



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

Herlânio Pessoa Freires

EFEITOS DA CO-UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO
BENEFICIAMENTO DO CAULIM E DA EXTRAÇÃO DO GRANITO
RAIN FOREST PARA A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS
CERÂMICOS COM BAIXA ABSORÇÃO DE ÁGUA

Fortaleza – CE

Janeiro de 2011



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

Herlânio Pessoa Freires

EFEITOS DA CO-UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO
BENEFICIAMENTO DO CAULIM E DA EXTRAÇÃO DO GRANITO
RAIN FOREST PARA A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS
CERÂMICOS COM BAIXA ABSORÇÃO DE ÁGUA

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. Dra. Raquel Argonz

Fortaleza – CE

Janeiro de 2011

F933e Freires, Herlânio Pessoa
Efeitos da co-utilização dos resíduos do beneficiamento do caulim e da extração do granito rain Forest para a produção de revestimento cerâmicos com baixa absorção de água / Herlânio Pessoa Freires. -- Fortaleza, 2011. 111 f. ;il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Co-orientadora: Profa. Dra. Raquel Argonz

Área de concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Fortaleza, 2011.

1. Granito. 2. Caulim. 3. Revestimento em cerâmica. I. Nogueira, Ricardo Emílio Ferreira Quevedo. II. Argonz, Raquel. III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. IV. Título.

A Deus
A minha mãe Fátima e ao meu pai Hermínio
Ao meu casal de filhos João Vítor e Ana Beatriz
À minha esposa Fernanda

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais que sempre se esforçaram por minha educação permitindo a construção do meu caráter e conhecimento.

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

Aos meus filhos João Vítor e Ana Beatriz, por serem mais um grande motivo de felicidade em minha vida, além da motivação por um crescimento profissional pra suprir todas as suas necessidades.

Ao grande amigo Cândido Jorge, pelo seu grande e fundamental incentivo para que eu fizesse o mestrado, além da sua ajuda e conselhos no decorrer da pesquisa.

A amiga Rejane por sua grande ajuda na elaboração dos ensaios e seus incentivos para a conclusão do trabalho.

Ao professor e amigo Ricardo, orientador deste trabalho, por ter 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.

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

Ao SENAI-AUA, em especial ao Sr. Façanha pelo seu incentivo, compreensão e disponibilização dos laboratórios da instituição.

A todos os amigos do SENAI em especial ao Oliveira, Izamaro, José Carlos, Antônio Carlos, Rodnei, Josias e Daut pela ajuda na confecção dos moldes e corpos de prova.

Ao IFCE–Sobral por permitir uma flexibilidade nos meus horários de ministração de aula, possibilitando a conclusão desta pesquisa.

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

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

RESUMO

A atividade de exploração mineral é tida como uma das mais impactantes ao meio ambiente, devido à grande geração de rejeitos ou resíduos. A inserção dos resíduos num ciclo produtivo representa uma alternativa de recuperação desses materiais, que é interessante tanto no aspecto ambiental, como no econômico. Nesse sentido, a indústria cerâmica vem demonstrando grande potencial para a reutilização de resíduos inorgânicos. Dentre os produtos cerâmicos, destaca-se o grês porcelanato, que é considerado um revestimento nobre, por sua baixa absorção d'água (tipicamente abaixo de 0,5%), e por apresentar excelentes características técnicas, como as elevadas resistências mecânica, ao risco e ao manchamento. O presente trabalho tem a finalidade de avaliar o potencial da co-utilização dos resíduos de granito Rain Forest e do caulim, como matéria-prima para fabricação de revestimento cerâmico de baixa absorção de água. Para isso, foi feita a caracterização das matérias-primas por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA). Foram formuladas seis composições acrescentando-se o resíduo de caulim ao resíduo de granito, em proporções de 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. Foram confeccionados corpos de prova por prensagem e suas massas foram queimadas a 1175 °C, 1200 °C e 1225 °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 a co-utilização dos resíduos estudados pode ser considerada como matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos e revestimentos do tipo porcelanato, onde a temperatura de 1225 °C possibilitou a co-utilização máxima dos resíduos, assim, a amostra com 50% de cada resíduo tornou-se compatível com os valores mínimos exigidos pela NBR 13818 (1997) para o ensaio de absorção de água, retração e densidade.

Palavras-chave: Rejeito, granito, caulim, matéria-prima, grês porcelanato.

ABSTRACT

Mineral exploitation is regarded as one of the most impactful to the environment due to the great generation of wastes and residues. The insertion of residues in a production cycle is an alternative use for those materials, which is interesting both in terms of environmental and economical issues. Accordingly, the ceramic industry has demonstrated great potential for the use of inorganic waste. Among the ceramics, stoneware is considered a prime coat due to its low water absorption (typically below 0,5%) and by having excellent characteristics such as high strength, and high resistance to scratching and staining. This study aims to evaluate the potential of co-use of waste granite (Rain Forest) and the residue of kaolin, as raw material for the manufacture of ceramic tiles with low water absorption. The raw material was characterized by x-ray fluorescence (XRF), x-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA). Six compositions were formulated by adding the kaolin residue to the granite residue in proportions of 0, 10, 20, 30, 40 and 50% wt. Samples were made by pressing and then firing at 1175°C, 1200°C and 1225°C. Several properties such as firing linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent specific gravity, three-point bend strength test, hardness and microscopy were determined. The results showed that co-use of the residues studied can provide a raw material of great potential for floor and wall covering tiles similar to porcelain. Sintering at the temperature of 1225 °C allowed maximum use of waste materials. Therefore, samples containing 50% of each residue sintered at that temperature yielded results compatible with the minimum values required by the NBR 13818 (1997) when tested for water absorption, shrinkage and density.

Keywords: residues, kaolin, raw-material, stoneware.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Evolução da produção brasileira de caulim 2006-2009	8
Figura 2.2- Caulim	9
Figura 2.3- Rocha de caulim associado aos minerais caulinita, quartzo, feldspato e muscovita	10
Figura 2.4- Estrutura da caulinita	10
Figura 2.5- Minas de caulim	14
Figura 2.6- Trabalhadores de minas de caulim	15
Figura 2.7- Indústria de beneficiamento do caulim.....	16
Figura 2.8- Calha de lavagem	17
Figura 2.9- Tanques de decantação	17
Figura 2.10- Secagem do caulim : a) Em pátio sobre forno. b) em pátio ao ar livre.....	18
Figura 2.11- Rejeito do beneficiamento do caulim.....	18
Figura 2.12- Mina de extração do granito	22
Figura 2.13- Rejeitos da extração do granito	23
Figura 2.14- Serra da Meruoca	24
Figura 2.15- Granito comercial Rain forest	24
Figura 2.16- Piso revestido com porcelanato	33
Figura 2.17- Composição de vários corpos tri-axiais de cerâmica branca	34
Figura 2.18- Fluxograma do processo de fabricação do grês porcelanato	38
Figura 3.1- Fluorescência de Raios X / Rigaku (ZSX Mini II)	43
Figura 3.2- Difratômetro de Raios X / Rigaku (DMAXB)	43
Figura 3.3- Projeto do molde para confecção das peças cerâmicas	45
Figura 3.4- Forno METALTREND, modelo KM 400 PD	46
Figura 3.5- Fluxograma da preparação dos corpos de prova.....	47
Figura 3.6- Fluxograma do procedimento experimental	48
Figura 4.1- Fluorescência de raios X/ Rigaku (ZSX Mini II)	55
Figura 4.2- Difração de raios X do resíduo de granito rain-forest	57

Figura 4.3- Difração de raios X do resíduo de caulim	57
Figura 4.4- Análise Térmica Diferencial do resíduo de granito	59
Figura 4.5- Análise Térmica Diferencial do resíduo de caulim	59
Figura 4.6- Corpos-de-prova sinterizados à temperatura de 1175 ⁰ C	61
Figura 4.7- Corpos-de-prova sinterizados à temperatura de 1225 ⁰ C	61
Figura 4.8- Corpos-de-prova sinterizados à temperatura de 1175 ⁰ C e 1225 ⁰ C	62
Figura 4.9- Absorção de água / Grupo I	63
Figura 4.10- Absorção de água / Grupo II	64
Figura 4.11- Absorção de água / Grupo III	65
Figura 4.12- Retração linear de queima / Grupo I	66
Figura 4.13- Retração linear de queima / Grupo II	67
Figura 4.14- Retração linear de queima / Grupo III	68
Figura 4.15- Porosidade aparente / Grupo I	69
Figura 4.16- Porosidade aparente / Grupo II	70
Figura 4.17- Porosidade aparente / Grupo III	71
Figura 4.18- Massa específica aparente / Grupo I	72
Figura 4.19- Massa específica aparente / Grupo II	73
Figura 4.20- Massa específica aparente / Grupo III	74
Figura 4.21- Resistência a flexão / Grupo I	75
Figura 4.22- Microdureza vickers / Grupo I	77
Figura 4.23- Microdureza vickers / Grupo II	78
Figura 4.24- Microdureza vickers / Grupo III	79
Figura 4.25- Difração de raios X – Amostra M0	80
Figura 4.26- Difração de raios X – Amostra M10	80
Figura 4.27- Difração de raios X – Amostra M20	81
Figura 4.28- Difração de raios X – Amostra M30	81
Figura 4.29- Difração de raios X – Amostra M40	82
Figura 4.30- Difração de raios X – Amostra M50	82
Figura 4.31- Micrografia em microscópio óptico (200x) da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) M0 b) M10 c) M20 d) M30 e) M40 g) M50.....	84

Figura 4.32- Micrografia em microscópio eletrônico de varredura (1000x) da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) M0 b) M10 c) M20 d) M30 e) M40 g) M50	85
Figura 4.33- Micrografia em microscópio eletrônico de varredura (2000x) da superfície de fratura da amostra M50	86
Figura 4.34- Curva de energia elétrica consumida.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Demanda mundial de caulim 2007	9
Tabela 2.2- Proporção mineralógica dos constituintes principais para o granito Rain Forest	25
Tabela 2.3- Características tecnológicas do granito Rain Forest	25
Tabela 2.4- Classificação das cerâmicas para revestimento segundo a absorção de água	32
Tabela 3.1- Formulações estudadas	44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	3
1.2 OBJETIVO GERAL	4
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO	6
2.2 INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO DO CAULIM	7
2.2.1 CAULIM	9
2.2.2 TIPOS DE CAULIM	11
2.2.3 EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DO CAULIM	14
2.3 INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO DAS ROCHAS ORNAMENTAIS	19
2.3.1 GRANITO	21
2.3.2 EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DO GRANITO	21
2.3.3 GRANITO RAIN-FOREST	23
2.4 APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS	26
2.4.1 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS	26
2.4.2 APLICAÇÕES DE RESÍDUOS EM FORMULAÇÕES PARA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	27
2.4.3 RESÍDUOS DE CAULIM UTILIZADOS PARA MELHORIA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PORCELANATOS	29
2.4.4 RESÍDUOS DO GRANITO RAIN-FOREST UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DO GRÊS-PORCELANATO	30
2.5 GRÊS-PORCELANATO	31
2.6 MATÉRIA-PRIMA	33
2.6.1 ARGILAS	34
2.6.2 FELDSPATOS	36
2.6.3 QUARTZO	37
2.7 PROCESSO DE PRODUÇÃO	37
2.8 TRANSFORMAÇÕES OCORRIDAS DURANTE A QUEIMA DE PORCELANAS TRIAXIAIS	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO MATERIAL	42
3.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	42
3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	43
3.1.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	44
3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	49
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS PEÇAS SINTERIZADAS	49

3.3.1 ANÁLISE VISUAL	49
3.3.2 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLQ)	49
3.3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)	49
3.3.4 POROSIDADE APARENTE (PA)	50
3.3.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA).....	50
3.3.6 TENSÃO DE RUPTURA A FLEXÃO EM 3 PONTOS	51
3.3.7 MICRODUREZA.....	52
3.4 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS PEÇAS SINTERIZADAS	52
3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	52
3.4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	53
3.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV)	53
3.5 CARACTERIZAÇÃO DA CURVA DE ENERGIA ELÉTRICA CONSUMIDA NO PROCESSO DE QUEIMA	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO MATERIAL	55
4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	55
4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	57
4.1.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	59
4.2 ANÁLISE VISUAL DAS PEÇAS CONFORMADAS	60
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS PEÇAS SINTERIZADAS	60
4.3.1 ANÁLISE VISUAL	60
4.3.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)	62
4.3.3 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLQ)	66
4.3.4 POROSIDADE APARENTE (PA)	69
4.3.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA).....	71
4.3.6 TENSÃO DE RUPTURA A FLEXÃO EM 3 PONTOS	74
4.3.7 MICRODUREZA.....	77
4.4 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS PEÇAS SINTERIZADAS	79
4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	79
4.4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	84
4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV)	85
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA CURVA DE ENERGIA ELÉTRICA CONSUMIDA NO PROCESSO DE QUEIMA	87
5 CONCLUSÕES	88
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
7 REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

A atividade de exploração mineral é tida como uma das mais impactantes ao meio ambiente, levando-se em conta os diversos impactos que gera: degradação visual da paisagem; alterações na qualidade das águas; transtornos para as populações que habitam as proximidades dos pontos de extração e à saúde das pessoas diretamente ligadas ao empreendimento (KOPEZINSKI, 2000).

Porém, a mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável e de sustentabilidade socioambiental (FARIAS, 2002).

Estudos revelam as conseqüências desastrosas deste lucrativo negócio para o meio ambiente e destacam uma preocupação com os rejeitos dessa indústria, pois durante o processo de extração são gerados resíduos grossos e finos. Se o resíduo gerado alcançar rios, lagoas, córregos, ou mesmo reservatórios de água, acarretará o assoreamento dos mesmos. Além disso, este resíduo apresenta riscos à saúde humana (podendo causar problemas de silicose) e ainda afeta a paisagem esteticamente.

A Região Nordeste é uma área onde se concentram grandes quantidades de indústrias de beneficiamento de granito, 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 indicadores 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 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).

A inserção dos resíduos num ciclo produtivo deve representar uma opção de recuperação alternativa desses materiais, que é interessante tanto no aspecto ambiental, como no econômico. Nesse sentido, a indústria cerâmica vem demonstrando grande potencial para a reutilização de resíduos inorgânicos, pois, segundo Menezes et al.(2007) as cerâmicas tradicionais como telhas, blocos e revestimento cerâmicos geralmente apresentam grande variação de composição devido ao largo intervalo de composições das argilas utilizadas como matérias-primas para sua fabricação, o que possibilita uma grande tolerância para a incorporação de grandes quantidades de resíduos inorgânicos.

O Brasil ocupa a segunda posição no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, tanto na produção quanto no consumo. Em 2008, foram produzidos 713,4 milhões de metros quadrados, para uma capacidade instalada de 781 milhões de metros quadrados. As vendas totais atingiram 686,8 milhões de metros quadrados, sendo 605,4 vendidos no mercado interno e 81,4 milhões de metros quadrados exportados (ANFACER, 2009).

Conforme Brito (2009), no processo de constante modernização de seus produtos, as indústrias de revestimentos cerâmicos desenvolveram o grês porcelanato, ou simplesmente porcelanato. O grês porcelanato apresenta absorção d'água muito baixa (tipicamente abaixo de 0.5%) em virtude de sua porosidade aparente praticamente nula. Além disso, placas de porcelanato apresentam excelentes características técnicas, destacando-se elevadas resistências mecânica, ao risco e ao manchamento por ataque químico.

O grês porcelanato é, atualmente, o produto mais avançado no mercado de pisos e revestimentos e sua produção vem aumentando, no Brasil e no exterior. Difere dos demais tipos de revestimentos cerâmicos pelo seu processo de produção altamente tecnológico, que se inicia com o alto nível de qualidade de suas matérias-primas (RODRIGUEZ, et al. 2004).

Assim como outros setores produtivos, a indústria cerâmica vem apresentando, nos últimos anos, uma acentuada tendência de regionalização de sua produção, em busca de mercados emergentes e novas bases de competitividade, consolidando pólos de desenvolvimento (CBPM, 2006).

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

atendendo às normas nacionais e internacionais de controle de qualidade e proteção ambiental (MATTEUCCI et al., 2002).

Considerando que as indústrias mineradoras são as principais fornecedoras de insumos para as indústrias cerâmicas, é fundamental o desenvolvimento de pesquisas que tornem as atividades de mineração compatíveis com o desenvolvimento sustentável, ou seja, que permitam a maximização dos benefícios da produção minimizando os prejuízos da exploração, reduzindo os impactos no meio ambiente (CABRAL, 2009). Além disso, o aproveitamento dos resíduos desta exploração como matéria-prima para a indústria cerâmica é uma alternativa viável não só para a redução desses impactos como para a minimização dos custos de produção do porcelanato e outras peças cerâmicas.

1.1 MOTIVAÇÃO

A utilização dos resíduos oriundos da extração do caulim e do granito para a produção de revestimentos cerâmicos é uma alternativa que contribui para a redução dos impactos ambientais negativos, além de se constituir em uma nova fonte de matéria-prima para a fabricação desses produtos.

Assim, o aproveitamento dos resíduos da exploração do caulim e do granito deve ser analisado além de uma questão ambiental, sendo considerados como uma forma de desenvolver um produto de alta demanda pela construção civil (revestimento cerâmico), através da utilização de uma matéria-prima de baixo custo, sendo, portanto uma promissora oportunidade de mercado.

Estudos até então, tem sido realizados com o intuito do aproveitamento destes resíduos como matéria-prima na indústria cerâmica, sendo que a maioria destas pesquisas trabalhou com estes rejeitos separadamente. São exemplos de trabalhos já realizados com resultados que mostraram a viabilidade dessas matérias-primas:

- a) Cabral (2009) analisou uso de rejeitos do granito Rain Forest para a produção de revestimentos cerâmicos com baixa absorção de água;

- b) Andrade (2009) estudou o efeito da incorporação do resíduo proveniente do beneficiamento de caulim sobre as propriedades físicas, químicas e tecnológicas de revestimentos cerâmicos de alta qualidade, concluindo que o mesmo pode ser considerado como matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos e revestimentos cerâmicos.
- c) Lobo (2009) utilizou o rejeito do granito Rosa Iracema como matéria-prima para fabricação de funis para a indústria têxtil;
- d) Menezes et al. (2007) analisou a co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos
- e) Silva et al. (2005) estudaram os efeitos da incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas;
- f) Menezes et al. (2002) estudaram o potencial do uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas;

A hipótese defendida nesse trabalho é que a co-utilização do resíduo da extração do granito Rain-Forest e do beneficiamento do Caulim, como matéria-prima para fabricação de revestimento cerâmico de baixa absorção, atenderá às exigências da aplicação do produto, reduzindo o custo de produção da peça e minimizando os prejuízos ambientais causados pela exploração desses dois recursos minerais.

1.2 OBJETIVO GERAL

Estudo da viabilidade do uso dos resíduos da exploração do granito e do caulim, visando a produção de revestimentos cerâmicos de baixa absorção de água, com propriedades compatíveis com as normas da ABNT(NBR 13816,13817 e 13.818).

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

Desenvolver misturas de resíduo de granito e resíduo de caulim (RG / RC) adequadas para a fabricação de porcelanato, procurando aproveitar ao máximo essas matérias-primas.

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.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. IMPACTOS AMBIENTAIS DA MINERAÇÃO

É inegável que, no mundo moderno, a mineração assume contornos de importância decisiva para o desenvolvimento, pois se observa que o minério extraído da natureza está em quase todos os produtos utilizados. Entretanto, essa dependência gera um ônus para a sociedade, ou seja, o surgimento de imensas áreas degradadas que, ao final da exploração, na maioria das vezes, não pode ser ocupada racionalmente (GRINOVER, 1989). Existem também os resíduos que são gerados durante o processo de lavra e beneficiamento dos minérios que são geralmente descartados a céu aberto e em leitos e várzeas de riachos e rios, causando danos à fauna, à flora e à saúde da população. Assim, a atividade de exploração mineral é tida como uma das mais impactantes sobre o meio ambiente (KOPEZINSKI, 2000).

Em todo o mundo milhões de toneladas de resíduos inorgânicos são produzidos a cada dia nas atividades de mineração e beneficiamento mineral. Tradicionalmente esses resíduos são descartados em aterros e, muito comumente, são jogados diretamente no meio ambiente, sem qualquer processo de tratamento ou imobilização (PEREIRA et al.,2006).

A mineração constitui, ainda, uma atividade que expõe a vida e a saúde do homem a riscos mais elevados do que qualquer outro tipo de ocupação. Isso se deve , entre outros fatores, à sua associação com explosões, escavações, utilização de equipamentos pesados, além dos problemas adicionais de ventilação, liberação de poeira e gases, ameaça de colapsos, e do possível ingresso de água proveniente do lençol freático, nas minas subterrâneas (CARVALHO, 2008).

Um dos marcos da Legislação Ambiental Brasileira é a Resolução CONAMA 001/86 que considerou a mineração uma atividade potencialmente poluidora, definindo-a como empreendimento passível de Licenciamento Ambiental. Essa resolução torna obrigatório o licenciamento para qualquer atividade de mineração, e o mais importante instrumento para a concessão dela é o EIA/RIMA – respectivamente, Estudo de Impactos Ambientais e Relatório de Impactos Ambientais, o qual deve apresentar uma linguagem acessível e objetiva, tanto para o

público como para os demais órgãos estaduais competentes. Com efeito, segundo Barreto (2001), e de acordo com estudo da Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, realizado em 1987, elaborado pelo Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo (IPT), os principais impactos ambientais da atividade de mineração, entre outros, são os seguintes:

- 1º- Alteração do lençol de água subterrâneo;
- 2º- Poluição sonora, visual, da água, ar e solo;
- 3º- Impactos sobre a fauna e a flora;
- 4º- Assoreamento, erosão, mobilização de terra;
- 5º- Instabilidade de taludes, encostas e terrenos em geral;
- 6º- Lançamento de fragmentos e vibrações.

Outras leis foram elaboradas e aperfeiçoadas, como o Projeto de Lei 121/2003 que “Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, seus princípios, objetivos e instrumentos, e estabelece diretrizes e normas de ordem pública e interesse social para o gerenciamento dos diferentes tipos de resíduos sólidos”. (MOTHE FILHO *et al*, 2005)

2.2. INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO DO CAULIM

Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos desde carga e cobertura para papel, até fertilizantes e outros, sendo considerado como um dos mais sofisticados minerais industriais (LUZ *et al.*, 2005, PEREIRA, 2001). Suas principais aplicações são como agentes de enchimento e de cobertura na fabricação de papel assim como na composição de massas cerâmicas. Ainda é usado, em menor escala, na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, produtos farmacêuticos, catalisadores, fertilizantes, cosméticos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades.

Recursos e reservas de caulim são abundantes em todo o mundo, cabendo salientar a inexistência de dados consolidados das reservas mundiais. No Brasil, as reservas são da ordem de 5,0 bilhões de toneladas e concentram-se em sua quase totalidade (93%) nos depósitos sedimentares dos três maiores distritos caulíniferos do país: Rio Capim, no Estado do Pará; Jari, no Estado do Amapá; e no Estado do

Amazonas, no município de Manaus. Neste último distrito se concentram 68% das reservas conhecidas no país, embora não tenha ainda quaisquer atividades de lavra (FARIAS, 2009).

Nas regiões Sul, Sudeste, Nordeste e Centro-Oeste, a maioria dos depósitos de caulim conhecidos é do tipo primário, derivados de alterações hidrotermais e intempéricas de pegmatitos (regiões Nordeste e Leste) e granitos (FARIAS, 2009).

Segundo a publicação “Universo da Mineração Brasileira”, editada pela Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral – DIDEM, do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, foram levantadas 33 minas de caulim no Brasil, em 2007. Destas, três são de grande porte, com produção anual superior a 1,0 milhão de toneladas. Duas minas são de médio porte, com produção anual entre 100 mil e um milhão de toneladas por ano. As 28 demais minas são de pequeno porte, com produção anual entre 10 mil e 100 mil toneladas.

A indústria de caulim brasileira caracteriza-se por ser fortemente concentrada. Apenas dois grupos empresariais controlam cerca de 92,5% do caulim produzido no país. Em conjunto, destinam entre 80 e 90% da produção para a indústria de papel na Europa, Ásia e América do Norte, colocando o restante no mercado doméstico.

As demais regiões do país produzem caulim para outras finalidades, notadamente para as cerâmicas branca e vermelha, cimento, borracha, plástico, tintas, refratários e, também, em menor proporção, para enchimento (filler) e cobertura (coating) na indústria de papel.

As figuras 2.1 e a tabela 2.1 apresentam a produção brasileira de caulim e sua demanda mundial, respectivamente.

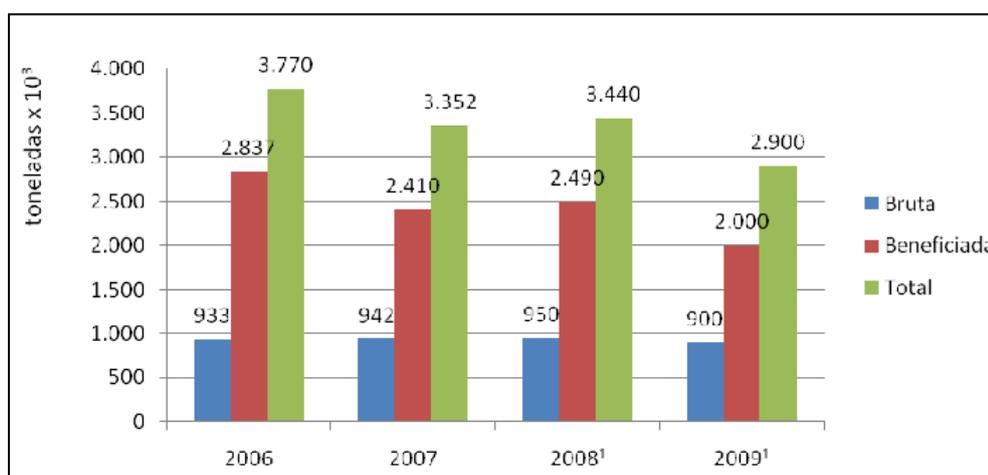


Figura 2.1 - Evolução da produção brasileira de caulim 2006-2009 (Anuário Mineral Brasileiro)

Tabela 2.1 – Demanda mundial de caulim 2007

Setor	(Mt)	Participação em %
Papel	10,1	45,9
Cerâmicas	4,6	20,9
Refratários	2,2	10
Tintas	1,2	5,5
Outros	3,9	17,7
Total	22	100

Fonte: (FARIAS, 2007).

2.2.1. CAULIM

Os termos “Kaolim” e “ kaolinita” tiveram origem na localidade conhecida como “Kau-Ling”(significado colina alta), na província de Jiangxi, hoje República Popular da China. No século XVIII, missionários e exploradores fazem referência a uma argila branca, obtida naquela localidade e que era usada pelos chineses para fazer porcelana (WATSON,1982).



Figura 2.2 – Caulim. Fonte: <<http://www.envolverde.com.br/materia.php?cod=79092>>

O termo caulim é usado para denominar a rocha que contém a caulinita, assim como para o produto resultante do seu beneficiamento. O caulim é constituído principalmente de caulinita e halosita, secundariamente por diquita e nacrita. Podendo conter outros metais como impureza e apresentando uma cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro (GRIM,1958).

A caulinita é um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54%

de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição.



Figura 2.3 – Rocha de caulim associado aos minerais caulinita, quartzo, feldspato e muscovita.(CETEM,2008).

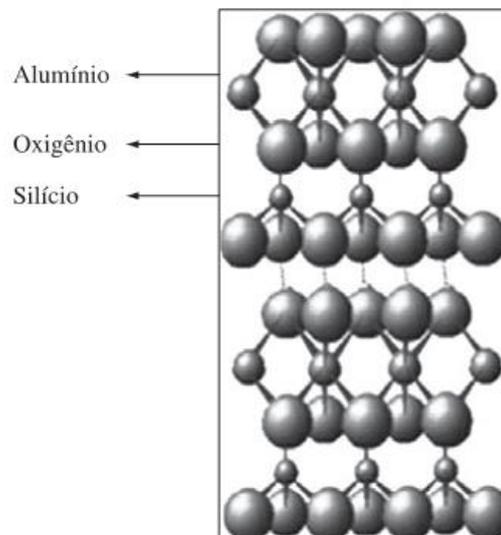


Figura 2.4 - Estrutura da caulinita(CORRÊA,2007)

Segundo Luz (1993), a halosita e a metalosita são variedades polimórficas da caulinita, com diferentes sistemas de cristalização. Há uma classificação, na indústria cerâmica, para as argilas caulínicas, que leva em consideração seu grau de cristalinização e impurezas:

- plásticas, com impureza de ilita;
- flint, variedade bem cristalizada e pura;
- semi-flint;
- flint modular, contendo bohemita e diásporo; as duas últimas variedades são tipicamente refratárias, não são plásticas e são denominadas de “fire-clays”
- ball-clays, variedades de caulinita/haloesita muito puras com elevada plasticidade, adesividade e resistência mecânica natural seca.

A haloesita apresenta a mesma composição química da caulinita; é, no entanto, a sua forma mais rara, tendo uma camada adicional de moléculas d’água (4 H₂O) e, por isso, desidratando-se facilmente. Esse mineral, ao ser aquecido a 100°C, perde a água e a composição volta forma normal caulinita/haloesita. Através de microscópio eletrônico de transmissão é possível identificar a haloesita, pelo seu hábito tubular.

Na indústria cerâmica o caulim, além de conferir uma certa cor branca à massa cerâmica, é um suporte fundamental de óxido de alumínio (Al₂O₃), o qual, durante a fase de vitrificação da peça, regula a reação de equilíbrio. Na verdade, durante a queima a temperaturas superiores a 1000 °C, o caulim se converte para mulita (Al₂O₃2SiO₂), formando uma fase vítrea que, devido à sua estrutura, atua como esqueleto para os produtos resultantes, além de contribuir para o aumento da resistência mecânica e redução da deformação pirolástica durante o processo de queima. Segundo Tanno e Motta (2000), o caulim é utilizado na produção de louças sanitárias, louças de mesa, refratários, peças de revestimento (pisos e azulejos) e porcelana elétrica.

2.2.2. TIPOS DE CAULIM

No Brasil, os depósitos de caulim nos Estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas e com propriedades físico-químicas para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimento de papel (coating). Nas demais Unidades da Federação, verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná.

Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas in situ, devido principalmente à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis. Segundo a sua origem, os caulins primários são classificados por Bristow (1987 b) em: intemperizados, hidrotermais e solfataras.

a) Intemperizado

Este tipo de depósito ocorre em região de clima tropical (quente e úmido), cujas condições físico-químicas favorecem a decomposição dos feldspatos, e de outros alumino-silicatos presentes em granitos e rochas metamórficas. Até mesmo outras argilas e folhelhos podem também ser alterados para uma mistura constituída de caulinita e quartzo. Como exemplo, temos os depósitos de caulim no entorno da cidade de São Paulo (Mogi das Cruzes) e na Região Nordeste (Equador-RN).

b) Hidrotermal

Neste tipo de depósito a alteração da rocha ocorre pela circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta (ou água juvenil). Para que haja circulação desse fluido (água quente) é necessário que a rocha tenha porosidade e permeabilidade adequada. Os granitos são as rochas-mãe” mais comuns na formação dos depósitos hidrotermais de caulins primários, como, por exemplo, os depósitos da Nova Zelândia (Maungaparerua) e China (Suzhou e Shanghai).

c) Solfataras

Neste tipo de depósito as rochas são alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores ou água, ricos em enxofre. Esse tipo de depósito é característico das imediações de Roma, Itália. Devido à presença do enxofre, normalmente na forma nativa, é comum a formação da caulinita em grande quantidade. Nas rochas vulcânicas o quartzo se encontra em granulometria fina, comparável à da caulinita, sendo, portanto extremamente difícil a sua remoção por uma simples classificação granulométrica, o que torna o produto rico em quartzo e,

portanto, abrasivo. O principal uso do caulim “solfatará” dá-se na fabricação do cimento branco.

Os caulins secundários são formados pela deposição de materiais transportados por correntes de água doce. As várias origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica, principalmente nos componentes não argilo-minerais (Souza, 1975). Os caulins secundários apresentam teores menores de quartzo e mica, mas têm contaminação de óxido de ferro e titânio, que podem alterar a cor branca original. Outro efeito que também merece registro é a granulometria mais fina dos argilo-minerais. Este tipo de depósito é responsável por mais de 93% das reservas de caulim conhecidas no Brasil e as principais jazidas estão localizadas na Região Norte, nos Estados do Pará, Amapá e Amazonas.

Bristow (1987a) classifica os caulins secundários em 3 grupos: caulins sedimentares, areias cauliníticas e argilas plásticas, refratárias e silicosas.

a) Caulim Sedimentar

O caulim sedimentar, cuja característica é a alta percentagem de caulinita, normalmente acima de 60% após beneficiamento, resulta em um produto com especificações adequadas à indústria de papel.

b) Areia Caulinítica

Os caulins extraídos deste tipo de material contêm menos de 20% de caulinita, e normalmente a areia rejeitada no processo de beneficiamento é destinada à construção civil.

c) Argilas plásticas, refratárias e silicosas

As argilas plásticas (ball-clays) são constituídas essencialmente de caulinita, com a presença de illita e material carbonoso. São usadas essencialmente na indústria cerâmica. A argila refratária tem uma composição química similar as argilas plásticas, no entanto, vem associada à gibbsita e haloisita. Quanto maior o teor de alumina de uma argila refratária, maior a sua refratariedade. Esta diminui com a presença de impurezas do tipo ferro e CaO. A argila silicosa (flint-clay) é composta de caulinita contendo ferro e outros componentes de fundentes. Geralmente são

bastante refratárias, e em algumas situações podem suportar condições mais adversas do que as argilas ordinárias de base refratária .

2.2.3. EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DO CAULIM

Na maioria das minas de caulim do mundo, utiliza-se o método de extração do minério por lavra a céu aberto. Sabe-se que os custos de produção e as condições mecânicas de rocha desfavoráveis, na maioria das minas de caulim, tornam o método de lavra subterrânea proibitivo, por razões econômicas (Murray, 1986 e Prasad et al., 1991).

Devido a grande importância do caulim, nas últimas duas décadas, observou-se o aumento lento e gradual do interesse do mercado pelos minerais industriais, para suprir as indústrias cerâmicas instaladas nas regiões Nordeste e Sudeste.

Na região Nordeste, as principais indústrias mineradoras de caulim estão instaladas na região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó, localizada nos municípios do Equador (RN) e Junco do Seridó (PB). Nesta região existe uma intensa atividade de lavra subterrânea, embora seja conduzido de forma rudimentar, em veios pegmatíticos intemperizados encaixados, principalmente, nos quartzitos da Formação no Equador (MENEZES,2007).

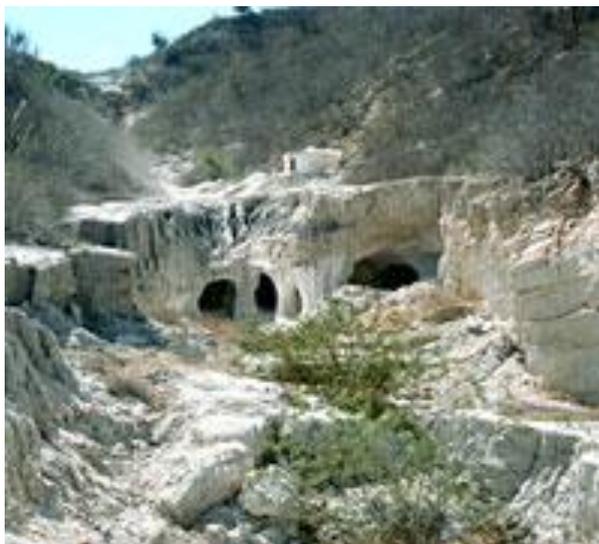


Figura 2.5 - Minas de caulim. Fonte: < <http://www.nominuto.com/noticias> >

Segundo a Revista Aqui Vip, em Equador, Rio Grande do Norte, os trabalhadores das minas de caulim arriscam-se embaixo da terra, para fugir do desemprego e da falta de opção para conseguir no final do mês algo entre R\$ 200,00 e R\$ 250,00. Após descer 20 metros em um precário rapel, sem equipamentos de segurança, chega-se a uma rede de túneis escavados, nos últimos dois anos. Não há vigas de sustentação ou qualquer escoramento. A iluminação é feita por velas, uma, duas ou três na mesma mão, dependendo da escuridão do caminho subterrâneo, e na outra mão, picareta e pá.

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

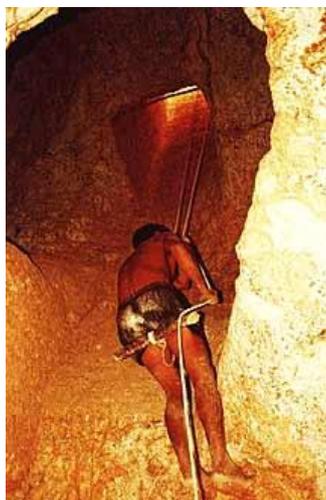


Figura 2.6 - Trabalhadores de minas de caulim. Fonte: <http://www.revistaaquivip.com.br/noticias_exibe.php?id=MTIx,>

O *Run of Mine*-ROM, produzido nestas escavações primitivas, é lavado no local em pequenas unidades, também tecnologicamente primitivas e de baixo rendimento, denominadas, regionalmente, de decantadores.

Essas mineradoras perdem em torno de 50% de caulim durante o beneficiamento. Essa grande perda é causada principalmente pela ineficiência dos processos de cominuição e classificação das usinas de tratamento de minérios, para os quais são apresentadas rotas tecnológicas para maximizar a sua recuperação (Leite et al, 2007).



Figura 2.7 - Indústria de beneficiamento do caulim (MORAES,2007).

Moraes em 2007, realizou uma visita técnica a uma unidade de exploração e beneficiamento de caulim no município de Equador-RN e descreve o processo da seguinte forma: o beneficiamento do caulim consiste de desagregação via úmida, em um equipamento denominado batedor. O produto da desagregação segue para calhas de lavagem, fig 2.8, onde as impurezas são retidas e a parte fina é carregada para os tanques de decantação.



Figura 2.8 - Calha de lavagem (MORAES,2007).

Nos tanques são removidas as impurezas escuras, manganita – óxido de manganês. O overflow desse tanque segue para outros tanques de decantação.



(a)



(b)

Figura 2.9 - Tanques de decantação: a) Tanque I . b) Tanque II (MORAES,2007).

Ainda nos tanques de decantação o decantado é removido , com auxílio de pás, colocado em panos e levados a prensa. Após a retirada do excesso de água, o material é levado para a secagem, que pode ser de duas maneiras: em um pátio de secagem, onde ficam sobre um forno ou em outro exposto ao sol, figura 2.10. Este produto destina-se à indústria cerâmica.



(a)



(b)

Figura 2.10 - Secagem do caulim : a) Em pátio sobre forno. b) Em pátio ao ar livre. (MORAES,2007)

O rejeito deste processo é colocado às margens das estradas, fig 2.11, promovendo desconforto visual para quem passa e causando um impacto ambiental negativo na natureza e comprometendo a saúde dos moradores da região.



Figura 2.11 - Rejeito do beneficiamento do caulim (MORAES,2007).

A minimização do impacto ambiental negativo, provocado pelos descartes indiscriminados na natureza destes resíduos, tem motivado estudos tecnológicos na área. Observa-se que os resíduos provenientes das indústrias de mineração e beneficiamento de caulim apresentam um grande potencial mineral, visto que são constituídos por caulim, mica moscovita e percentuais variáveis de quartzo (MENEZES, 2007).

2.3. INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO DE ROCHAS ORNAMENTAIS

As Rochas Ornamentais são compostos minerais com grande valor comercial, utilizados principalmente na construção civil, com alto grau de aplicabilidade em revestimentos internos e externos de paredes, pisos, colunas e pilares. Segundo Moreira et al (2003), as pedras naturais ornamentais são produtos que competem com os pisos e revestimentos cerâmicos. Para estas pedras em forma de placas polidas, além da beleza, é necessário algumas características importantes tais como homogeneidade, resistências química e física das pedras e da superfície polida.

Segundo a ABIROCHAS (2010), as rochas ornamentais e de revestimento, também designadas pedras naturais, rochas lapídeas, rochas dimensionais e materiais de cantaria, abrangem os tipos litológicos que podem ser extraídos em blocos ou placas, cortados em formas variadas e beneficiados através de esquadrejamento, polimento, lustro, etc. Seus principais campos de aplicação incluem tanto peças isoladas, como esculturas, tampos e pés de mesa, balcões, lápides e arte funerária em geral, quanto edificações, destacando-se, nesse caso, os revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares, colunas, soleiras, etc.

O setor de rochas ornamentais tem características inerentes a uma indústria tradicional. Trata-se de uma atividade extrativa cujos traços mais marcantes são: o processamento de recursos naturais, a baixa intensidade tecnológica, a reduzida exigência em termos de escala mínima de produção, o caráter exógeno da inovação tecnológica, pois ela costuma vir incorporada nos equipamentos, e o fato da capacidade empreendedora do dirigente ser um fator crítico para a competitividade (SPÍNOLA et al.,2004).

Basicamente a Indústria de Rochas Ornamentais se resume a extração de Rochas Graníticas e Mármore (na proporção de 60% e 35% respectivamente) (PEITER; CHIODI FILHO, 2001 *apud* CORDEIRO, 2004). Os granitos são classificados como rochas silicáticas e os mármore como rochas carbonáticas. Nesse sentido, destaca-se a importância da classe dos granitos, pois estes são considerados as rochas ornamentais comercialmente mais importantes, visto que, além de possuírem beleza visual, são mais resistentes (inclusive a ataques químicos e desgaste abrasivo), não perdendo o brilho de polimento durante longos anos. (VARGAS et al, 2001 *apud* CARVALHO et al, 2004).

Segundo Montani (2008), a produção mundial estimada de rochas ornamentais, no ano de 2007, totalizou 103,5 milhões t, correspondentes a cerca de 1,13 bilhões m² equivalentes de chapas com 2 cm de espessura.⁸ Esta produção envolveu 60,5 milhões t (58,5%) de rochas carbonáticas, 37,5 milhões t (36,2%) de rochas silicáticas e 5,5 milhões t (5,3%) de ardósias e outras rochas xistosas.

A produção brasileira de rochas ornamentais em 2007 foi de aproximadamente 8,0 milhões de toneladas, principalmente em blocos, existindo cerca de 600 tipos comerciais. Estima-se que 75% da produção nacional são destinados ao mercado interno. Os estados do Espírito Santo, Minas Gerais e Bahia detêm mais de 70% do total produzido nacionalmente. O estado do Espírito Santo produz o equivalente a 47% do total do país. É seguido de Minas Gerais, com cerca de 18%. A Bahia é o terceiro maior produtor e responde por quase 10% da produção nacional (CHIODI,2009)

Segundo dados divulgados pelo Centro Internacional de Negócios da Federação das Indústrias do Ceará – CIN/Fiec, em janeiro de 2010, o setor de rochas ornamentais teve crescimento de 343,7% em relação às exportações do mesmo período no ano passado.

Atualmente, o Ceará ocupa o 4º lugar nacional na produção de blocos brutos com um total anual de 430.000 toneladas de granitos, oferecendo condições favoráveis e características passíveis de aproveitamento no setor de rochas ornamentais e revestimento, devido ao condicionamento geológico do Estado, em que cerca de 75% do seu território é ocupado pelo embasamento cristalino, com a existência de materiais de composição graníticas.

Estudo realizado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, em parceria com a Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará – NUTEC, destaca o interesse das empresas do setor de rochas ornamentais e revestimento por granitos do tipo “exóticos”, com característica diferenciada e peculiar no mercado, em contraposição aos chamados materiais clássicos que seguem padrões como, por exemplo, as cores cinzas, verdes, vermelhos e brancos.

Alguns tipos de rochas começaram a ser pesquisados e explorados principalmente por empresas do Estado do Espírito Santo, destacando-se áreas nos municípios de Sobral (Amarula e Nougat), Massapê (Nacarado), Cariré (Elegant Brown) e São Gonçalo do Amarante (Palomino, Espinela e Roma Imperiale), que

correspondem rochas diversas dentre conglomerados, brechas, quartzitos, arenitos e rochas vulcânicas traquitoides.

A atividade movimenta recursos significativos, oscilando na faixa entre US\$ 1.000 a 1.500/m³ para os materiais de primeira categoria, a relação custo/benefício acaba por fazer com que a exploração seja economicamente viável (CIN-FIEC, 2010).

2.3.1 GRANITO

O Granito é uma Rocha Ígnea de grão grosseiro basicamente composto por Quartzo, Feldspato, Micas e Anfíbulas. Para Frascá e Sartori (1998 *apud* Cordeiro, 2004), os granitos são rochas ácidas plutônicas, que formam a maior parte dos batólitos em núcleos de cadeias montanhosas, sendo muito abundantes no Brasil, principalmente nas regiões de escudo (Guianas, Brasil Central e Atlântico).

A utilização do granito começa no Egito antigo, onde as grandes pirâmides já recebiam grandes rochas deste seletto material. Atualmente, o granito é bastante utilizado na decoração de interiores. Existem grandes empresas especializadas apenas em colocação de granito na construção civil. Este mesmo granito vem sendo aplicado em degraus para escadarias, pilares, pavimentos, bancadas, colunas, peitoris, banheiras, tampos, revestimentos, etc.

Ele não é apenas considerado um produto nobre para decoração de interiores e exteriores, existem muitas vantagens de se utilizar este tipo de material em casa, desde a beleza estética que uma casa apresenta quando decorada e revestida com mármore ou granito até chegando à durabilidade do material, e facilidade para manter a limpeza e higiene do local. Atualmente existe também uma vasta linha de produtos que podem ser encontrados em empresas especializadas em granito que facilitam a limpeza, a manutenção e a restauração destes materiais, facilitando assim a vida de quem pretende colocá-lo em sua casa (ABIROCHAS).

2.3.2 EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DO GRANITO

O processo de extração de granito começa nas pedreiras, onde essa rocha é encontrada na sua forma natural. O granito pode ser extraído de várias maneiras. No

entanto, tem-se observado nos últimos anos, a substituição crescente das técnicas de extração baseadas na perfuração e explosivo associado ao maçarico (flame-jet) pela combinação de fio diamantado e massa expansiva, que por si só, garante a preservação das características geológicas e tecnológicas da rocha e o volume de produção (PEITER *et al*, 2001). Os blocos são então levados às serrarias onde máquinas como os teares cortam os mesmos, transformando-os em chapas. Posteriormente, as chapas são trabalhadas e transformadas no produto final.

Na figura 2.12, observa-se uma mina de extração de granito.



Figura 2.12 – Mina de extração do granito

No entanto os estudos revelam as conseqüências desastrosas deste lucrativo negócio para o meio ambiente e destaca uma preocupação com os rejeitos dessa Indústria, pois durante o processo de extração são gerados resíduos grossos e finos. Estimativas indicam que uma empresa pode produzir cerca de 35 toneladas de pó de granito em apenas um mês. Se o resíduo gerado alcançar rios, lagoas, córregos, ou mesmo reservatórios de água, acarretará o assoreamento dos mesmos. Além disso, este resíduo apresenta riscos à saúde humana (podendo causar problemas de silicose) e ainda afeta a paisagem esteticamente.

A figura 2.13 ilustra alguns dos prejuízos que o rejeito da indústria de exploração de granito pode causar à natureza.



Figura 2.13 - Rejeitos da extração do granito.

2.3.3 GRANITO RAIN-FOREST

O Granito estudado provém da 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 figura 2.14 Mostra uma visão panorâmica da serra da Meruoca.



Figura 2.14 – Serra da Meruoca em Sobral, CE.

Na figura abaixo, temos uma fotografia do granito polido rain forest vendido comercialmente.



Figura 2.15 – Granito comercial Rain Forest (Granos)

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

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)

A tabela 2.3 a seguir apresenta os dados da caracterização tecnológica do granito Rain-Forest

Tabela 2.3 – Características tecnológicas do granito Rain-Forest

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA	
Classificação Comercial	Granito Verde/Rain Forest
Classificação Petrográfica	Biotita hornblenda granito
Massa Específica	2621 kg/m ³
Porosidade	0.46 %
Absorção d'água	0.18 %
Compressão simples	109.9 MPa
Compressão após gelo/degelo	71.3 MPa
Flexão	11.5 MPa
Desgaste Amsler	0.81 mm
Resistência ao impacto	0.5 m

2.4 APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS

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

Conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento (2010), 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 600 mil toneladas, cerca de 22%, recebem tratamento adequado. Os 78% restantes são depositados indevidamente em lixões, sem qualquer tipo de tratamento, criando um passivo ambiental de R\$ 5 bilhões na última década que cresce R\$ 0,5 milhão a cada ano. Dos resíduos industriais tratados adequadamente, 72% vão para aterros, 4% são incinerados e os 24% restantes são co-processados (ou seja, transformam-se, por meio de queima, em parte de matéria-prima para a fabricação de cimento) (ABETRE, 2006).

Os resíduos industriais são geralmente dispostos em locais distantes da área industrial, não havendo preocupação por parte dos geradores quanto a adequabilidade do seu destino final. Dessa forma, os resíduos são recuperados através de uma série de operações, permitindo que materiais já processados sejam aproveitados como matéria prima no processo gerador ou em outros processos.

Atualmente, os centros de pesquisa em cerâmica estão analisando vários tipos de resíduo misturados à argila, tais como, pó de granito, lama da estação de tratamento de água, escória de siderurgia, pó de vidro de vasilhame, cinzas de carvão mineral, resíduo sólido de indústria têxtil, cinza de bagaço de cana-de-açúcar, areia de fundição, resíduos sólidos da indústria de galvanização, cinza de lenha de eucalipto, casca de ovo, minério de ferro, entre outros (SOUZA et al, 2006).

2.4.1 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, através da NBR 10.004:2004 define que os resíduos são “*resíduos no estado sólido*”

e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

Entretanto, os resíduos sólidos podem ser classificados quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, excluindo-se desta norma os resíduos radioativos.

Os riscos potenciais ao meio ambiente dividem-se em:

- **Resíduos Classe I – Perigosos:**

Resíduos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública ou efeitos adversos ao meio ambiente. São exemplos de lixo classe I, as baterias e produtos químicos que geram um forte impacto sobre o meio ambiente;

- **Resíduos Classe II – Não Inertes:**

Resíduos que não se enquadram na Classe I – perigosos ou Classe III – inertes. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;

- **Resíduos Classe III – Inertes:**

Resíduos que não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas significativas a ponto de acarretar risco à saúde e ao meio ambiente (restos de construção, vidros, certos plásticos e borrachas de difícil decomposição).

2.4 2 APLICAÇÕES DE RESÍDUOS EM FORMULAÇÕES DE CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO

Alternativas de reciclagem e/ou reutilização devem ser investigadas e, sempre que possível, implementadas. A abordagem ambiental mais recente objetiva,

exatamente, o desenvolvimento sustentável, com a minimização do descarte dos materiais oriundos das atividades industriais (MENEZES et al.,2007). A inserção dos resíduos num ciclo produtivo deve representar uma opção de recuperação alternativa desses materiais, que é interessante tanto no aspecto ambiental, como no econômico. Nesse sentido, a indústria cerâmica vem demonstrando grande potencial para a reutilização de resíduos inorgânicos.

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.

Cerâmicas tradicionais como telhas, blocos e revestimento cerâmicos geralmente apresentam grande variação de composição devido ao largo intervalo de composições das argilas utilizadas como matérias-primas para sua fabricação, o que possibilita uma grande tolerância para a incorporação de grandes quantidades de resíduos inorgânicos (MENEZES et al.,2007).

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

Os resíduos de mineração e beneficiamento de caulim, também estão sendo largamente estudados em virtude do grande impacto ambiental provocado quando descartados indiscriminadamente na natureza. A grande quantidade de resíduo gerado pela indústria do beneficiamento do caulim demonstra um enorme desperdício de matéria-prima. Os custos deste desperdício são distribuídos por toda a sociedade.

As exigências de gerenciamento e manejo de resíduos impostas pelas leis e tarifas ambientais, além de trazer grande preocupação e custos aos empresários, vem motivando pesquisas sobre reciclagem. Uma série de estudos tem mostrado a viabilidade de utilização desses rejeitos como matéria-prima para a indústria de revestimentos cerâmicos. Citam-se alguns:

- g) Cabral (2009) analisou uso de rejeitos do granito Rain Forest para a produção de revestimentos cerâmicos com baixa absorção de água;
- h) Lobo (2009) utilizou o rejeito do granito Rosa Iracema como matéria-prima para fabricação de funis para a indústria têxtil;
- i) Silva et al. (2005) estudaram os efeitos da incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas;
- j) Menezes et al. (2002) estudaram o potencial do uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas;

2.4 3 RESÍDUOS DE CAULIM UTILIZADOS PARA MELHORIA DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PORCELANATOS

A busca pela melhoria da propriedade de resistência mecânica das porcelanas resultou no desenvolvimento de teorias que tentam relacionar a microestrutura com o desempenho mecânico. As três principais teorias, muito bem resumidas por Carty e Senapati (1998) são:

- Hipótese do Reforço da Matriz: Nesta teoria a diferença de coeficiente de expansão térmica entre a matriz (fase vítrea) e os grãos dispersos, tais como quartzo e alumina ou outras fases cristalinas como mulita e cristobalita, produzem forte tensão compressiva na fase vítrea. Esta tensão térmica induzida leva a um aumento da resistência mecânica da porcelana.
- Hipótese da Mulita: Nesta teoria, uma das mais antigas sobre a resistência mecânica das porcelanas e não leva em consideração os efeitos da transição de fase das partículas de quartzo, estabelece que ela depende unicamente do entrelaçamento de finos cristais de mulita em forma de agulhas sendo que a resistência mecânica aumenta com o aumento da quantidade de mulita SANE (1951). O crescimento dos

cristais de mulita, com conseqüente redução de seu número, reduz o entrelaçamento dos cristais, que é muito eficiente com cristais menores, resultando numa diminuição da resistência mecânica. O tamanho dos cristais de mulita pode ser controlado pela temperatura de sinterização. A mulita secundária, por ter cristais com morfologia acicular e agulhas de pequenos diâmetros, poderá aumentar mais a resistência mecânica que a mulita primária, desde que os cristais se mantenham devidamente entrelaçados.

- Hipótese de Reforço por Dispersão de Partículas: Esta teoria propõe que partículas dispersas na matriz vítrea, com tamanho próximo ao tamanho das falhas de Griffith, levam a um aumento da resistência mecânica. Nesse caso, a resistência mecânica é dependente da fração volumétrica e do tamanho das partículas dispersas na matriz, para alta fração volumétrica, e é dependente apenas da fração volumétrica para baixa fração volumétrica.

Condizentes com a hipótese da mulita, trabalhos indicam que a formação desta fase é de grande importância para aplicações em cerâmicas, devido a baixa expansão térmica boa estabilidade química e térmica, muito baixa constante dielétrica e por isso alta resistência a fratura. Além disso, apresenta altíssima resistência à abrasão, resistência mecânica, resistência ao congelamento, resistência ao ataque químico, dureza superficial, baixos valores de absorção de água e isolamento a descargas elétricas estáticas Liebermann (2002).

2.4.4 RESÍDUOS DO GRANITO RAIN FOREST UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DO GRÊS-PORCELANATO

Os revestimentos cerâmicos por via seca são obtidos a partir da mistura de argilas plásticas de predominância caulínicas e argilas fundentes, sendo que as argilas fundentes participam com 60% em massa.

Uma alternativa para substituição de argilas fundentes na composição de massa de revestimento cerâmico elaborados por via seca, pode ser a mistura entre argilas plásticas caulínicas e fundentes não plásticos como o granito.

Cabral (2009) realizou 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, ou seja: grês porcelanato. 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 naquele trabalho, os corpos-de-prova sinterizados a 1175°C apresentaram um melhor conjunto de propriedades: maior dureza e resistência mecânica comparável à dos corpos-de-prova sinterizados a 1195°C, porém com melhor estabilidade dimensional que estes últimos. Para a temperatura de 1175 °C, o módulo de ruptura (MOR) foi de 31 MPa.

2.5. GRÊS-PORCELANATO

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 caulínicas), quartzo e feldspato (SANCHEZ, 2003).

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).

A tabela a seguir apresenta a classificação dos revestimentos cerâmicos quanto à absorção de água e a resistência mecânica, segundo a norma NBR 13818:

Tabela 2.4 – 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

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 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. 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).

A figura 2.16 apresenta o aspecto de um piso revestido com porcelanato



Figura 2.16 – Piso revestido com porcelanato (BIFFI,2002).

2.6. MATÉRIA-PRIMA PARA A FABRICAÇÃO DO PORCELANATO

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.

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 2.17 ilustra as composições a partir das matérias-primas para fabricação de porcelanas, chamadas de tri-axiais, as quais são: argila caulinitica, quartzo e feldspato. 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.

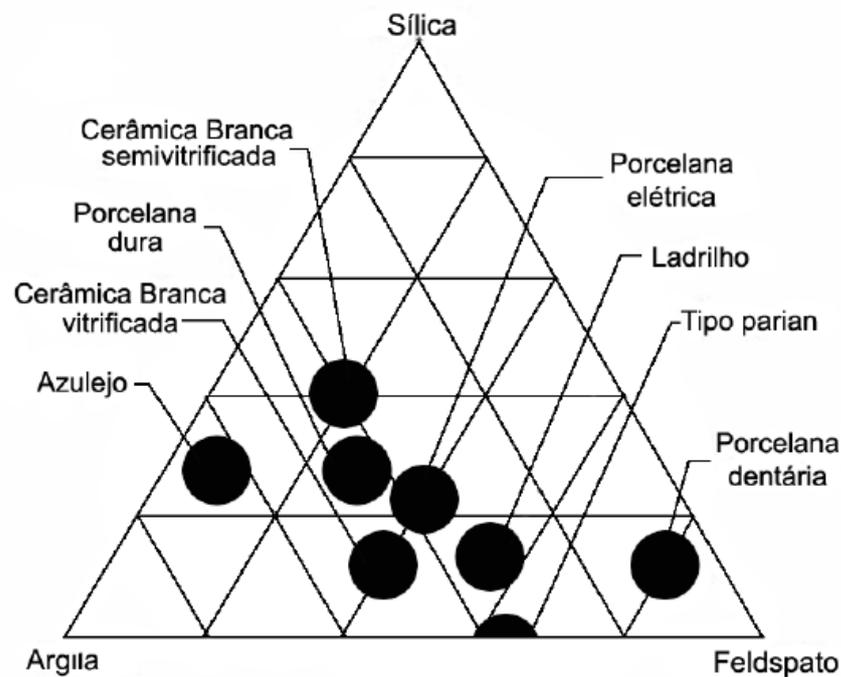


Figura 2.17 – Composição de vários corpos tri-axiais de cerâmica branca (NORTON, 1973)

Segundo Pinheiro (2006), a composição química dos porcelanatos apresenta em média 70% de SiO_2 , 20% de Al_2O_3 , e o restante de fundentes, como K_2O , Na_2O , CaO , MgO , além de impurezas, como Fe_2O_3 e TiO_2 .

2.6.1 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).

As argilas plásticas, ricas em caulinita, permitem a utilização de pressões de compactação mais baixas.

O caulim é um minério que faz parte da classe das argilas, e 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%, para 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).

2.6.2. 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; 2005).

As temperaturas de fusão teóricas do feldspato variam ($1075\text{-}1180^\circ\text{C}$) 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, Na_2O e K_2O , 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 (SiO_2 e Al_2O_3) e dos óxidos modificadores de rede (Na_2O e K_2O) (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).

2.6.3. 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(s) fases cristalinas presentes no material e, conseqüentemente, no produto acabado (OLIVEIRA, 1998), também ajuda na secagem e liberação dos gases durante a queima e 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 cristobalita. 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).

2.7 PROCESSO DE PRODUÇÃO

A manufatura de grês porcelanato requer alta qualidade das matérias-primas e um processo de produção com técnicas controladas. A figura 2.18 representa o processo de fabricação do grês porcelanato.

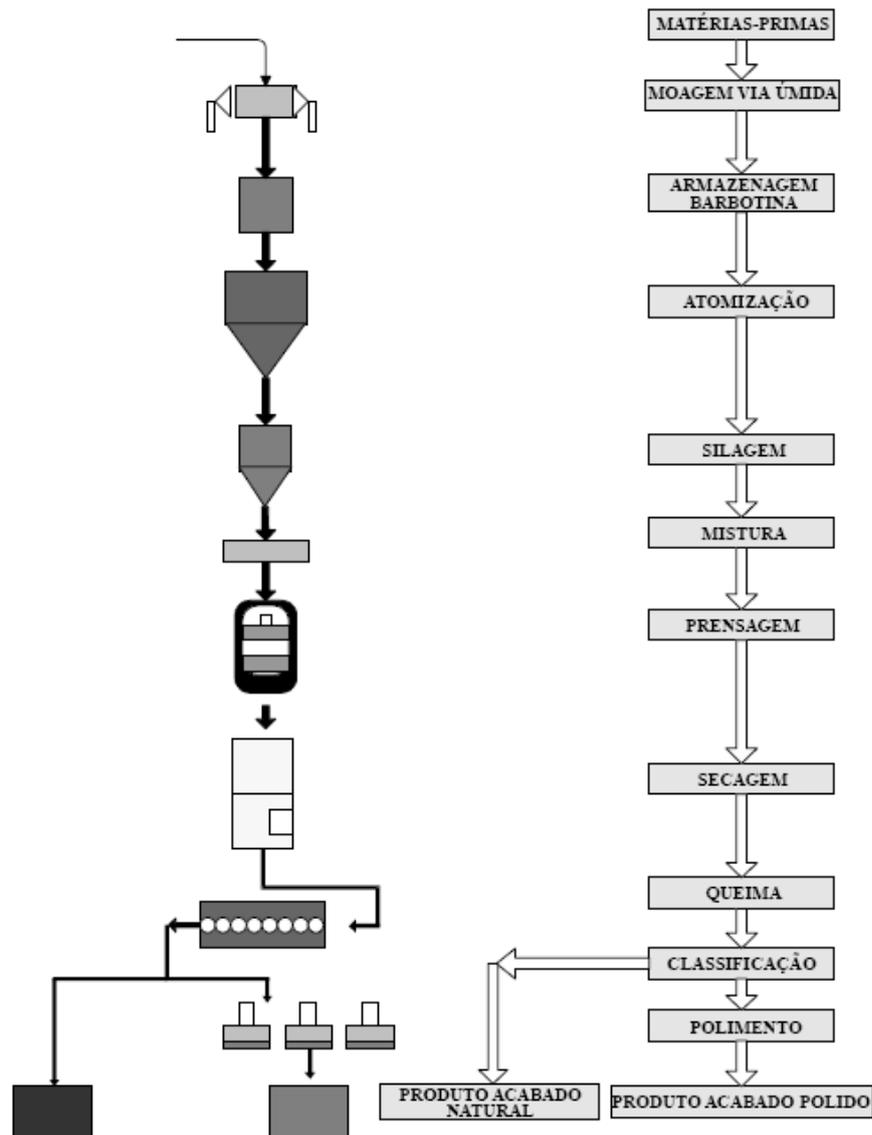


Figura 2.18. Fluxograma do processo de fabricação do grês-porcelanato (HECK, 1996).

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 pós-queima (HECK, 1996).

Na atomização é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, a fim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grão significam variações na tonalidade do produto acabado (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

A prensagem é a etapa onde, além da conformação, busca-se uma redução da porosidade interna. A pressão específica de compactação varia de 20 a 45 MPa (203,94 a 458,87 kgf/cm²) , requerendo-se para esta finalidade prensas hidráulicas com capacidade de até 5000 t (HECK, 1996).

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 (RED, 1987).

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. De acordo com 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 NONI JR.(2007) as temperaturas máximas de queima para o grés-porcelanato variam, em geral, entre 1180 e 1250 °C.

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).

2.8 TRANSFORMAÇÕES OCORRIDAS DURANTE A QUEIMA DE PORCELANAS TRIAXIAIS

Durante a sinterização das porcelanas triaxiais ocorrem reações que são afetadas pela temperatura, tempo e atmosfera do forno, sendo que dificilmente o equilíbrio é atingido, pois isso requer muito tempo.

A aproximadamente 550 °C ocorre uma reação endotérmica, a transformação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A 573 °C ocorre a transformação do quartzo $\beta \rightarrow \alpha$.

A 980 °C ocorre a transformação da metacaulinita em uma estrutura tipo espinélio e uma fase amorfa de sílica livre.

A fase líquida começa a se formar ao se atingir a temperatura eutética, aproximadamente 1050 °C para o feldspato sódico e 990 °C para o feldspato de potássio.

A formação da fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) tem início aos 1075 °C a partir da fase espinélio. Como a estrutura do espinélio não é bem definida, há dificuldade no entendimento do mecanismo de formação da mulita a partir dessa fase.

Entre 990 °C e 1200 °C ocorre a dissolução do quartzo. Quando a fase líquida torna-se saturada com silício começa então a transformação do quartzo em cristobalita (CHINELATTO, 2004).

Para temperaturas maiores que 1500 °C, a cristobalita se transforma novamente em sílica amorfa (RIBEIRO, 2005).

Após a sinterização, a microestrutura da porcelana triaxial consiste em grãos grosseiros de quartzo misturados a finos cristais de mulita, mantidos juntos através de uma matriz vítrea. Dependendo da origem são diversos os tipos de mulita formados. Se a mulita é formada a partir da argila caulínica é chamada de mulita primária. Aparece na forma de pequenos cristais aglomerados com tamanho aproximado de 0,01 μm .

A mulita primária se forma a temperaturas mais baixas que a mulita secundária, formada a partir da nucleação e crescimento de cristais na região do líquido feldspático. A forma da mulita secundária é de longos cristais de aproximadamente 1 μm . A 1400 °C toda mulita primária se transforma em mulita secundária. Iqbal e Lee (1999) identificaram outro tipo de mulita secundária, mais alongada. Sugeriram então a seguinte nomenclatura:

- Tipo I: relativo à mulita primária
- Tipo II: relativo à mulita secundária de menor tamanho
- Tipo III: relativo à mulita secundária mais alongada

Iqbal e Lee (1999) denominaram ainda um outro tipo de mulita que aparece ao redor dos grãos de alumina, devido à dissolução no líquido feldspático, chamada de mulita terciária.

O tamanho e a forma dos cristais de mulita dependem da viscosidade do líquido feldspático formado, que por sua vez é controlada por sua composição e temperatura (CHINELATTO, 2004).

Alguns pesquisadores trabalharam com o resíduo de caulim como fonte de caulinita, visto que são constituídos por caulim, mica moscovita e quartzo, observando-se a aplicabilidade deste resíduo como matéria-prima na produção de cerâmica de revestimento.

Vieira (2007) estudou a viabilidade a aplicabilidade do resíduo do beneficiamento do caulim como matéria-prima alternativa na produção de cerâmica de revestimento, com resultados altamente satisfatórios. Andrade (2009) estudou o efeito da incorporação do resíduo proveniente do beneficiamento de caulim sobre as propriedades físicas, químicas e tecnológicas de revestimentos cerâmicos de alta qualidade, concluindo que o mesmo pode ser considerado como matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos e revestimentos cerâmicos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

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

3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO MATERIAL

Para a realização deste trabalho se fez necessária a caracterização do material utilizado como matéria-prima, onde:

O rejeito do granito utilizado foi cedido pela empresa Granos Granitos S/A, Localizada no município de Caucaia-CE. 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).

Já o rejeito do caulim, gentilmente cedido pelo Prof.Dr. Gelmires de Araújo Neves (UFCG) foi oriundo da etapa de purificação do caulim (empresa Caulisa Indústria S/A, Juazeirinho, PB) através de processos de separação a úmido do caulim da ganga do minério. Este material também foi secado em estufa a 110°C por 24h e classificado por peneiramento para uma granulometria inferior a 200 mesh (75 µm).

3.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O rejeito da extração do granito *Rain Forest* e o rejeito da segunda etapa do beneficiamento do caulim, já moídos e devidamente peneirados até atingirem uma granulometria inferior a 200 mesh, foram submetidos 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 onde a potência utilizada foi de 40 kV x 1,2 mA, através de tubo recoberto de paládio (Pd) do elemento flúor ao urânio conforme mostra a figura 3.1.



Figura 3.1 – Fluorescência de Raios X / Rigaku (ZSX Mini II)

3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

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 cobalto (Co), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ 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 $0,013^\circ (2\theta)$. As análises de DRX foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo DMAXB (Figura 3.2) disponível no Laboratório de Raios – X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.



Figura 3.2 – Difratorômetro de Raios X / Rigaku (DMAXB)

3.1.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é de grande importância nos estudos dos processos de produção de cerâmicas, sendo utilizada para indicar as faixas de temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas quando submetidos a uma variação de temperatura.

Os resultados foram obtidos no Laboratório de Física Aplicada da Universidade Federal do Ceará(UFC). A razão de aquecimento utilizada no ensaio foi de 12 °C/min em atmosfera inerte (nitrogênio) com variação de temperatura de 25 a 1000 °C.

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Tomando como ponto de partida os trabalhos desenvolvidos anteriormente no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais da UFC (Nogueira *et al.*, 2006; Argonz *et al.*, 2007 e Cabral, 2009), que confeccionaram peças de grês porcelanato utilizando apenas resíduos de granito, esta pesquisa estudou a fabricação de porcelanato a partir de misturas do resíduo de granito com diferentes teores de adição do resíduo de caulim.

A Tabela 3.1 contém as formulações estudadas, obtidas pela combinação de diferentes proporções do resíduo de granito e caulim, já moídos e devidamente peneirados até atingirem uma granulometria inferior a 200 mesh, totalizando um valor de 80g para cada corpo de prova. 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.

Tabela 3.1 – Formulações estudadas

Matérias-Primas	Composição (% em peso)					
	M0	M10	M20	M30	M40	M50
Resíduo de Granito (Rain Forest)	100	90	80	70	60	50
Resíduo de Caulim	0	10	20	30	40	50

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 30 MPa, por ação única do pistão superior, utilizando uma matriz de aço de seção 116 x 25 x 12 mm (vide figura 3.3 a seguir). Após a compactação os corpos-de-prova foram submetidos à secagem a 130 °C por um período de 24 horas.

Convém salientar que as dimensões dos corpos-de-prova são bem maiores que as comumente apresentadas na literatura (60x20x5mm), o que é feito intencionalmente, já que com essas dimensões tanto a fabricação quanto a sinterização são mais difíceis. Isso permite avaliar melhor a qualidade do material e o processamento, pois as peças são submetidas a condições mais severas.

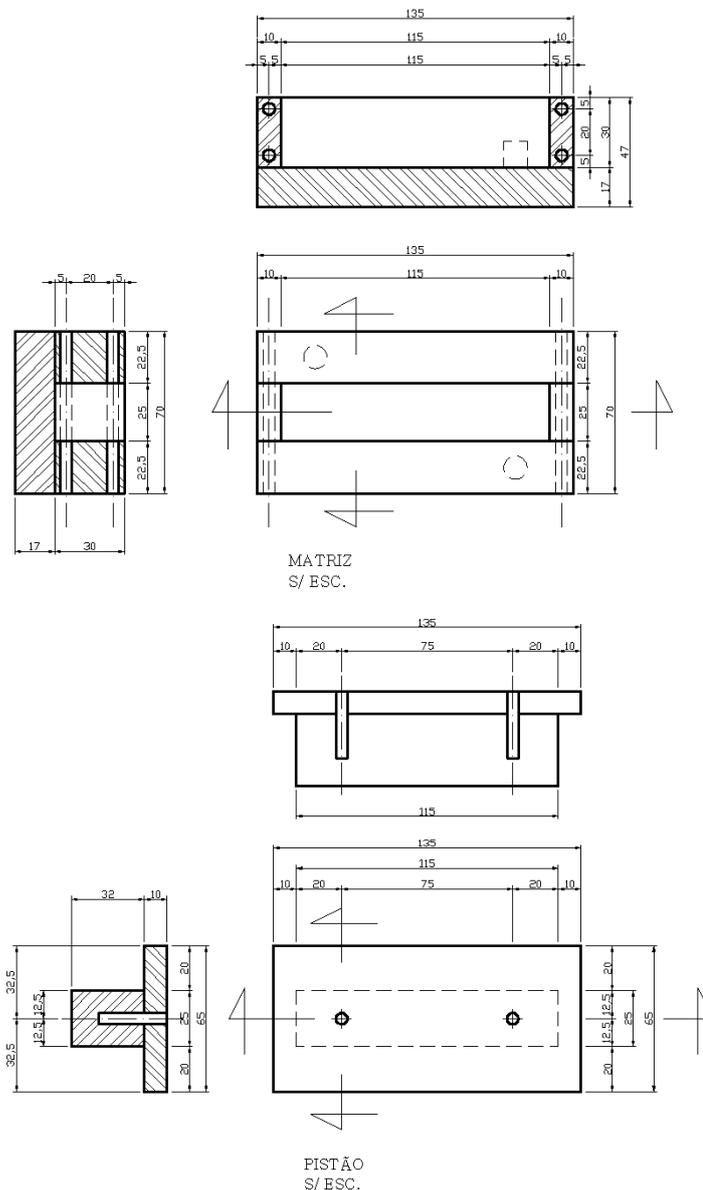


Figura 3.3 – Projeto do molde para confecção das peças cerâmicas.

O processo de sinterização dos corpos-de-prova foi realizado em um forno câmara de pequeno porte, fabricante METALTREND, modelo KM 400 PD, para temperatura de trabalho até 1300°C, com e sem recirculação de ar. Volume interno de 96 litros e programação digital (figura 3.4) do laboratório de materiais do SENAI-CE. Foram confeccionados um total de trinta corpos-de-prova, divididos em seis conjuntos de cinco. Cada conjunto foi submetido por 1 h à temperatura de queima de 1175°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5° C/min a partir da temperatura ambiente. O resfriamento se deu ao forno.



Figura 3.4 – Forno METALTREND, modelo KM 400 PD

A temperatura inicial de queima foi estabelecida a partir dos resultados de trabalhos realizados por pesquisadores da UFC, como os de Nogueira *et al.* (2006) , Argonz *et al.* (2007) e Cabral (2009). Essa temperatura foi variada posteriormente, quando os resultados obtidos com a adição de caulim mostraram a necessidade do emprego de temperaturas mais elevadas.

A Figura 3.5 mostra um fluxograma da confecção dos corpos-de-prova.

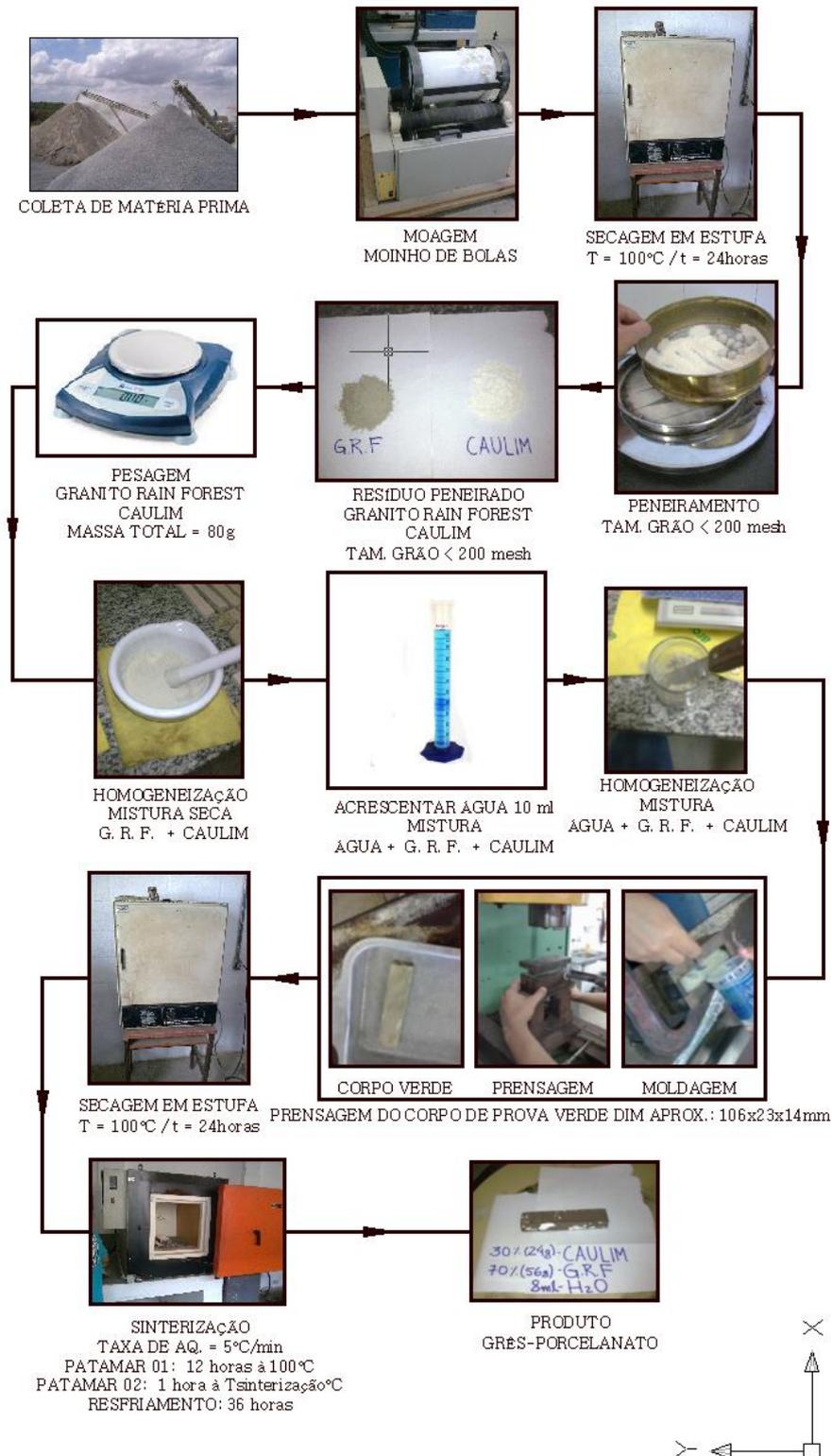


Figura 3.5 – Fluxograma da preparação dos corpos de prova.

A Figura 3.6 mostra um fluxograma de todo o procedimento experimental.

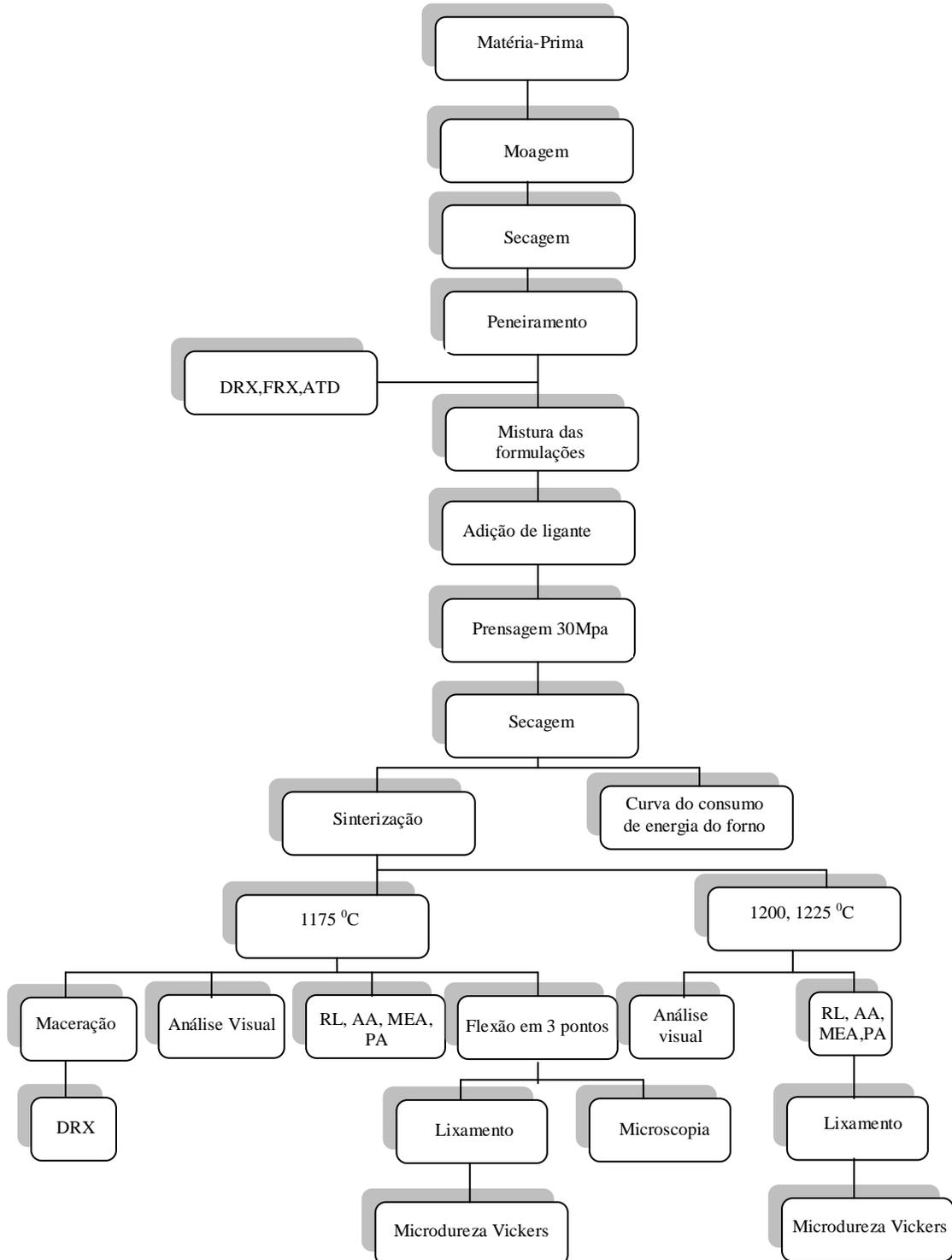


Figura 3.6 – Fluxograma do procedimento experimental.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS PEÇAS SINTERIZADAS

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_q)

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 com diferentes proporções de misturas a temperatura de sinterização de 1175 °C. 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:

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

onde L_o 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 (AA)

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:

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

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:

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

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:

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

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

Segundo Torquato (2005), 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.

Para determinação da resistência a flexão a 3 pontos, utilizou-se uma máquina de ensaios universal modelo DL100T da EMIC, operando-se a uma velocidade de 0,5mm/min, da Fundação Núcleo de Tecnologia-NUTEC da Universidade Federal do Ceará. Os resultados podem ser obtidos fazendo-se uso da equação a seguir:

$$\sigma = \frac{3}{2} \chi \frac{PL}{a^2 b} \quad (\text{Equação 3.7})$$

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 mistura a temperatura de queima de 1175°C

3.3.7 MICRODUREZA VICKERS

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado em fragmentos do ensaio de flexão em 3 pontos. Com o objetivo de facilitar a visualização da indentação 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 Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC) em um microdurômetro modelo SHIMADZU HMV. Os valores obtidos são resultados da média de oito indentações realizadas em cada amostra. A carga utilizada foi de 100 gf em um intervalo de tempo de 10 s.

3.4 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS PEÇAS SINTERIZADAS

3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Conforme o item 3.2.1

3.4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

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 mistura foi preparada uma amostra da superfície de fratura sem ataque de ácido. As amostras foram analisadas em um microscópio óptico metalográfico de luz refletida Olympus, modelo BX51M no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC).

3.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações detalhadas sobre a microestrutura de materiais cerâmicos, permitindo assim, uma ampliação de dezenas de milhares de vezes.

Para a obtenção de informações sobre a superfície das amostras utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Phillips Modelo XL30 – ESEM. As amostras foram recobertas com ouro como material condutor e analisadas no microscópio com aumentos de 1000x e 2000x. As micrografias das superfícies recobertas foram obtidas com a aplicação de feixes de elétrons secundários de 20 kV.

Os referidos ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA CURVA DE ENERGIA ELÉTRICA CONSUMIDA NO PROCESSO DE QUEIMA

A caracterização da curva de energia elétrica consumida no processo de queima tem relevância por ser um instrumento que permite analisar o custo-

benefício de se trabalhar com temperaturas mais elevadas para obtenção de melhores propriedades do produto final.

Neste trabalho foi avaliado o consumo de energia elétrica em função das temperaturas de sinterização de 1175 , 1200 e 1225 °C para os corpos de prova com uma mistura de 50% do resíduo de caulim e 50% do resíduo de granito.

A energia elétrica consumida foi determinada através da equação 3.8 :

$$E = P \times \Delta T \quad (\text{Equação 3.8})$$

Em que:

$$P = U \times I \times 1,73 \quad (\text{Equação 3.9})$$

onde, U é a tensão elétrica de teste do forno, I é a corrente elétrica do aquecimento, através dos quais calcula-se P que é a potência real medida. E por fim, temos o ΔT que é o tempo necessário para atingir-se a temperatura desejada.

A tensão e a corrente elétrica foram medidas diretamente no forno através de um multímetro e um alicate de amperagem.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diversos ensaios realizados para caracterização da matéria-prima e dos produtos finais obtidos após sinterização. Conforme indicado no fluxograma do procedimento experimental, a partir do item 4.2 (caracterização física e mecânica), esses resultados são apresentados e discutidos em três grupos:

- a) Grupo I: Amostras M0, M10, M20, M30, M40 e M50 sinterizadas a 1175 °C.
- b) Grupo II: Amostras M30, M40 e M50 sinterizadas a 1225 °C.
- c) Grupo III: Comparação das amostras M50 sinterizadas a 1175, 1200 e 1225°C.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO MATERIAL

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. Estes resultados devem ser considerados semi-quantitativos, pois não foram realizadas curvas de calibração com padrões.

Óxidos Presentes	Concentração em peso (%)	
	Resíduo de Granito	Resíduo de Caulim
SiO ₂	73,94	60,07
Al ₂ O ₃	9,14	32,49
K ₂ O	8,19	6,35
Fe ₂ O ₃	4,20	0,91
CaO	3,62	-
TiO ₂	0,36	-
Rb ₂ O	0,03	0,02
MnO	0,14	-
CuO	0,14	-
ZrO ₂	0,14	-
ZnO	0,14	-

Figura 4.1 – Fluorescência de raios X/ Rigaku (ZSX Mini II)

Verifica-se que o resíduo de granito é essencialmente constituído 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. Observa-se que o resíduo de caulim contém SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O como principais constituintes, destacando-se uma elevada quantidade de alumina (Al_2O_3) presente neste resíduo. No entanto, a proporção de fundentes (K_2O , Fe_2O_3 e CaO) é significativamente inferior à observada no resíduo de granito.

O quartzo (SiO_2) 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. Trata-se de um dos componentes fundamentais para controle da dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a queima, além de facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a queima (SINDICER,2010). 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 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 no resíduo de granito 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

Nas Figura 4.2 e 4.3 está apresentada a curva padrão de difração de raios X do resíduo de granito e do resíduo de caulim utilizados como massa cerâmica neste trabalho.

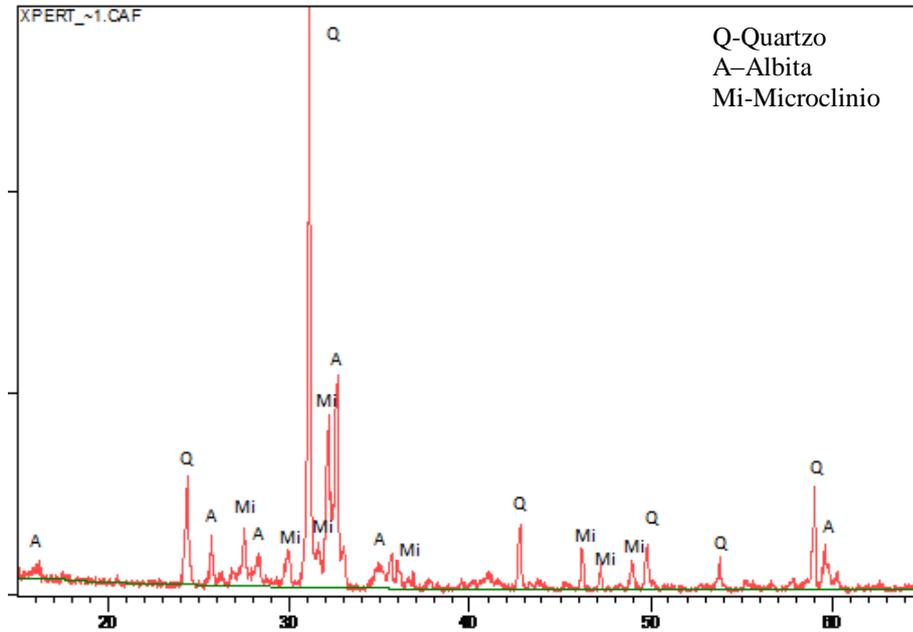


Figura 4.2 – Difração de raios X do resíduo de granito rain-forest

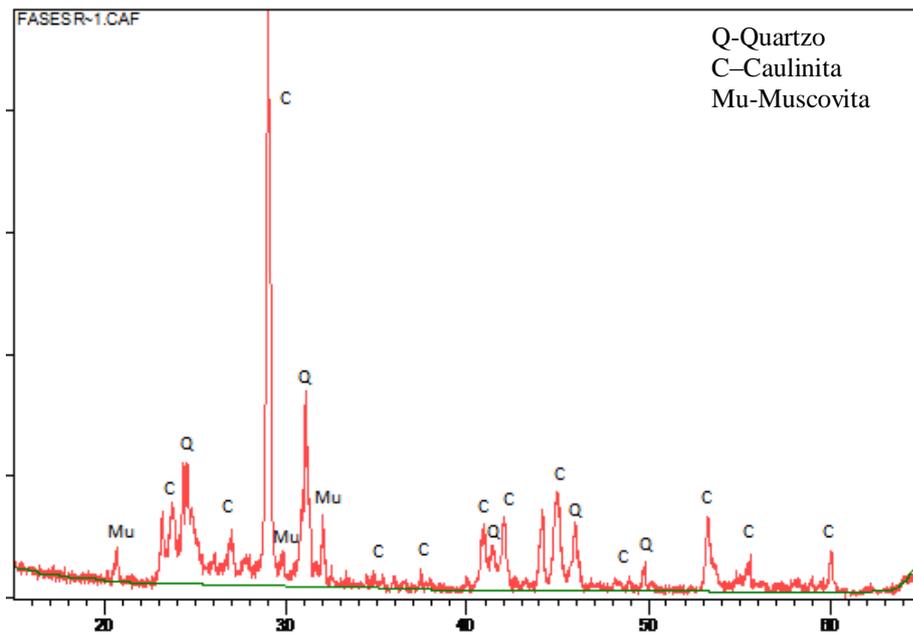


Figura 4.3 – Difração de raios X do resíduo de caulim.

O resultado da análise mostra que o granito utilizado é composto basicamente por três fases principais: quartzo, albita e microclínio, enquanto que as fases cristalinas observadas no resíduo de caulim foram caulinita, quartzo e mica. 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.

A caulinita é o argilomineral responsável pelo desenvolvimento de plasticidade, apresenta comportamento de queima refratário e elevada resistência mecânica a cru. Possui grande importância no desenvolvimento da microestrutura dos porcelanatos, pois a proporção de mulita cristalizada depende do teor de caulinita na massa.

A mica muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica muscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos como K_2O e Na_2O .

4.1.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A Figura 4.4, mostra as curvas de DTA das matérias-primas utilizada neste trabalho.

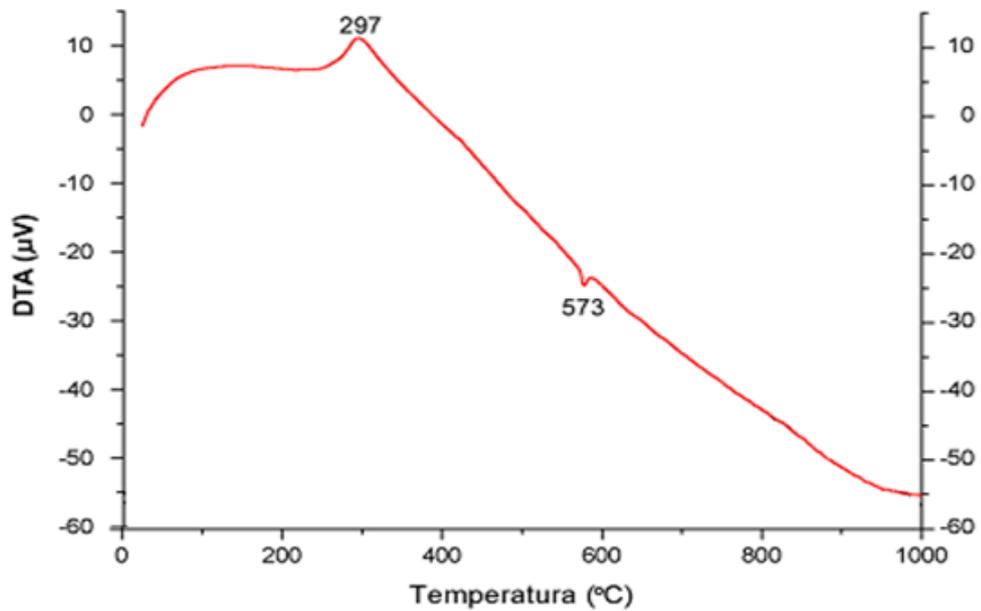


Figura 4.4 - Análise Térmica Diferencial do resíduo de granito.

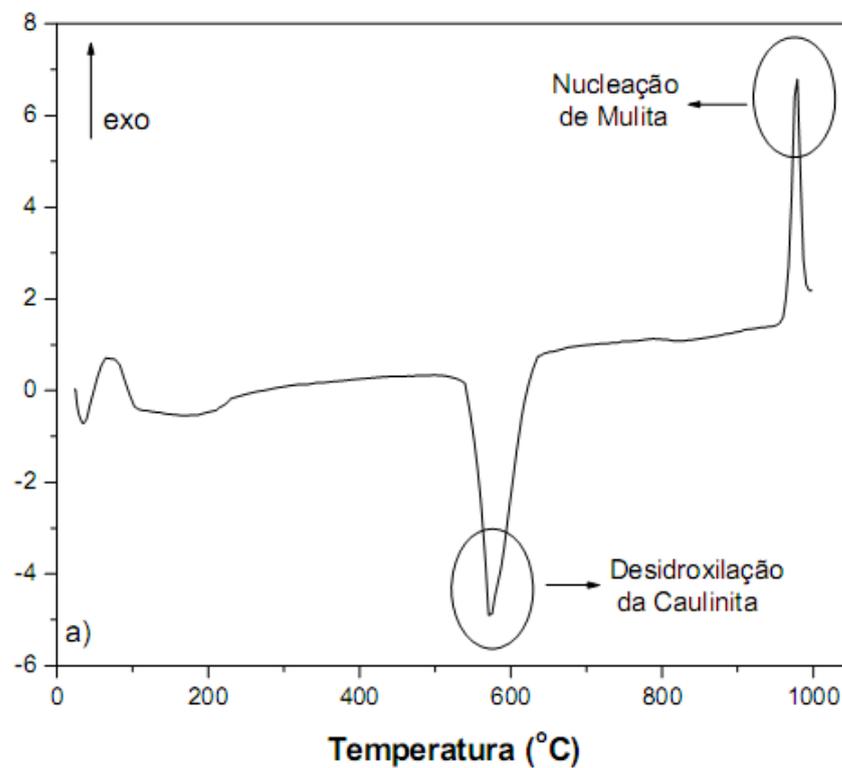


Figura 4.5 - Análise Térmica Diferencial do resíduo de caulim (Menezes,2007)

Na curva de ATD do resíduo de granito (Fig. 4.4) observa-se um pequeno pico endotérmico a aproximadamente 573 °C, provavelmente associado a transformação alfa-beta do quartzo (SUDÉRIO, 2005), e um pico exotérmico de média intensidade a 297 °C provavelmente relacionados à decomposição de alguma matéria orgânica (CABRAL,2009).

A curva de ATD do resíduo de caulim, obtida do trabalho de Menezes et al (2007) que utilizou o mesmo material, apresenta um pico endotérmico por volta de 580 °C, provavelmente associado à desidroxilação da caulinita (nessas condições forma-se a metacaulinita) e um pico exotérmico em torno de 980 °C correspondente à nucleação de mulita.(MENEZES,2007).

4.2 ANÁLISE VISUAL DAS PEÇAS CONFORMADAS

Após a conformação, as peças a verde foram examinadas a olho nu com o intuito de se detectar a presença de trincas e outros macrodefeitos. Aquelas que não apresentaram nenhum macrodefeito foram selecionadas para a sinterização.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DAS PEÇAS SINTERIZADAS

Como mencionado anteriormente, os resultados deste item, são apresentados e discutidos em quatro grupos:

4.3.1 ANÁLISE VISUAL

Grupo I

O acréscimo do resíduo de caulim aos corpos-de-prova resultou em diminuição do brilho superficial dos mesmos. Este fenômeno pode ter sido ocasionado pela menor vitrificação da superfície da peça, resultado da substituição do material fundente do resíduo de granito pelo material do resíduo de caulim, inerte a esta temperatura de sinterização. Porém a composição M10 ainda conseguiu manter uma boa vitrificação superficial. Essa vitrificação é benéfica do ponto de vista da impermeabilidade da peça.

A Figura 4.6 apresenta corpos-de-prova sinterizados à temperatura de 1175^oC com o respectivo acréscimo do resíduo de caulim, ilustrando os comentários acima.

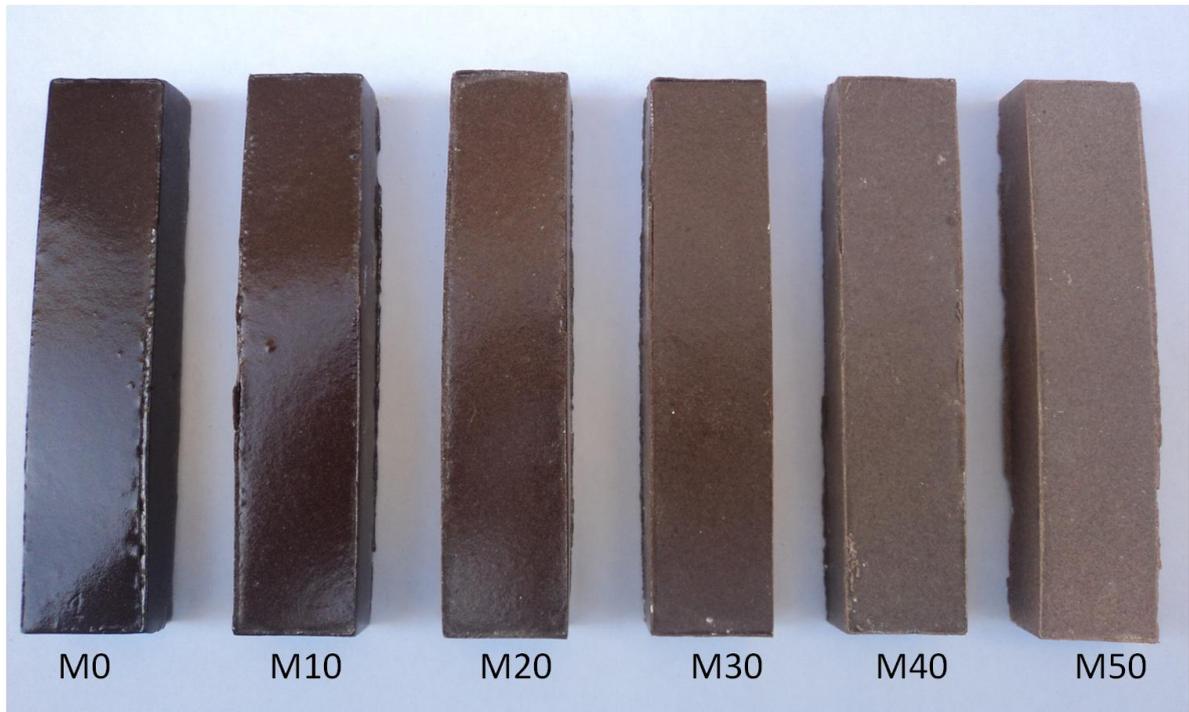


Figura 4.6 – Corpos-de-prova sinterizados à temperatura de 1175^oC

Grupo II

Para a temperatura de queima de 1225 ^oC, observa-se na figura 4.7 que o acréscimo do resíduo de caulim permitiu uma maior estabilidade dimensional das peças, pois as amostras M30 e M40 sofreram um nítido inchamento devido sua matriz ser granítica, material que a elevadas temperaturas sofre uma superqueima a qual pode resultar nestas deformações.

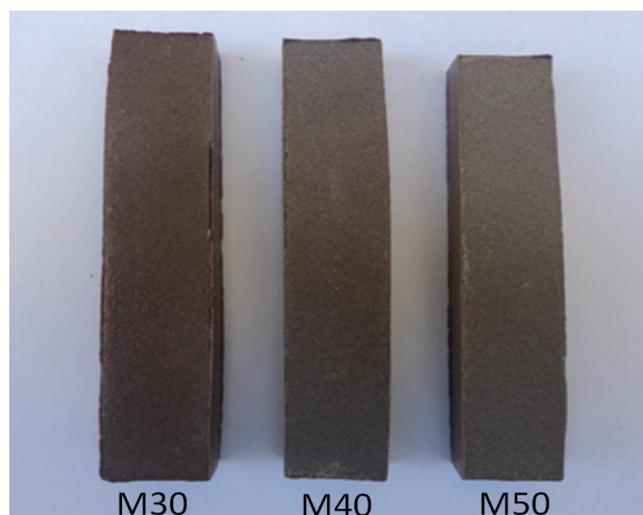


Figura 4.7 – Corpos-de-prova sinterizados à temperatura de 1225^oC

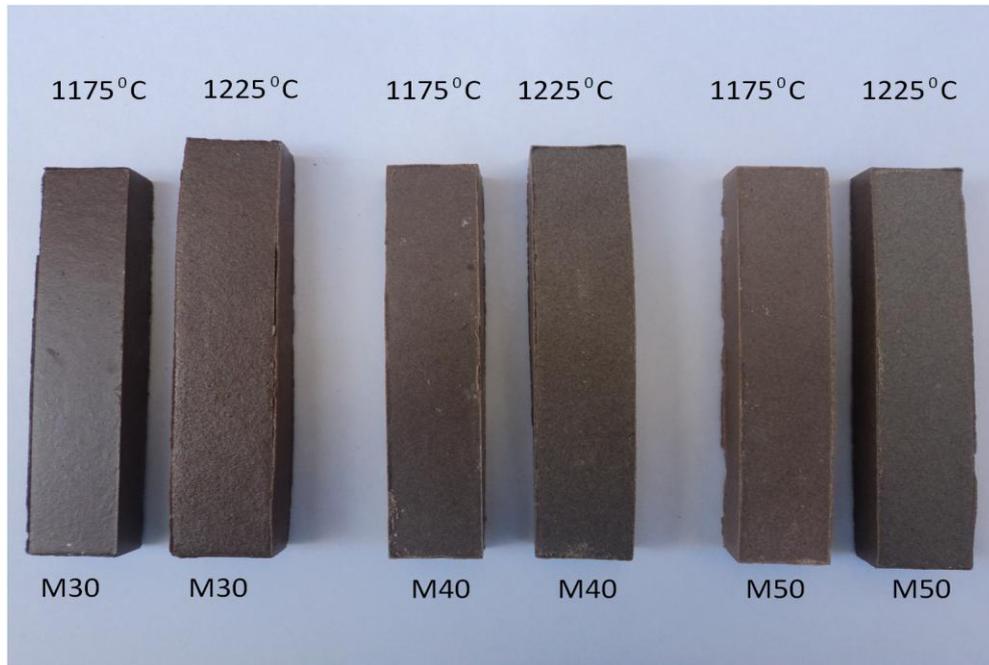


Figura 4.8 – Corpos-de-prova sinterizados à temperatura de 1175°C e 1225 °C

A figura 4.8, compara as amostras queimadas a temperatura de 1175 e 1225 °C, tornando mais evidente o inchamento ocorrido nas amostras M30 e M40 e a estabilidade dimensional da amostra M50.

Grupo III

Não foram realizados.

4.3.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

Grupo I

Os resultados do ensaio de absorção de água para os diversos corpos-de-prova obtidos após queima em 1175 °C são mostrados na Figura 4.9. Infere-se da figura que a absorção de água teve uma tendência de redução para a amostra M10, chegando a um valor mínimo de 0,11%, porém essa variação encontra-se dentro da faixa do desvio padrão da amostra M0 (ou seja, não se pode considerar que houve realmente uma diminuição da absorção de água).

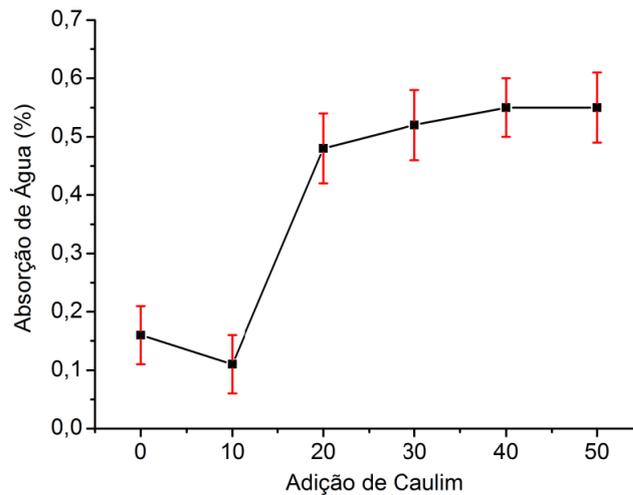


Figura 4.9 – Absorção de água / Grupo I

Para as amostras M20, M30, M40 e M50, a absorção de água aumentou, atingindo valores de 0,48% a 0,55%, mantendo-se aproximadamente constante a partir de M20 em diante.

Os valores da amostra M0 e M10 são 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 temperatura que resulta 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 do resíduo do granito. Este material fundente auxilia o fechamento das porosidades entre as partículas, conferindo aumento da densidade relativa do material sinterizado.

Já as amostras de M20 em diante apresentam valores de absorção de água superiores aos valores máximos para o grupo Bla (grês-porcelanato), podendo ser classificados como grés. De acordo com a análise da composição química dos resíduos estudados, observa-se que o resíduo de caulim contém SiO_2 e Al_2O_3 como principais constituintes e Fe_2O_3 , K_2O e TiO_2 em menores proporções.

Destaca-se uma elevada quantidade de alumina (Al_2O_3) neste resíduo, que pode possibilitar a formação da estrutura cristalina mulita de acordo com a temperatura utilizada. O resíduo de granito também contém SiO_2 e Al_2O_3 como principais constituintes. No entanto, a proporção de fundentes (Fe_2O_3 e K_2O) é

significativamente superior à observada no resíduo de caulim.

Portanto, pode-se atribuir esses resultados à formação de estruturas com temperatura de sinterização superior a 1175 °C, tais como a mulita, de maneira que se tem uma substituição de material fundente por material mais refratário, a esta temperatura, reduzindo o percentual de fase vítrea e aumentando a porosidade residual.

Grupo II

Os resultados do ensaio de absorção de água para os corpos-de-prova M30, M40 e M50, obtidos após queima em 1225 °C, são mostrados na Figura 4.10. Inference-se da figura que a absorção de água teve uma tendência de redução com o acréscimo do resíduo de caulim, chegando a um valor mínimo de 0,38%.

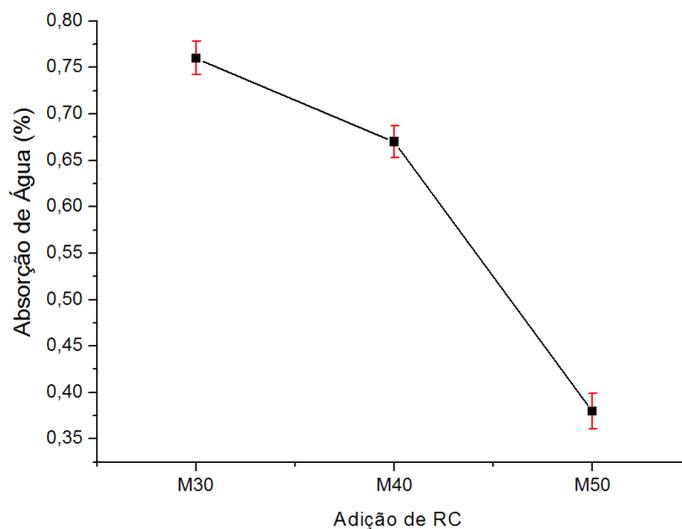


Figura 4.10 – Absorção de água / Grupo II.

Observa-se que os valores das amostras cuja proporção de granito é maior, no caso 30 e 40% apresentaram uma absorção de água superior aos valores aceitáveis para um revestimento cerâmico de baixa absorção ($Abs \leq 0,5\%$). Segundo Menezes (2007), isso deve-se, provavelmente, pelo aumento no número e tamanho dos poros no material devido à “superqueima” (do inglês “overfiring”) e

“inchamento” (“bloating”). A porosidade dos materiais que sofreram “superqueima” pode ter várias fontes. No presente estudo, a causa mais provável é a expansão dos gases aprisionados nos estágios iniciais da queima. Estes gases são continuamente liberados durante a queima, podendo ser originários da decomposição das matérias-primas, da queima de compostos orgânicos, de reações de redução em elevadas temperaturas, etc.. No entanto, quando ocorre a vitrificação, e quantidade substancial de fase líquida se forma, esses gases têm que difundir através da fase líquida, ocorrendo o aprisionamento desses gases, sob elevadas pressões, dentro do corpo e, por conseguinte, a formação de poros (bolhas) no seu interior. Deve-se salientar que esse aprisionamento de gases está associado à viscosidade da fase líquida; quanto mais viscosa, maior a dificuldade de difusão dos gases, e maior o aprisionamento dos gases no corpo cerâmico. Esses gases quando atingem a superfície da peça podem escapar, formando poros abertos ou inchamentos na superfície do material.

Conclui-se, então que, o acréscimo do resíduo de caulim, a temperatura de sinterização de 1225 °C, proporciona uma maior estabilidade dimensional para a peça, já que o mesmo possui elementos refratários como a alumina. Além disso, esta temperatura possibilita uma melhor densificação do material.

Grupo III

A figura 4.11 apresenta os valores de absorção de água em percentagem das amostras M50 sinterizadas às temperaturas de 1175, 1200 e 1225 °C.

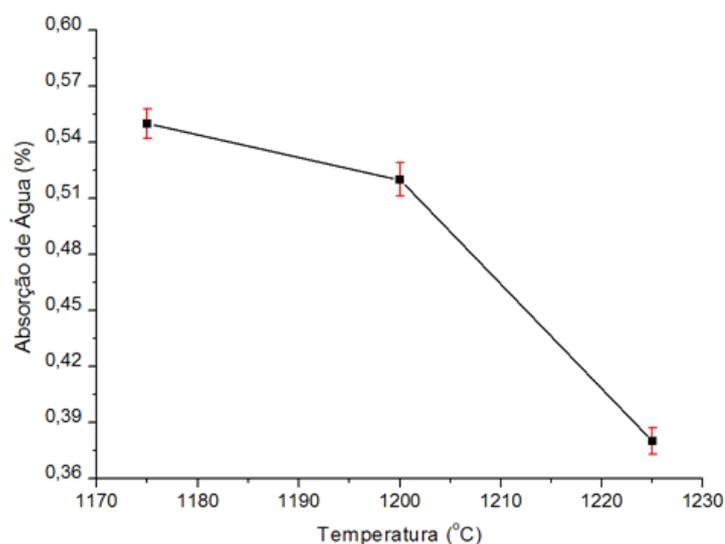


Figura 4.11 – Absorção de água / Grupo III

Observa-se na tabela que a absorção de água diminui com o aumento da temperatura chegando a um valor mínimo de 0,38% para a temperatura de 1225 °C. Este valor é abaixo do valor máximo para o grupo B1a (grês-porcelanato) segundo a NBR 13818 ($Abs \leq 0,5\%$). Esse resultado pode ser atribuído à queima em temperatura suficiente para uma melhor sinterização dos elementos refratários presentes no resíduo de caulim e a obtenção de um maior percentual de fase vítrea e uma baixa porosidade residual, promovida pela quantidade material fundente (albita e microclínio) presente no resíduo de granito.

4.3.3 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RL_q)

Grupo I

A Figura 4.12 apresenta os resultados do ensaio de retração linear para os diversos corpos-de-prova obtidos após queima em 1175°C.

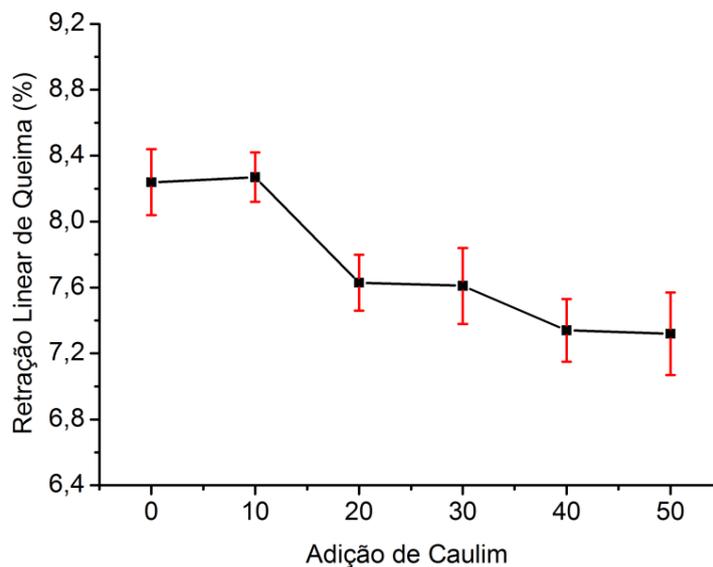


Figura 4.12 – Retração linear de queima / Grupo I.

A análise do gráfico mostrou uma tendência ao aumento da retração linear para a amostra M10, porém, essa variação encontra-se dentro do desvio padrão da peça M0. Este resultado continua relacionado com a alta quantidade de fase líquida

que preenche progressivamente os poros abertos, provocando um melhor empacotamento das partículas e resultando na retração dos corpos cerâmicos.

No entanto, o resultado para os corpos de prova M20, M30, M40 e M50 mostraram uma redução da retração linear. Este comportamento pode estar relacionado, novamente, à redução da fase líquida devido a substituição do material fundente, que encontra-se em maior proporção no resíduo de granito, por material refratário à temperatura de 1175 °C, reduzindo, assim, o percentual de fase vítrea e aumentando a porosidade residual.

Grupo II

A Figura 4.13 apresenta os resultados do ensaio de retração linear para os corpos-de-prova M30, M40 e M50, obtidos após queima em 1225⁰C.

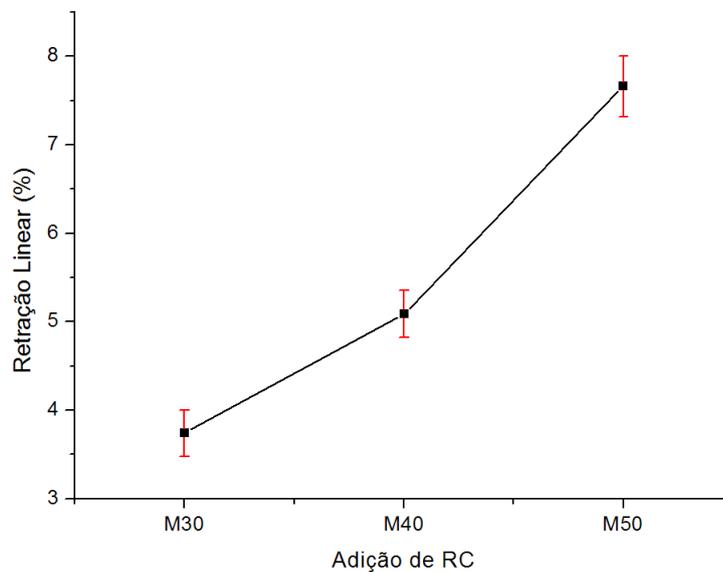


Figura 4.13 –Retração linear de queima / Grupo II.

A análise do gráfico mostrou uma tendência ao aumento da retração linear com o acréscimo do resíduo de caulim junto ao resíduo de granito. Este resultado continua relacionado com a superqueima e o inchamento da peças com matriz granítica, M30 e M40, que sofreram uma menor retração.

Já a amostra M50 confirma a manutenção da sua estabilidade dimensional e sua melhor densificação devido a redução da matriz granítica.

Grupo III

A figura 4.14 apresenta os valores de retração linear de queima em percentagem das amostras M50 sinterizadas às temperaturas de 1175, 1200 e 1225 °C.

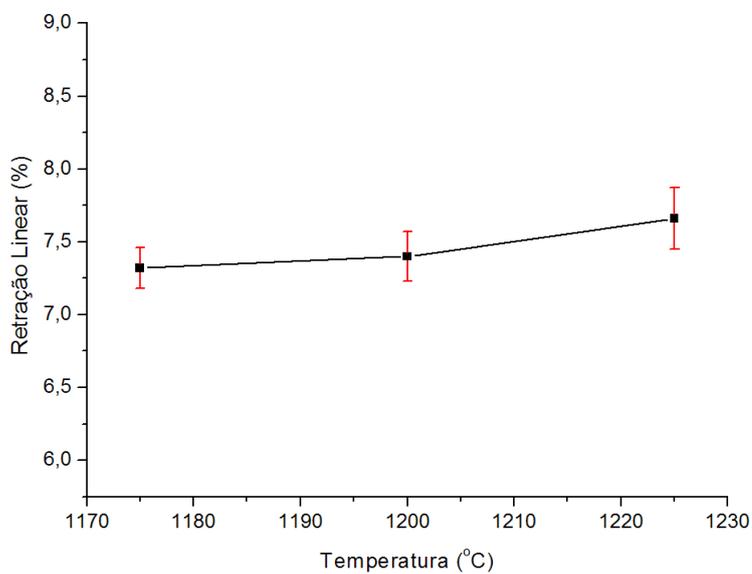


Figura 4.14 –Retração linear de queima / Grupo III.

Na figura verifica-se 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.

4.3.4 POROSIDADE APARENTE (PA)

Grupo I

A Figura 4.15 mostra a variação da porosidade com o aumento do teor de resíduo de caulim nas amostras produzidas a temperatura de sinterização de 1175^oC

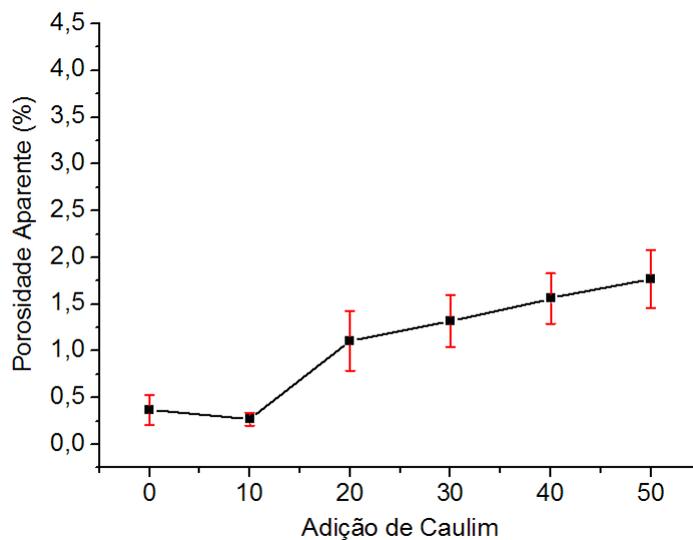


Figura 4.15 – Porosidade aparente / Grupo I.

Os resultados comprovam que os corpos-de-prova sinterizam melhor, à temperatura de 1175 °C, com adições de resíduo de caulim inferiores a 10%, onde há uma maior 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.

Grupo II

A Figura 4.16 apresenta os resultados da variação de porosidade para os corpos-de-prova M30, M40 e M50, obtidos após queima em 1225^oC.

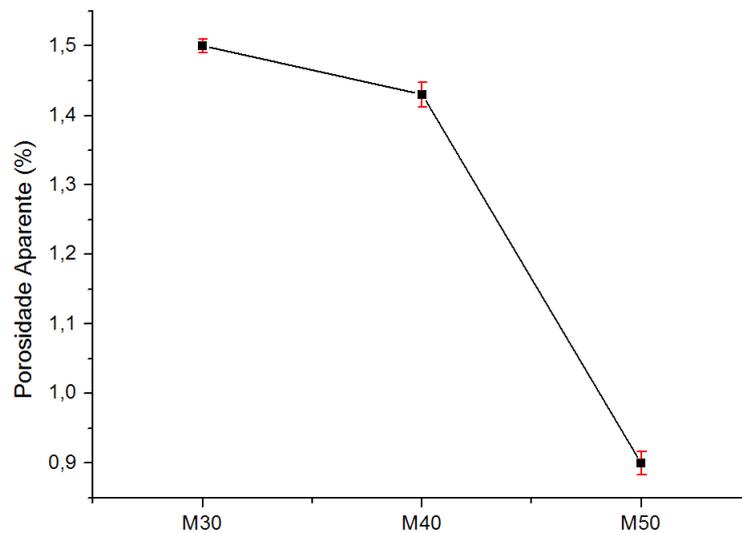


Figura 4.16 –Porosidade aparente / Grupo II.

A substituição do resíduo de granito pelo resíduo de caulim permitiu uma redução do aprisionamento de gases retidos pela matriz granítica devido a superqueima sofrida por este material a uma temperatura mais elevada. Isto diminuiu a quantidade de poros presentes nas misturas à medida que se adicionava o resíduo de caulim.

Grupo III

Observa-se na figura 4.17 a variação de porosidade apresentada nas amostras M50 sinterizadas às temperaturas de 1175, 1200 e 1225 °C.

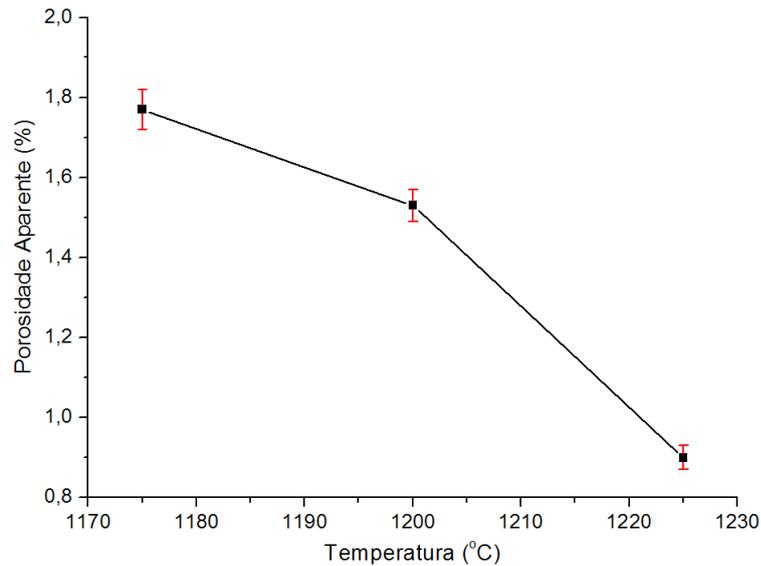


Figura 4.17 – Porosidade aparente / Grupo II.

Pode-se observar que a porosidade aparente diminui com o aumento da temperatura. Isto se deve a uma melhor evolução da sinterização, onde a fase vítrea formada reduziu o número de poros.

4.3.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

Grupo I

Os resultados da análise da massa específica aparente também estão diretamente ligados à quantidade de poros existente nos corpos cerâmicos sinterizados a 1175 °C. Da análise da Figura 4.18, pode-se notar que, embora haja uma tendência de redução da densificação com valores acima de 10% de resíduo de caulim, a diferença entre o maior e menor resultado é pequena.

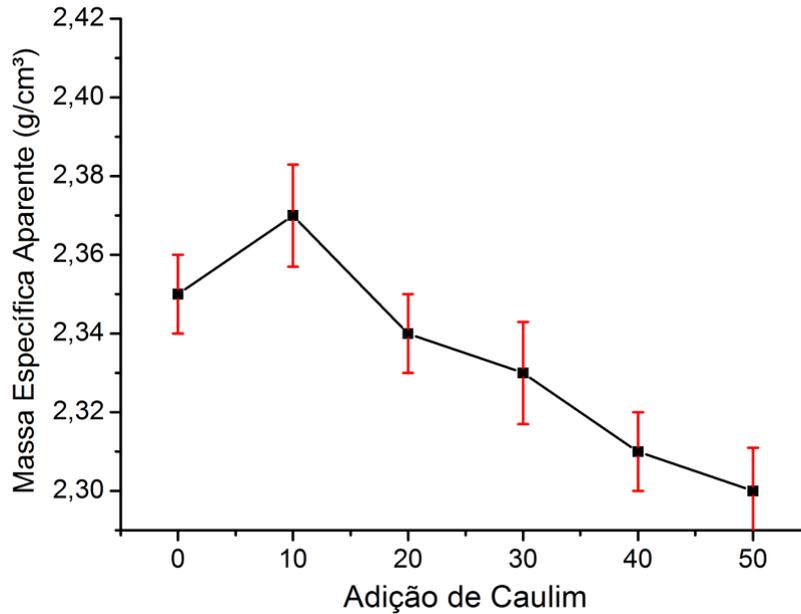


Figura 4.18 – Massa específica aparente / Grupo I.

Esses resultados apresentam-se de acordo com a Norma Européia EN 87, que exige que a massa específica aparente seja maior que $2,30 \text{ g/cm}^3$ para o grês-porcelanato.

Os maiores resultados, no caso as amostras M0 e M10, 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.

Grupo II

A Figura 4.19 apresenta os resultados da massa específica aparente para os corpos-de-prova M30, M40 e M50, obtidos após queima em 1225°C .

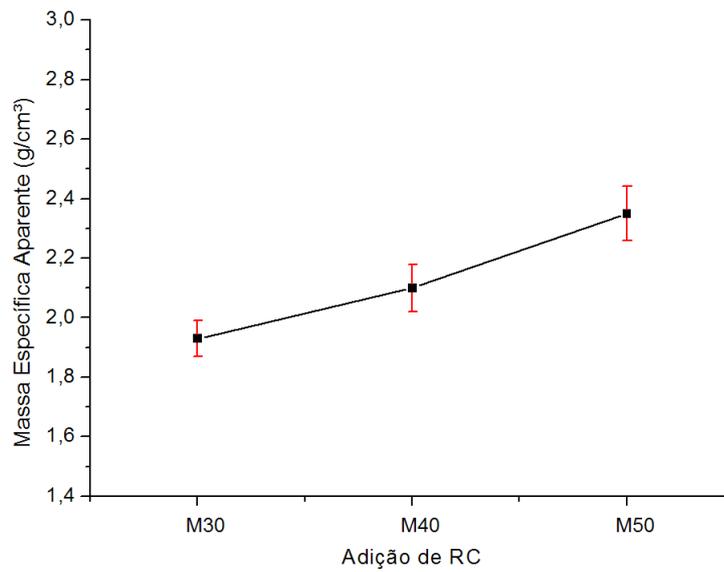


Figura 4.19 – Massa específica aparente / Grupo II.

Com a redução do aprisionamento de gases, através da diminuição da superqueima, teve-se o aumento da massa específica aparente das peças, onde a amostra M50 apresentou valor maior que $2,30 \text{ g/cm}^3$, o que está de acordo com a Norma Européia EM 87 para o grês porcelanato.

Grupo III

Observa-se na figura 4.20 os resultados da variação da massa específica aparente apresentada nas amostras M50 sinterizadas às temperaturas de $1175, 1200$ e $1225 \text{ }^\circ\text{C}$.

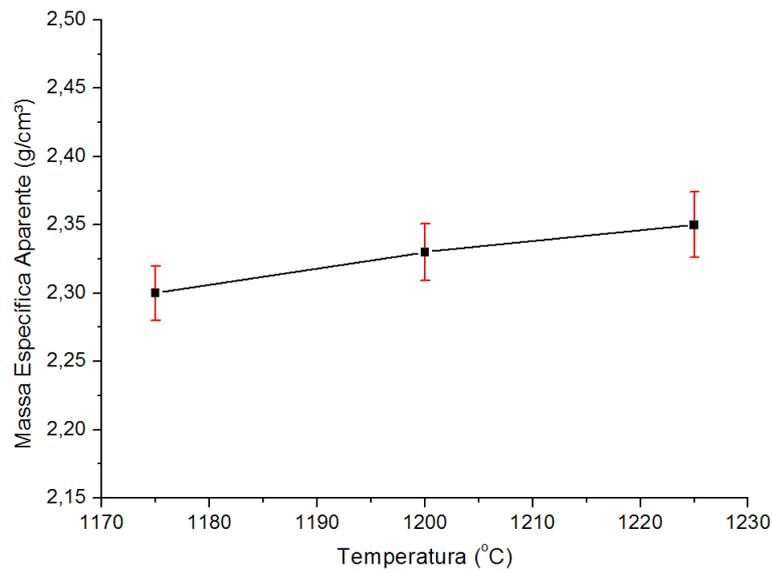


Figura 4.20 – Massa específica aparente / Grupo III.

A elevação da temperatura possibilitou uma melhor sinterização das amostras, aumentando a densificação dos corpos de prova, provavelmente pela temperatura suficiente para uma maior formação de fase líquida a qual elimina poros existentes por força de capilaridade.

4.3.6 TENSÃO DE RUPTURA A FLEXÃO EM 3 PONTOS

Grupo I

Foram realizados ensaios de resistência à flexão em cinco corpos-de-prova para cada proporção com acréscimo de resíduo de caulim (0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%) à temperatura de queima de 1175 °C. Os resultados apresentados na Figura 4.21 correspondem a uma média aritmética dos valores obtidos.

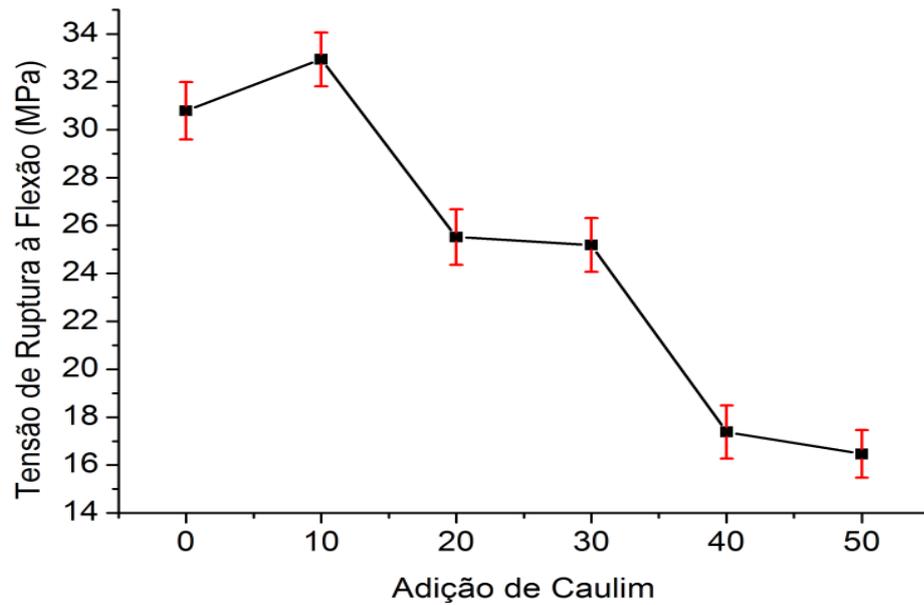


Figura 4.21 – Resistência a flexão / Grupo I.

Observa-se que os resultados com acréscimo de 10% do resíduo de caulim mostraram uma tendência de melhoria com relação à amostra com 0%, muito embora os valores desta tendência estejam dentro da margem de erro da amostra sem adição.

Essa quantidade do resíduo de caulim não deve ter deslocado significativamente a curva de sinterização de maneira negativa, permitindo ainda assim, uma boa vitrificação do material.

Além disso, foi possível contar com as qualidades plásticas da caulinita atuando provavelmente no processo de conformação por prensagem, reduzindo o surgimento de defeitos característicos deste processo por ausência de plasticidade do material. Segundo Arantes et al. (2001), a baixa fluidez da massa cerâmica pode provocar um preenchimento irregular do molde, 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.

A caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) através de diversas reações forma a fase mulita, que segundo alguns autores, o entrelaçamento de finos cristais de mulita em forma de agulhas promove o aumento da resistência mecânica. Observou-se, porém que não somente a formação de cristais de mulita influencia o comportamento

mecânico das amostras analisadas. Outros fatores podem ocorrer simultaneamente ao crescimento dos cristais e ter influência até mais significativa que a própria mulita.

Um comportamento de decréscimo acentuado do módulo de ruptura com a adição de quantidades de resíduo do caulim a partir de 20%, também foi observado. Essa queda abrupta da resistência mecânica está provavelmente associada ao aumento dos percentuais de porosidade devido a uma má sinterização.

A reprodutibilidade dos valores obtidos dá indicações de que o defeito crítico possa ser um poro, confirmando os ensaios anteriores. O que também fortalece essa idéia são os estudos realizados por Menezes et. al.(2007), que trabalhou com o mesmo resíduo de caulim utilizado nesta pesquisa. Ele verificou a morfologia deste pó através de micrografias de microscopia eletrônica de varredura, através da qual se observou a presença de partículas finas e grossas em um largo intervalo de dimensões.

As partículas maiores apresentavam formas irregulares, com cantos agudos, parecendo ser partículas de quartzo. As partículas mais finas estavam presentes na forma de aglomerados, o que indicava que a pequena fração de finos ($< 2\mu\text{m}$) observada podia ser consequência da presença de grandes aglomerados de argilominerais no caulim. Essa presença no resíduo de elevada quantidade de aglomerados e de grandes partículas de quartzo dificulta o comportamento de densificação durante a queima com o consequente aumento na absorção e diminuição da resistência mecânica.

Comparando os valores apresentados com as especificações da NBR 13818 (1997), observa-se que os resultados dos corpos-de-prova M0 e M10 sinterizados a 1175 °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 M20 e M30, quando submetidos aos ensaios de flexão, apresentaram valores de módulo de ruptura à flexão entre 22 MPa e 30 MPa, o que permite classificá-los no grupo BIIa (semi-grês) da NBR 13818 (1997). Finalmente, as peças M40 e M50 classificam-se no grupo das cerâmicas semi-porosas, apresentando módulo de ruptura á flexão entre 16 MPa e 22MPa.

Grupo II

Não foram realizados ensaios para este grupo.

Grupo III

Não foram realizados ensaios para este grupo.

4.3.7 MICRODUREZA VICKERS

Grupo I

A Figura 4.22 mostra o gráfico obtido para a microdureza Knoop nas peças sinterizadas a temperatura de 1175 °C nas seis combinações propostas neste estudo.

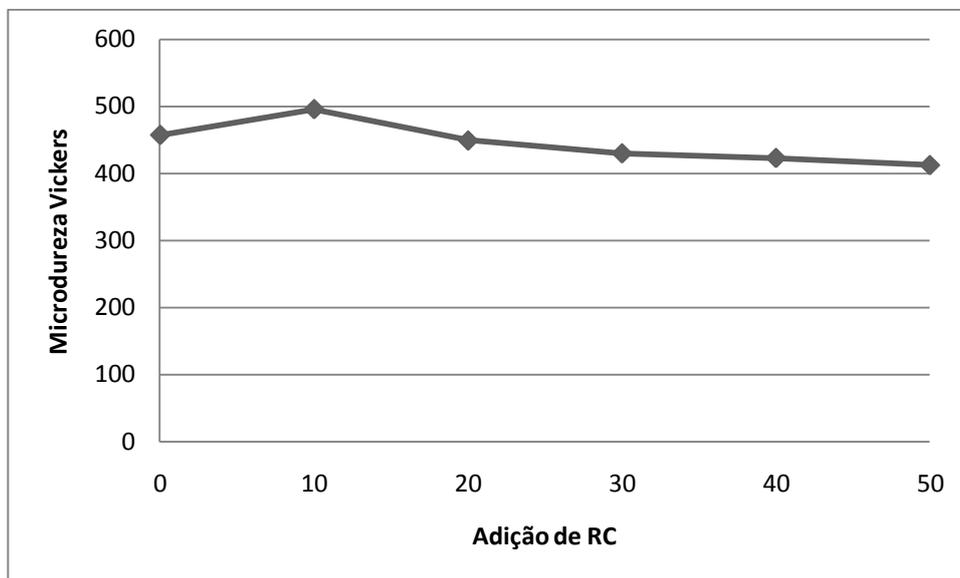


Figura 4.22 – Microdureza vickers / Grupo I.

O gráfico mostra um aumento da microdureza na ordem de 8,36% ao adicionar-se 10% do resíduo de caulim. 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 presença do resíduo de caulim (matéria-prima que contém alumina) na massa cerâmica (M10), tenha contribuído de forma positiva para a microdureza deste produto obtido.

Porém as amostras de M20, M30, M40 e M50 houve uma tendência de redução da microdureza. Essa redução se deve, provavelmente, a uma menor densificação das amostras, devido à menor quantidade de fase líquida, o que vem sendo comprovado nos ensaios anteriores.

Grupo II

A Figura 4.23 mostra o gráfico obtido para a microdureza Vickers para os corpos-de-prova M30, M40 e M50, obtidos após queima em 1225°C .

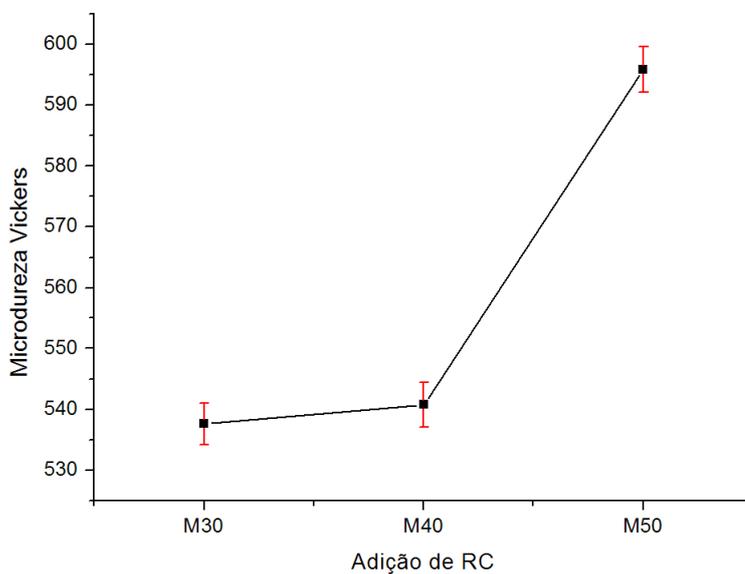


Figura 4.23 – Microdureza Vickers / Grupo II.

O acréscimo do resíduo de caulim aumentou a microdureza das peças sinterizadas, onde o valor máximo alcançado pela amostra M50 deve-se provavelmente pela maior quantidade de alumina presente no resíduo de caulim,

como a maior densificação alcançada por esta amostra, o que já foi confirmado pelos ensaios anteriores.

Grupo III

A Figura 4.24 mostra o gráfico obtido para a microdureza Vickers nas peças sinterizadas ,com a mistura M50 , às temperaturas de 1175,1200 e 1225 °C.

O gráfico mostra uma tendência de aumento da microdureza com a temperatura onde o valor máximo alcançado foi de 595,88 HV a temperatura de 1225 °C.

Isso se deve, provavelmente, a uma maior densificação das amostras, devido à maior quantidade de fase líquida formada.

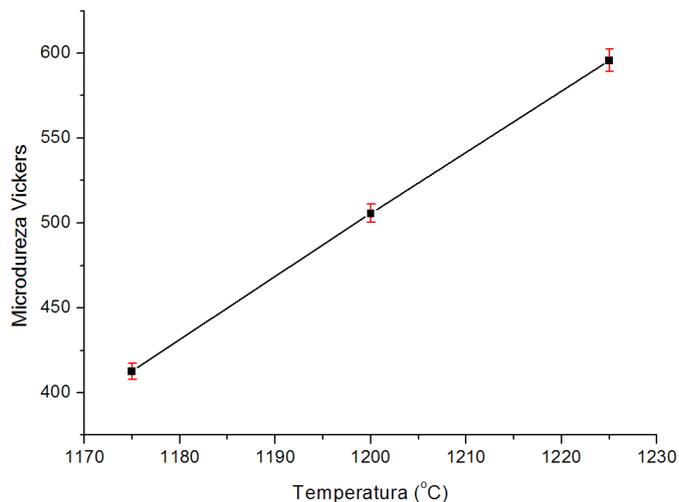


Figura 4.24 – Microdureza Vickers / Grupo III.

Observa-se que a variação da temperatura de 1175 °C para 1225 °C resultou no aumento da dureza em 44,4%. Isso sugere que as peças com 50% de resíduo de caulim sinterizadas a 1225 °C seriam mais resistentes ao desgaste. Outro ponto a destacar é que os valores de dureza encontrados para estas peças são superiores aos medidos para um porcelanato comercial (556 HV).

4.4 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS PEÇAS SINTERIZADAS

4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas apresentados nas Figuras a seguir são referentes às amostras M0, M10, M20, M30, M40 e M50, respectivamente, sinterizadas à 1175 °C.

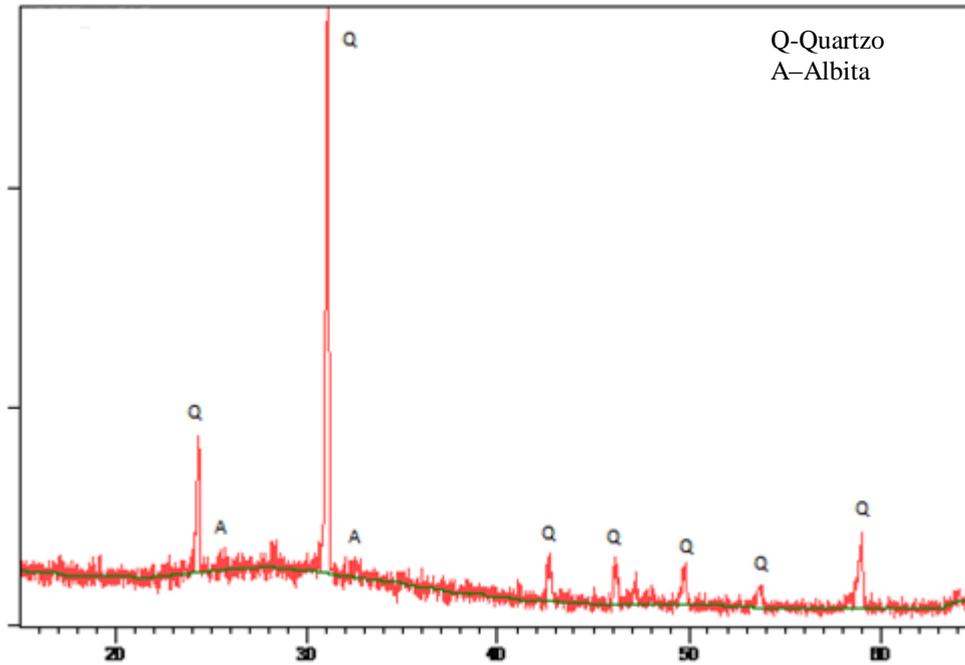


Figura 4.25 –Difração de raios X – Amostra M0.

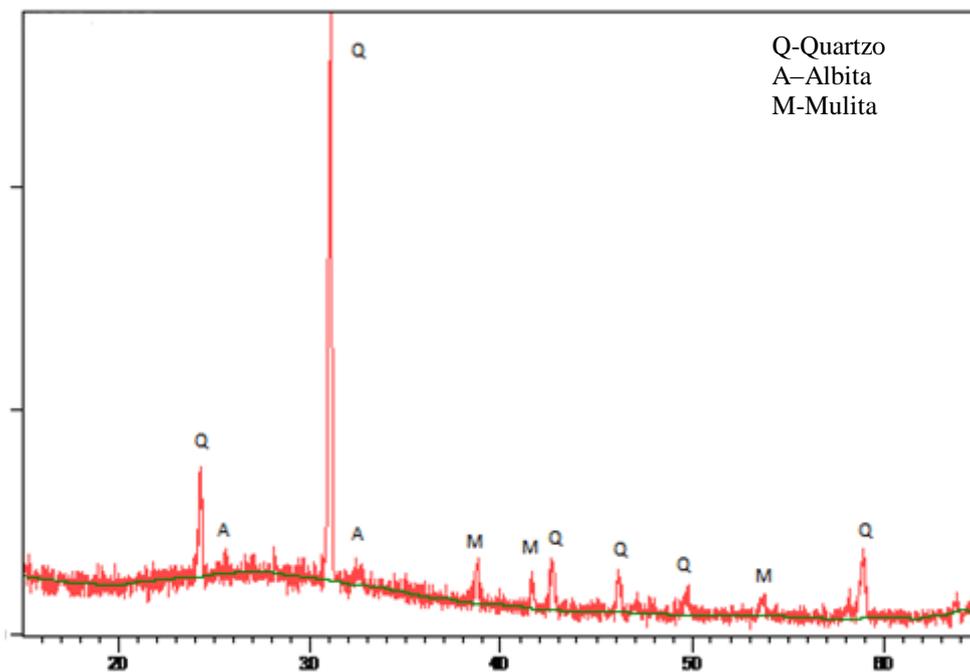


Figura 4.26 –Difração de raios X – Amostra M10.

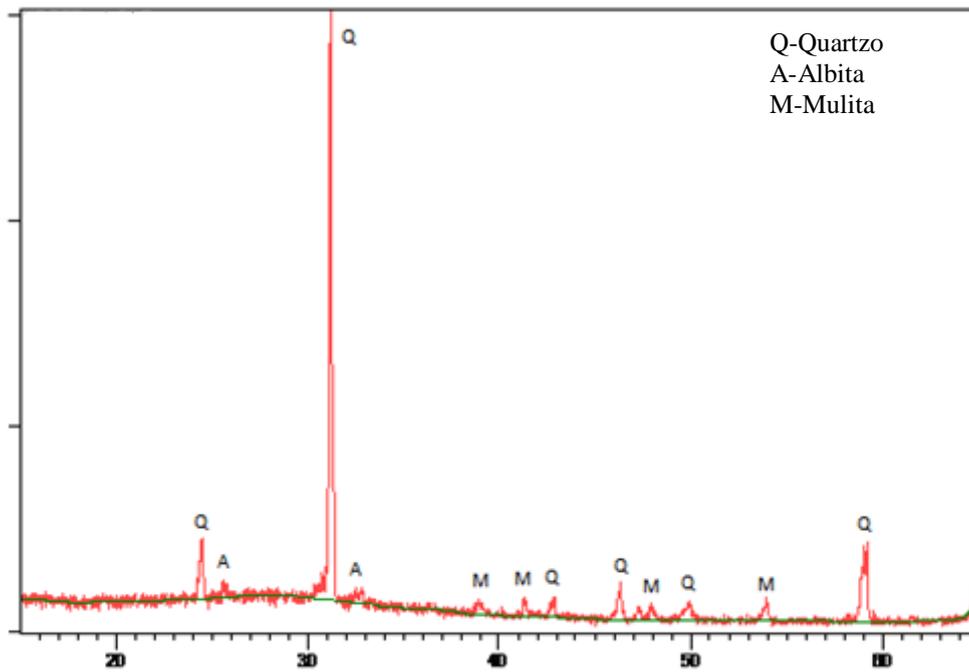


Figura 4.27 –Difração de raios X – Amostra M20.

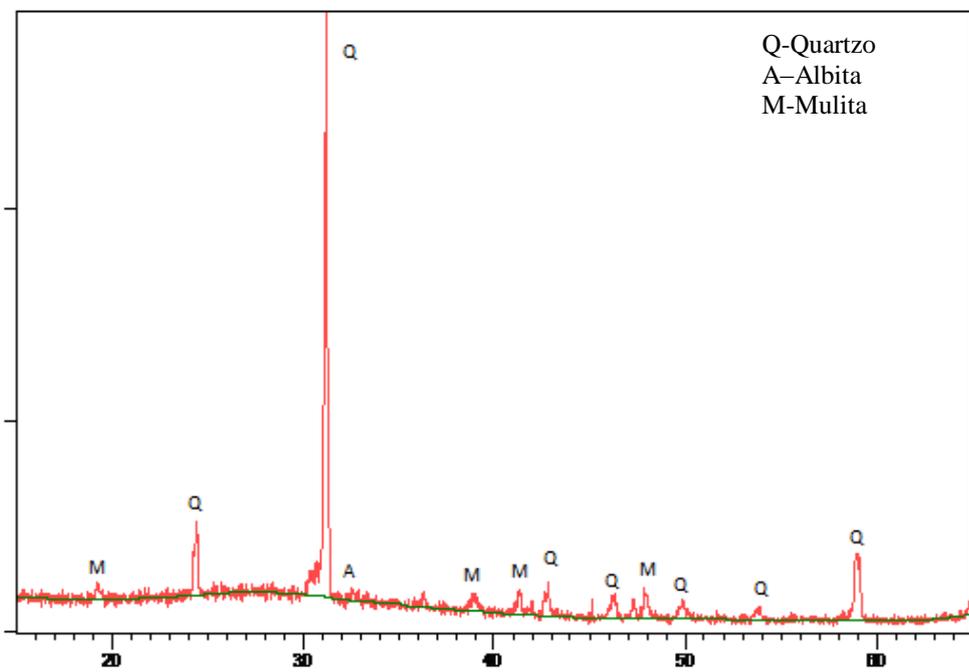


Figura 4.28 –Difração de raios X – Amostra M30.

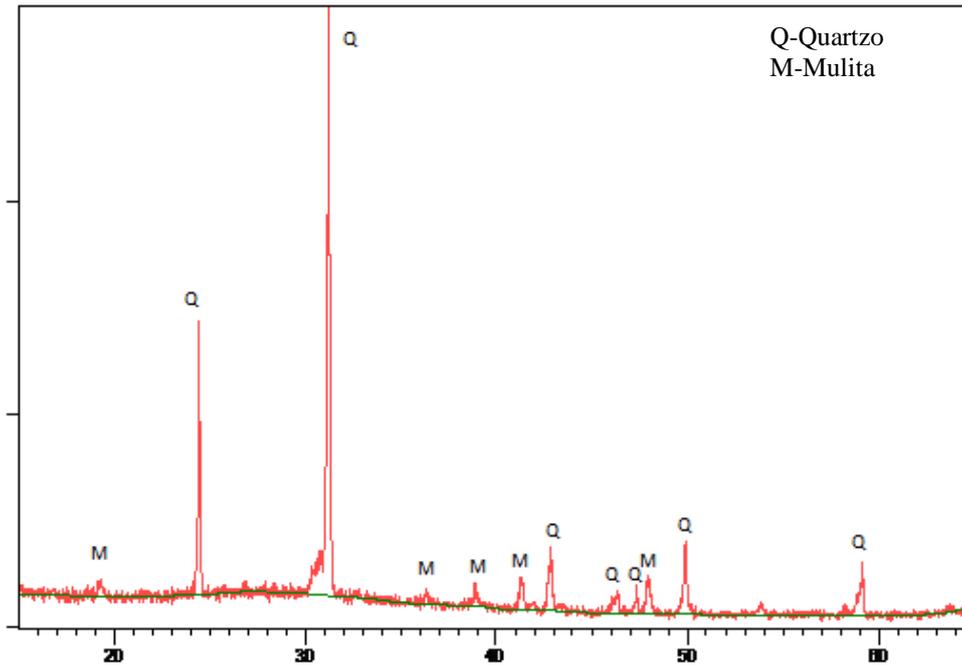


Figura 4.29 –Difração de raios X – Amostra M40.

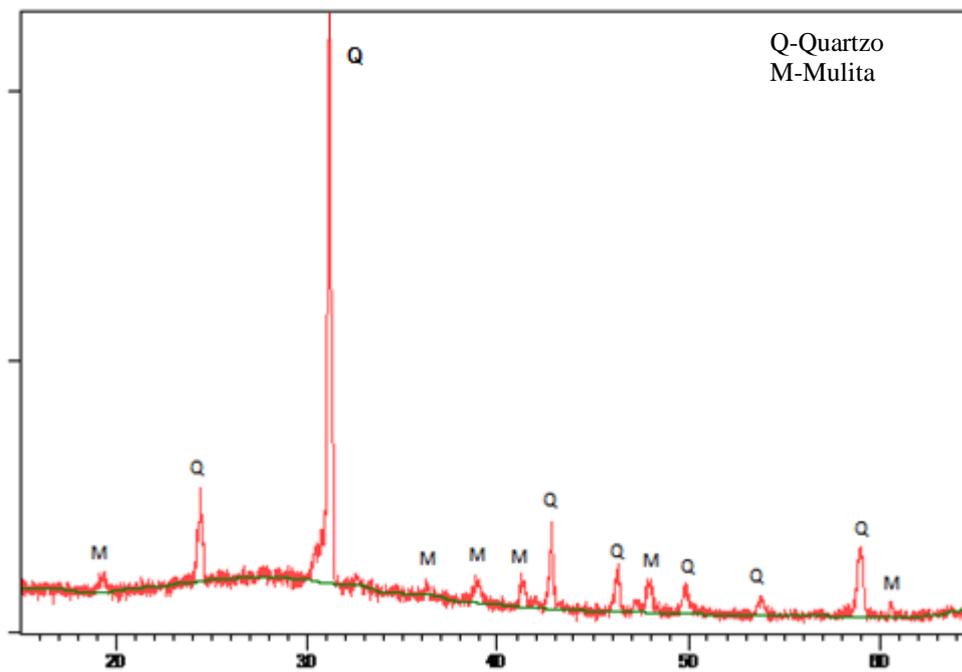


Figura 4.30 –Difração de raios X – Amostra M50.

A figura 4.25, difratograma de raios X da amostra com 0% de resíduo de caulim apresenta picos onde são identificadas as fases correspondentes aos minerais: quartzo e albita. A presença da albita indica a fusão parcial do feldspato sódico, provavelmente pela grande quantidade presente no resíduo de granito. O quartzo indica a presença de fase vítrea, na forma cristalina tem a temperatura de fusão de aproximadamente 1720 °C, na forma de sílica amorfa é uma fase residual. Com o acréscimo de 10% de resíduo de caulim, fig 4.26, surge uma nova fase correspondente ao mineral mulita e à medida que se aumenta a adição deste resíduo surgem novos picos deste elemento. A mulita acredita-se ser constituída de cristais lamelares que caracteriza a mulita primária decorrente da transformação do espinélio à temperatura de aproximadamente 1075 °C.

Outra observação é que com a substituição do resíduo de granito por resíduo de caulim verifica-se o desaparecimento dos picos de albita, o que confirma a redução do material fundente dificultando a sinterização das amostras com maiores teores do resíduo de caulim.

4.4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A Figura 4.31 mostra as micrografias ópticas (MO) das peças com um aumento de 100x. Observa-se o aumento da quantidade de poros com o acréscimo do resíduo de caulim, o que está de acordo com os resultados da absorção de água e porosidade aparente.

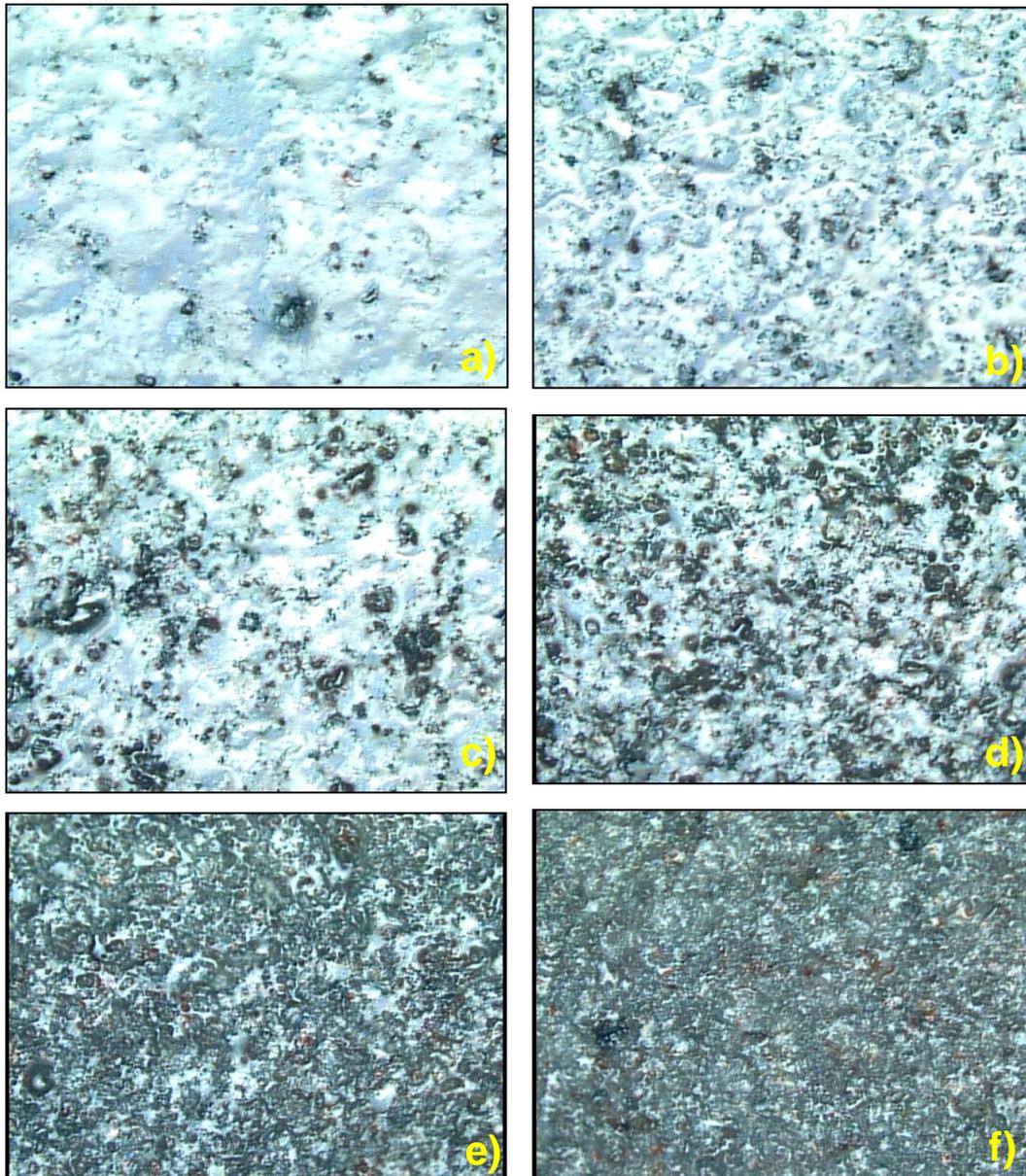


Figura 4.31 – Micrografia em microscópio óptico (200x) da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) M0 b) M10 c) M20 d) M30 e) M40 g) M50

4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV)

A microscopia (Figura 4.32) confirma de maneira nítida que o acréscimo do resíduo de caulim à matriz de rejeito granítico deixa a amostra mais porosa para a sinterização a 1175°C . Esse comportamento se justifica devido a má sinterização da alumina (Al_2O_3), presente no resíduo de caulim a essa temperatura, o que fica mais evidente nas amostras de maior percentual em peso do resíduo de caulim.

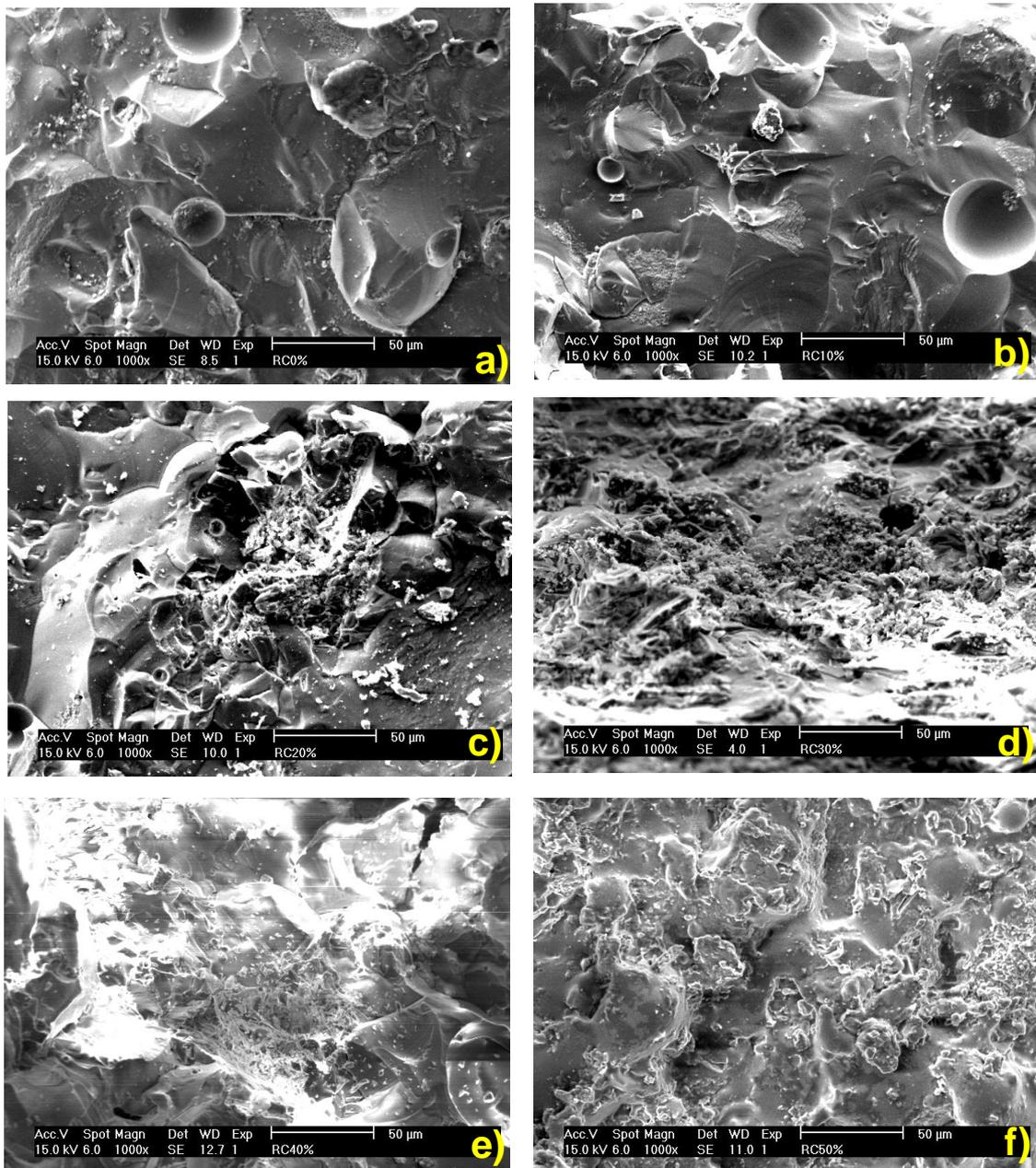


Figura 4.32 – Micrografia em microscópio eletrônico de varredura (1000x) da superfície de fratura dos corpos-de-prova: a) M0 b) M10 c) M20 d) M30 e) M40 g) M50

A microestrutura do porcelanato se caracteriza por grãos de quartzo e mulita envoltos por uma fase vítrea. Os resultados obtidos por difração de raios x ratificam a presença destas fases, onde para teores mais elevados do resíduo de caulim, os picos de mulita tornaram-se mais evidentes.

Provavelmente, o quartzo remanescente na microestrutura é proveniente das matérias-primas, já a mulita é devido à reação entre o quartzo e a alumina contida no resíduo de caulim, durante a queima, ou melhor, a temperaturas acima de 1075°C(RIBEIRO, 2008).

O trabalho de Coelho (2007) evidenciou a presença de mulita primária, na forma de pequenos cristais aglomerados, e mulita secundária, na forma de pequenos cristais no formato de agulhas. Segundo Moraes (2007) a formação massiva de mulita primária é dissolvida pela fase vítrea circundante rica em alumínio e recristalizada na forma de cristais aciculares de mulita secundária.

A figura 4.33 evidencia, provavelmente, a presença de cristais de mulita encontrados nas amostras de maior percentual do resíduo de caulim, o que poderia ser comprovado com um ensaio de EDX.

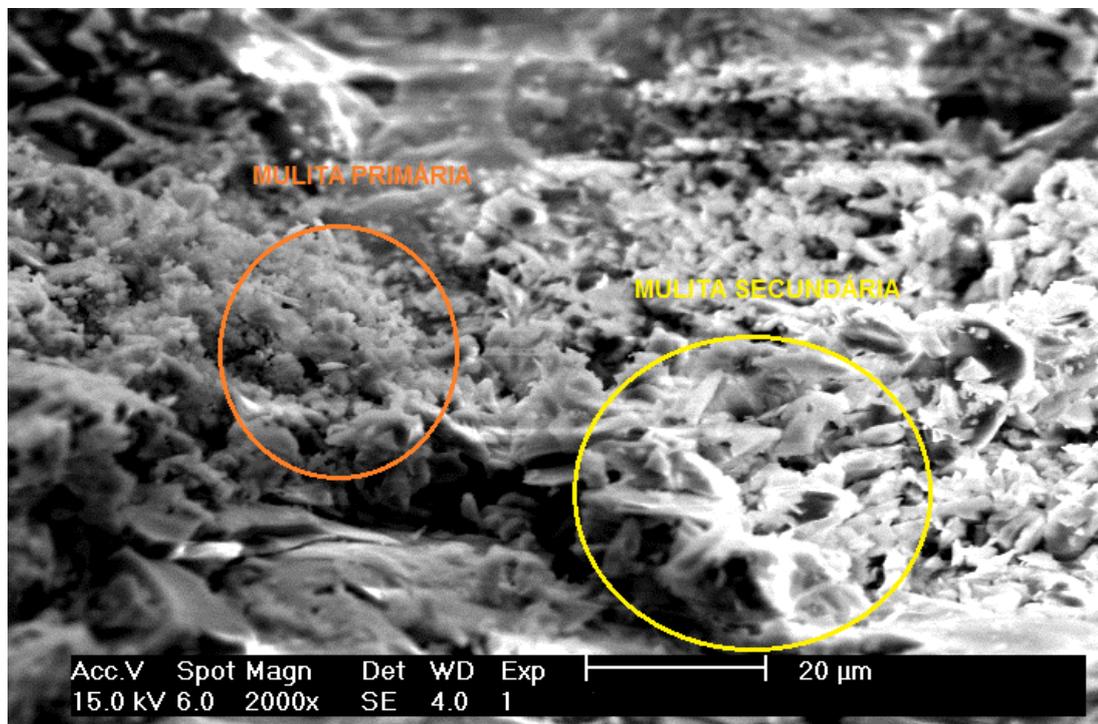


Figura 4.33 – Micrografia em microscópio eletrônico de varredura (2000x) da superfície de fratura da amostra M50.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DA CURVA DE ENERGIA ELÉTRICA CONSUMIDA NO PROCESSO DE QUEIMA

No gráfico da figura 4.34 observa-se o consumo de energia elétrica, do forno utilizado nesta pesquisa, em função das temperaturas de 1175 , 1200 e 1225 °C , aplicadas durante a queima dos corpos de prova M50. O consumo de energia elétrica aumenta com a elevação da temperatura chegando a um valor máximo de 89,7kWh à temperatura de 1225 °C.

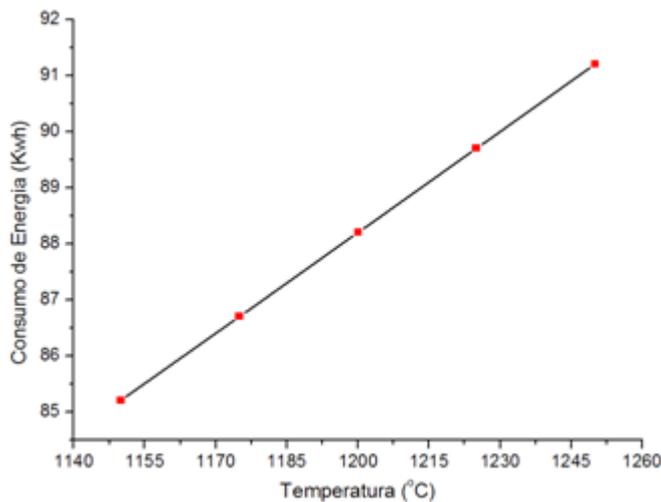


Figura 4.34 – Curva de energia elétrica consumida.

Ao se elevar a temperatura para o valor máximo de 1225 °C ocorre um aumento no consumo de energia elétrica de aproximadamente 3,5 %. Como o ganho em termos de melhoria das propriedades foi bastante elevado, permitindo a obtenção de produtos com maior valor de comercialização, observamos que os custos com o aumento da temperatura de sinterização, necessário quando se aumenta o teor de resíduo de caulim na mistura, é economicamente viável.

5 CONCLUSÕES

Após a caracterização química do material utilizado, verifica-se que o resíduo de granito Rain Forest é essencialmente composto por quartzo, albita e microclínio. Já O resíduo de caulim tem sua composição majoritária formada por caulinita, quartzo e muscovita.

A caracterização mineralógica por difratometria de raios X dos corpos de prova sinterizados, evidenciou a evolução do argilomineral (caulinita) para a fase cristalina mulita, e os feldspatos (albita e microclínio) formaram fase vítrea a baixas temperaturas.

Para a temperatura de queima de 1175 °C, o acréscimo do resíduo de caulim na matriz granítica resultou em diminuição do brilho superficial das peças sinterizadas, evidenciando uma redução da sinterização, isto é diminuição da vitrificação superficial, característica do início da superqueima. Porém a composição M10 ainda conseguiu manter uma boa vitrificação superficial. Essa vitrificação é benéfica do ponto de vista da impermeabilidade da peça. As amostras com adição do resíduo de caulim até teores de 20% alcançam uma baixa absorção de água (inferior a 0,5%) atendendo, para este ensaio, o valor mínimo exigido pela NBR 13818 (1997), podendo ser classificadas como grês porcelanato. Já as amostras M30, M40 e M50 não conseguiram o mesmo desempenho, sendo classificadas como grês. Os ensaios de porosidade aparente, retração linear de queima e massa específica, confirmaram, juntamente com o de absorção, os melhores resultados para a peça M10. O que também foi comprovado com o maior módulo de resistência à flexão (32 MPa) alcançado por esta amostra. 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 M0 e M10 apresentaram módulo de resistência à flexão superior ao estabelecido pela norma Européia EN 100. Os ensaios de microdureza também mantiveram a tendência de maiores resultados para a amostra M10.

Com temperatura de queima de 1225 °C, o acréscimo do resíduo de caulim aumentou a estabilidade dimensional dos corpos de prova. As amostras M30 e M40, por terem em sua composição uma maior quantidade de resíduo granítico sofreram uma nítida deformação, devido à superqueima e inchamento proporcionados pela temperatura mais elevada. Essa temperatura possibilitou uma maior sinterização do

resíduo de caulim, o que permitiu a co-utilização máxima dos resíduos, assim, a amostra M50 tornou-se compatível com os valores mínimos exigidos pela NBR 13818 (1997) para o ensaio de absorção de água, retração e densidade. A microdureza alcançada por esta amostra (595,88 HV) superou a do porcelanato comercial estudado (556 HV).

A amostra M50 atingiu seus melhores resultados com a elevação da temperatura de queima.

Comparando os resultados obtidos nesta pesquisa com os valores estabelecidos pela NBR 13818 (1997), conclui-se que os objetivos propostos foram atingidos, pois foi demonstrado o potencial da co-utilização dos resíduos de granito Rain Forest e do caulim, como matéria-prima para fabricação de revestimento cerâmico de baixa absorção de água.

A co-utilização destes resíduos poderá trazer vários 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.

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.

Realizar estudos de sinterização utilizando temperaturas de queima mais elevadas.

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 sobre as propriedades físicas e mecânicas das peças obtidas com utilização dessa matéria-prima em massas cerâmicas.

Determinação mais rigorosa das proporções ideais entre os resíduos de granito e de caulim com suas respectivas temperaturas de queima.

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.

7 REFERÊNCIAS

ABIROCHAS. 2008. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br/noticias.php>> Acesso em: 12 de Março de 2010.

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.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação.* Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

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

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 19 de Março de 2010.

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/disenho/gres.asp>> Acesso em 10 de Outubro de 2010.

BARRETO, M. L. *Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil*. Rio de Janeiro:CETEM/MCT, 2001.

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

BRISTOW, C. M. (1987a). *Kaolin paper underpins current demand*. Industrial Minerals, p.62-67, July.

BRISTOW, C. M. (1987b). *World Kaolins: genesis, exploitation and application*. Industrial Minerals, p.45-87, July.

BRITO, J.F. *Produção do Grês Porcelanato à partir de Matérias-Primas do estado da Bahia*. Rio Grande do Norte: Dissertação de mestrado. UFRN, 2009.

CABRAL, D.H.P. *Uso de Rejeitos do Granito Rain Forest para a Produção de Revestimentos Cerâmicos com Baixa Absorção de Água*. Fortaleza: Dissertação de mestrado.UFC,2009.

CALLISTER JR, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CARTY, W. M., Journal of the American Ceramic Society. 81, 1 (1998) 3-20.

CARVALHO, M. R. S., et al. *Utilização do Rejeito do Corte de Granito em Pavimentação Asfáltica*. XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2006.

CARVALHO, H.T. *Avaliação socioeconômica e ambiental em uma área impactada pela extração do carvão: estudo de caso no bairro colonial em Criciúma-sc*. Santa Catarina: Dissertação de mestrado. UESC, 2008.

CHINELATTO, A.L., SOUZA, D.P.F. *Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I – Revisão da literatura*. Revista Cerâmica. São Paulo, v. 50, n. 313, p. 62-68, Janeiro/Março, 2004.

COMPANHIA BAIANA DE PESQUISA MINERAL, *Catálogo de matérias-primas da Bahia*. 2 ed. Salvador, CBPM : IPT, 2006. 142p.

CORRÊA, K.C. *Propriedades mecânicas e microestruturais de porcelanatos submetidos a diferentes tempos de sinterização*. Ponta Grossa. Paraná: Dissertação de mestrado. UEPG, 2007.

FARIAS, C.E.G. *Mineração e Meio Ambiente no Brasil*. Relatório preparado para o CGEG. 2002. 40p. Disponível em: < http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo011_02.pdf >. Acesso em 10 abril 2010.

FARIAS, J.O.G. *Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral*. Relatório preparado para o MME. 2009 Disponível em: < http://www.google.com.br/url?sa=t&source=web&cd=1&ved=0CBcQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fsgm%2Fgalerias%2Farquivos%2Fplano_duo_decenal%2Fa_mineracao_brasileira%2FP28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf&ei=wJxFTZ7NHoHG1Qe0o9UW&usg=AFQjCNG3u4K9GiVWNqpkbjwz5lpYVDYA1Q > Acesso em 23 maio 2010.

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.

GRIM, R. E.. *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, p.29. Geological Science Series, 1958

GRINOVER, L. *O planejamento físico-territorial e a dimensão ambiental*. Cad. FUNDAP, São Paulo, v.9, 1989.

HECK, C. *Grês Porcelanato*. Cerâmica Industrial, Agosto/Dezembro 1996.

IQBAL, Y., LEE, W.E. *Fired porcelain microstructures revisited*. Journal of the American Ceramic Society. v. 82, n.12, p. 3584-3590, 1999.

KINGERY, W. D., et al. *Introduction to Ceramics*. 2nd Edition. Wiley-Interscience, 1975.

KOPEZINSKI, I. *Mineração x Meio Ambiente: considerações legais, principais impactos ambientais e seus processos modificadores*. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS, 2000.

LIEBERMANN J., SCHULLE, W., American Ceramic Society. 81, 2(2002) 33-38.

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.

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.

MENEZES, R. R., et al. *Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos*. Cerâmica, v. 53, 2007.

MENEZES, R. R., et al. *Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos*. Revista Matéria, v. 12, 2007.

MONTANI, C. *Stone – Repertorio Economico Mondiale*. Milano: Faenza Editrice, edições de 1998 a 2008.

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.

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.

MURRAY, H, H, (1986). *Clays. In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5. ed. Weinheim: VHC, Verlagsgesellschaft, v.A7, p.109-136.

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.

PEITER, C.C.; CHIODI FILHO, C. *Rochas Ornamentais no Século XXI: Bases para um Política de Desenvolvimento Sustentado das Exportações Brasileiras*. Rio de Janeiro: CETEM/ABIROCHAS, 2001.

PEREIRA, F.R., et al. *Ceram. Int.* 32, 2 (2006) 173.

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.

PRASAD, M. S.; REID, K. J. e MURRAY, H. H. (1991). *Kaolin: processing, properties and application*. Applied Clay Science, Amsterdam, v.6, p.87-119, Elsevier.

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

REVISTA AQUI VIP –Disponível em <http://www.revistaaquivip.com.br/noticias_exibe.php?id=MT1x> acesso em 29/01/2010

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

RIBEIRO,S., LUZ,A.P. *Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato*.Revista Matéria,v13,2008.

RIBEIRO, M. J., TULYAGAVOV, D. U., FERREIRA, J.M. LABRINCHA, J. A. *High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge*. Journal of the European Ceramic Society, v. 25, p. 703-710, 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.

SANE, S. C., et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 34 (1951)145-151.

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, F.A.N.G, et al. *Estudo de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó(RN)*. CETEM/MCT, 2008.

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

SINDICER. 2010. Disponível em <<http://www.sindicer.com.br/>> Acesso em 23 de Abril de 2010.

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

SOUZA, L. P. de F., et al. *Process. Technol.* 145 (2004) 14.

SOUZA, V., et al. *Análise do impacto ambiental originado da queima de argila com Resíduos industriais*. Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, , Foz do Iguaçu, PR, Novembro de 2006.

SOUSA S., P. (1975). *Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras*. 1a ed. vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo, 340 p.

SPÍNOLA, V., et al. *A indústria de rochas ornamentais*. Estudo de mercado.(2004)

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.

TANNO, L.C. e MOTTA, J.F.M. (2000). *Panorama Setorial – Minerais Industriais*. In: Cerâmica Industrial, n.5, p.37-40.

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.

WATSON,I.A.N. *Kaolin Review, Industrial Minerals*, n 176, p.17-39, May 1982.