

Peças Cerâmicas fabricadas usando pó de granito com adição dos produtos da combustão do carvão mineral: Caracterização Mecânica

Ceramic parts manufactured using granite powder with addition of mineral coal combustion products: Mechanical Characterization

Halisson de Souza Pinheiro¹, Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira²,
Louise Caroline Peixoto Xavier³, Candido Jorge de Souza Lobo⁴,
Francisco Olímpio Moura Carneiro⁵

¹Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira. Unidade acadêmica dos Palmares, Rodovia CE 60 – Km 51, Acarape, Ceará, Brasil.

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Bloco 714, Universidade Federal do Ceará – Centro de Tecnologia, Campus do Pici, Fortaleza, Ceará, Brasil.

^{3,4}Rua Felipe Santiago, 411 - Cidade Universitária, Universidade Federal do Ceará, Russas, Ceará, Brasil.

⁵Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira. Unidade acadêmica dos Palmares, Rodovia CE 60 – Km 51, Acarape, Ceará, Brasil.

e-mail: halisson@unilab.edu.br, emilio@ufc.br, louise090995@gmail.com, candidojslobo@ufc.br

RESUMO

Foi estudada a viabilidade técnica da utilização de resíduos de granito como matéria prima na fabricação de corpos de prova cerâmicos, com adições dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCC's) como fase reforço. Os materiais utilizados foram granito Asa Branca (RGAB) e os Produtos da Combustão do Carvão mineral (PCC's), nas concentrações de 0%p, 5%p, 10%p, 15%p, 20%p, 25%p e 30%p de PCC's. Para a caracterização das matérias primas e das amostras foram utilizadas as técnicas de: Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura. Para a determinação das propriedades mecânicas foram realizados os ensaios de Microdureza Vickers e Resistência à compressão diametral. Foram feitos ensaios de Microscopia óptica e EDS a fim de verificar entre as composições químicas da superfície e do interior das amostras. Foi feita análise estatística dos resultados (análise de variância – ANOVA), através do teste de Tukey, que teve como objetivo comparar se as médias aritméticas obtidas nos testes mecânicos eram estatisticamente significantes. Foi atribuído o número 1, para os pares em que as médias eram estatisticamente diferentes, e o número 0, para pares em que não houve diferença estatística entre as médias. Os resultados obtidos permitem concluir que o uso do rejeito do Granito Asa Branca com a adição de PCC's para a fabricação de revestimento cerâmico é viável.

Palavras-chaves: Carvão mineral, cinzas, cerâmica.

ABSTRACT

The technical feasibility of the use of granite residues as raw material in the manufacture of ceramic test specimens, with additions of the Coal Mineral Combustion (PCC's) products as a reforestation phase, was studied. The materials used were White Wing granite (RGAB) and Coal Combustion Products (PCC), in concentrations of 0% w / w, 5% w / w, 10% w / w, 15% w / P of PCCs. For a characterization of the raw materials and the samples with the techniques of: X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy. For a determination of the mechanical properties performed with tests of Vickers Microhardness and Diametral Compression Resistance. Optical microscopy and EDS assays were performed to verify the chemical composition of the surface and the interior of the samples. Statistical analysis of the results (analysis of variance - ANOVA) was analyzed through the Tukey test, which had as objective as sections as arithmetic means obtained in the mechanical testicles were statistically significant. We assigned the number 1, for the pairs in which as means are statistically different, and the number 0, to stop where is not the

statistical difference between as means. The results obtained allow to conclude the use of the tailings of the Asa Branca Granite with an addition of PCC to a ceramic coating manufacturing is feasible.

Keywords: Coal, ash, ceramics.

1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento de resíduos da extração do granito na produção de revestimentos cerâmicos, além de contribuir para a preservação do meio ambiente, garante mais uma fonte de matéria prima para a fabricação desses produtos, já que sua composição apresenta elementos e compostos utilizados na produção de alguns materiais cerâmicos [1].

Devido ao crescimento industrial, que tem acarretado um aumento do consumo de energia, vem crescendo de maneira vertiginosa a utilização das termoelétricas a carvão, fonte de energia muito utilizada em países como Índia, China e Estados Unidos. O Balanço Energético Nacional do ano de 2016, referente ao ano de 2015, mostra que Brasil produziu 8,069 milhões de toneladas de carvão mineral e consumiu um total de 17,014 milhões de toneladas. Deste total 9,912 milhões de toneladas foram utilizadas na geração de energia elétrica produzindo um total de 3,389GW de energia elétrica.

Segundo SANTOS [2], durante a queima do carvão mineral em usinas termelétricas, são gerados, em grande quantidade, vários tipos de resíduos e produtos, chamados de Produtos da Combustão do Carvão Mineral ou PCC's, os quais são motivos de preocupação por conta da presença de metais pesados e outros elementos potencialmente nocivos, como o Enxofre. Atualmente, tais materiais tem sido alvo de muitos estudos, por conterem cinzas cuja composição química é similar a de alguns produtos cerâmicos.

Em face dessa situação é imprescindível a realização de pesquisas com o objetivo de estudar a aplicabilidade desses produtos, contribuindo para a prática do desenvolvimento sustentável, além de permitir a formulação de novos materiais.

O objetivo desse trabalho foi verificar os efeitos da adição dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCC's) às peças cerâmicas fabricadas com o Rejeito do Granito Asa Branca (RGAB).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O rejeito do Granito Asa Branca e os produtos da combustão do carvão mineral foram selecionados para o desenvolvimento desta pesquisa. Esses materiais apresentam alguma semelhança em sua composição química, e vários desses compostos possuem grande potencial de aplicabilidade como matérias-primas na fabricação de peças cerâmicas.

2.2 Procedimento

Após a escolha dos materiais, estes passaram por um processo de secagem em estufa a 110 °C por 24 horas e foram classificados por peneiramento a seco, a fim de obter-se uma granulometria inferior a 200 mesh (75 µm).

Antes da confecção dos corpos de prova se fez necessária a análise química através da fluorescência de Raios-X, a fim de verificar a composição química das matérias - primas.

Para a realização deste trabalho foram confeccionados corpos de prova prismáticos de dimensões 116 x 25 x 30 mm. O produto da combustão do carvão mineral foi adicionado ao pó de rejeito de granito em diferentes concentrações (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 %*p*). Com o objetivo de melhorar as condições de processamento e consistência da massa, como também fornecer ao corpo a verde uma suficiente resistência mecânica para o manuseio da peça, foi adicionada água na proporção de 5% em volume.

Em seguida, as massas cerâmicas preparadas foram submetidas à compactação por compressão uniaxial de 7 MPa, por ação única do pistão superior, após a compactação, os corpos de provas foram submetidos à secagem a 130 °C por um período de 24 horas, a fim de eliminar a umidade residual. Para a realização dos ensaios de microdureza Vickers e compressão diametral, foram confeccionados corpos de prova de formato circular com diâmetro de $d = 18,90mm$, utilizando a mesma carga de compressão para as peças prismáticas. Os corpos de provas foram sinterizados em forno mufla elétrico Linn Elektro Therm a uma temperatura de 1170°C durante 60 minutos com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

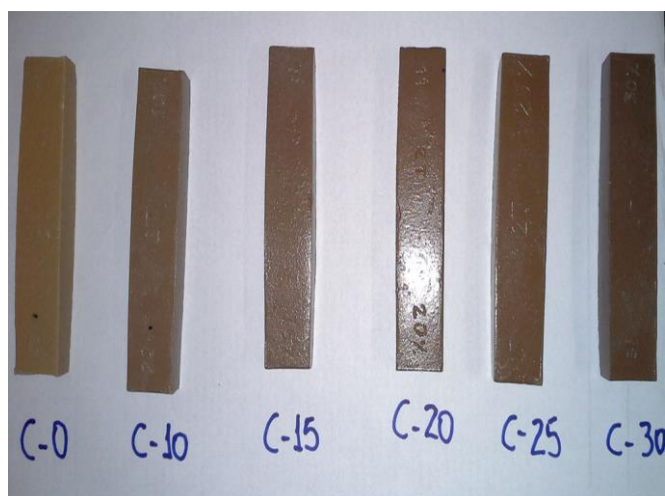


Figura 1: Corpos de prova cerâmicos.

A Tabela 1 mostra a nomenclatura adotada neste trabalho em relação à matéria – prima e os corpos de prova cerâmicos:

Tabela 1: Nomenclatura das matérias - primas e dos corpos de prova cerâmicos.

NOMECLATURA	DEFINIÇÃO
RGAB	Rejeito do Granito Asa Branca
PCC's	Produtos da Combustão do Carvão Mineral
CP-0	Corpo de prova Cerâmico a 0%p de PCC's
CP-5	Corpo de prova Cerâmico a 5%p de PCC's
CP-10	Corpo de prova Cerâmico a 10%p de PCC's
CP-15	Corpo de prova Cerâmico a 15%p de PCC's
CP-20	Corpo de prova Cerâmico a 20%p de PCC's
CP-25	Corpo de prova Cerâmico a 25%p de PCC's
CP-30	Corpo de prova Cerâmico a 30%p de PCC's

3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL

3.1 Difração de Raios X (DRX)

Para a determinação das fases presentes as amostras sinterizadas e os pós (PCC's e RGAB) foram caracterizados por difração de Raios X em um difratômetro Philips X'Pert X- ray Diffraction System com tubo de cobre 0-20 com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) operando com voltagem de 40 KV e corrente 40 mA. Os difratogramas foram obtidos varrendo uma faixa de $10^\circ - 70^\circ$. Esse intervalo é recomendado por Cabral [3] que usou o rejeito do granito Rain Forest para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

A análise de DRX permitiu a identificação de fases cristalinas presentes no material, que foi realizada utilizando o programa *X'Pert High Score Plus*.

3.2 Fluorescência de Raios- X (FRX)

O rejeito da extração do granito Asa Branca, já moído e devidamente peneirado até atingir uma granulometria inferior a 200 mesh foi submetido à análise química, por fluorescência de Raios X (FRX), em um equipamento Rigaku, modelo ZSX Mini II. Os produtos da combustão do carvão mineral após peneiramento com a granulometria inferior a 200 mesh também foram submetidos à mesma análise.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Raios - X por Dispersão de Energia (EDS)

Para a análise microestrutural as amostras foram recobertas com três camadas de Carbono utilizando em sistema de deposição a vácuo Bal-Tec. As amostras foram visualizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30. A análise química dos corpos de provas cerâmicos foi realizada por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando o equipamento EDX modelo SWIFT 3000, acoplado ao MEV.

A microscopia permitiu obter dados sobre a morfologia do interior das amostras, com o intuito de esclarecer os resultados obtidos na compressão diametral. Foram utilizados aumentos de 1000x.

O EDS teve papel ímpar neste trabalho, pois através deste ensaio foi possível verificar a diferença entre as composições químicas da superfície e do interior das amostras, salientando a diferença do teor do Óxido de Ferro e feldspatos, entre as duas regiões.

3.4 Microscopia ótica

A análise por microscopia ótica teve como objetivo a caracterização física das superfícies e do interior dos materiais investigados. Foi utilizado o equipamento de microscopia ótica AXIO IMAGER M2m ZEISS, em seguida, foi regulado o feixe de luz sobre a superfície do material, bem como a resolução pretendida. Neste trabalho as ampliações foram de 100x.

3.5 Caracterização Mecânica

A metodologia adotada para os testes mecânicos é a mesma usada por alguns autores que fizeram uso para cada teste um lote de 3 (três) corpos de prova. Considerando a aplicação desejada (revestimentos cerâmicos) foram realizados os ensaios mecânicos pertinentes: microdureza Vickers (dureza da superfície) – relaciona-se com resistência ao desgaste-, e resistência à compressão diametral.

Nisso, é pertinente citar os trabalhos realizados por RAJAMANNAN [4] como norteadores da metodologia desenvolvida.

3.6 Microdureza de Vickers

Para determinar a microdureza dos corpos de provas, optou-se pelo teste de microdureza Vickers. Para as medidas dos ensaios foi utilizado um microdurômetro SHIMADZU HMV no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LACAM) pertencente ao departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Aplicou-se uma carga de endentação de 980,7 mN durante 10 segundos. A equação para determinação da microdureza Vickers é dada a seguir:

$$H_V = 1,8544 \left(\frac{P}{d_V^2} \right) \quad (1)$$

Foi determinada a microdureza na superfície de cada corpo de prova, em seguida foi determinada a microdureza no interior da peça cerâmica. Para os ensaios de microdureza Vickers da superfície foram confeccionados corpos de prova de formato circular (discos) com diâmetro de $d = 18,90mm$, conforme a figura a seguir (Figura 2).



Figura 2: Corpo de prova utilizado no ensaio.

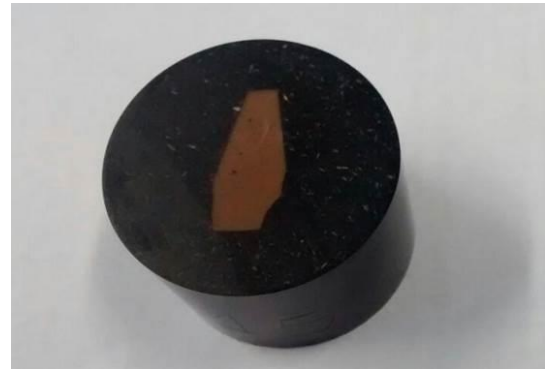


Figura 3: Parte interna do corpo de prova.

A microdureza da parte interna foi determinada fraturando os corpos de prova e a seguir embutindo e polindo as amostras. A figura 3 mostra o dispositivo necessário para execução deste teste.

Esta metodologia teve como objetivo elucidar a diferença entre as propriedades mecânicas da superfície e do interior da peça cerâmica, atribuída à presença do óxido de alumínio (presente na mulita), óxido de ferro, e feldspatos pressupostos localizados em maiores concentrações na superfície: durante a sinterização, na fase líquida, os feldspatos foram impedidos de preencher os poros devido à presença de O_2 nos mesmos, chamado efeito “bloating”, migrando para a superfície, por difusão. Em decorrência dos resultados de EDS, foi indicada a necessidade de se realizar ensaios de microdureza na superfície e no interior dos corpos de prova.

Por fim, a figura 4 é o fluxograma que resume as diversas etapas realizadas para a execução deste trabalho.

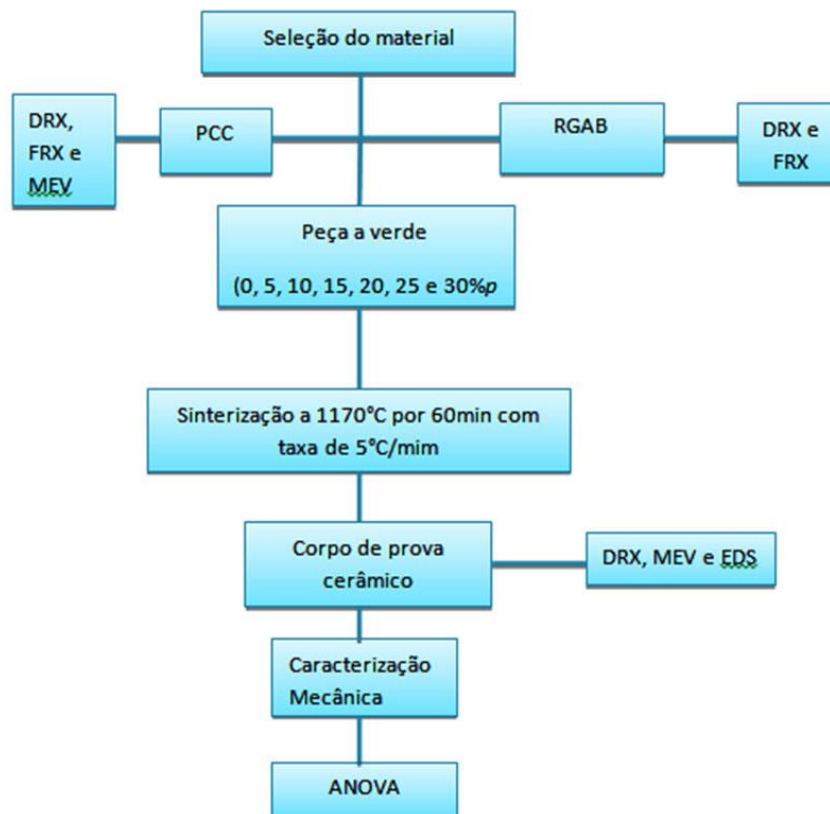


Figura 4: Fluxograma da metodologia experimental adotada.

3.7 Resistência à compressão diametral

Inicialmente, para a realização deste teste foi feito o registro das medidas do diâmetro d e da espessura L de todas as peças, e por último, foram ensaiadas individualmente utilizando a técnica de compressão diametral.

Para realização do ensaio, foram adotados os procedimentos de ensaio conforme norma NBR 7222:2010 (Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos). O equipamento com o qual se realizou o ensaio foi a máquina universal de ensaios EMIC 100kN, Célula – Trd 28. Admitindo-se em todos os corpos de prova uma relação L/d (espessura/diâmetro) entre 0,2 e 0,5, obedecendo à proporção estabelecida por Stanley [5]. Em questão de padronização, procurou-se deixar as peças após a sinterização com uma relação L/d de aproximadamente 0,5, ou seja, o valor da espessura da peça igual ao do raio.

O corpo de prova foi colocado em repouso no prato da máquina de compressão ao longo de uma geratriz. Após acoplagem, a carga foi aplicada continuamente, sem choque, a uma velocidade de 1mm/minuto, até a ruptura da peça. O valor da carga máxima suportada pela peça até sua fratura foi coletado.

3.8 Análise estatística (ANOVA)

Os dados obtidos foram sujeitos a tratamento estatístico em duas etapas. A primeira foi a análise descritiva dos resultados, com a construção de gráficos que permitiram visualizar as principais tendências observadas e a segunda foi a análise específica de cada uma das variáveis, onde foi utilizado o teste ANOVA (Análise de Variância de fator único), esta última foi aplicada somente para os testes mecânicos.

O teste de ANOVA, através do teste de Tukey, teve como objetivo comparar se as médias aritméticas obtidas nos testes mecânicos eram estatisticamente significantes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fluorescência de Raios -x

O tabela 2 apresenta o resultado da análise química por fluorescência de raios - x (FRX) dos resíduos do granito Asa Branca, em percentual mássico, na forma de elementos.

Tabela 2: Resultado da análise química por FRX dos resíduos do granito Asa Branca.

COMPONENTE	MASSA (%)
Si	72,0
Al	13,2
Na	7,9
K	4,9
Outros Elementos	2,0

Verifica-se que o resíduo do granito Asa Branca (RGAB) é essencialmente constituído por Si, Al, K, Na e outros elementos. Cabral [3] afirma que teores de sódio e potássio garantem um ponto de fusão em temperaturas mais baixas. Esta particularidade é bastante relevante, considerando que, quanto menor for a temperatura de processamento cerâmico, menor será o consumo de energia, o que do ponto de vista energético é bastante vantajoso.

Os feldspatos (materiais fundentes) presentes no resíduo do granito Asa Branca são componentes que promovem a formação de uma fase líquida (fase vítrea) durante a sinterização, auxiliando na diminuição da porosidade entre as partículas, aumentando a densidade relativa do material.

Outro componente importante do RGAB é o Si, esse constituinte tem como função reduzir a plasticidade das massas cerâmicas, aumenta a permeabilidade e aumenta o ponto de fusão [3].

A tabela a seguir apresenta o resultado da análise química por fluorescência de Raios X (FRX) dos PCC's.

Tabela 3: Composição química dos PCC's.

COMPONENTE	MASSA (%)
Si	59,17
Al	13,17
Fe	10,34
K	6,11
Ca	4,97
COMPONENTE	MASSA (%)
Ti	2,91
S	0,84
Outros elementos	2,09

Após o ensaio de fluorescência de Raios-X, verificou-se que os principais componentes dos produtos da combustão do carvão mineral são: silício (59,17%), alumínio (13,17%), ferro (10,74%), potássio (6,11%) cálcio (4,97%), titânio (2,91%) e enxofre (0,84%). Logo, observa-se, uma grande quantidade de matérias-primas (Si, Ca e Al) adequadas à fabricação de peças cerâmicas.

4.2 Difração de Raios-X

Neste item são apresentados os difratogramas e as fases cristalinas (informando o código de referência de cada fase) dos PCC's e RGAB, bem como os resultados mais relevantes encontrados neste trabalho.

Como o objetivo do trabalho é a fabricação de revestimentos cerâmicos a partir de resíduos industriais, nota - se que as matérias - prima possuem elementos químicos semelhantes aos dos revestimentos encontrados na literatura [3].

Os resultados de DRX para os PCC's são apresentados no difratograma da figura 4. A análise por difração de raios-X revelou um padrão de difração de quartzo (SiO_2), mulita (Al_4SiO_8), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hematita (Fe_2O_3).

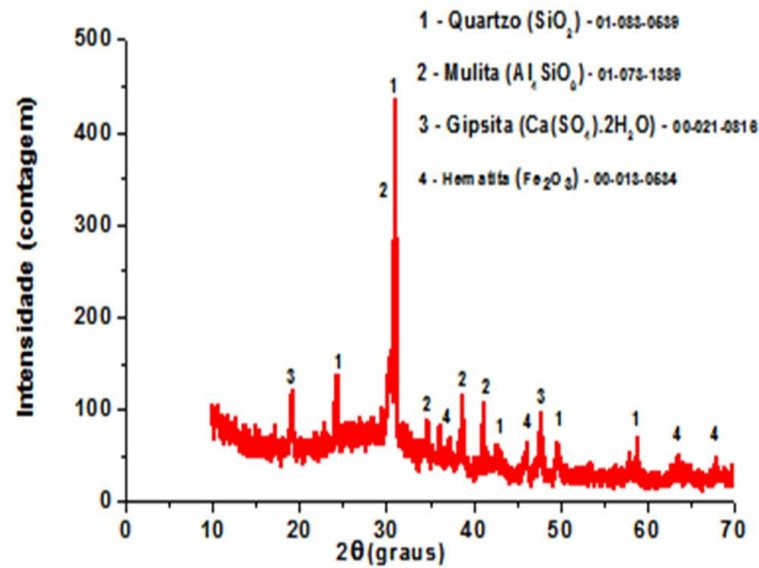


Figura 5: Difratograma dos Produtos da combustão do carvão mineral (PCC's).

Observa-se, em aproximadamente $2\theta = 31,12^\circ$ a presença de uma sobreposição de picos de difração correspondente as fases (SiO_2) [101] e (Al_4SiO_8)[210]. O difratograma ainda apresenta picos de ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e (Fe_2O_3). As estruturas cristalinas do quartzo e da mulita são hexagonal e ortorrômbica, respectivamente.

RAJAMANNAN *et al.* [4] afirmam que o óxido de ferro é responsável pelo aspecto brilhoso do corpo cerâmico.

Outras fases identificadas no difratograma foram o gesso e a hematita. A maior intensidade do pico de hematita (Fe_2O_3)[104] é encontrada em aproximadamente $2\theta = 39,1^\circ$.

Na figura 5 está apresentada a curva padrão de difração de raios - X da matriz cerâmica utilizada neste trabalho.

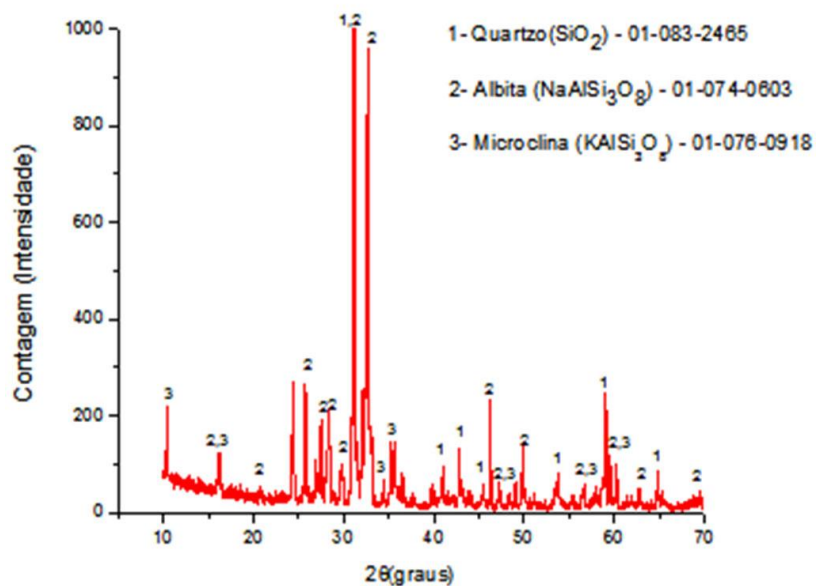


Figura 6: Difratograma do rejeito do granito Asa Branca (RGAB).

O resultado da análise mostra que o granito Asa Branca é composto basicamente por três fases principais: quartzo (SiO_2), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e microclínio (KAlSi_3O_8). 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.

Em aproximadamente $2\theta = 31,39^\circ$ observa-se uma sobreposição de picos correspondente às fases $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8[002]$ e $\text{SiO}_2[011]$. Pode-se observar que, para $2\theta = 32,72^\circ$ ocorre uma grande intensidade de pico relativo à fase $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 [040]$.

A albita e o microclínio são feldspatos, sendo, portanto, os componentes formadores de fase vítrea em corpos cerâmicos e esmaltes.

Outro fator importante diz respeito à presença do feldspato do tipo sódico (Albita). A fase vítrea se apresenta a temperaturas mais baixas em corpos com proporções de sódio maiores que potássio, fazendo com que o material seja mais fundente. Este ponto é importante para uma análise em massas cerâmicas direcionadas à fabricação de produtos com valores menores de absorção de água.

A figura 06 apresenta os difratogramas das peças cerâmicas após a sinterização (CP-0, CP-10, CP-20 e CP-30).

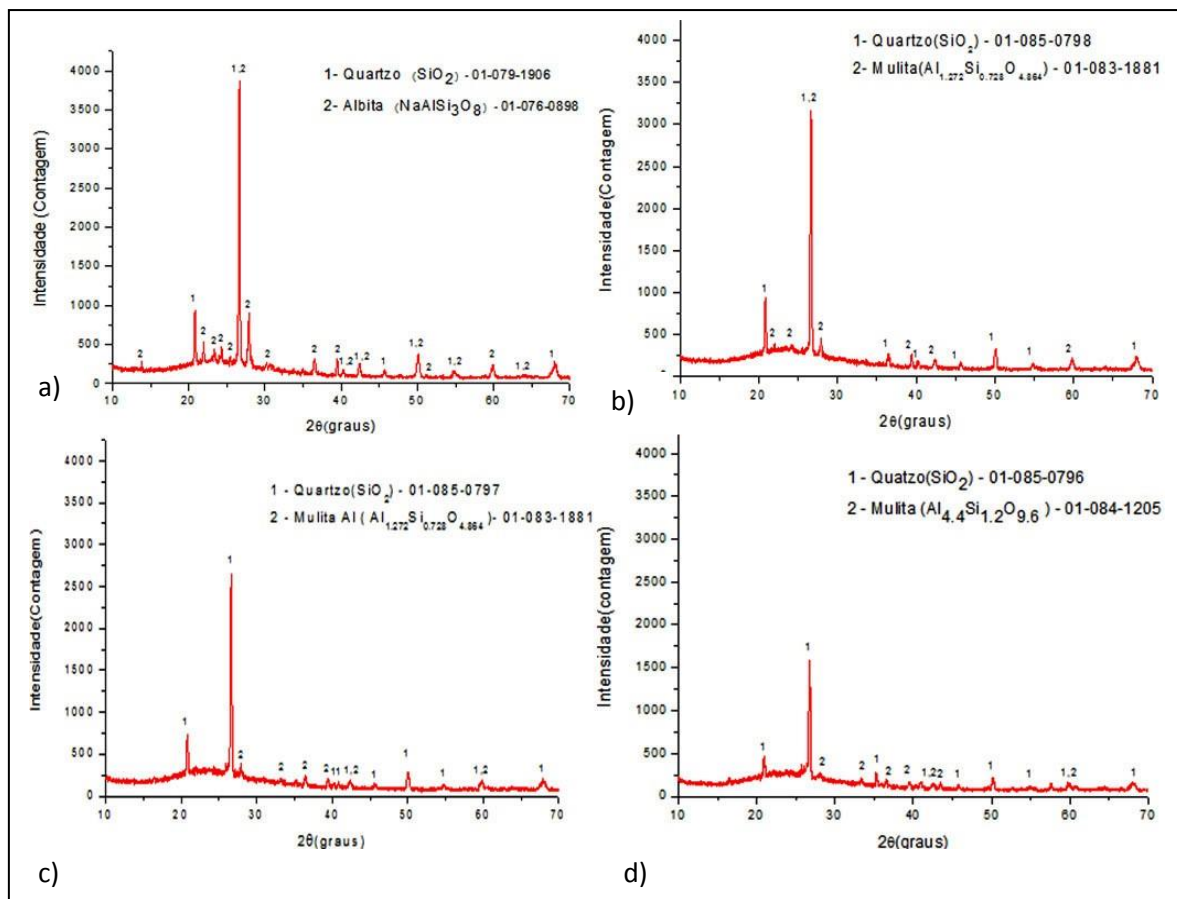


Figura 7: a) Difrátograma CP-0 b) Difrátograma CP- 10 c) Difrátograma CP-20 d) Difrátograma CP-30.

O difratograma para CP-0 mostra o aumento dos picos de quartzo, que atua como fase inerte Cabral [3] e uma redução total do pico da microclina. Aproximadamente em $2\theta = 26,57^\circ$ ocorre sobreposição de picos das fases $\text{SiO}_2[101]$ e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 [221]$. As estruturas cristalinas do quartzo e da albita são hexagonal e anortita, respectivamente.

O resultado do difratograma para o CP-10 mostra uma redução total da fase albita em relação ao pó do rejeito do granito Asa Branca (RGAB), indicando que a estrutura cristalina está se modificando para a formação da fase vítrea, e o aparecimento de uma nova fase, mulita, presente nos PCC's.

No difratograma do CP-20 aproximadamente em $2\theta = 26,57^\circ$ ocorre uma grande intensidade de pico referente à fase $\text{SiO}_2[011]$. As fases de quartzo e mulita apresentaram as estruturas cristalinas, hexagonal e ortorrômbica, respectivamente.

Por fim, o difratograma para peças cerâmicas com 30%*p* de PCC's mostra a redução gradual do pico de SiO_2 em relação ao corpo de prova cerâmico 20%*p*. Além disso, o gráfico mostra o desaparecimento das fases albita e microclina. Como dito anteriormente, estas fases são feldspatos e atuam como fases fundentes.

4.3 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

Os estudos de caracterização pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura, realizados nas superfícies de fratura das amostras cerâmicas sinterizadas, evidenciaram, para os diferentes corpos de prova, um aspecto vitrificado. Foi observada uma diferença significativa no aspecto superficial das amostras estudadas, evidenciando-se um aumento do volume dos poros com o teor de PCC incorporado à massa. Esse aumento é bastante pronunciado para as amostras com 30% de PCC's, o que pode explicar a queda nas propriedades mecânicas das mesmas. Para a captura das imagens foi utilizada uma ampliação de 500x, conforme figura 7.

RAJAMANNAN [3] afirma que o aumento do volume dos poros é ocasionado devido à reação de redução do Fe_2O_3 (a elevadas temperaturas), com a produção de oxigênio, que é a fase gasosa geradora de bolhas, originando grandes poros no corpo sinterizado.

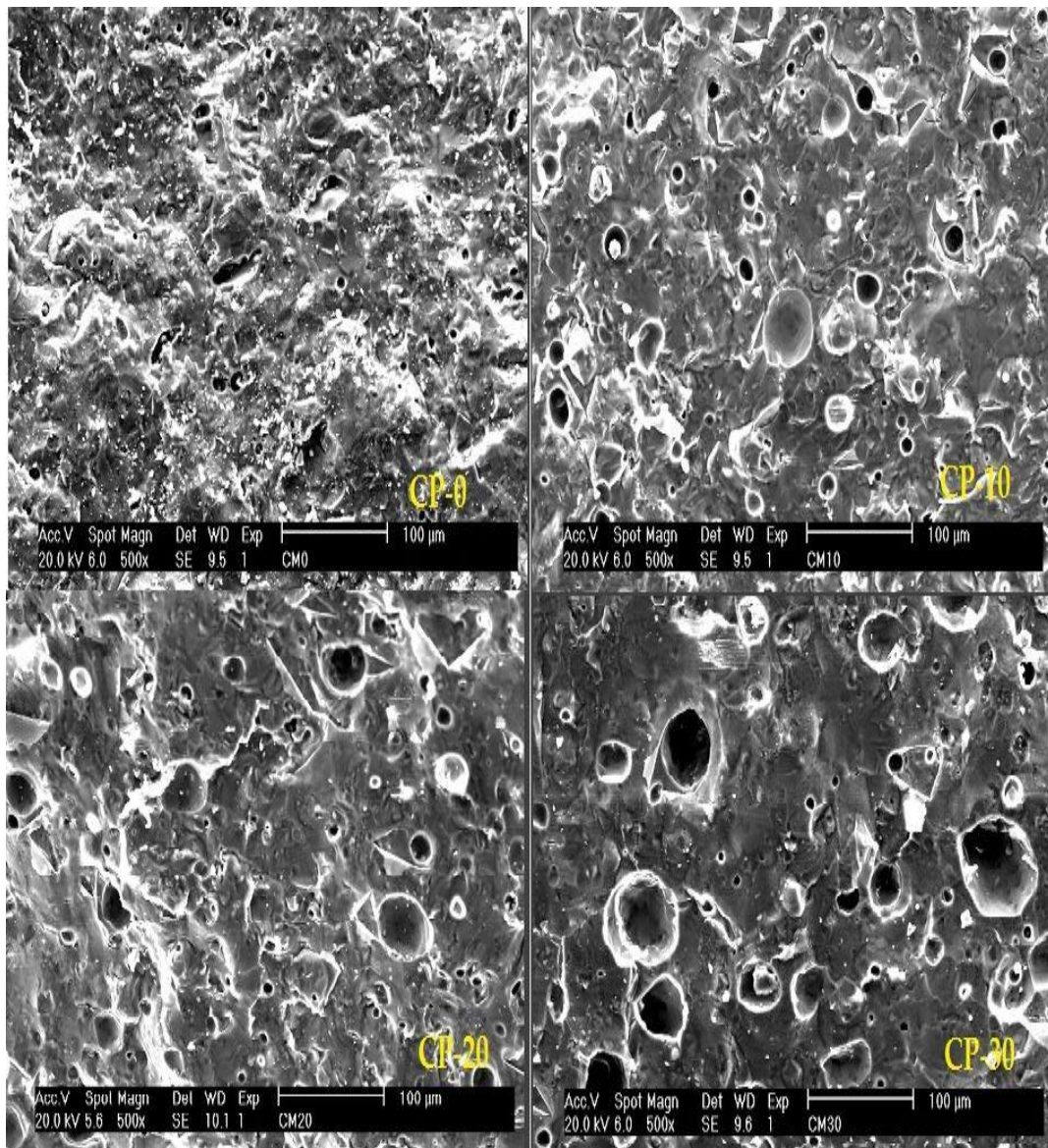


Figura 8: Microscopia Eletrônica de Varredura dos corpos de prova cerâmicos.

4.4 Microdureza Vickers e Raios-X por dispersão de energia (EDS)

A Figura 4 é uma representação gráfica da variação da microdureza Vickers com a adição de PCC's.

Pode-se afirmar que com o aumento da concentração de PCC's houve um aumento microdureza, até um valor máximo de 786 HV para uma adição de 20%p de PCC's. A tabela 4 mostra a média e o desvio padrão dos resultados da microdureza Vickers dos corpos de prova cerâmicos.

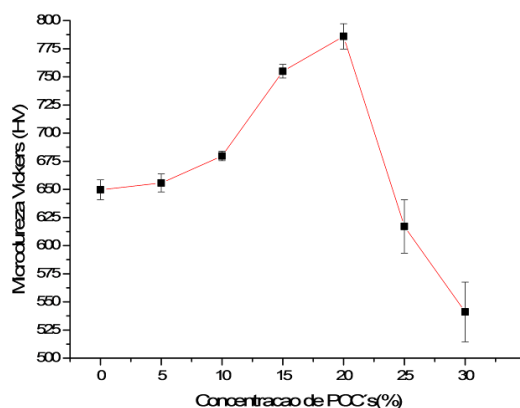


Figura 9: Microdureza Vickers.

Tabela 4: Média e o desvio padrão dos resultados da microdureza Vickers das amostras cerâmicas.

CONCENTRAÇÃO DE PCC's	MÉDIA (HV)	SD
0	649,6	8,7
5	655,6	8,0
10	679,6	4,1
15	755,0	6,0
20	786,0	11,2
25	617,0	23,6
30	541,0	26,5

A tabela 5 mostra o teste de Tukey para os pares, valor 0 para a coluna *sig* afirma que não houve diferença significativa entre as médias, e valor 1 a diferença é significativa.

Pode-se afirmar que não houve diferença significativa entre as médias nos seguintes pares (5-0, 10-0, 10-5, 20-5, 20-10 e 20-15). Isso implica que peças cerâmicas com estes pares de concentrações produzem a mesma microdureza Vickers, e que os outros níveis testados de concentrações produzem microdureza Vickers diferentes, assim, é possível concluir com 95% de confiança, que os outros pares de concentrações apresentam microdureza Vickers diferentes.

O aumento da microdureza com a concentração de PCC's na matriz cerâmica pode ser devido à presença da mulita nos PCC's, pois este composto apresenta características tais como: elevada resistência mecânica, baixos valores de absorção de água e elevada dureza superficial, em consonância com SAINZ *et al.*[6].

Tabela 5: Teste de Tukey para o teste de microdureza Vickers.

COMPARAÇÃO	SIG	COMPARAÇÃO	SIG	COMPARAÇÃO	SIG
5-0	0	20-5	0	25-20	1
10-0	0	20-10	0	30-0	1
10-5	0	20-15	0	30-5	1
15-0	1	25-0	1	30-10	1
15-5	1	25-5	1	30-15	1
COMPARAÇÃO	SIG	COMPARAÇÃO	SIG	COMPARAÇÃO	SIG
15-10	1	25-10	1	30-20	1
20-0	1	25-15	1	30-25	1

Sabe-se que cerâmicas contendo alumina (óxido de alumínio) apresentam alta dureza e resistência ao desgaste, embora tenham moderada resistência à flexão e tenacidade, conforme afirma TEIXEIRA [7].

Além disso, RAJAMANNAN [4] complementa que o óxido de ferro provavelmente contribuiu para o aumento da microdureza, pois este influenciou o processo de sinterização, além de contribuir para a formação da mulita.

Finalmente, a melhor vitrificação na superfície das amostras pode ser atribuída às presenças de sódio e potássio, já que esses elementos fundentes estão em maior concentração na superfície que no interior das amostras. Com o aumento do volume de poros internos devido ao aprisionamento de gases (O_2 proveniente do Fe_2O_3) [3] como pode ser comprovado no MEV, parte da fase líquida formada pela fusão dos compostos feldspáticos (fundentes), impedida de preencher esses poros, migrou para a superfície por um processo difusivo, tornando-a mais rica em sódio e potássio.

A tabela 04 a seguir mostra detalhadamente os valores obtidos para a microdureza Vickers no interior e na superfície dos corpos de prova, assim como faz referência aos valores do óxido de alumínio (presente na Mulita) e do óxido de ferro obtidos no EDS, tanto na superfície como no interior das peças.

Tabela 6: Valor da microdureza Vickers x composição química.

CORPO DE PROVA	REGIÃO DE ANÁLISE	VALOR DE MICRODUREZA (HV)	TEOR DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO (%)	TEOR DE ÓXIDO DE FERRO(%)
CP-0	Superfície	647,77	10,16	-
	Interna	649,66	10,06	-
CP-10	Superfície	679,60	16,30	0,780
	Interna	574,30	9,14	0,316
CP-20	Superfície	786,00	18,05	0,580
	Interna	698,00	16,13	1,190
CP-30	Superfície	541,00	17,71	1,644
	Interna	553,00	18,22	1,640

Nota-se que para os corpos de prova CP-0 não houve diferença entre as duas regiões, assim como, para o corpo de prova CP-30, onde os teores de óxido de alumínio e óxido de ferro são muito próximos.

Como os resultados comprovam a microdureza Vickers está associada ao teor de óxido de alumínio (presente na mulita) e óxido de ferro como mostraram os resultados dos testes de EDS e microdureza nas áreas da superfície e do interior das amostras cerâmicas. Com o aumento da concentração de PCC's em

relação à matriz cerâmica, houve um aumento do teor de óxido de alumínio e óxido de ferro nas amostras. Com isso, a microdureza Vickers cresce até um valor limite (20 %p de PCC's).

A Figura 8 a seguir mostra a tendência da microdureza Vickers da superfície e da parte interna das peças cerâmicas.

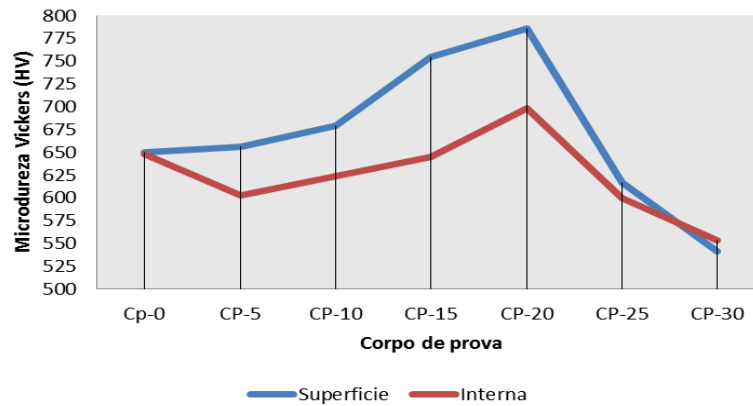


Figura 10: Microdureza Vickers (superfície x interna).

Estes resultados podem ser comprovados pela microscopia óptica, que mostra a superfície mais vitrificada do que a parte interna. Verifica-se, para o corpo de prova com 30%p um excesso de vitrificação, acompanhada por elevada retração linear de queima (RLQ).

Para os corpos de prova sem adição de cinzas (0%p) a vitrificação da superfície é devido à maior presença de feldspatos, na superfície 10,3%p que no interior (6,0%p).

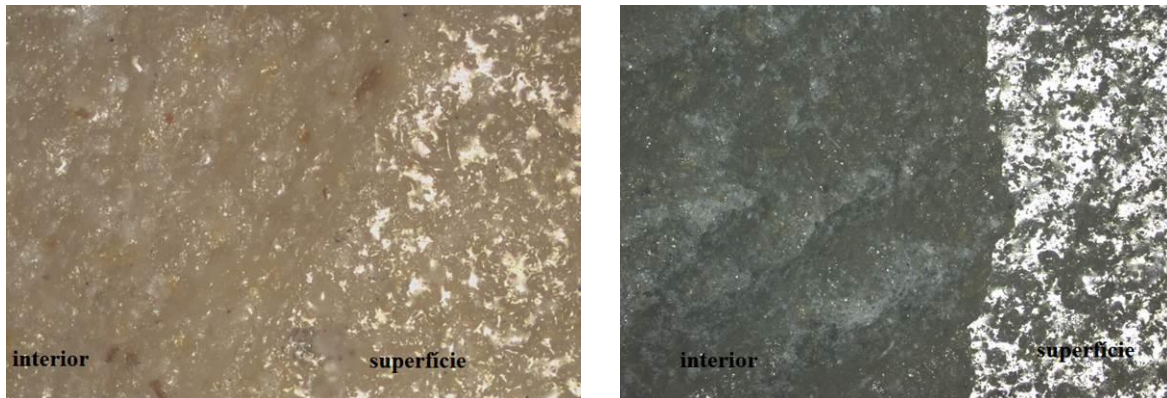


Figura 11: Microscopia óptica interface superfície x interna: (a): CP-0, (b) CP-10.

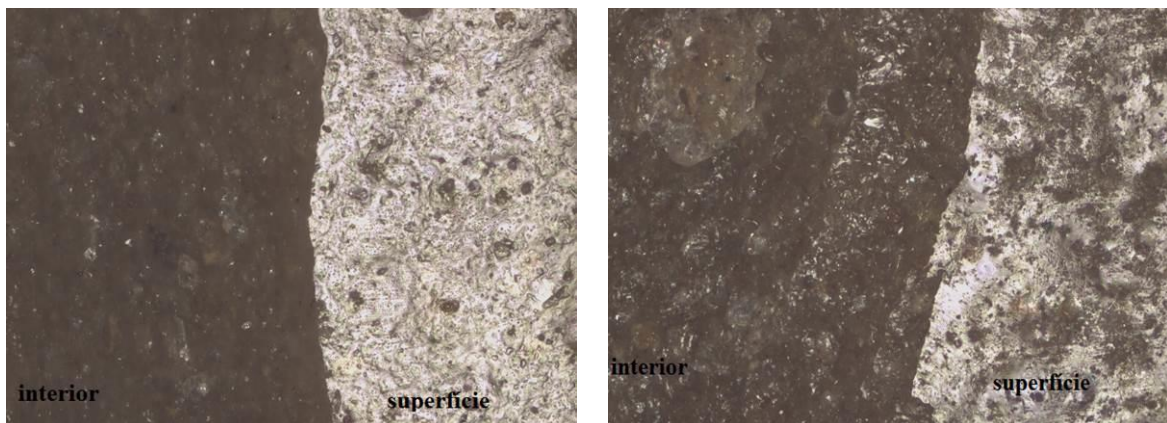


Figura 12: Microscopia óptica interface superfície x interna: (a) CP-20, (b) CP-30.

Para os corpos de prova com adição dos produtos da combustão do carvão, verifica-se a existência de uma camada externa ou “capa”, evidenciada pela microscopia óptica. Essa camada diferenciada se deve, muito provavelmente, à presença em maior concentração dos feldspatos, que vitrificaram a superfície, acarretando uma absorção de água igual à zero. Por sua vez, com adição de PCC’s, a formação de mulita, em maior concentração na superfície foi a principal responsável pelo aumento da microdureza.

Em outros trabalhos, como os realizados por FREIRES [8], foram testados a microdureza de corpos cerâmicos a partir do resíduo do granito Rain Forest e caulim e se obteve um máximo valor de 595,88 HV, menor do que os valores encontrados neste trabalho.

Outro ponto importante a ser destacado é que os valores de durezas encontrados para estas peças são superiores aos medidos para um porcelanato comercial (556 HV).

Logo, pode se concluir que o rejeito do granito Asa Branca (RGAB) com a adição de PCC’s para a fabricação de revestimento cerâmico é bastante viável, pois a presença de PCC’s melhora a dureza do material, aumentando a durabilidade do produto cerâmico. Esses produtos contribuíram de forma negativa quando adicionados em concentrações maiores que 20%p.

Além disso, para valores acima de 20%p houve uma *saturação* dos PCC’s, contribuindo de forma negativa, uma vez que resulta em excesso de vitrificação.

4.5 Resistência à compressão diametral

O gráfico a seguir (Figura 8) mostra o comportamento da resistência à compressão diametral dos compósitos cerâmicos reforçados com PCC’s:

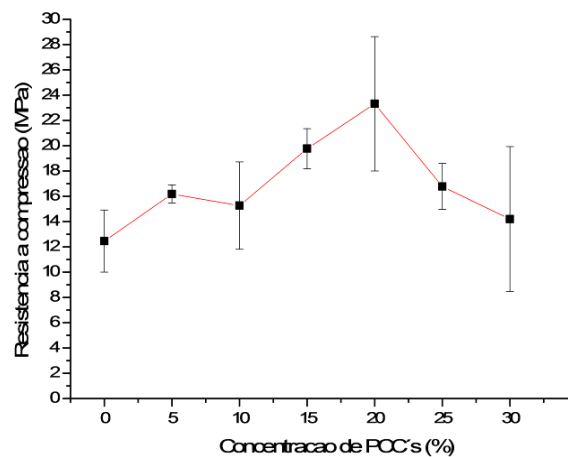


Figura 13: Resistência à compressão diametral.

Pode-se afirmar que com o aumento da concentração de PCC’s houve um aumento da resistência mecânica, até que o limite seja atingido (cerca de 20%). A tabela 5 mostra a média e o desvio padrão dos resultados da resistência à compressão diametral das sete diferentes composições cerâmicas.

Tabela 7: Média e o desvio padrão dos resultados da resistência à compressão diametral das diferentes composições cerâmicas.

CONCENTRAÇÃO DE PCC's	MÉDIA (MPA)	SD
0	12,45	2,46
5	16,18	0,70
10	15,26	3,46
15	19,77	1,58
CONCENTRAÇÃO DE PCC's	MÉDIA (MPA)	SD
20	23,32	5,31
25	16,78	1,82
30	14,20	5,73

A tabela 6 mostra o teste de Tukey para os pares, onde o valor 0 para a coluna sig afirma que não houve diferença significativa entre as médias, e valor 1 a diferença é significativa.

Tabela 8: Teste de Tukey para o teste de resistência à compressão diametral.

Comparação	Sig	Comparação	Sig	Comparação	Sig
5-0	0	20-5	0	25-20	0
10-0	0	20-10	0	30-0	0
10-5	0	20-15	0	30-5	0
15-0	0	25-0	0	30-10	0
15-5	0	25-5	0	30-15	0
15-10	0	25-10	0	30-20	0
20-0	1	25-15	0	30-25	0

A tabela 6 mostrou que não houve diferença significativa entre os pares, com exceção do par 20 – 0. Isso implica que peças cerâmicas com estes pares de concentrações produzem a mesma resistência à compressão diametral.

Existem dois fatores importantes a serem observados, onde o primeiro diz respeito ao aumento do volume dos poros, que ocorreu com aumento da concentração de PCC's em relação à matriz. Enquanto o outro fator diz respeito à quantidade de mulita presente no composto cerâmico, que também aumentou com a concentração de PCC's em relação à matriz.

Esses fatores acontecem simultaneamente. O aumento do volume dos poros contribui de maneira negativa para as propriedades mecânicas, enquanto que o aumento da quantidade de mulita tem efeito benéfico sobre a resistência mecânica. Como estes dois fatores ocorrem de maneira simultânea, não houve de maneira geral, alteração na resistência à compressão diametral. Cabe ressaltar que a maior concentração de mulita ocorre próximo à superfície, enquanto que os poros, majoritariamente fechados, são internos.

Vale ressaltar ainda, que os trabalhos encontrados na literatura não mencionam a realização de análise estatística dos resultados dos ensaios de resistência à compressão diametral de peças cerâmicas com adição de PCC's.

5. CONCLUSÃO

Com o aumento da concentração de PCC's em relação à matriz, houve um aumento da microdureza, até um valor máximo de 786 HV para uma adição de 20%p de PCC's.

A melhor vitrificação na superfície das amostras foi atribuída às presenças de sódio e potássio, já que esses elementos fundentes estão em maior concentração na superfície que no interior das amostras. Com o aumento do volume de poros internos devido ao aprisionamento de gases (O_2 proveniente do Fe_2O_3), parte da fase líquida formada pela fusão dos compostos feldspáticos (fundentes), impedida de preencher esses poros, migrou para a superfície, tornando-a mais rica em sódio e potássio.

A análise estatística (ANOVA) dos resultados dos ensaios mecânicos (microdureza e resistência à compressão diametral) permitiu verificar a verdadeira influência da adição dos diferentes teores de PCC's.

O teste de Tukey demonstrou que não houve diferença significativa entre as médias dos resultados de microdureza nos seguintes pares (5-0, 10-0, 10-5, 20-5, 20-10 e 20-15). Isso implicou que peças cerâmicas com estes pares de concentrações produziram a mesma microdureza Vickers, e que os outros níveis testados de concentrações produziram microdureza Vickers diferentes, ou seja, é possível concluir com 95% de confiança, que os outros pares de concentrações apresentaram microdureza Vickers diferentes.

O teste de Tukey demonstrou que não houve diferença significativa para o teste de resistência à compressão diametral. Dois fatores importantes foram observados: o primeiro diz a respeito ao aumento do volume dos poros, que ocorreu com aumento da concentração de PCC's em relação à matriz, enquanto que o segundo diz respeito à quantidade de mulita presente no composto cerâmico, que também aumentou com a concentração de PCC's em relação à matriz.

Esses fatores foram produzidos simultaneamente, logo, pode-se concluir que o aumento do volume dos poros contribuiu de maneira negativa para as propriedades mecânicas, enquanto que o aumento da quantidade de mulita teve efeito benéfico sobre a resistência mecânica. Como estes dois fatores ocorrem de maneira simultânea, não houve de maneira geral, alteração na resistência à compressão diametral.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelo financiamento a esse projeto.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] PINHEIRO, H., SOUZA, D. E. *Processamento e caracterização de peças cerâmicas obtidas a partir do resíduo do granito Asa Branca com adição dos produtos da combustão do carvão mineral*. Tese de D.Sc., Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, UFC, Ceará, Brasil, 2016.
- [2] SANTOS, R P. *Preparação e caracterização de cerâmicas de cinzas de carvão mineral*. 2003. 113f. Tese de Doutorado, Dissertação de M.Sc., Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Ceará.
- [3] CABRAL, D. H. P. *Uso de rejeitos do granito rain forest para a produção de revestimentos Cerâmicos com baixa absorção de água*. Dissertação de M.Sc., Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, UFC, Fortaleza, Ceará, 2009.
- [4] RAJAMANNAN, B., *et al.*, Effects of fly ash addition on the mechanical and other properties of ceramic tiles, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, v. 2, n. 1, pp. 486-491, 2013.
- [5] STANLEY, PETER – Mechanical strength testing of compacted powders. The Manchester School of Engineering, Simon Building, University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK. 2001.
- [6] SAINZ, M. A., SERRANO, F. J., AMIGO, J. M., *et al.*, “XRD microstructural analyses of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures”, *Journal of the European Ceramics Society*. v. 20, p. 403-412, 2002.
- [7] TEIXEIRA, L. H. P., SANTOS, C. DAGUANO, J. K., *et al.*, Sinterização e propriedades mecânicas do compósito Y – TZP/Al₂O₃, *Cerâmica*, v. 53, pp. 227 – 233, 2007.
- [8] FREIRES, P. F. *Efeitos da co-utilização dos resíduos do beneficiamento do caulim e da extração do granito Rain Forest para produção de revestimentos cerâmicos com baixa absorção de água*, Dissertação de M.Sc., Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2011.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio: NBR 13818*, Rio de Janeiro, 1997.



ORCID

Halisson de Souza Pinheiro <https://orcid.org/0000-0002-1162-5749>

Francisco Olímpio Moura Carneiro <https://orcid.org/0000-0001-5432-2521>

Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira <https://orcid.org/0000-0002-2000-4426>

Cândido Jorge de Souza Lobo <https://orcid.org/0000-0001-5867-0179>

Louise Caroline Peixoto Xavier <https://orcid.org/0000-0001-9893-7990>