir grande quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3), funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica. A alumina pode tomar parte na formação da fase vítrea do tipo silico-aluminosa, quando se associa com elementos fundentes. Porém, sua constituição predominante ao final da queima é como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que devido a sua estrutura funciona como um esqueleto dos materiais cerâmicos obtidos, contribuindo dessa forma, para o aumento da resistência mecânica (MORAES, 2007).

O caulim tem grande importância no desenvolvimento da microestrutura dos porcelanatos, pois o teor de mulita formada no produto queimado é função do teor de caulim na massa de partida, ou seja, a proporção de mulita cristalizada depende do teor de caulim na massa (SANCHEZ *et al.*, 2001).

2.5.3 FELDSPATOS

Os feldspatos desempenham o papel de fundentes, pois seu ponto de fusão é menor que o dos outros componentes, proporcionando as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação que mais contribuem para a diminuição da absorção de água e porosidade das peças de grês-porcelanato, conferindo-lhes as propriedades desejadas (RODRIGUEZ *et al.*, 2004). Na indústria cerâmica a quantidade de feldspato utilizada varia de acordo com o tipo de produto (LUZ; LINS, 2005).

As temperaturas de fusão teóricas do feldspato variam (1075-1180 °C) dependendo da composição do feldspato. O feldspato contém elementos alcalinos ou alcalino-terrosos e estes interferem nas características durante a sinterização (PRADO, 2007).

Para promover a formação de fase líquida, os elementos mais eficazes são os óxidos de metais alcalinos, Na₂O e K₂O, e alcalinos terrosos, CaO e MgO. Porém nessa fase líquida, um ponto importante é a viscosidade, que pode ser determinada e/ou controlada pela proporção de óxidos formadores de vidro (SiO₂ e Al₂O₃) e dos óxidos modificadores de rede (Na₂O e K₂O) (RODRIGUEZ *et al.*, 2004).

Na fabricação de grês-porcelanatos, os feldspatos são os principais responsáveis pelas características finais do produto. Neste caso, utiliza-se principalmente o microclínio, e a albita em menor proporção, para evitar graves deformações no produto durante a sinterização (BORBA *et al.*, 1996).

2.5.4 QUARTZO

O quartzo, material não-plástico, geralmente já está incorporado a outras substâncias minerais, como argilas, filitos e fundentes feldspáticos (MOTTA, 1998). Possui elevada temperatura de fusão, apresentando pouca alteração durante o tratamento térmico, é relativamente duro e quimicamente não reativo. Quando participa da fusão com os feldspatos, é um componente que equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo. Entretanto, quando não participa das reações, constitui a matriz base da ou das fases cristalinas presentes no material e, conseqüentemente, no produto acabado (OLIVEIRA, 1998). Também ajuda na secagem e liberação dos gases durante a queima. Tem grande importância no controle da dilatação.

Durante a sinterização de massa cerâmica com a presença de quartzo, ocorre um brusco aumento de volume superior a 3%, em torno de 573 °C, o que pode ocasionar o surgimento de trincas. Durante essa transformação, a taxa de aquecimento deve ser lenta. Durante a fase de resfriamento, um resfriamento rápido entre 1250 °C e 1100 °C evita a cristalização da

crystalita. Entre 573 °C, 300 °C e 200 °C ocorrem mudanças físicas na sílica o que torna recomendável um resfriamento lento nesses pontos.

Durante a sinterização dos porcelanatos, o quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina – a mulita – se forma. O produto queimado é constituído por uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas (SANCHEZ *et al.*, 2001).

2.6 PROCESSO DE FABRICAÇÃO

Um dos aspectos fundamentais da produção de placas cerâmicas de grês-porcelanato está na obtenção de valores muito baixos de porosidade. Este aspecto está ligado, além das características da matéria-prima, às condições do processo (PINHEIRO, 2006).

O desafio na produção do grês-porcelanato começa na seleção das matérias-primas. É fundamental manter a homogeneidade do lote e atender às especificações, a fim de evitar variações de tonalidade e variações na fundência da composição (HECK, 1996).

O critério de seleção da matéria-prima cerâmica está diretamente ligada as propriedades requeridas para o produto final (RICHERSON, 2006). Estas propriedades são criticamente dependentes da composição química e mineralógica das matérias-primas empregadas.

O entendimento e controle devem ser mantidos em todas as etapas, para que se possa obter um produto que apresente uma absorção de água quase nula, altos valores de resistência à flexão e a abrasão profunda, uniformidade de cores e maior resistência química.

Como pode ser visto, a manufatura de um produto com alta performance, como é o caso do revestimento porcelânico, por meio do controle microestrutural rigoroso, requer alta qualidade da matéria-prima e um processo de produção altamente tecnológico. Essas características estão mais próximas

dos processos de produção de cerâmicas *high-tech* do que daqueles para manufaturar produtos cerâmicos tradicionais (SANCHEZ, 2003).

A Figura 2.5 mostra as etapas do processo de fabricação do grês-porcelanato.

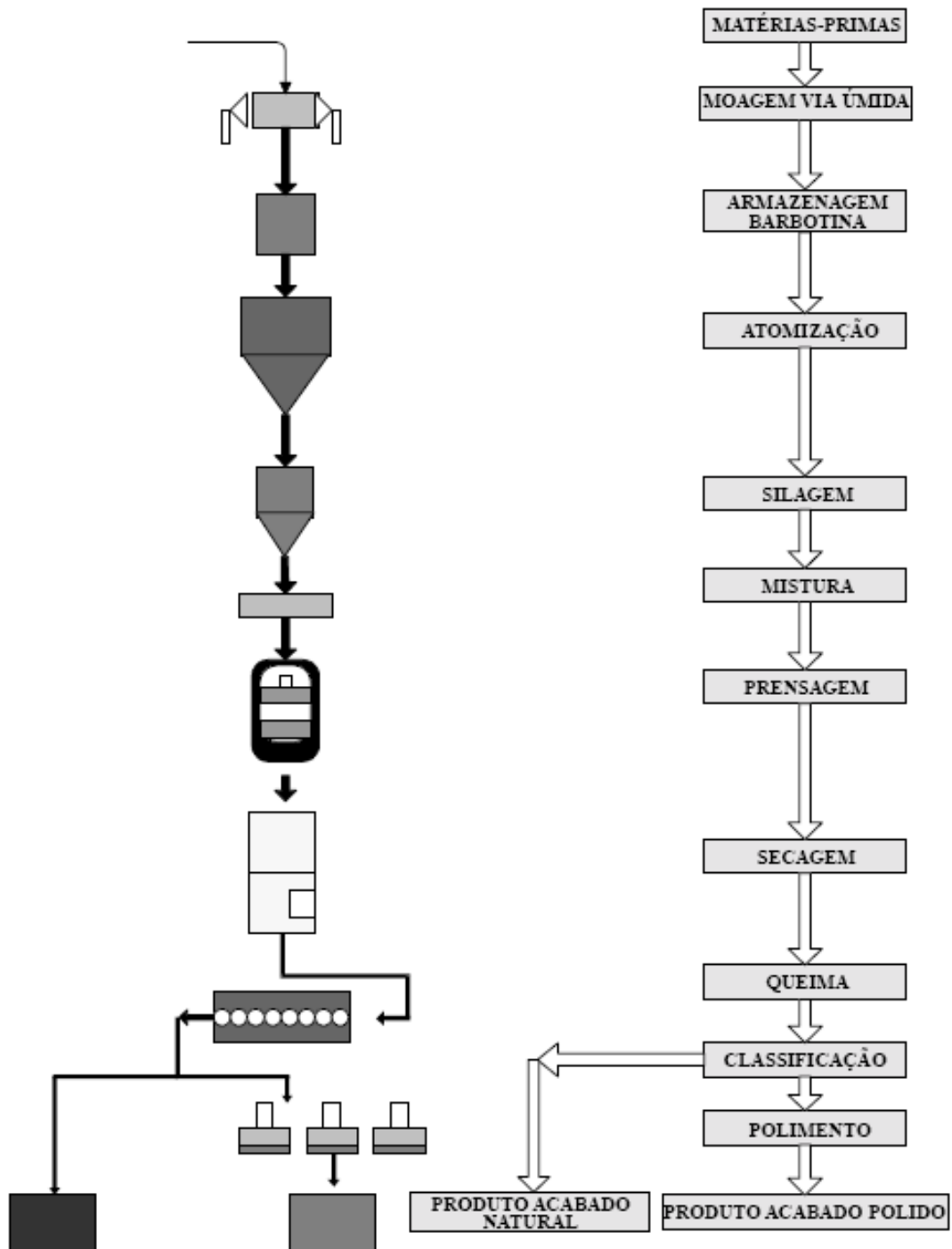


Figura 2.5: Fluxograma do processo de fabricação do grês-porcelanato (HECK, 1996).

2.6.1 MOAGEM

O processo de fabricação é iniciado com a dosagem das matérias-primas, mediante uma formulação pré-determinada. Antes desta etapa do processo é necessário um controle rigoroso da composição das matérias-primas e também da umidade das mesmas, para que a formulação tenha peso real, conforme determinado (ROSSO *et al.*, 2005).

A moagem é uma etapa crítica, onde o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantia das condições de compactação e características do produto sinterizado (HECK, 1996). As características estruturais das partículas (forma, tamanho e distribuição) bem como o comportamento mecânico dos grânulos influenciam a porosidade e a microestrutura da peça fabricada.

Quanto maior for o grau de finura da matéria-prima, maior será sua superfície específica e conseqüentemente maior a sua reatividade na sinterização, ou seja, as reações que ocorrem durante a sinterização são antecipadas. A finura exerce uma grande influência nas reações de densificação e vitrificação do produto final (MORAES, 2007).

A moagem em moinho de bolas (Figura 2.6) é a técnica mais comum para a obtenção de granulometrias finas (VAN VLACK, 1973). Este moinho consiste de um cilindro fabricado com um revestimento resistente ao desgaste, que gira em torno de um eixo horizontal, e uma carga de bolas igualmente resistente ao desgaste, os quais proporcionam a superfície de moagem.

A moagem das matérias-primas pode ser realizada em presença de água ou não, sendo classificada por "via úmida" ou "via seca", respectivamente. A moagem via úmida é a que apresenta melhor resultado. Esse processo consiste em moagem da matéria-prima a úmido e secagem da barbotina (uma suspensão aquosa de partículas sólidas) em atomizador. O maior benefício conseguido por esse processo é a homogeneização de um amplo espectro de matérias-primas, deixando-as extremamente finas e

conseqüentemente obtendo-se pós muito fluidos que asseguram o enchimento ideal do molde.

Ao final da moagem, obtém-se uma suspensão aquosa das matérias-primas finamente moídas, a barbotina, com conteúdo de água que varia em função do tipo de material. Esse teor gira em torno de 30 a 40%. Para a eliminação dessa água pode-se fazer uso de um atomizador. (SAINZ apud MORAES, 2007).

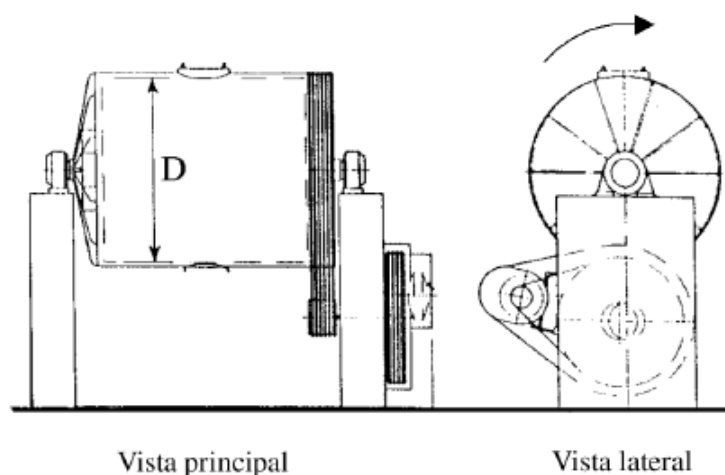


Figura 2.6 – Moinho de bolas

Os principais aspectos a serem controlados na moagem são: densidade, viscosidade e resíduo da barbotina. Deseja-se obter a máxima densidade com a menor viscosidade possível, garantindo, assim, uma maior facilidade de descarga e peneiramento da barbotina e custos menores com a retirada do líquido, seja por atomização ou por outro processo (ROSSO *et al.*, 2005).

A eficiência do processo de moagem também é fortemente influenciada pelas características da matéria-prima. Segundo (RIBEIRO; ABRANTES, 2001) as características que mais influenciam o processo são:

- dimensão e forma inicial das partículas,
- dureza do material (resistência à compressão, ao choque e à abrasão),

- estrutura homogênea ou heterogênea,
- umidade ou higroscopicidade,
- sensibilidade à variação da temperatura,
- tendência à aglomeração.

2.6.2 ATOMIZAÇÃO

Consiste na transformação da barbotina em partículas secas, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida. O produto resultante pode ser em forma de pó, grânulos ou aglomerados de grânulos menores. A forma destas partículas depende muito das propriedades físicas e químicas da suspensão, das características do atomizador e das condições de operação (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

A operação de atomização consiste basicamente de três etapas: formação das gotículas, secagem das gotículas em ar quente e transporte e separação do pó seco. A secagem ocorre enquanto a gotícula está suspensa no ar. (NEGRE; SANCHEZ, 1998).

O pó atomizado é armazenado em silos por um tempo suficiente para homogeneização da umidade (ROSSO *et al.*, 2005).

2.6.3 CONFORMAÇÃO POR PRENSAGEM

Segundo a NBR 13816 (1997), prensagem é o processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento cujo corpo é conformado em prensas, a partir de uma mistura finamente moída.

A conformação por prensagem destaca-se como sendo hoje o processo mais utilizado para a conformação de cerâmicas de revestimento. Uma das principais vantagens da prensagem é a alta precisão dimensional dos produtos fabricados por este processo.

Os objetivos da operação de prensagem, de forma idêntica a qualquer operação de conformação, são: promover uma agregação das partículas e, portanto, aumentar a densidade, reduzir a porosidade, obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e geometria pré-estabelecida, bem como contribuir na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas (SUDÉRIO, 2005).

A operação de prensagem tem seu início com o preenchimento do molde com o pó, que pode sofrer ou não a adição de um aglutinante ou lubrificante, em seguida é feita a compactação da massa, por fim, a peça é extraída do molde já no formato desejado. Nesse processo não há deformação plástica. Conforme Kingery (1975), as pressões comumente utilizadas nas operações de prensagem podem variar de 20 MPa (204 kgf/cm²) a 200 MPa (2040 kgf/cm²). Em geral, materiais mais duros requerem maiores pressões de conformação. Segundo Heck (1996) a pressão para compactação de uma massa de grês porcelanato varia de 40 a 50 MPa requerendo-se para esta finalidade prensas hidráulicas com capacidade de até 5000 toneladas.

De acordo com Albaro (2000), o sucesso da operação de prensagem requer as seguintes características da massa:

- uma elevada fluidez, para que durante a fase de preenchimento das cavidades do molde, cuja dosagem se realiza por medida de volume, a massa escoe rapidamente e preencha o molde de maneira homogênea e reprodutível;
- uma elevada densidade de preenchimento, para que a quantidade de ar a ser expulsa durante a fase de compactação seja mínima.

A pressão imposta provoca uma redução do volume tanto da porosidade intergranular quanto da porosidade intragranular, resultando em um forte adensamento do pó através do rearranjo e uma parcial deformação dos grânulos, permitindo elevada densidade a verde do corpo cerâmico (ARANTES *et al.*, 2001).

As duas principais modalidades de prensagem são: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. A primeira é a técnica de conformação mais utilizada no processamento de materiais cerâmicos. Esse processo consiste na

compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial, através de um ou vários punções rígidos. A cavidade rígida é composta pela base móvel – denominada punção inferior – e pelas paredes, que podem ser móveis ou fixas, chamadas de matriz do molde (ALBARO, 2001). A prensagem uniaxial consiste de três etapas (Figura 2.7): Preenchimento da matriz, compactação e conformação, e por fim a ejeção (REED, 1987).

Na prensagem uniaxial o corpo conformado apresenta gradientes de densidade, isso pode ser explicado por conta da influência das paredes do molde, que absorvem parte da força de compressão e implicam em uma maior fricção entre as partículas do pó entre si e entre a própria parede, impedindo que a pressão aplicada seja transmitida de forma uniforme a todas as regiões da peça. Segundo Richerson (2006), outro problema que pode ocorrer na prensagem uniaxial é a fratura. Esse problema pode ser de difícil identificação. Entre as possíveis causas das fraturas pode-se citar:

- projeto inadequado do molde;
- aprisionamento de ar;
- fricção nas paredes do molde;
- desgaste do molde;
- outros.

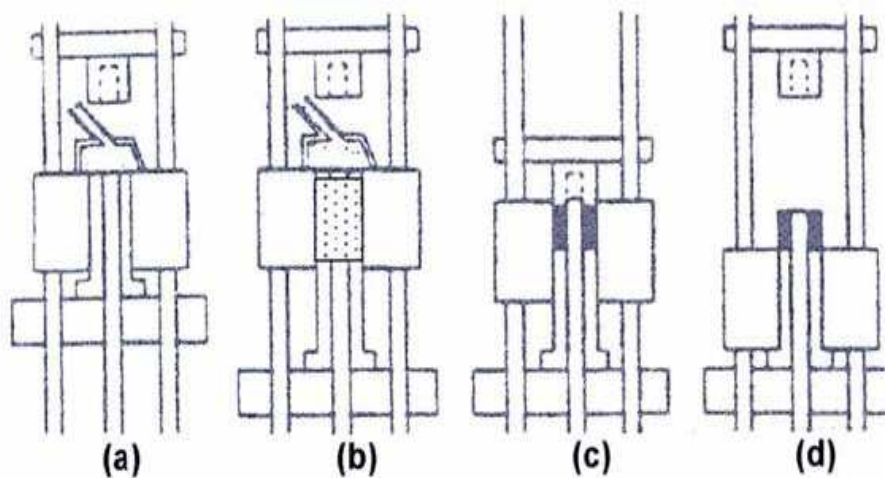


Figura 2.7 - Estágios da compactação: (a) enchimento; (b) fechamento; (c) prensagem; (d) ejeção.

Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado (ALBARO, 2000). Quando o pó é submetido a uma prensagem isostática o resultado é um corpo com uma densidade mais homogênea, que pode ser explicado pela aplicação uniforme da pressão sobre toda a superfície do molde. Segundo (SUDÉRIO, 2005) esta técnica permite a obtenção de peças de formas variadas, sendo indicada principalmente para fabricação de peças complexas, ou em peças em que uma das dimensões é muito maior que as demais, como no caso de tubos ou barras. Embora o custo do molde seja baixo este processo quase sempre é mais dispendioso por conta da excessiva duração do ciclo de prensagem, dificuldade de se automatizar o processo e o elevado custo da mão-de-obra.

A densidade do corpo antes da queima (corpo verde) deve ser a mais homogênea possível para se evitar retrações e porosidade diferenciadas após a sinterização. A densidade deve ser cuidadosamente analisada a fim de evitar problemas que podem aparecer durante a fabricação. Densidades muito elevadas podem dificultar a expulsão dos gases na sinterização, acarretando em porosidade na peça.

O controle da umidade durante a prensagem é outro fator a ser observado, pois alguns defeitos como, por exemplo, inchamento dos bordos pode ocorrer quando se tem um teor de umidade inferior a 4% (BIFFI, 2002).

Segundo Negre e Sanchez (1998), a operação de prensagem e a microestrutura do compacto prensado dependem consideravelmente das propriedades das partículas (tipo, tamanho, formato), das características dos aglomerados dessas partículas (formato, distribuição de tamanho) e dos aditivos de prensagem (umidade, ligantes, plastificantes).

2.6.4 SECAGEM

Terminada a etapa de conformação, o produto cerâmico geralmente contém uma pequena quantidade de água entre os componentes da massa

cerâmica, devendo ser eliminada. A secagem é a etapa que tem como objetivo eliminar essa água remanescente do processo de conformação. A redução da umidade da peça garante uma maior resistência a verde e reduz a duração do ciclo de queima. Segundo (REED, 1987), o custo da secagem é um fator significativo no preço de venda nos produtos minerais industrializados.

Nas peças porosas quando submetidas ao processo de secagem, a água flui do interior da peça através de capilares formados pelos espaçamentos entre as partículas sólidas do material até a superfície da evaporação.

Este processo, fundamental na fabricação de peças cerâmicas, embora seja relativamente simples, deve ser realizado com bastante critério, pois, a retração volumétrica que ocorre simultaneamente à perda de água requer uma série de cuidados para evitar que ainda nesta etapa apareçam trincas irreversíveis nas peças moldadas.

De acordo com (OLIVEIRA, 2000) os ciclos de secagem atualmente utilizados, para evitar problemas de “trincas” e pequenas fissuras localizadas preferencialmente no perímetro (bordas) das peças cerâmicas, é conveniente manter as variações dimensionais (retração) na fase de secagem a valores compreendidos entre 0 e 0,3% no máximo.

Segundo (REED, 1987) a taxa de evaporação da umidade pode ser alterada mediante alteração dos seguintes:

- redução da umidade do ar de secagem;
- aumento da temperatura do ar de secagem;
- aumento da área superficial do produto.

Os produtos cerâmicos fabricados por prensagem apresentam pouca ou nenhuma água interpartículas. Tal fator constitui uma vantagem para o processo de prensagem, compensando alguns dos inconvenientes por ele apresentado (VAN VLACK, 1973).

2.6.5 SINTERIZAÇÃO

Sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica (SILVA; ALVES, 1998).

A sinterização é uma das etapas mais importantes da fabricação dos revestimentos cerâmicos. Esta etapa promove a aglomeração das partículas de pó, formando uma massa mais densa através de um tratamento térmico a altas temperaturas. Durante a sinterização, a peça moldada sofre redução na área específica total, contração no volume e tem sua porosidade reduzida, o que garante uma maior resistência mecânica ao produto final. Segundo (ROSSO, 2005) a temperatura de queima deve ser aquela que proporcione a máxima densificação da massa. A sinterização ocorre em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material, e segundo (KINGERY, 1975) pode variar entre 700 e 1800 °C, dependendo da composição e das propriedades desejadas.

Durante a queima do grês-porcelanato procura-se atingir o objetivo de vitrificação da massa cerâmica com valores de absorção quase nulos e estabilidade dimensional. Os ciclos de queima atualmente em uso para o grês-porcelanato variam de 45 minutos, necessários para queima de produtos de pequenas dimensões, aos 90 minutos, necessários para a queima de produtos de grandes dimensões (ex. 60 x 60 cm) com elevadas espessuras (ex. 12 mm). As placas cerâmicas de grês-porcelanato são queimadas em fornos a rolos (Figura 2.8) que permitem uma série de regulagens no intuito de evitar diferenças de temperaturas entre o centro e o lado dos fornos (BIFFI, 2002). As temperaturas máximas de queima variam, em geral, entre 1180 e 1250 °C (NONI JR, 2007).

Segundo (VAN VLACK, 1973) os produtos cerâmicos que contenham fases relativamente complexas, podem apresentar decomposições de pré-sinterização durante o tratamento térmico. Exemplos comuns são as reações de calcinação (dissociação térmica acompanhada de liberação de um gás), oxidação e redução.

Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. A força motora para a ocorrência de qualquer desses tipos de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Esta diminuição se deve ao desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com a sinterização por fase sólida é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida (SILVA; ALVES, 1998).

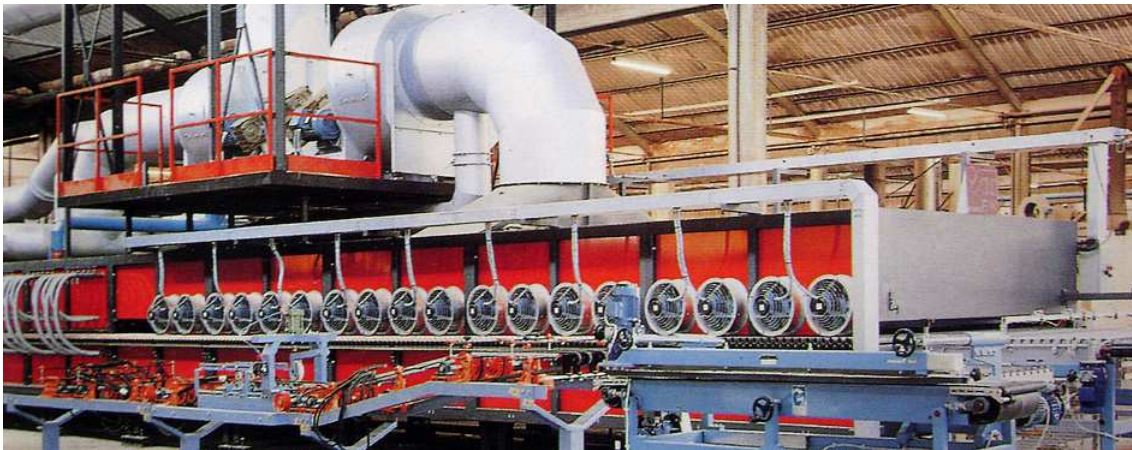


Figura 2.8 – Forno a rolos utilizado para queima de placas de grês-porcelanato (BIFFI, 2002)

O processo de densificação do porcelanato ocorre através de sinterização via fase líquida, devido à grande quantidade de fundentes presentes na composição. A sinterização via fase líquida envolve um sistema onde a fase sólida apresenta solubilidade limitada no líquido durante a queima. Durante o processo ocorre a solubilização e re-precipitação de sólidos, proporcionando aumento do tamanho do grão e densificação (KINGERY, 1975).

O processo de queima depende das forças de capilaridade resultantes da energia de superfície para a densificação do material, como essa energia é inversamente proporcional ao tamanho da partícula, é

necessário que se tenha uma substancial quantidade de partícula finas para o sucesso do processo (KINGERY, 1975).

O controle da quantidade e viscosidade da fase líquida é fundamental para se manter as condições de contração linear e porosidade (ROSSO, 2005).

O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios (GERMAN, 1997):

1) os contatos entre as partículas são transformadas em ligações sinterizadas, denominados pescoços (necks);

2) no estágio intermediário as partículas começam a perder sua identidade e os poros são interconectados;

3) no último estágio (90 a 95% da densidade teórica), a proporção relativa de poros fechados aumenta rapidamente. Os poros isolados tornam-se esferoidais. Há o crescimento de grão.

A Figura 2.9 mostra os estágios que ocorrem durante o processo de sinterização.

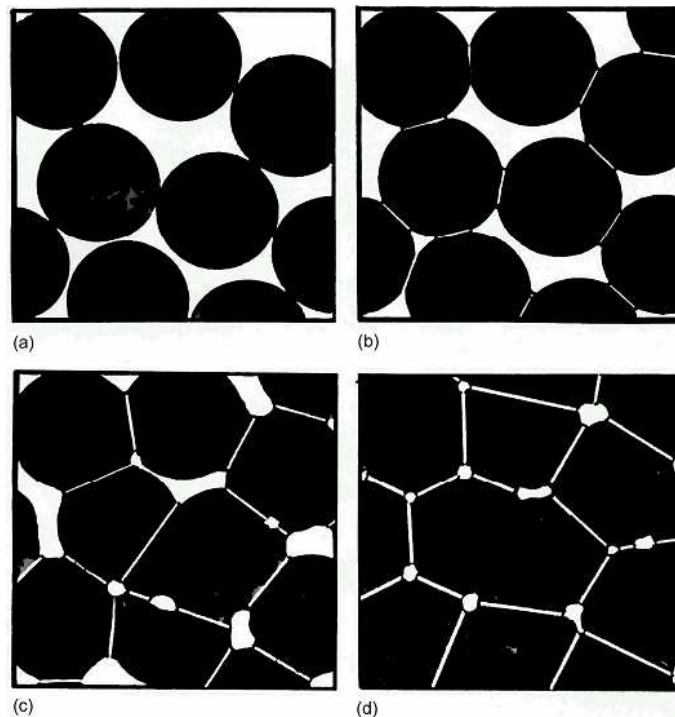


Figura 2.9 – Etapas do processo de sinterização: a) partículas de pó; b) estágio inicial; c) estágio intermediário; d) estágio final (GERMAN, 1997)

2.6.6 POLIMENTO

Após a queima, o porcelanato pode ser submetido ou não a uma etapa de acabamento superficial ou polimento. O brilho é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimentos, pois além do efeito estético facilita também a limpeza (HECK, 1996).

O processo de polimento, que é uma inovação na produção de revestimentos cerâmicos, utiliza um equipamento dotado de várias cabeças polidoras compostas de materiais abrasivos, que em contato com as peças em alta rotação e velocidade controlada, em presença da água, executam o polimento. À medida que a peça passa pela máquina, os abrasivos usados apresentam uma granulometria gradativamente mais fina, até conseguir-se o resultado (brilho) desejado (ROSSO *et al.*, 2005).

2.7 INSUMOS UTILIZADOS COMO MATÉRIAS-PRIMAS NESTE TRABALHO

Um grande número de minerais e rochas faz parte do grupo de insumos minerais usados na indústria cerâmica e compreende os materiais argilosos, os não argilosos e os especiais (LUZ; LINS, 2005).

A terra é quase que inteiramente constituída por rocha. As rochas podem ser classificadas de acordo com sua formação em: rochas ígneas ou magmáticas, rochas sedimentares e rochas metamórficas. De acordo com Neves *et al.* (2003) as rochas ígneas ou magmáticas são rochas resultantes dos processos de resfriamento e solidificação de material rochoso fundido, chamado magma. Essas são as mais abundantes na crosta terrestre, sendo o granito o seu exemplo mais comum. Algumas das serras formadas em grande parte por estas rochas no Brasil são: serra da Mantiqueira, do Mar, Meruoca e Maranguape.

O granito é uma rocha ornamental, amplamente utilizado no revestimento externo de prédios, pisos, paredes, etc, de notável importância econômica, constituída essencialmente por quartzo, feldspato e mica.

O processo de extração de rochas ornamentais, como o granito, gera toneladas de rejeitos minerais grossos (aparas) e finos (pó), que representam um grande problema ambiental para o setor (CARVALHO *et al.*, 2006). Uma série de estudos tem mostrado a viabilidade de utilização desse rejeito como matéria-prima para a indústria de revestimentos cerâmicos. A Figura 2.10 ilustra um dos prejuízos que o rejeito da indústria de exploração de granito pode causar à natureza.



Figura 2.10 - Rio dos Monos (Cachoeiro de Itapemirim - ES) com as suas margens assoreadas pelo descarte de rejeito. Fonte: (MOTHÉ FILHO *et al.*, 2005)

A incorporação de resíduos de granitos nos processos cerâmicos implica sempre na obtenção de três vantagens: a reciclagem e inertização dos resíduos freqüentemente poluentes e de difícil eliminação, economia de matérias-primas e conseqüente aumento da vida útil das jazidas além da redução de custos (NOGUEIRA *et al.*, 2006).

Há no Brasil, uma variedade imensa de jazidas de minerais e rochas que podem prontamente ser utilizados na indústria cerâmica. O fornecimento de uma matéria-prima com uniformidade nos pré-requisitos, qualidade e

regularidade, é necessário para assegurar características específicas e uniformes ao produto final, tais como cor, propriedades mecânicas e químicas, bem como facilidades operacionais no processo e fabricação (LUZ; LINS, 2005).

Na Serra da Meruoca, situada a aproximadamente 310 km de Fortaleza (região de Sobral, Ceará), existem cerca de uma dezena de jazidas em atividade, com produção que varia de 200 a 1.000 m³/mês. Cerca de 70% dessa produção são considerados rejeitos de granito de diferentes tamanhos, desde blocos até a granulometria de pó. Os resíduos, com as mais variadas dimensões, são depositados em montanhas sem nenhuma finalidade definida. Alguns desses rejeitos são depositados clandestinamente indo parar nas lagoas e drenagens, obstruindo canais, córregos, e até mesmo rios. (NOGUEIRA *et al.*, 2006). A pedra de granito utilizado neste trabalho, comercialmente conhecido como *Rain Forest* é uma das situadas na Serra da Meruoca.

Na Tabela 2.2 aparece a proporção mineralógica dos constituintes principais para o granito *Rain Forest* calculada por análise petrográfica.

Tabela 2.2 – Proporção mineralógica dos principais constituintes do granito comercial *Rain Forest*

Mineral	Proporção (%)
Feldspato potássico (microclínio)	45
Quartzo	30
Plagioclásio (albita)	13
Biotita e Anfibólio (micas)	10
Acessórios (óxidos de Fe e Mg)	2
Total	100

Fonte: Nogueira *et al.* (2006)

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho se fez necessária a confecção de corpos-de-prova. Na preparação desses, foi utilizado como matéria-prima o rejeito das várias etapas do processo de extração do granito comercial *Rain Forest*, proveniente de uma jazida localizada na Serra da Meruoca no Sudoeste do Ceará.

Neste capítulo serão apresentados o material e métodos de ensaios utilizados para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

O rejeito do granito utilizado foi cedido pela empresa Granos Granitos S/A. Após recebimento, o pó do granito *Rain Forest* foi devidamente triturado e moído em moinho de bolas. Em seguida foi secado em estufa a 110°C por 24h e classificado por peneiramento para uma granulometria inferior a 200 mesh (75 µm). Com o objetivo de melhorar as condições de processamento e consistência da massa, como também fornecer ao corpo verde uma suficiente resistência mecânica para o manuseio da peça, foi adicionada água (ligante) na proporção de 5% em volume. Após a adição do ligante, a pasta foi misturada manualmente até que toda a massa tivesse uma umidade uniforme em todo o volume. Em seguida, as massas cerâmicas preparadas foram submetidas à compactação por pressão uniaxial de 50 MPa, por ação única do pistão superior, utilizando uma matriz de aço de seção 116 x 25 x 12 mm. Após a compactação os corpos-de-prova foram submetidos à secagem a 130 °C por um período de 24 horas.

O processo de sinterização dos corpos-de-prova foi realizado em forno mufla da marca EDG, modelo F-1700 (Figura 3.1) do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Ceará. Foram confeccionados um total de vinte e cinco corpos-de-prova, divididos em cinco conjuntos de cinco. Cada conjunto foi submetido por 1 h às seguintes temperaturas de

queima: 1155, 1165, 1175, 1185 e 1195°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5° C/min a partir da temperatura ambiente. O resfriamento se deu ao forno. A Figura 3.2 mostra os corpos-de-prova prontos.

As temperaturas de queima foram estabelecidas a partir dos resultados de trabalhos realizados por pesquisadores da UFC, como os de Nogueira *et al.* (2006) e Argonz *et al.* (2007) bem como trabalhos prévios realizados pelo autor deste.

A Figura 3.3 mostra um fluxograma que resume as diversas etapas realizadas para a execução deste trabalho.



Figura 3.1 – Forno EDG, modelo F-1700

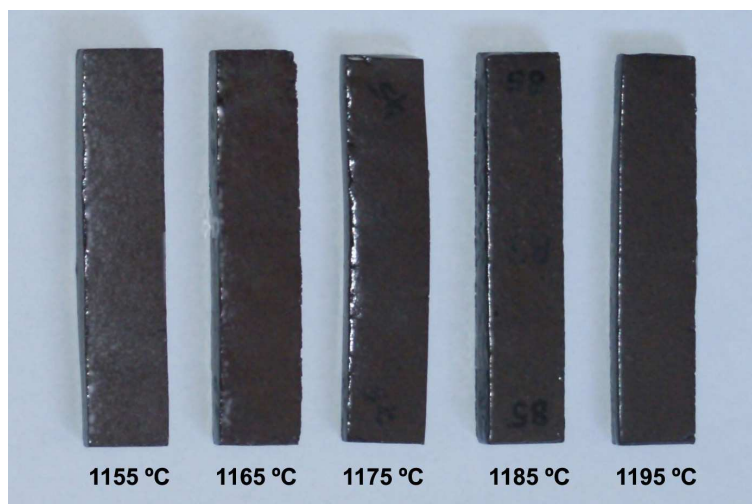


Figura 3.2 – Corpos-de-prova após sinterização

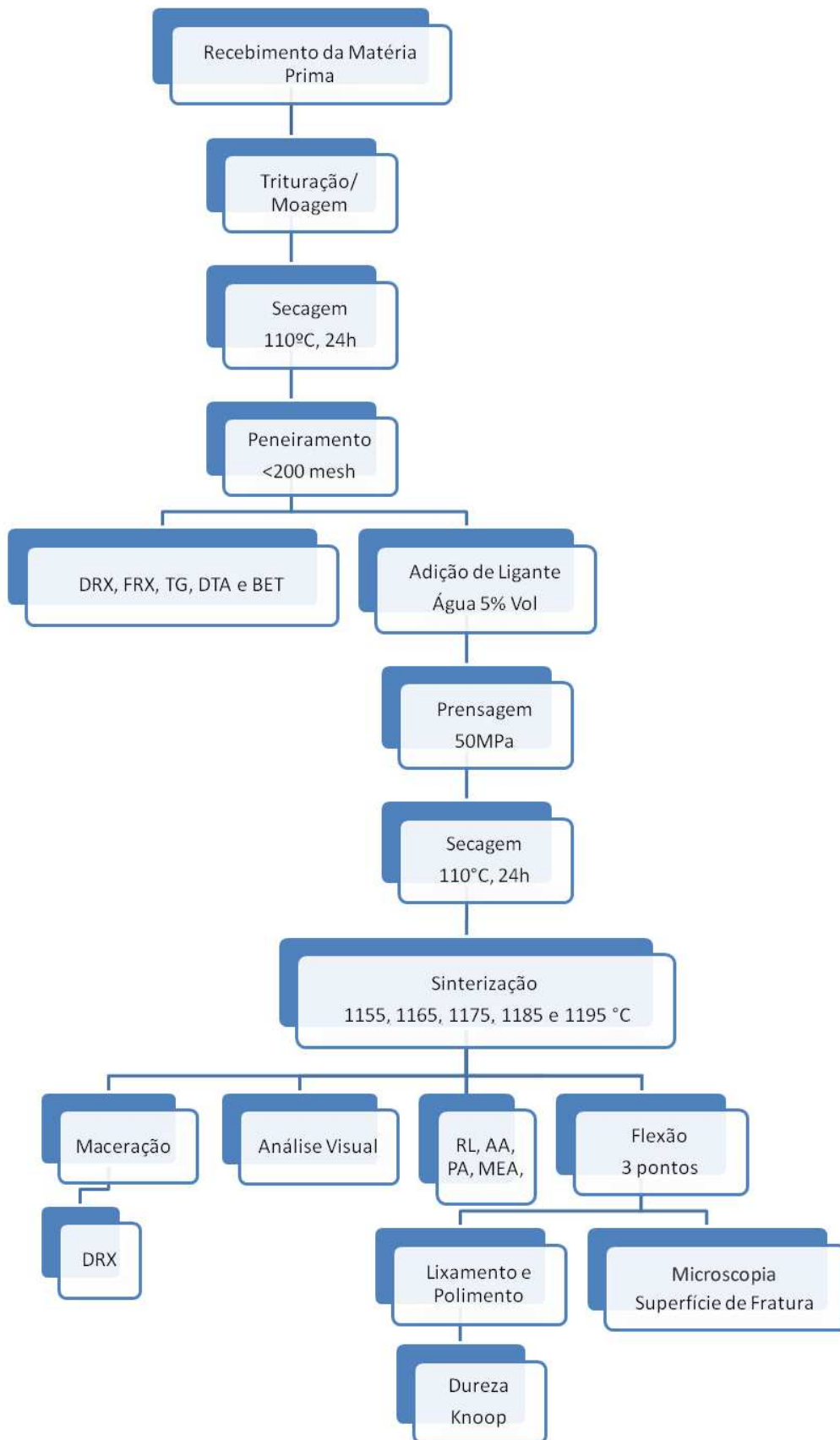


Figura 3.3 – Fluxograma da metodologia experimental adotada

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

3.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O rejeito da extração do granito *Rain Forest* já moído e devidamente peneirado até atingir uma granulometria inferior a 200 mesh foi submetido à análise química no Laboratório de Raios – X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, por Fluorescência de Raios X (FRX), em um equipamento da Rigaku, modelo ZSX Mini II (ver Figura 3.4).



Figura 3.4 – Fluorescência de Raios X / Rigaku (ZSX Mini II)

3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X (DRX) tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Essa técnica apresenta como vantagens a rapidez e a sua natureza não destrutiva. Um obstáculo para essa técnica é não poder ser aplicada a

materiais não-cristalinos, no entanto, no universo das matérias-primas para materiais cerâmicos, o número desses materiais é muito pouco significativo (MELLO, 2006).

O fenômeno da difração de raios X é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Neste trabalho a técnica foi utilizada para determinar as fases presentes na matéria-prima (antes da queima) e nos corpos-de-prova obtidos para estudo (ALBERS *et al.*, 2002)

O equipamento utilizado na difração de raios X é de fabricação da Rigaku, tendo como fonte de radiação $K_{\alpha 1\alpha 2}$ do elemento cobre (Cu), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ a 40 kV e 25 mA. O intervalo utilizado (em 2θ) foi de 15° a 65° , com uma velocidade de varredura de $0,5^\circ / \text{min}$ e passo de $0,02^\circ$ (2θ). As análises de DRX foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo DMAXB (Figura 3.5) disponível no Laboratório de Raios – X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.



Figura 3.5 – Difratorômetro de Raios X / Rigaku (DMAXB)

3.2.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA BET

Para a determinação da área superficial específica usou-se o método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que consiste, resumidamente, na adsorção de um gás, geralmente N_2 (e nesse caso particular), nas amostras.

A análise foi realizada no Laboratório de Físico-Química de Minerais e Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 após tratamento a $300\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo por 5 horas.

3.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) são de grande importância nos estudos dos processos de produção de cerâmicas, sendo utilizadas para indicar as faixas de temperaturas em que ocorrem variação de massa e transformações endotérmicas e exotérmicas quando submetidos a uma variação de temperatura.

As curvas térmicas foram obtidas em um Sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60h (Figura 3.6) no Laboratório de Reciclagem da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A razão de aquecimento utilizada no ensaio foi de $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte (nitrogênio) com variação de temperatura de 25 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 3.6 – Analisador térmico Shimadzu, modelo TA 60h

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA

3.3.1 ANÁLISE VISUAL

Essa análise foi realizada com o objetivo de apreciar o brilho e possíveis defeitos superficiais e de superfície nas peças fabricadas. Para tanto, todas as peças fabricadas foram postas a uma distância de 35 cm (± 5 cm) do observador e apreciadas a olho nu.

3.3.2 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RL)

O ensaio de retração linear permite avaliar a variação dimensional linear dos corpos-de-prova após estes serem submetidos a algum processo. Neste trabalho foi avaliada a retração linear das peças produzidas sob diferentes temperaturas de sinterização. Resultados positivos indicam que houve retração, negativos, indicam expansão (LUZ, 2008). Para realização do ensaio, os corpos-de-prova foram medidos com paquímetro imediatamente após secagem e depois de submetidos à sinterização.

A retração linear das peças sinterizadas foi determinada baseando-se na norma NBR 9623 (1986), através da Equação 3.1:

$$RL(\%) = \left(\frac{L_0 - L_f}{L_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde L_0 é o comprimento inicial do corpo-de-prova (após secagem) e L_f é o comprimento final do corpo-de-prova (após sinterização).

3.3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA (ABS)

A fim de determinar a absorção de água dos corpos-de-prova produzidos, estes foram secos em estufa a 110 °C por 24 h e em seguida pesados. Após esse procedimento os corpos-de-prova foram postos sob imersão em um recipiente contendo água destilada por 24 horas. Em seguida os corpos-de-prova foram enxutos suavemente com uma flanela ligeiramente úmida e logo em seguida pesados.

Segundo a NBR 13818 (1997), a absorção de água é expressa percentualmente pela equação a seguir:

$$ABS (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde m_s é a massa do corpo-de-prova seco e m_u é a massa do corpo-de-prova úmido (saturado).

3.3.4 POROSIDADE APARENTE (PA)

Com o objetivo de calcular a porosidade aparente dos corpos-de-prova, além das medições feitas para a realização do cálculo da absorção de água, também foi realizada a pesagem dos corpos-de-prova imersos em água, após 24 h do momento de sua imersão. De acordo com Moraes (2007), a porosidade aparente (PA) é expressa percentualmente de acordo com a seguinte equação:

$$PA (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde m_u é a massa do corpo-de-prova úmido (saturado), m_s é a massa do corpo-de-prova seco e m_i é a massa do corpo-de-prova imerso.

3.3.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

Segundo Torquato (2005), a massa específica aparente (MEA) é a relação entre a massa do corpo-de-prova seco (m_s) e o seu volume aparente (V_a).

$$MEA = \frac{m_s}{V_a} \quad (\text{Equação 3.4})$$

em que:

$$V_a = \frac{m_u - m_i}{\rho_{\text{água}}} \quad (\text{Equação 3.5})$$

implicando em:

$$MEA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

onde m_s é a massa do corpo-de-prova seco, m_u é a massa do corpo-de-prova úmido (saturado), m_i é a massa do corpo-de-prova imerso e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água.

Os procedimentos foram os mesmos utilizados nos itens 3.3.3 e 3.3.4.

3.3.6 TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO EM 3 PONTOS

Os ensaios de resistência a flexão em três pontos são realizados em corpo-de-prova em forma de barra. Inicialmente o corpo-de-prova é apoiado em

dois cutelos. Em seguida, é aplicada uma carga crescente na superfície superior do corpo-de-prova num ponto equidistante aos dois apoios inferiores (cutelos). O esforço é aumentado gradualmente até que ocorra a ruptura (TORQUATO, 2005).

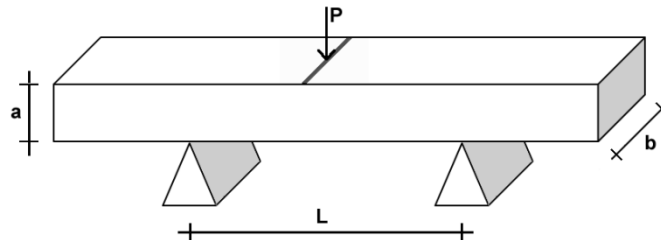


Figura 3.7 – Esquema do Ensaio de Flexão em 3 Pontos

Para determinação da resistência a flexão a 3 pontos, foram realizados ensaios segundo a norma NBR 12.763 (1992) utilizando-se um deflectômetro BP/20 da BP Engenharia do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Ceará. Os resultados podem ser obtidos fazendo-se uso da equação a seguir:

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{PL}{a^2b} \quad (\text{Equação 3.4})$$

onde:

σ é resistência à flexão (kg/cm^2);

P é a carga atingida no momento da ruptura (kg);

L é a distância entre apoios (cm) (ver Figura 3.7);

a é a espessura do corpo-de-prova (cm);

b é a largura do corpo-de-prova (cm).

Os valores obtidos são resultados da média de cinco ensaios para cada temperatura de queima.

3.3.7 MICROSCOPIA

O modo de preparação das amostras determina as características que podem ser observadas na análise microestrutural. Para a visualização da(s) fase(s) cristalina(s), se faz necessária a remoção da fase vítrea por meio de ataque ácido na amostra. Sem ataque ácido, observa-se principalmente a fase vítrea, algum contorno de fase e, possivelmente, a presença de bolhas de gás e trincas na fase vítrea. Assim, os resultados deste trabalho são apresentados considerando-se o método de preparação na investigação da microestrutura de uma porcelana.

Para cada temperatura de sinterização foram preparadas duas amostras da superfície de fratura, uma sem ataque de ácido e outra com ataque de ácido fluorídrico (HF) 20% por 20 segundos.

As amostras não atacadas por HF foram metalizadas com ouro e em seguida analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram feitas em um Microscópio Eletrônico, LEO 1430, disponibilizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

As amostras atacadas por HF foram analisada em um microscópio óptico Olympus, modelo BX51M no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC).

3.3.8 MICRODUREZA KNOOP

O ensaio de microdureza Knoop foi realizado em fragmentos do ensaio de flexão em 3 pontos. Com o objetivo de facilitar a visualização da identificação feita pelo microdurômetro, os fragmentos foram devidamente lixados utilizando-se lixas de grana em ordem crescente. Na última etapa do processo foi utilizada uma lixa 1200.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Pesquisa do Programa de Pós Graduação em Odontologia da UFC em um microdurômetro modelo FM-100 fabricado pela Future-Tech.

Os valores obtidos são resultados da média de oito identificações realizadas em cada amostra. A carga utilizada foi de 100 gf em um intervalo de tempo de 10 s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diversos ensaios realizados para caracterização da matéria-prima e nos produtos finais obtidos após sinterização.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Tabela 4.1 apresenta o resultado da análise química por fluorescência de raios X (FRX) da matéria-prima, em percentual mássico, na forma de óxidos.

Tabela 4.1 – Composição química da matéria-prima (% em massa)

Componente	Massa (%)
SiO ₂	73,94
Al ₂ O ₃	9,14
K ₂ O	8,19
Fe ₂ O ₃	4,20
CaO	3,62
TiO ₂	0,36
MnO	0,14
CuO	0,14
ZrO ₂	0,14
ZnO	0,14
Rb ₂ O	0,03

Verifica-se que a matéria-prima é essencialmente constituída por SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 e CaO . De acordo com Lobo (2009) os altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 obtidos são típicos de rochas ígneas graníticas.

O SiO_2 que, como será visto a seguir, está associado com a fase cristalina do quartzo, é utilizado em massas cerâmicas com as funções de reduzir a plasticidade da massa, aumentar a permeabilidade, além de elevar o ponto de fusão, o que garante a integridade estrutural das peças após fusão. O óxido de alumínio, Al_2O_3 , apresenta alto ponto de fusão, proporcionando uma fase líquida de alta viscosidade e/ou como fase líquida transiente, o que é desejável para a obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas mais elevadas. O teor de SiO_2 está próximo ao valor referenciado por Pinheiro (2006), entretanto o mesmo não ocorre com o Al_2O_3 , que está bem abaixo do valor de referência (20%).

O alto teor de óxido de potássio (K_2O) associado a um teor considerável de óxido de cálcio (CaO) garantem um ponto de fusão em temperaturas mais baixas. Esta característica é desejável, tendo em vista que quanto menor a temperatura de processamento, menor será o consumo energético e, conseqüentemente, menor o custo de fabricação.

Para as argilas recomenda-se teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) menor que 1,0% e dióxido de titânio (TiO_2) menor que 1,5%. Os teores desses óxidos, denominados contaminantes cromóforos, devem ser os mais baixos possíveis para garantir uma elevada brancura e também para que as peças não sofram desgaseificação em temperaturas elevadas, evitando assim um aumento na porosidade final das peças após a queima (MARUCHIN, 2007). Observa-se que o teor de Fe_2O_3 está muito acima do valor recomendado, sendo muito provavelmente o responsável pela coloração marrom-avermelhada característica das peças.

4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Neste item serão apresentados os difratogramas e as fases cristalinas da matéria-prima utilizada, bem como dos corpos-de-prova sinterizados nas cinco temperaturas estudadas.

Na Figura 4.1 está apresentada a curva padrão de difração de raios X da massa cerâmica utilizada neste trabalho.

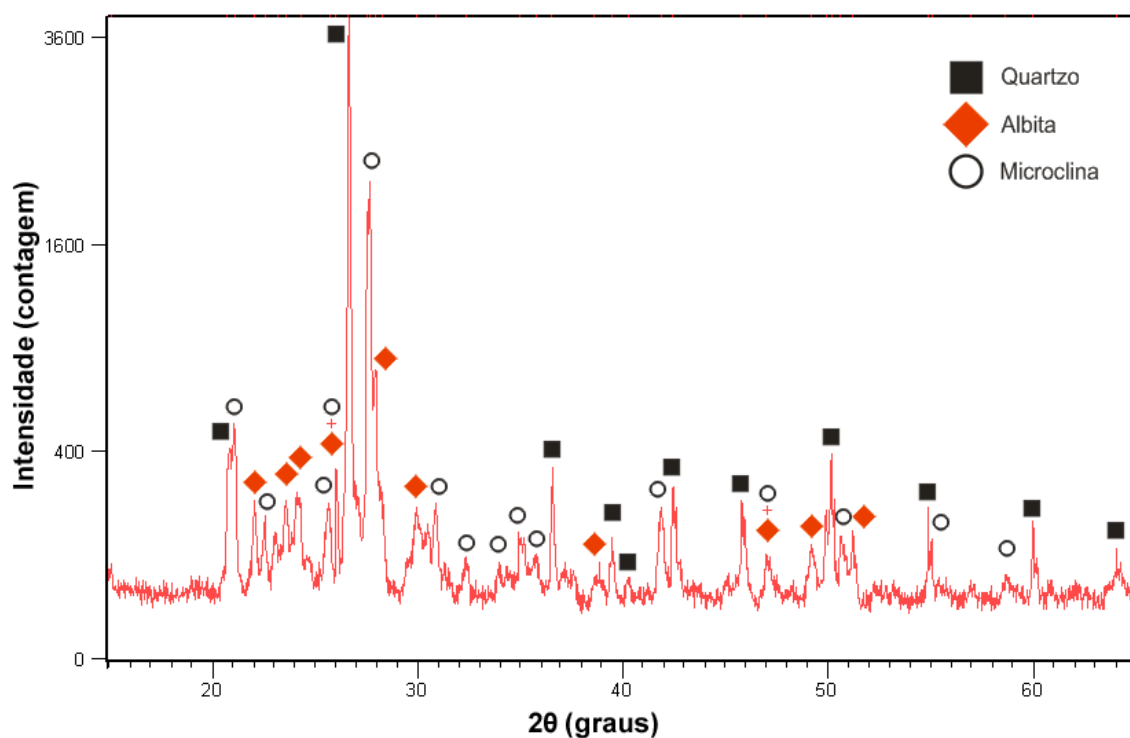


Figura 4.1 – Difração de Raios X – Pó do Granito *Rain Forest*

O resultado da análise mostra que o granito utilizado é composto basicamente por três fases principais: quartzo, albita e microclínio. As fases cristalinas presentes nas massas cerâmicas são de grande importância na fabricação de revestimentos cerâmicos, pois exercem funções ao longo de todo o processamento cerâmico, influenciando diretamente as características finais dos produtos.

O quartzo é a forma mais comum da sílica e também o mais abundante mineral da terra. Possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica e tem como principais características sua elevada dureza e alto ponto de fusão (aproximadamente 1650 °C). Durante a queima, o quartzo atua como fase inerte e não-plástica.

A albita e o microclínio são feldspatos, desempenham a função de fundentes, sendo, portanto, os componentes formadores de fase vítrea em corpos cerâmicos e esmaltes, auxiliando no fechamento da porosidade entre as partículas, conferindo aumento da densidade relativa do material sinterizado.

Os difratogramas apresentados na Figura 4.2 são referentes às amostras sinterizadas a 1155, 1165, 1175, 1185 e 1195 °C respectivamente. Todas as curvas padrões são marcadas pelos picos de quartzo.

As amostras sinterizadas de 1155 °C até 1185 °C também apresentaram um pico de albita a aproximadamente 27,6°. A observação das curvas padrões de raios X mostra uma redução gradual do pico de albita com o aumento da temperatura, até seu completo desaparecimento a 1195 °C, indicando que a estrutura cristalina está se modificando para a formação da fase vítrea.

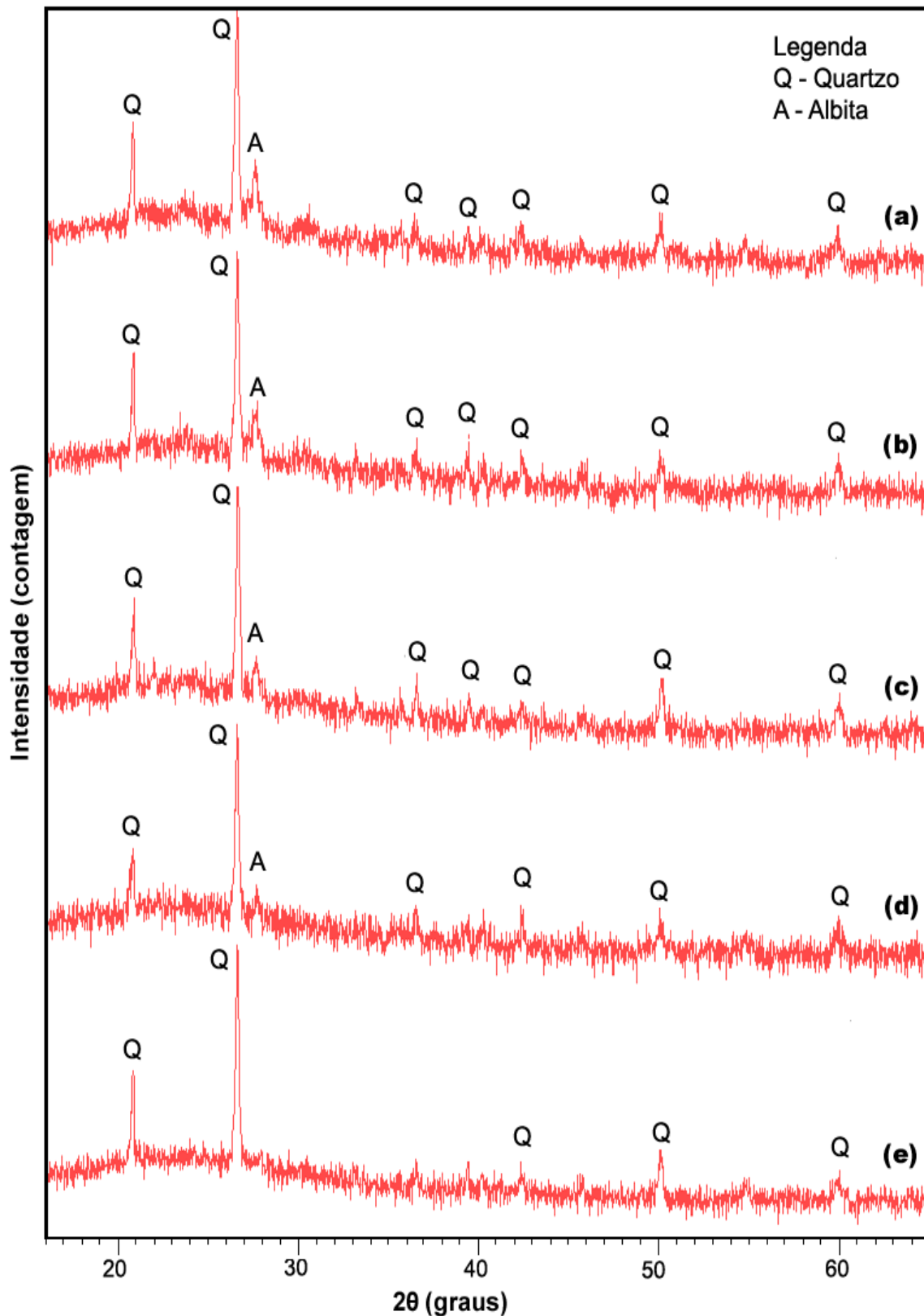


Figura 4.2 – Difração de Raios X das amostras sinterizadas:
 (a) 1155 °C; (b) 1165 °C; (c) 1175 °C; (d) 1185 °C; (e) 1195 °C

4.1.3 BET

O resultado para o ensaio de área específica (BET) foi de 2,75 m²/g para a matéria-prima. Este resultado é um pouco superior ao normalmente encontrado em matérias-primas cerâmicas não plásticas (1,0 - 2,5 m²/g) e ligeiramente inferior à faixa esperada para o caulim primário (de 3,3 a 19,8 m²/g). Este nível de cominuição facilita seu uso, já que são desnecessários processos complementares. Dessa forma, a reatividade da massa cerâmica foi favorecida (MENEZES *et al.*, 2005).

4.1.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A Figura 4.3, mostra as curvas de TGA e de DTA da matéria-prima utilizada neste trabalho.

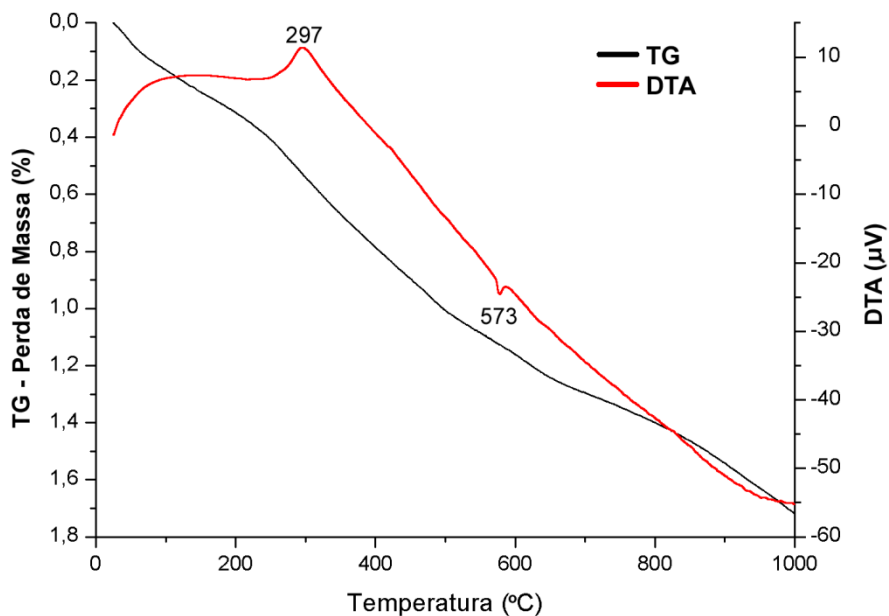


Figura 4.3 – TG e DTA

A amostra apresentou, de acordo com a curva de TGA, uma perda de massa total de 1,72% o que caracteriza a matéria-prima como altamente estável. Embora a perda de massa tenha se mantido relativamente constante ao longo de toda a faixa de temperatura em estudo, nota-se uma perda um pouco mais intensa entre 230 °C e 500 °C (0,64%), provavelmente devido à eliminação da água estrutural e decomposição da matéria orgânica. Este resultado é confirmado através da curva de DTA onde se verifica um pico exotérmico de média intensidade a 297 °C que pode estar associado à decomposição de alguma matéria orgânica.

A curva de DTA também apresenta um pico endotérmico de baixa intensidade a 573 °C, provavelmente correspondente a transformação da fase do quartzo α em quartzo β (SUDÉRIO, 2005).

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA

4.2.1 ANÁLISE VISUAL

O aumento da temperatura de queima dos corpos-de-prova resultou em: a) aumento do brilho superficial dos corpos-de-prova; b) tendência de arredondamento dos cantos das peças.

Esses fenômenos podem ter sido ocasionados respectivamente por: a) maior vitrificação da superfície da peça, resultado da gradual transformação da estrutura cristalina da albita em fase vítrea; b) diminuição da viscosidade da massa cerâmica com o aumento da temperatura e conseqüente fusão dos componentes menos refratários.

A Figura 4.4 apresenta corpos-de-prova obtidos sinterizados em temperaturas que excedem os limites em estudo neste trabalho, ilustrando os comentários acima.

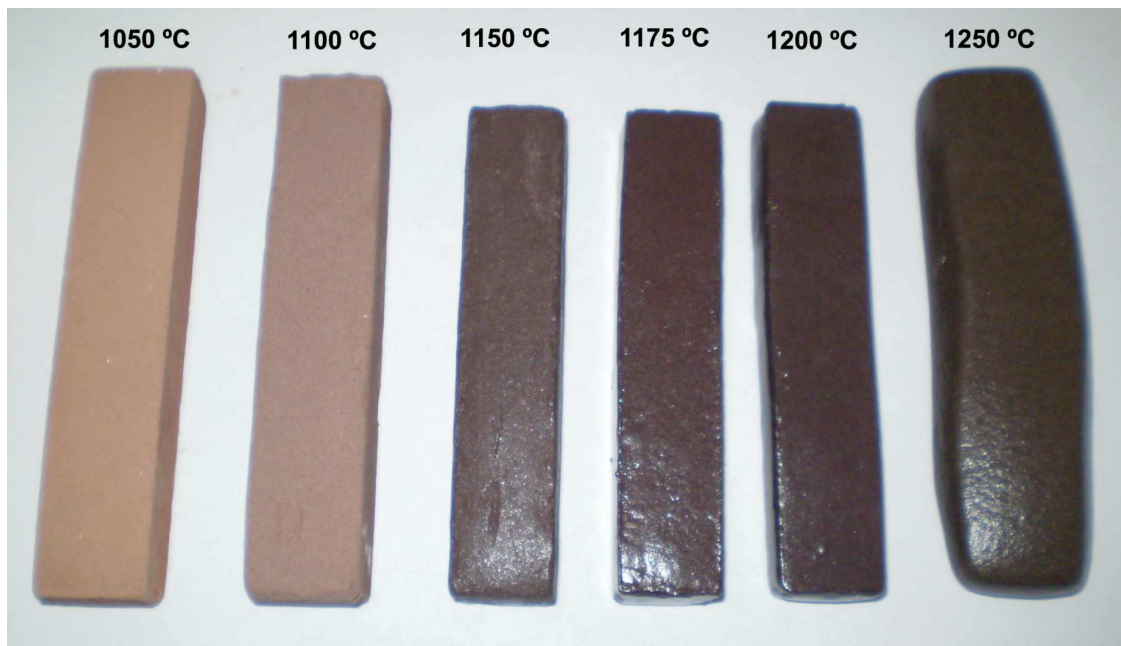


Figura 4.4 – Corpos-de-prova após sinterização

4.2.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA (ABS)

Os resultados do ensaio de absorção de água para os diversos corpos-de-prova obtidos após queima em 1155, 1165, 1175, 1185 e 1195 °C são mostrados na Figura 4.5. Infere-se da figura que a absorção de água diminui com o aumento da temperatura chegando a um valor mínimo de 0,02% para a temperatura de queima de 1195 °C.

Todos os valores são substancialmente inferiores ao valor máximo para o grupo Bla (grês-porcelanato) segundo a NBR 13818 ($Abs \leq 0,5\%$). Esses resultados podem ser atribuídos à queima em temperaturas que resultam em um alto percentual de fase vítrea e uma baixa porosidade residual, promovida pela grande quantidade de material fundente (albita e microclínio) presente na matéria-prima.

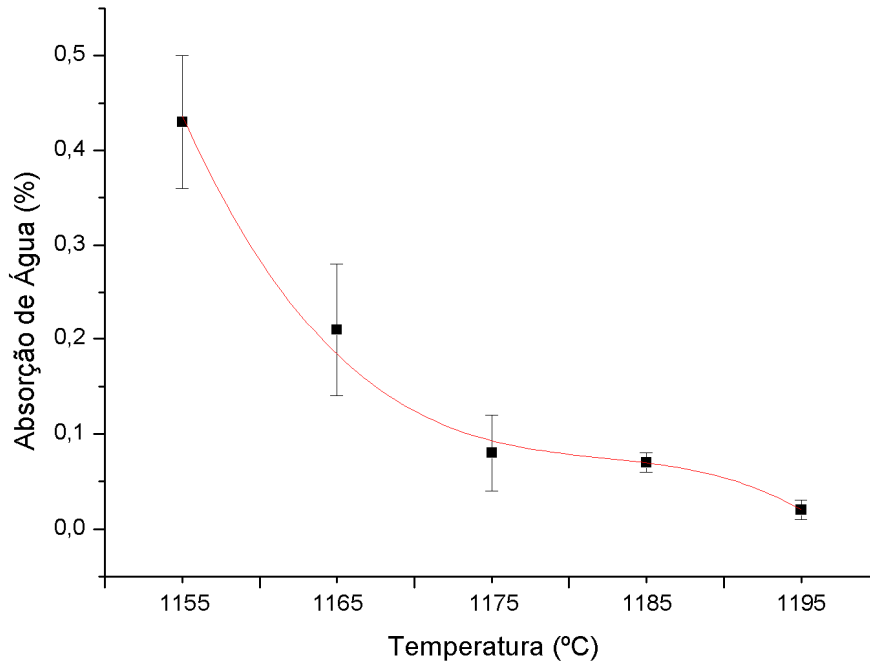


Figura 4.5 – Absorção de água

4.2.3 RETRAÇÃO LINEAR (RL)

A Figura 4.6 apresenta os resultados do ensaio de retração linear para os diversos corpos-de-prova obtidos após queima em 1155, 1165, 1175, 1185 e 1195 °C.

A análise do gráfico mostra uma tendência de aumento da retração linear com o aumento da temperatura de queima. Este comportamento está relacionado, novamente, ao aumento de fase líquida que preenche progressivamente os poros abertos, provocando um melhor empacotamento das partículas, resultando em retração dos corpos cerâmicos à medida que se aumenta a temperatura de sinterização.

No entanto, o resultado para os produtos submetidos a queima a 1195 °C não manteve a tendência. Isso tem como provável causa a perda da estabilidade dimensional das peças que ocorreu gradativamente com o aumento da temperatura de queima, fazendo com que os cantos das peças

tendessem a tomar formas arredondadas, dificultando a análise de retração linear.

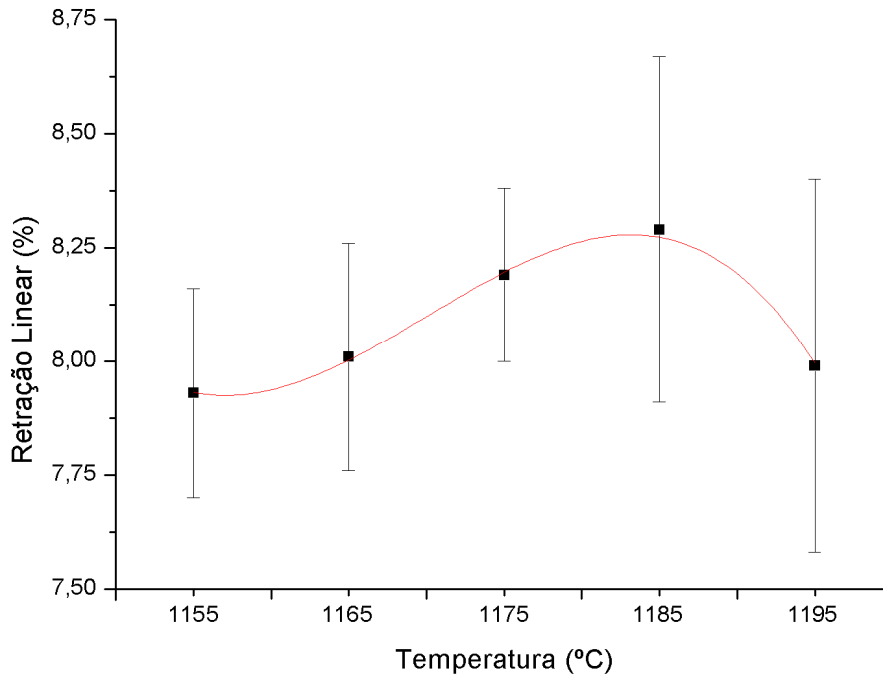


Figura 4.6 – Retração Linear de Queima

A instabilidade dimensional pode ter sido ocasionada por:

- aumento do volume das peças ocasionado por se ter atingido a temperatura de super-queima. Este fenômeno ocorre quando a tensão dos gases inclusos nos poros fechados supera a tensão capilar, os poros incham e a peça cerâmica aumenta de tamanho;
- excessiva redução da viscosidade da fase líquida devido as altos teores de constituintes fundentes na massa cerâmica.

Como forma de minimizar os erros causados por esta instabilidade dimensional, o comprimento de queima foi obtido pela média de três medições feitas ao longo do comprimento do corpo-de-prova.

Acredita-se que a adição de caulim à massa cerâmica, componente rico em alumina, proporcionaria um aumento da viscosidade da fase líquida

formada durante o processo de sinterização, tendo em vista a alta temperatura de fusão da alumina.

4.2.4 POROSIDADE APARENTE (PA)

A Figura 4.7 mostra a variação da porosidade com o aumento da temperatura de queima das amostras produzidas.

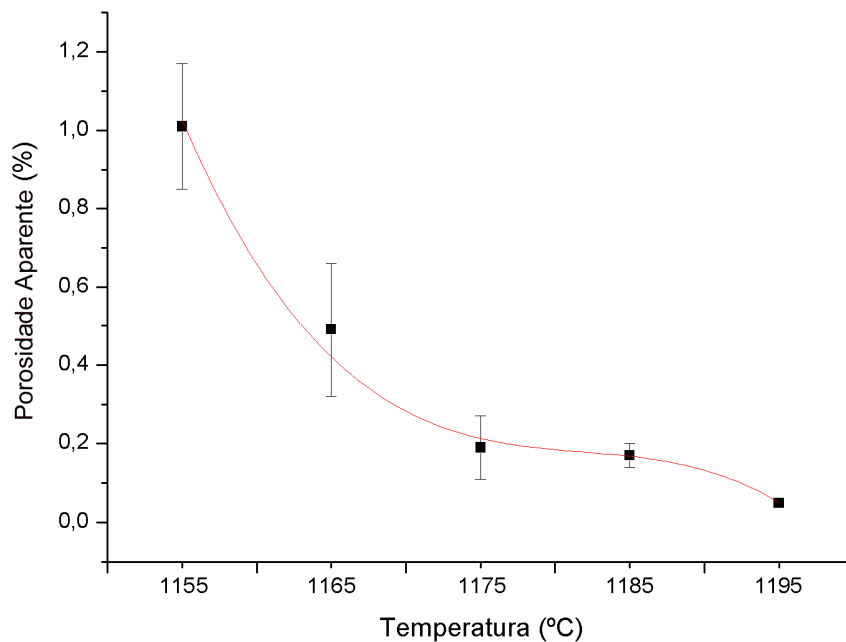


Figura 4.7 – Porosidade Aparente

Os resultados comprovam que os corpos-de-prova sinterizam melhor à medida que a temperatura aumenta e, deste modo, há um aumento da formação da fase vítrea. Essa fase vítrea formada, de elevada viscosidade, por força de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, eliminando paulatinamente os pontos de interconexão existentes, implicando valores de porosidade menores. A porosidade tem influência direta na resistência mecânica das peças, pois, mantidas as outras características, quanto menor o percentual de poros mais resistente será o corpo.

4.2.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

Os resultados da análise da massa específica aparente também estão diretamente ligados à quantidade de poros existente no corpo cerâmico sinterizado. Da análise da Figura 4.8, pode-se notar que, embora haja uma tendência de crescimento da densificação com o aumento da temperatura de queima, a diferença entre o maior e menor resultado é bem pequena. Isso se deve provavelmente ao fato de que a temperatura de máxima densificação esteja dentro da faixa de estudo. Como a variação da temperatura de queima no trabalho é relativamente pequena, tem-se como consequência que: todos os corpos-de-prova produzidos apresentam uma densificação próxima da máxima para essa composição.

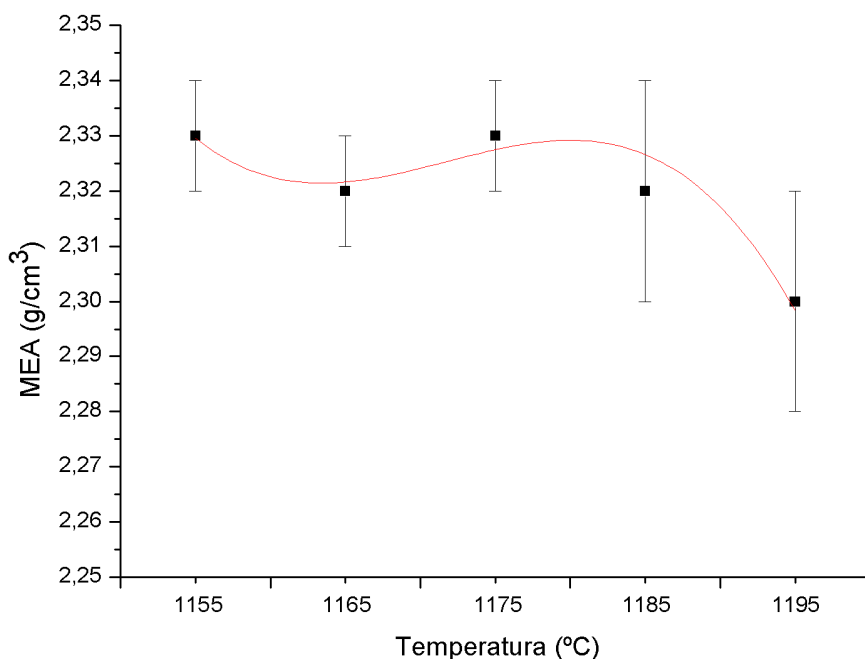


Figura 4.8 – Massa Específica Aparente

Esses resultados apresentam-se de acordo com a Norma Européia EN 87, que exige que a massa específica aparente seja maior que 2,30 g/cm³ para o grês-porcelanato.

Os resultados podem ser atribuídos à grande quantidade de fase líquida formada. Esta escoia para os interstícios existentes entre as partículas, mais refratárias, e por força de capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas o que resulta em uma retração bastante significativa, como foi apresentado anteriormente.

A redução da MEA para os corpos-de-prova tratados a 1195 °C possivelmente se deve ao início das reações de redução que ocorrem durante o processo de sinterização. De acordo com Arantes *et al.* (2001), o aprisionamento dos gases liberados durante essas reações no interior dos poros dificulta o avanço do fluxo laminar da fase vítrea, e, à medida que este fluxo avança, a pressão do gás aprisionado no interior do poro aumenta, em função da diminuição do volume do poro, tornando cada vez mais difícil a densificação. O aumento da temperatura, seguindo-se o ciclo térmico, também contribui para o aumento da pressão interna dos gases. Ao mesmo tempo, a tensão superficial da fase vítrea é reduzida até atingir um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros passe a aumentar, promovendo o inchamento das peças.

4.2.6 TENSÃO DE RUPTURA A FLEXÃO EM 3 PONTOS

Foram realizados ensaios de resistência à flexão em cinco corpos-de-prova para cada temperatura de queima (1155, 1165, 1175, 1185 e 1195 °C). Os resultados apresentados na Figura 4.9 correspondem a uma média aritmética dos valores obtidos.

Foi observada uma tendência de aumento do módulo de resistência a flexão com o aumento da temperatura de queima, o que já era esperado, devido à menor porosidade do material. A queda dos módulos de resistência à flexão nas temperaturas de queima a 1165 ° e 1185 °C em relação às suas antecessoras pode estar relacionado ao grande desvio padrão natural dos materiais cerâmicos. Segundo MENEGAZZO *et al.* (2002), esse problema ocorre porque a resistência

mecânica de um produto depende de sua microestrutura e, principalmente, da distribuição e tamanho dos defeitos presentes. Os materiais cerâmicos apresentam uma série de defeitos que podem atuar como elementos concentradores de tensões e que determinam os pontos onde se iniciam a fratura dos produtos. Como essa distribuição é quase sempre aleatória, a resistência avaliada experimentalmente apresenta uma dispersão.

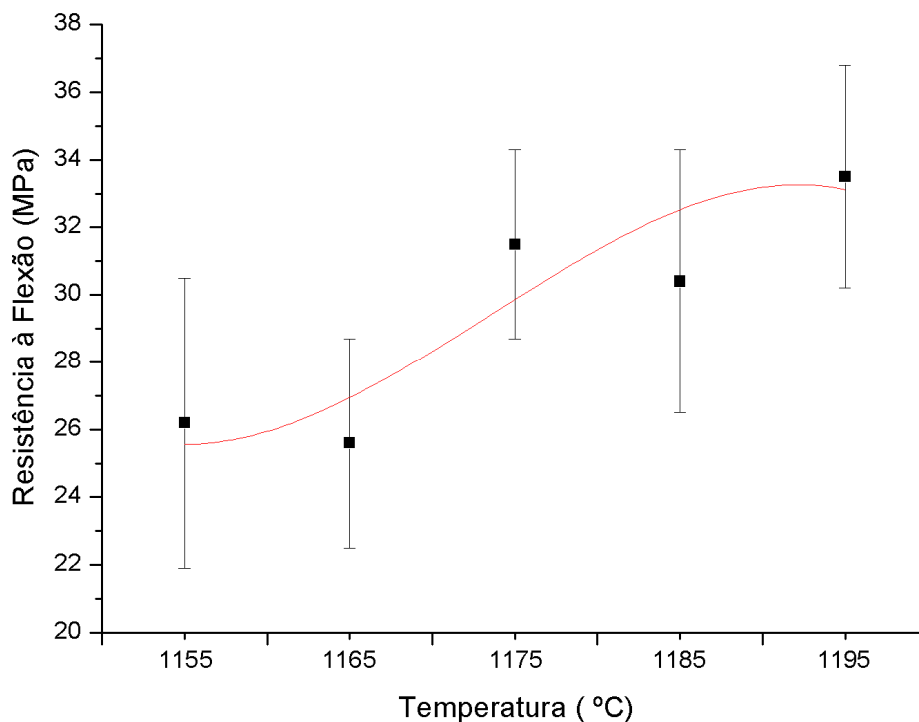


Figura 4.9 – Resistência à Flexão

A baixa reprodutibilidade dos valores obtidos dá indícios de que o defeito crítico não seja um poro, mas sim algum defeito inerente do processo de fabricação, provavelmente originado na prensagem, ou ainda devido a uma alguma deterioração microestrutural.

Conforme mencionado anteriormente, o caulim é um elemento que por sua natureza plástica, é de extrema importância na conformação do revestimento por meio de prensagem. A baixa fluidez da massa cerâmica utilizada neste trabalho pode ter provocado um preenchimento irregular do

molde. Segundo Arantes *et al.* (2001), esse tipo de problema resulta em uma porosidade irregular além de um grande acúmulo de tensões podendo provocar defeitos ou até mesmo a quebra das peças.

De acordo com Sanchez (2003), o aumento do teor do caulim na composição inicial ocasiona a formação de uma maior proporção de mulita nas peças queimadas, o que resulta em uma elevação importante (quase 40%) da resistência mecânica. No entanto, o efeito de reforço alcança seu pico quando o teor de caulim é de aproximadamente 40% (14% de mulita), e depois disso diminui.

Bragança e Bergmann (2004) observaram, em seus trabalhos, microfissuras periféricas em torno da partícula de quartzo. Esses problemas foram atribuídos à diferença entre a expansão térmica do quartzo e da matriz vítrea. Noni Jr (2007) observou também que ao aumentar a velocidade de resfriamento, acentua-se o estabelecimento de um perfil de tensões térmicas, que assume valores máximos na superfície, proporcionando condições adequadas para que estas microfissuras cresçam. Além disso, as tensões de tração na superfície são intensificadas devido à transformação alotrópica do quartzo, que não ocorre de uma maneira uniforme ao longo da espessura devido aos gradientes térmicos.

Comparando os valores apresentados com as especificações da NBR 13818 (1997), observa-se que os resultados dos corpos-de-prova sinterizados a 1175, 1185 e 1195 °C podem ser classificados como grupo BIb (grês), por apresentarem módulo de resistência à flexão entre 30 MPa e 37 MPa. Esses valores, no entanto, são superiores ao especificado pela norma Européia EN 100, que exige um valor médio superior a 27 MPa para resistência à flexão do grês-porcelanato.

Os corpos-de-prova submetidos às temperaturas de 1155 e 1165 °C apresentaram valores que os insere dentro do grupo BIIa (semi-grês) da NBR 13818 (1997), por apresentarem módulo de ruptura a flexão entre 22 MPa e 30 MPa.

4.2.7 MICROSCOPIA

4.2.7.1 Microestrutura sem ataque químico

A Figura 4.10 mostra as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das peças com um aumento de 200x. As peças não sofreram mudanças significativas em sua porosidade. As diferenças da porosidade para os cinco níveis de temperatura (1155, 1165, 1175, 1185 e 1195 °C) são praticamente imperceptíveis. As análises devem ser feitas com certa precaução, pois dependendo da área visualizada, pode-se chegar a uma conclusão equivocada. Isso já era esperado, tendo em vista os resultados da absorção de água e porosidade aparente ter sido bastante baixos.

Na Figura 4.11 as micrografias das peças foram feitas com um aumento de 1000x. Com essa ampliação pode-se comprovar a presença de fase líquida em todas as amostras. Novamente não foram observadas variações significativas entre os corpos-de-prova sinterizados sob as diferentes temperaturas. Entretanto, uma análise cuidadosa das imagens revela que o espalhamento de fundo na Figura 4.10e é ligeiramente maior que o da Figura 4.10a, indicando que a quantidade de fase vítrea aumentou com o incremento da temperatura.

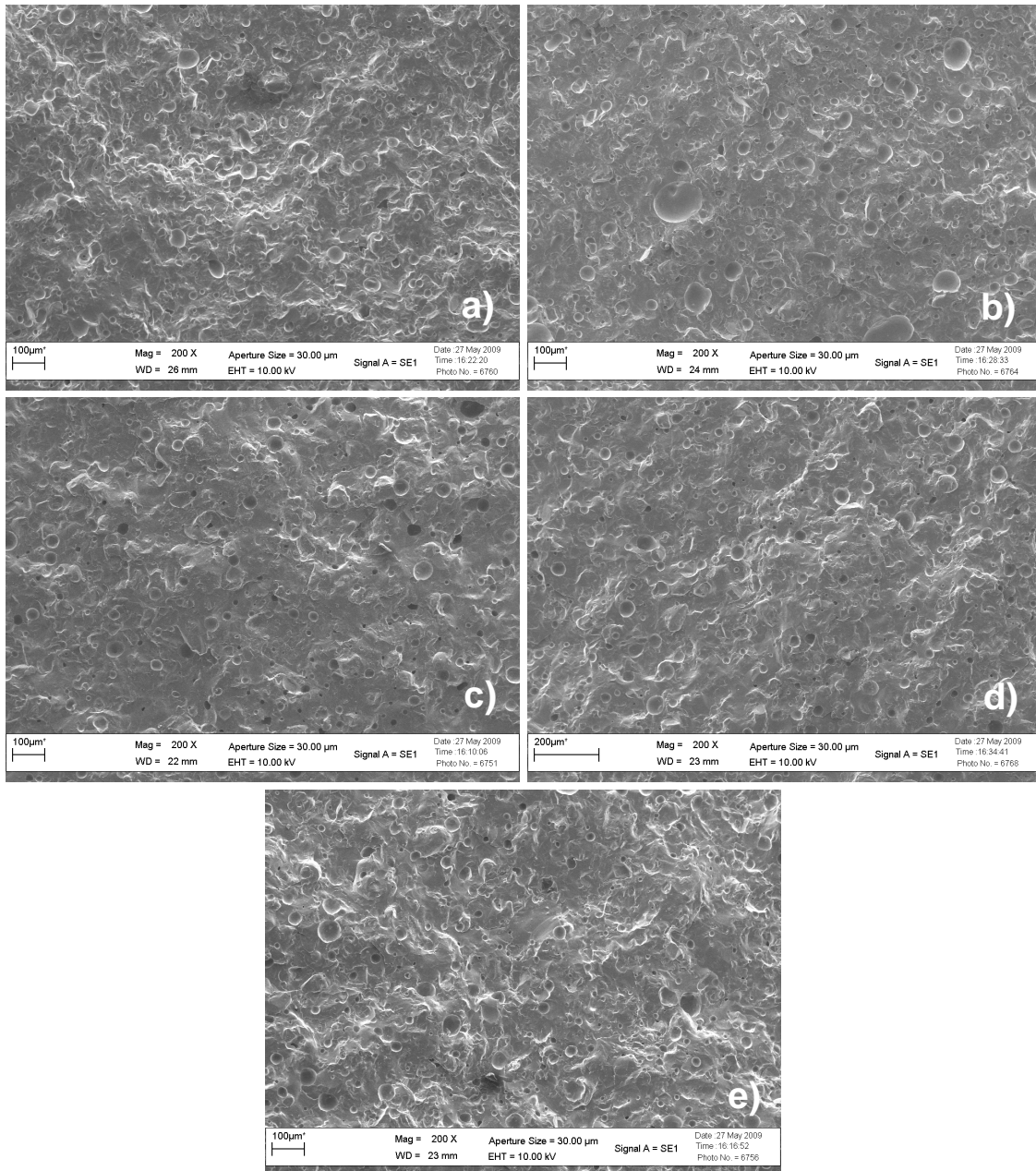


Figura 4.10 – Micrografia em microscópio eletrônico de varredura (200x) da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) 1155 °C b) 1165 °C c) 1175 °C d) 1185 °C e) 1195 °C

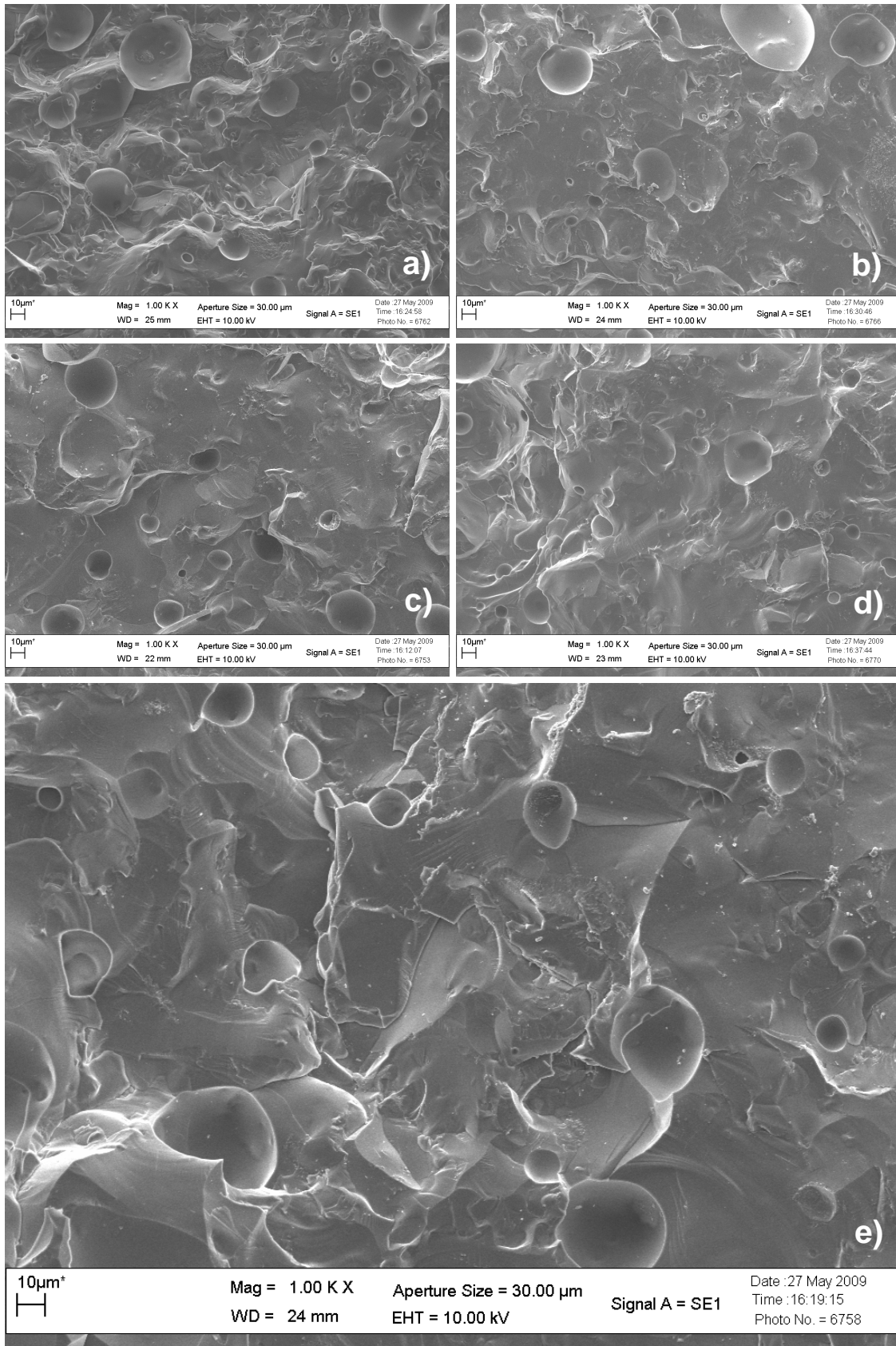


Figura 4.11 – Micrografia em microscópio eletrônico de varredura (1000x) da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) 1155 °C b) 1165 °C c) 1175 °C d) 1185 °C e) 1195 °C

4.2.7.2 Microestrutura com ataque químico

As fases presentes na microestrutura final influenciam significativamente as propriedades dos corpos-de-prova.

Para a análise da microestrutura as amostras sofreram ataque por ácido fluorídrico (HF). Assim, parte da fase vítrea reage com o ácido e é dissolvida, restando fases cristalinas que possuem maior resistência ao ácido. O tempo de reação é controlado para impedir a remoção das fases cristalinas.

Segundo Bragança e Bergmann (2004) é preciso estar ciente das limitações e imprecisões desta análise, principalmente em um produto de porcelana, cuja fase vítrea permite relativa mobilidade a certos elementos, de modo que a composição química elementar pode apresentar significativa variação de um ponto a outro. O conhecimento da morfologia das fases e o auxílio do difratômetro de raios X, na determinação das fases presentes, aumentam bastante a confiabilidade de uma análise, auxiliada também pela pesquisa bibliográfica.

A Figura 4.12 mostra a microestrutura da amostra queimada a 1650°C. Pode-se observar, basicamente, partículas que provavelmente são de quartzo e uma pequena quantidade de feldspato (albita) ainda não fundido envoltos em uma matriz vítrea predominante.

Na temperatura de 1195 °C (Figura 4.13), constatou-se que a amostra já não mais apresenta a fase que se acredita ser a albita, o que está de acordo com a difração de raios X. A figura apresenta, ainda, o que se sugere ser partículas de quartzo envolta em uma fase vítrea. Assim como na micrografia do corpo-de-prova sinterizado a 1165 °C, a amostra apresenta-se livre de porosidade, explicando os baixos valores de absorção de água e porosidade aparente.

A mulita primária e secundária foi encontrada por diversos autores (Bragança; Bergmann, 2004). No entanto, neste trabalho estas fases não foram observadas em nenhuma das análises (DRX e Microscopia). Acredita-se que a

não adição de caulim à massa cerâmica tenha sido a causa da não formação dessas fases.

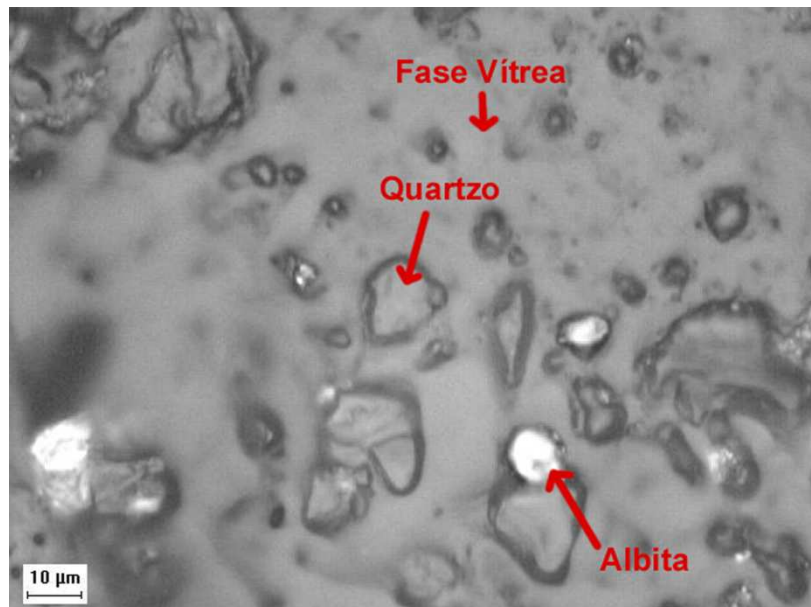


Figura 4.12 – Micrografia em microscópio óptico (500x) da superfície de fratura de uma peça sinterizada a 1165 °C e atacada com ácido fluorídrico 20% por 10s.

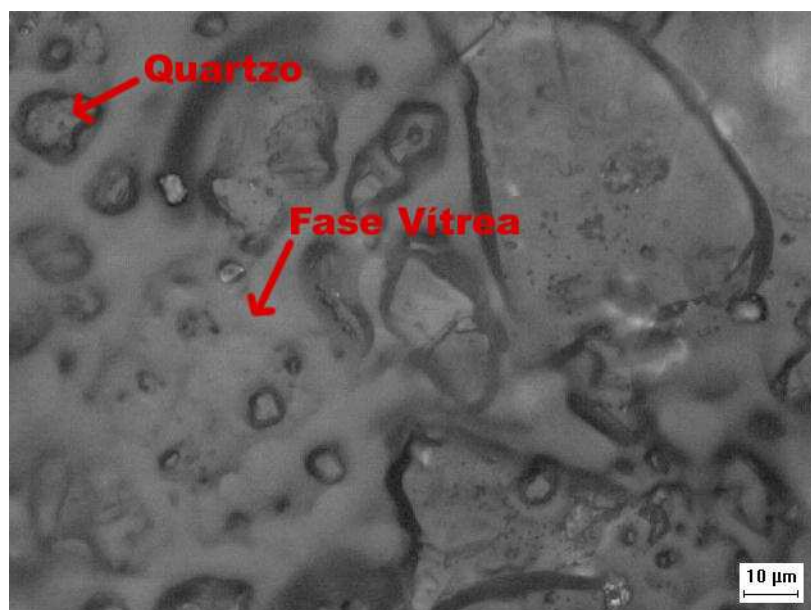


Figura 4.13 – Micrografia em microscópio óptico (500x) da superfície de fratura de uma peça sinterizada a 1195 °C e atacada com ácido fluorídrico 20% por 10s.

4.2.8 MICRODUREZA KNOOP

A Figura 4.14 mostra o gráfico obtido para a microdureza Knoop nas peças sinterizadas nas cinco temperaturas propostas neste estudo.

À exceção do resultado obtido da peça sinterizada a 1195 °C, o gráfico mostra uma tendência de aumento da microdureza com a temperatura. Isso se deve, provavelmente, a uma maior densificação das amostras, devido à maior quantidade de fase líquida.

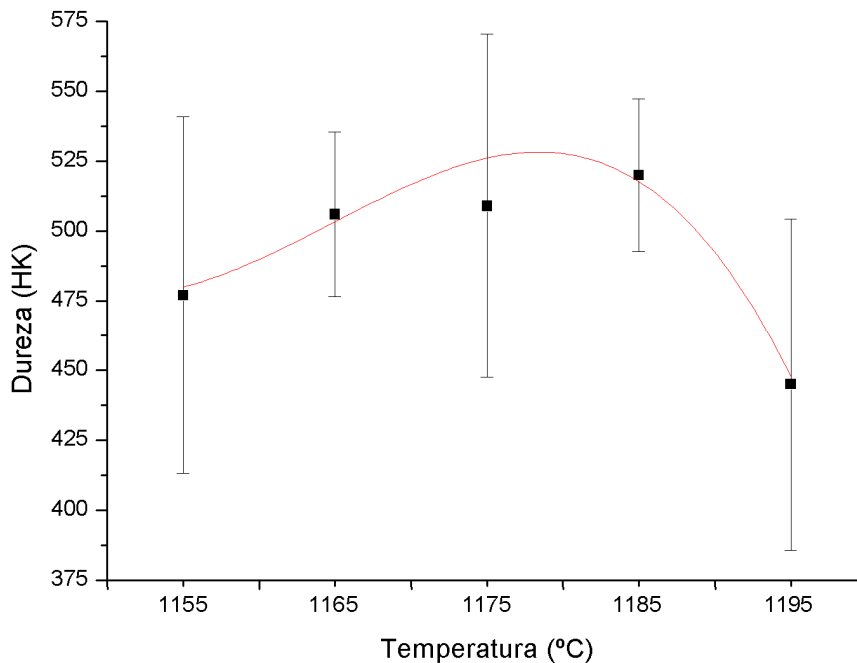


Figura 4.14 – Microdureza Knoop

O resultado da microdureza da peça sinterizada a 1195 °C deve ser analisado com reserva, pois todas as indentações feitas deram origem a trincas que se formaram no momento da aplicação da carga (ver Figura 4.15). Esses defeitos, que têm como provável causa uma excessiva vitrificação da superfície, podem ter absorvido parte do esforço realizado no momento da impressão, implicando em um resultado incorreto.

Para propósitos de comparação, também foi feita a medida da microdureza de um porcelanato comercial. Foi observado que todos os valores de microdureza dos corpos-de-prova produzidos para este trabalho estão abaixo do observado na peça comercial analisada (590 HK).

Lobo (2009) realizou estudo com a adição de alumina ao rejeito do granito comercial Asa Branca. O estudo mostrou que a adição de 5% de alumina (Al_2O_3) contribuiu para o aumento da microdureza na ordem de 20% sem, no entanto, ocasionar grandes prejuízos à sinterização das peças. Tendo em vista esse resultado, acredita-se que a ausência de caulim (matéria-prima rica em alumina) na massa cerâmica, tenha contribuído de forma negativa para a microdureza dos produtos obtidos.

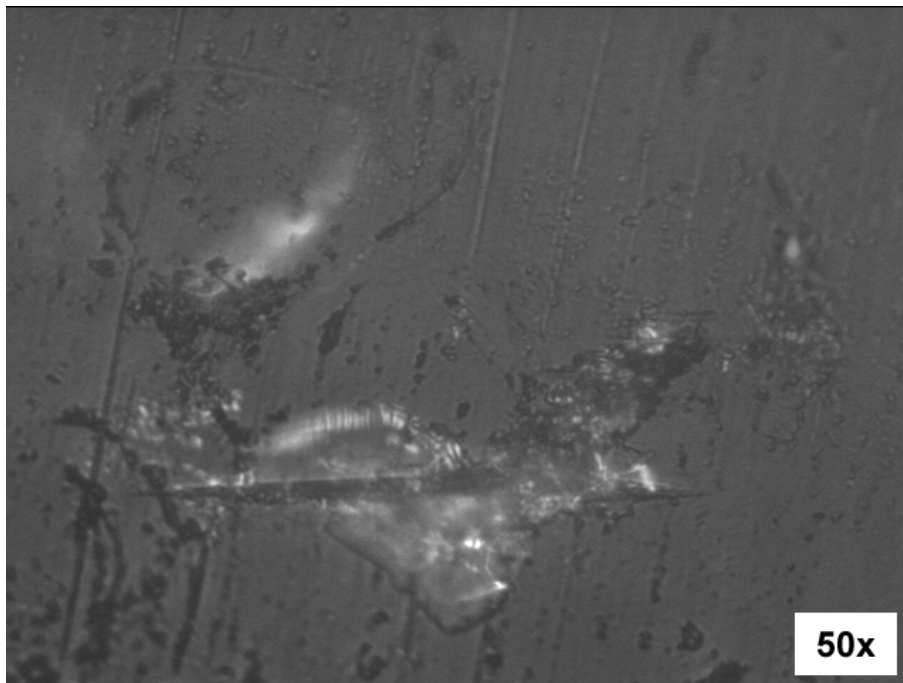


Figura 4.15 – Micrografia da impressão do microdurômetro na peça sinterizada a 1195 °C

5 CONCLUSÕES

A partir da comparação dos dados obtidos neste trabalho com os valores estabelecidos pela NBR 13818 (1997), conclui-se que os objetivos propostos foram atingidos, pois foi demonstrado o potencial de utilização do rejeito do granito *Rain Forest* como matéria-prima para fabricação de revestimento cerâmico de baixa absorção de água.

A utilização do resíduo de granito poderá trazer inúmeros benefícios ao meio ambiente e às indústrias beneficiadoras e de transformação, considerando-se a possibilidade da economia de recursos naturais, a ampliação da vida útil de jazidas e redução dos custos finais, além do aproveitamento dos resíduos como matérias-primas para uma série de setores industriais.

O granito *Rain Forest* é essencialmente composto por quartzo, albita e microclínio. O primeiro tem função estrutural enquanto que os outros são feldspatos, sendo responsáveis pela fusibilidade da massa.

A grande quantidade de fundentes garantiu um ponto de fusão em temperaturas mais baixas (<1200 °C), o que implica menor custo energético. A cor escura (marrom avermelhada) é muito provavelmente resultado do alto teor de óxido de ferro presente na massa cerâmica. A não utilização de caulim na massa cerâmica e conseqüente ausência de mulita no produto final, pós queima, pode ter contribuído para que os resultados da resistência à flexão estejam um pouco abaixo do especificado pela NBR 13818 (1997) para o grês-porcelanato, bem como a microdureza ser inferior à observada no produto comercial estudado.

A área superficial específica do pó é similar aos valores normalmente utilizados, sendo intermediária entre os valores típicos para as matérias-primas plásticas e não plásticas. O nível de cominuição favoreceu a reatividade da massa cerâmica.

A absorção de água dos corpos-de-prova queimados em todas as temperaturas dentro da faixa estudada foi sempre inferior a 0,5% (valor máximo para um revestimento cerâmico ser classificado como grês-porcelanato pela NBR 13818/1997). O aumento da temperatura de sinterização resultou em corpos-de-prova com menor absorção de água e porosidade aparente.

Os corpos-de-prova submetidos a 1195 °C apresentaram um início de instabilidade dimensional que pode ter sido ocasionada por: (a) aumento do volume das peças ocasionado por se ter atingido a temperatura de super-queima; (b) excessiva redução da viscosidade da fase líquida devido as altos teores de constituintes fundentes na massa cerâmica.

Foi observada uma tendência de aumento do módulo de resistência à flexão com o aumento da temperatura de queima. Embora todos os resultados obtidos para o módulo de resistência à flexão tenham sido inferiores ao mínimo exigido pela NBR 13818 (1997), os corpos-de-prova sinterizados entre 1175 e 1195 °C apresentaram módulo de resistência à flexão superior ao estabelecido pela norma Européia EN 100.

Os resultados obtidos no ensaio de microdureza também mantiveram a tendência de maiores resultados com a elevação da temperatura de sinterização, com exceção para o ensaio realizado no corpo-de-prova sinterizado a 1195 °C, que teve sua microdureza reduzida, provavelmente pela excessiva vitrificação da superfície do corpo-de-prova.

Quando analisados todos os resultados obtidos neste trabalho, os corpos-de-prova sinterizados a 1175°C apresentaram uma pequena vantagem sobre os outros, pois, não sofreram de alguns inconvenientes como um início de perda da estabilidade dimensional observada nos corpos-de-prova sinterizados a 1195°C.

Acredita-se que a adição de caulim na massa cerâmica poderia resultar em corpos-de-prova com maior resistência à flexão e microdureza, além de aumentar a estabilidade dimensional das peças.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar uma análise das superfícies de fratura por EDX com o objetivo de certificar-se quanto às fases encontradas na microestrutura final e comparar o resultado com a difração de raios X.

Fazer um estudo das transições que ocorrem nas fases cristalinas durante a sinterização com o uso de uma câmara de alta temperatura (1200 °C) disponível no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC.

Seria muito interessante a realização de um estudo para averiguar a tenacidade a fratura dos produtos obtidos e assim, possibilitar o cálculo do tamanho do defeito crítico e então determinar o real motivo do relativamente baixo valor da resistência à flexão do material.

Fazer mistura do rejeito do granito com caulim, no intuito de encontrar uma massa cerâmica que resulte na fabricação de peças com melhores características físicas e mecânicas.

Produzir placas em tamanhos comerciais, no intuito de avaliar suas características físicas, mecânicas e geométricas e comparar com as especificações determinadas pela NBR 13818.

Utilizar curva de queima similar ao ciclo de queima tipicamente empregado na fabricação deste tipo de produto nas indústrias, sendo constituída basicamente por um patamar de 6 minutos na temperatura máxima e um ciclo total de frio a frio de 60 minutos.

Analisar a influência da granulometria do resíduo de granito sobre as propriedades físicas e mecânicas das peças obtidas com utilização dessa matéria-prima em massas cerâmicas.

Realizar estudos de análise de viabilidade econômica-financeira da produção desse revestimento cerâmico, desde a obtenção da matéria-prima até a entrega do produto ao cliente final.

REFERÊNCIAS

ABIROCHAS. 2008. Disponível em:

<<http://www.abirochas.com.br/noticias.php>> Acesso em: 25 de Junho de 2008.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 9623 - Materiais de moldagem termofixos - Determinação da contração e pós contração em corpos-de-prova moldados por compressão e injeção em forma de barras.*, 1986

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 12763 - Rochas para revestimento - Determinação da resistência à flexão.*, 1992

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 13816 - Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia.*, 1997.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 13817 - Placas cerâmicas para revestimento - Classificação.*, 1997.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 13818 - Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios.*, 1997.

ABREU, S. F. *Recursos Minerais do Brasil*. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

ALBARO, J. L. A. *A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: Descrição da Etapa de Prensagem*. Cerâmica Industrial, Setembro/Outubro, 2000.

ALBARO, J. L. A. *A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem.* Cerâmica Industrial, Maio/Junho, 2001.

ALBERS, A. P. F., et al. *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X*. Cerâmica, n. 48, Jan/Fev/Mar, 2002.

ANFACER. *Anfacer - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento*. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>> Acesso em 15 de Outubro de 2008.

ARANTES, F. J. S., et al. *O Manchamento e a Porosidade Fechada de Grês Porcelanato*. Cerâmica Industrial, Maio/Junho, 2001

ARGONZ, R., et al. *Caracterização de Resíduos de granito Rain Forest proveniente da Serra da Meruoca (CE) visando seu aproveitamento como matéria-prima cerâmica*, 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA, 2007.

- ASCER. *ASCER - Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos*. Disponível em <<http://www.spaintiles.info/esp/disen/gres.asp>> Acesso em 13 de Outubro de 2008.
- BIFFI, G. *O Grês Porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego*. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002.
- BORBA, C. D. G., et al. *Estudo de matérias-primas fundentes*. Cerâmica Industrial, Março/Abril, 1996.
- BOSCHI, A. O. *O Pólo de Santa Gertrudes e a Indústria Brasileira de Revestimentos Cerâmicos*. Cerâmica Industrial, Maio/Junho, 2004.
- BRAGANÇA, S. R., BERGMANN, C. P., *Microestrutura e propriedades de porcelanas*. Cerâmica, v. 50, 2004
- CALLISTER JR, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- CARVALHO, M. R. S., et al. *Utilização do Rejeito do Corte de Granito em Pavimentação Asfáltica*. XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2006.
- FELIX, P. C. G. *Estudo da viabilidade técnica da moldagem por injeção a baixas pressões de pó residual de granito*. Fortaleza: Dissertação de Mestrado, UFC, 2001.
- FERRARI, K.R., et al. *Transformações das Matérias-Primas do Suporte*. Cerâmica Industrial, Março/Abril 2000.
- GERMAN, R. M. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. 1st. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1997.
- HECK, C. *Grês Porcelanato*. Cerâmica Industrial, Agosto/Dezembro 1996.
- JÚNIOR, G. R. S. *Estudos sobre a utilização de resíduos do beneficiamento do alumínio como matéria-prima cerâmica*. Fortaleza: Dissertação de Mestrado, UFC, 2008.
- KINGERY, W. D., et al. *Introduction to Ceramics*. 2nd Edition. Wiley-Interscience, 1975.
- LOBO, C. J. S. *Estudo sobre a utilização do rejeito granito Rosa Iracema como matéria-prima na fabricação de funis de saída da fiação a rotor na indústria têxtil*. Fortaleza: Dissertação de Mestrado, UFC, 2009.

LUZ, A. B., LINS, F. A. F. *Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

LUZ, J. C. *Desenvolvimento de formulações para produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas da região da bacia do Parnaíba*. Natal: Dissertação de Mestrado, UFRN, 2008.

MARUCHIN, S. *Influência do Talco nas propriedades de composições tipo Porcelanato*. Ponta Grossa: Dissertação de Mestrado, UEPG, 2007.

MATTEUCCI, F., et al. *Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles*. *Ceramics International*, v. 28, 2002.

MELLO, R. M. *Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria-prima em cerâmica vermelha*. São Paulo: Dissertação de Mestrado, IPEM-USP, 2006.

MENEGAZZO, A.P.M., et al. *Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito*. *Cerâmica Industrial*, Janeiro/Fevereiro 2002.

MENEZES, R. R., et al. *Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas*. *Cerâmica*, v. 48, 2002.

MENEZES, R. R., et al. *Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005.

MONTEIRO, B., et al. *Reaproveitamento de lâmpada fluorescente em massa de grês porcelanato*. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

MORAES, M. L. V. N. *Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico*. Natal: Tese de Doutorado, UFRN. 2007.

MORENO, A. *Ceramic tiles: above and beyond traditional applications*. *Boletim da La Sociedad española de Cerámica y Vidrio*, 2006.

MOTHÉ FILHO, H. F., et al. *Reciclagem dos Resíduos Sólidos de Rochas Ornamentais*. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, 2005.

MOTHÉ, C. G., AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: i@ditora, 2002.

MOTTA, J. F. M., et al. *Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafios ao Setor Produtivo*. *Cerâmica Industrial*, Julho/Dezembro, 1998.

MOTTA, J. F. M., et al. *As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional*. Cerâmica Industrial, Janeiro/Fevereiro, 2002.

NEGRE, F., et al. *Estudo da Operação de Secagem por Atomização de Pós Cerâmicos em Escala Industrial: Seu Controle e Automatização*. Cerâmica Industrial, 1998.

NEGRE, F., SANCHEZ, E. *Avanços no Processamento de Pós Atomizados para a Fabricação de revestimentos Cerâmicos*. Cerâmica Industrial, Janeiro/Abril, 1998.

NEVES, P. C. P., et al. *Introdução à Mineralogia Prática*. Canoas: Editora da Ulbra, 2003.

NOGUEIRA, R. E. F. Q., et al. *Caracterização de resíduos provenientes da extração de granitos da Serra da Meruoca (CE) visando seu aproveitamento como matéria-prima cerâmica*. 17º CBECIMat. Foz do iguaçu, PR, 2006.

NONI JR, A. *Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima*. Florianópolis: Tese de Doutorado, UFSC, 2007.

NORTON, F. H. *Introdução à Tecnologia Cerâmica*. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

OLIVEIRA, A. P. N. *Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos*. Cerâmica Industrial, Maio/Junho, 1998.

OLIVEIRA, A. P. N. *Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos*. Cerâmica Industrial, Novembro/Dezembro, 2000.

PINHEIRO, A. S. *Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima a gás natural*. Natal: Dissertação de Mestrado, UFRN, 2006.

PRADO, A. C. A. *Placas Cerâmicas para Revestimento de Baixa Absorção de Água e estabilidade Dimensional confeccionadas por moagem a seco usando o material da formação Corumbataí*. Tese de Doutorado, UNESP, 2007.

QUINTEIRO, E. *Efeito das características de pós granulados sobre o processamento e qualidade de revestimentos cerâmicos*. São Carlos, Dissertação de Mestrado, UFSCAR, 1997.

REED, J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York: Wiley-Interscience, 1987.

RIBEIRO, M. J. P. M., ABRANTES, J. C. C. *Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo*. Cerâmica Industrial, Março/Abril, 2001.

RIBEIRO, J. R. *Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais dos revestimentos cerâmicos*. Curitiba, Dissertação de Mestrado, UFPR, 2005.

RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. Boca Raton: CRC Press, 2006.

RINCÓN, J.M., ROMERO, M. *A atual expansão da produção de grês porcelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços*. Cerâmica Industrial, Julho/Agosto, 2001.

RODRIGUEZ, A. M., et al. *Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato*. Cerâmica Industrial, Janeiro/Fevereiro, 2004.

ROSSO, J., et al. *Características Técnicas e Polimento de Porcelanatos*. Cerâmica Industrial, Julho/Agosto, 2005.

SANCHEZ, E. et al. *Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final*. Cerâmica Industrial, Setembro/Outubro, 2001.

SANCHEZ, E. *Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura*. Parte I. Cerâmica Industrial, Março/Abril, 2003.

SANTOS, A. M. M., et al. *A Indústria de Cerâmica para Revestimentos*. Disponível em: < http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is17_gs2.pdf> Acesso em: 13 de Outubro de 2008, BNDES, 2001.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2º ed. Vol. I. São Paulo: Edgard Blucher, 1989.

SILVA, A. G. P., ALVES, C. J. *A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização*. Cerâmica, Nov/Dez, 1998.

SILVA, J. B., et al. *Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas*. Cerâmica, 2005.

SOUSA, F. J. P. *Estudo e desenvolvimento de alternativas para o aproveitamento de resíduo das indústrias de revestimento cerâmico*. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2003.

SUDÉRIO, V. M. *Estudo do Processamento de Laminação na Fabricação de Placas Cerâmicas em Comparação com Outros Métodos Convencionais*. Campina Grande, Tese de Doutorado, UFCG, 2005.

TORQUATO, M. F. B. *Rochas ornamentais do noroeste do Ceará (Brasil). Propriedades tecnológicas, alteração e alterabilidade dos granitos Vermelho Filomena, Meruoca Clássico e Verde Ceará*. Lisboa, Tese de Doutorado, Universidade Técnica de Lisboa, 2005.

VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.