



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE CAULIM E GRANITO
NA FORMULAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS PARA
FABRICAÇÃO DE GRÉS PORCELANATO**

JOÃO BATISTA MONTEIRO DE SOUSA

Campina Grande – Paraíba
Fevereiro – 2014

JOÃO BATISTA MONTEIRO DE SOUSA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Doutor.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima

Área de Concentração:

Desenvolvimento de Processos

Campina Grande – Paraíba
Fevereiro – 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S725a

Sousa, João Batista Monteiro de.

Aproveitamento de resíduos de caulim e granito na formulação de massas cerâmicas para fabricação de grés porcelanato / João Batista Monteiro de Sousa. – Campina Grande, 2014.

122 f. : il. Color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof. Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima".

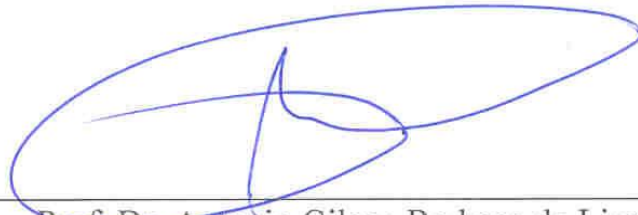
Referências.

1. Resíduos de Caulim. 2. Resíduos de Granito. 3. Grés Porcelanato.
I. Lima, Antônio Gilson Barbosa de. II. Título.

CDU 666.321(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JOÃO BATISTA MONTEIRO DE SOUSA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

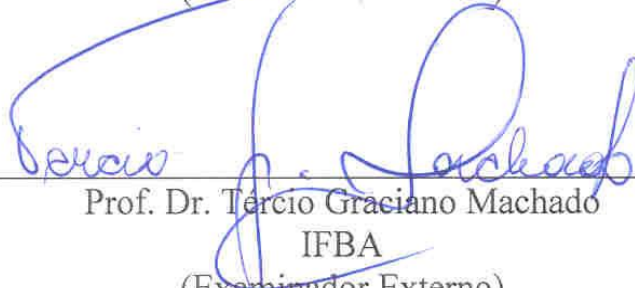
Tese de Doutorado **aprovada** em 21 de Fevereiro de 2014.



Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima
UFCG
(Orientador)



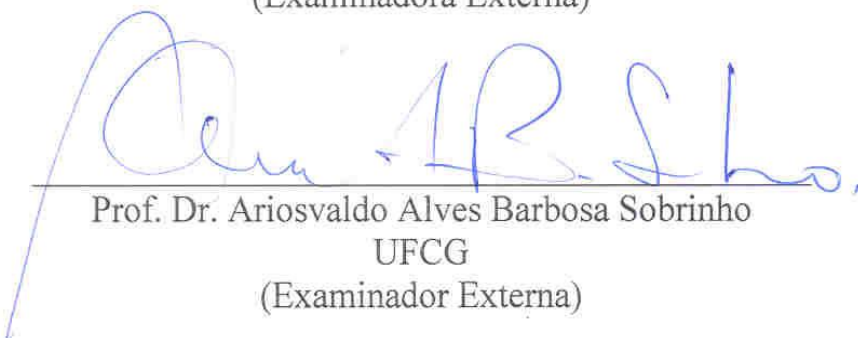
Prof. Dr. Júlio César de Pontes
IFRN
(Examinador Externo)



Prof. Dr. Tércio Graciano Machado
IFBA
(Examinador Externo)



Profa. Dra. Vera Lúcia Antunes de Lima
UFCG
(Examinadora Externa)



Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho
UFCG
(Examinador Externa)

*Aos meus queridos pais Claudio
Correia de Sousa e Ecrian Monteiro de
Sousa (in memoriam), as minhas irmãs
Leide Mari de Sousa Dantas e Maria
Auxiliadora Monteiro de Sousa, por
tudo que representaram e representam
na minha vida e a todos aqueles que
acreditam na capacidade de sonhar e
que lutam para que seus sonhos se
tornem realidade,
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

À **Deus** pela oportunidade da vida e do conhecimento, pela minha família, pelos meus amigos, enfim, por tudo. A Deus, toda honra e toda glória.

Aos meus pais, **Cláudio Correia de Sousa** e **Ecrian Monteiro de Sousa (in memoriam)**, por terem sido para mim o primeiro e determinante exemplo de amor, seriedade, dedicação e honestidade.

As minhas irmãs **Leide Mari de Souza Dantas** e **Maria Auxiliadora Monteiro de Sousa** pela ajuda de vida e companheirismo, pelo amor, compreensão e tolerância.

Aos professores do **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Materiais** pelos conhecimentos adquiridos em suas disciplinas, em especial ao Prof. Dr. **Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho** pela atenção, paciência e, acima de tudo, pela amizade construída no primeiro dia de aula, incentivo para que eu permanecesse no doutorado.

Ao Prof. **Antônio Gilson Barbosa de Lima**, meu orientador, no qual não seria possível a conclusão deste trabalho sem a sua ajuda e participação e, acima de tudo, pela amizade e pelo incentivo para que eu concluísse este trabalho.

Ao Prof. **Jomar de Freitas**, grande amigo, companheiro, que muitas das vezes ficou a frente dos trabalhos da Diretoria de Recursos Naturais, enquanto estava em Campina Grande nas aulas presenciais, o meu muito obrigado.

Aos bolsistas do Laboratório de Processamento Mineral do IFRN, em especial a **José Leonaldo de Souza** e **Márcio Anderson de Medeiros Nunes**, pela grande ajuda na execução do planejamento experimental.

À minha amiga **Bruna Marcela Soares de Araújo**, que o destino cuidou para que eu a reencontrasse no Laboratório de Processamento Mineral do IFRN, me encorajando e me ajudando sempre que foi necessário, não só pela competência e conhecimentos, mas também, pelo companheirismo e dedicação aos colegas.

Ao Prof^o. **José Yvan Pereira Leite**, por disponibilizar o Laboratório de Processamento Mineral/DIAREN-IFRN e o CTGÁS para os ensaios de laboratório, contribuindo com ajuda inestimável na utilização dos equipamentos.

Aos meus amigos professores e funcionários da **Diretoria Acadêmica de Recursos Naturais do IFRN**, pela parceria e incentivo colaborando sempre que possível com as minhas atividades administrativas e docência, para que eu tivesse mais tempo para me dedicar à minha tese.

Aos meus amigos e alunos **Djalma Valério Ribeiro Neto** e **Elias Nunes Filho** pelo companheirismo e apoio incondicional na conclusão deste trabalho.

Ao meu amigo **Francisco Iranilson Pinto** que nos conduziu com toda lucidez, responsabilidade, companheirismo durante todo esse período de aulas presenciais.

Às Minerações **CAULISE - Caulim do Seridó Ltda. do município de Equador-RN** e a **COTO Comércio, Importação e Exportação Ltda. do município de Parelhas-RN**, pelo fornecimento do resíduo de caulim e granito utilizados nesta pesquisa.

RESUMO

Nos últimos anos, as empresas de mineração principalmente as de beneficiamento de caulim e da extração de granito vêm sendo citadas pelos ambientalistas como fontes de contaminação e/ou poluição do meio ambiente, devido à enorme quantidade de resíduos gerados e frequentemente lançados diretamente nos ecossistemas, sem um processo de tratamento para eliminar ou reduzir os constituintes presentes. Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a potencialidade do uso de resíduos de caulim e de granito provenientes da extração e do beneficiamento dos mesmos, das Empresas de Mineração CAULISE e COTO nas regiões de Equador e Parelhas - RN, visando sua aplicação como matérias-primas cerâmicas na produção de grés porcelanato. As formulações estudadas - F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8 foram preparadas a partir das matérias-primas argila, resíduos de caulim e resíduos de granito. As matérias-primas foram caracterizadas através de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e análises térmicas (TGA/DSC/DTA). As propriedades tecnológicas do material foram analisadas pelos ensaios de absorção de água (AA%), porosidade aparente (PA%), retração linear (RT%), massa específica aparente (MEA), perda ao fogo (PF%) e resistência a flexão em três pontos (TRF) dos corpos-de-prova sinterizados nas temperaturas de 1175, 1200, 1225 e 1250°C com patamar de 60 minutos e taxa de aquecimento de 5°C/min. A caracterização microestrutural dos corpos-de-prova foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As formulações F6 e F8 apresentaram melhores propriedades físico-mecânicas para a produção de grés porcelanato, sendo possível substituir o uso de matérias-primas convencionais por resíduos. A adoção da alternativa de aproveitamento desses resíduos diminuirá não apenas o impacto ambiental da mineração de caulim e de granito, como também possibilitará a agregação de valor para esse material, principalmente para o uso industrial em grés porcelanato.

Palavras-chave: Resíduos de caulim. Resíduos de granito. Grés porcelanato.

ABSTRACT

In recent years, mining companies mainly beneficiation of kaolin and granite have been cited by environmentalists as sources of contamination and/ or pollution of the environment due to the huge amount of waste generated and often dumped directly into ecosystems, without a treatment process to eliminate or reduce the constituents present. This work aims to evaluate the potential of using waste kaolin and granite, for their application as ceramic raw materials in the production of porcelain stoneware. The formulations studied, F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 and F8 were prepared from the raw clay, kaolin residues and residues of granite. The raw materials were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TGA/DSC/DTA). Technological properties of the material were analyzed by tests of water absorption (AA%), apparent porosity (% PA), linear retraction (% RT), apparent specific gravity (MEA), loss on ignition (% PF) and flexural strength at three points (TRF) of the samples sintered at temperatures of 1175, 1200, 1225 and 1250° C with a level of 60 minutes and heating rate of 5°C/ min. Microstructural characterization of the samples was performed using scanning electron microscopy (SEM). The F6 and F8 formulations showed better physical and mechanical properties for the production of porcelain stoneware being can replace the use of conventional materials by waste. The adoption of alternative utilization of these residues may not only reduce the environmental impact of mining kaolin and granite, but also enable the aggregation of value to this material, mainly for industrial use in porcelain-stoneware.

Keywords: Waste of kaolin. Waste granite. Porcelain stoneware.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Jazida de argila	25
Figura 2 – Mineral feldspato	27
Figura 3 – Mineral de pegmatito (caulim)	29
Figura 4 – Mineral quartzo	31
Figura 5 – Mineral talco	32
Figura 6 – Granito	32
Figura 7 – Esquema de produção do grés porcelanato	36
Figura 8 – Diagrama ternário de representação da composição típica de massas para grés porcelanato	38
Figura 9 – Modelo de curva de gresificação	52
Figura 10 – Mapa de localização da área estudada	58
Figura 11 – Esquema do procedimento experimental	60
Figura 12 – Pilhas de resíduos de caulim da mineração caulise	61
Figura 13 – Granulometria da argila	71
Figura 14 – Granulometria do resíduo de caulim	72
Figura 15 – Granulometria do resíduo de granito	72
Figura 16 – Difratoograma de raios-X (DRX) da argila	75
Figura 17 – Difratoograma de raios-X do resíduo de caulim	76
Figura 18 – Difratoograma de raios-X do resíduo de granito	77
Figura 19 – Análises térmicas (TGA/DSC) da argila	78
Figura 20 – Análises térmicas (TGA/DSC) dos resíduos de caulim	79
Figura 21 – Análises térmicas (TGA/DSC) dos resíduos de granito	80
Figura 22 – DTA da argila	81
Figura 23 – DTA do resíduo de caulim	82
Figura 24 – DTA do resíduo de granito	83
Figura 25 – DRX das formulações: Am1-1175°C, Am2-1200°C, Am3-1225°C e Am4-1250°C	84
Figura 26 – Ensaio de retração linear de queima (%) dos corpos-de-prova	85
Figura 27 – Ensaio de absorção de água –AA (%) dos corpos-de-prova	88
Figura 28 – Ensaio de porosidade aparente - PA (%) dos corpos-de-prova	90
Figura 29 – Ensaio de massa específica aparente – MEA (g/cm ³) dos corpos-de-prova	93

Figura 30 – Ensaio de resistência à flexão em três pontos (Mpa) dos corpos-de-prova	94
Figura 31 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV das formulações F1, F2, F3 e F4, sinterizadas a 1175°C	96
Figura 32 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV das formulações F5, F6, F7 e F8, sinterizadas a 1175°C	97
Figura 33 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV das formulações F1, F2, F3 e F4, sinterizadas a 1250°C	99
Figura 34 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV das formulações F5, F6, F7 e F8, sinterizadas a 1250°C	100

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos em função da absorção de água, método de fabricação e resistência à flexão	34
Quadro 2 – A evolução das composições para grés porcelanato	40
Quadro 3 – Classificação de placas cerâmicas esmaltadas quanto à resistência à abrasão superficial	49
Quadro 4 – Classificação de placas cerâmicas não esmaltadas quanto à resistência à abrasão profunda (mm ³)	50
Quadro 5 – Codificação dos níveis de resistência química	51
Quadro 6 – Resistência à manchas	51
Quadro 7 – Formulação das massas cerâmicas para revestimento do tipo grés porcelanato	62
Quadro 8 – Valores médios dos limites de atterberg das matérias-primas	70
Quadro 9 – Análise química obtida por fluorescência de raios-X das matérias-primas	73
Quadro 10 – Valores médios de retração linear de queima (%) das formulações após a queima	85
Quadro 11 – Valores médios absorção de água (%) das formulações após a queima	87
Quadro 12 – Valores médios de porosidade aparente (%) das formulações após a queima	90
Quadro 13 – Valores médios de massa específica aparente (g/cm ³) das formulações após a queima	92
Quadro 14 – Valores médios de resistência à flexão (MPa) das formulações após a queima	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA – Absorção de água

ABC – Associação brasileira de cerâmica

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

AG – Análise granulométrica

ANFACER – Associação nacional de fabricantes de cerâmica de revestimento

AP – Análise de plasticidade

ASTM – Sociedade americana de testes e materiais

CONAMA – Conselho nacional de meio ambiente

CP – Corpos-de-prova

CPRM – Companhia de pesquisa e recursos minerais

CTGÁS – Centro de tecnologias do gás

DNPM – Departamento nacional de produção mineral

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTA – Análise térmica diferencial

EDS – Microanálise química por energia dispersiva

EIA – Estudo de impacto ambiental

EN – Norma Européia

F – Força aplicada (N)

F 1, F2, Fn... – Formulações

FRX – Fluorescência de raios-X

ICTA – Comitê de nomenclatura da confederação internacional de análises térmicas

IFRN – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

IP – Índice de plasticidade

ISO – *International standard organization*

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada

KM – Quilômetro (unidade de medida de comprimento)

KV - Kilovolts (unidade de medida de tensão)

L – Distância entre barras de apoio

L_F – Comprimento final (mm) – sinterizado
LL – Limite de liquidez
 L_0 – Comprimento inicial (mm) - verde
LP – Limite de plasticidade
M - Metal
MEA – Massa específica aparente
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MPa – Mega pascal
MRF – Módulo de resistência à flexão
N - Newton (unidade de peso)
NBR – Norma brasileira registrada
NM – Não-metal
Q – Quartzo
 $Q \alpha$ – Quartzo alfa
 $Q \beta$ – Quartzo beta
PA – Porosidade aparente
PEI – *Porcelain enamel institute*
PF – Perda ao fogo
Pi – Peso imerso
PIB – Produto interno bruto
PNMA – Política nacional do meio ambiente
Pu - Peso úmido
RG – Resíduo de granito
RIMA – Relatório de impacto ambiental
RLQ – Retração linear de queima
RN – Rio Grande do Norte
SENM – Sólido elementar não-metálico
SMA – Secretaria de meio ambiente
TGA – Análise termogravimétrica
USA – *United States of America*
 α – alfa

β - beta

μm – micro

% - porcentagem

$^{\circ}\text{C}$ – grau celsius (unidade de medida de temperatura)

- mesh

g – grama (unidade de medida de densidade)

g/cm^3 – grama por centímetro cúbico (unidade de medida de densidade usando unidades métricas)

atm – atmosfera (unidade de pressão)

cm – centímetro (unidade de medidas métricas)

cm^2 – centímetro ao quadrado

cm^3 – centímetro ao cúbico

kg/cm^2 – quilograma por centímetro quadrado (unidade de pressão usando unidades métricas)

mm – milímetro (unidade de medida)

b – largura do CP ao longo da ruptura (mm)

h – espessura do CP (mm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo geral	20
1.1.2	Objetivos específicos	20
1.2	JUSTIFICATIVA	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS	22
2.1.1	Definição	22
2.2	MATÉRIAS-PRIMAS BÁSICAS PARA A PRODUÇÃO DE GRES PORCELANTO	24
2.2.1	Argila	24
2.2.2	Feldspato	26
2.2.3	Caulim	27
2.2.4	Quartzo	30
2.2.5	Talco	31
2.2.6	Granito	32
2.3	GRÉS PORCELANATO	33
2.4	TIPOS DE GRÉS PORCELANATO	35
2.5	FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE GRÉS PORCELANATO	35
2.6	FABRICAÇÃO DO GRÉS PORCELANATO	37
2.6.1	Matéria-prima para a fabricação de grés porcelanato	37
2.7	PROCESSAMENTO	39
2.8	MOAGEM	40
2.8.1	Moagem via seca	40
2.8.2	Moagem via úmida	42
2.8.3	Atomização	43

2.8.4	Conformação	44
2.8.5	Secagem	45
2.8.6	Decoração	45
2.8.7	Sinterização	46
2.8.8	Polimento	47
2.9	CARACTERIZAÇÃO DO GRÉS PORCELANATO	47
2.9.1	Absorção de água	47
2.9.2	Resistência à flexão	48
2.9.3	Avaliação microestrutural	48
2.9.4	Resistência à abrasão	49
2.9.5	Resistência ao gelo	50
2.9.6	Resistência química e ao manchamento	50
2.9.7	Curva de gresificação	51
2.9.8	Dilatação térmica	52
2.10	IMPACTOS ADVINDOS DA MINERAÇÃO E LEGILAÇÃO AMBIENTAL	52
2.10.1	Aproveitamento de resíduos de mineração	54
2.10.2	Caulim: Exploração e aproveitamento de resíduos	55
2.10.3	Granito: Impactos ambientais e utilização dos resíduos	56
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
3.1	LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO	58
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.3	MATERIAIS	61
3.3.1	Argila	61
3.3.2	Resíduos de granito	61
3.3.3	Resíduos de caulim	61
3.3.4	Formulação das massas	62
3.4	MÉTODOS	62
3.4.1	Caracterização química das matérias-primas	62
3.4.2	Caracterização mineralógica das matérias-primas	62

3.4.3	Análises térmicas	63
3.4.3.1	Análise termogravimétrica	63
3.4.3.2	Análise térmica diferencial	63
3.4.3.3	Calorimetria exploratória diferencial	64
3.5	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS	64
3.6	COMPACTAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	64
3.7	SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	65
3.8	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS-DE-PROVA	65
3.8.1	Retração linear de queima	65
3.8.2	Absorção de água	66
3.8.3	Porosidade aparente	67
3.8.4	Massa específica aparente	67
3.8.5	Módulo de resistência a flexão	68
3.9	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS CP SINTERIZADOS	68
3.9.1	Caracterização mineralógica dos corpos-de-prova sinterizados via DRX	68
3.9.2	Caracterização microestrutural por MEV	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	70
4.1.1	Avaliação da plasticidade	70
4.1.2	Análise granulométrica	71
4.1.3	Análise por fluorescência de raios-X	73
4.1.4	Análise mineralógica por difração de raios-X	75
4.1.5	Análises térmicas	77
4.1.6	Análise mineralógica por difração de raios-X das formulações	83
4.2	ENSAIOS TECNOLÓGICOS DAS FORMULAÇÕES	84
4.2.1	Retração linear	84
4.2.2	Absorção de água	87
4.2.3	Porosidade aparente	89
4.2.4	Massa específica aparente	91

4.2.5	Resistência à flexão em três pontos	94
4.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	96
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	101
5.1	CONCLUSÕES	101
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
	REFERÊNCIAS	104
	ANEXOS	111
	APÊNDICES	114

INTRODUÇÃO

1 CAPÍTULO

A atividade de mineração, embora geradora de vários impactos ambientais, é imprescindível e necessária para o desenvolvimento de um país em seus mais diversos setores produtivos, tendo sido, ao longo dos anos, um dos sustentáculos dos poderes econômico e político do Brasil. No âmbito da mineração, a Província Pegmatítica da Borborema, precisamente nos Municípios de Equador e Parelhas - RN, onde há um potencial mineralógico expressivo, porém, os sistemas de extração e beneficiamento são rudimentares, não respeitando a relação homem *versus* natureza, gerando com isso uma quantidade considerável de resíduos de caulim e de granito. E que é produtora de resíduos que podem ser utilizados na Indústria Cerâmica. A preocupação em promover o equilíbrio necessário para a manutenção dos ecossistemas afetados por essa atividade, demanda uma política de gestão dos recursos naturais vinculada aos atributos da sustentabilidade¹. Com isso, exige-se não apenas, um planejamento consistente acerca de um determinado espaço a ser explorado, mas também a implantação de um modelo de gestão integrada e participativa no uso dos recursos minerais.

O Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo (FERNANDES et al., 2011). Dentre os revestimentos cerâmicos, o porcelanato é um dos produtos que apresentam grande expansão na escala produtiva (BAUCIA et al., 2010). No cerne dos recursos minerais, não se pode descuidar, no curso dos últimos 15 anos no Brasil, da multiplicação da produção de revestimentos cerâmicos, material que engloba pisos e azulejos, e hoje é o segundo maior fabricante mundial desses produtos. Com 866 milhões de metros quadrados (m²) de porcelanatos produzidos em 2012, o País só perde para a China e já superou concorrentes tradicionais, como Espanha e Itália, que até a alguns anos dominavam o setor de Indústria Cerâmica.

¹ Constituem os seguintes: produtividade, resiliência, estabilidade, adaptabilidade, confiabilidade, equidade e autodependência ou autogestão, conforme expõem Maserà; Astier; López-ridaura, (1999).

A Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento, Louças Sanitárias e Congêneres (ANFACER) atualmente representa 93 empresas de 18 estados, nos quais fabricantes nacionais estão alinhados com a melhor tecnologia disponível no mundo. O Brasil é o único país com uma norma específica para porcelanato, cujos requisitos técnicos são os mais exigentes entre todos os países (VASCONCELOS, 2013).

Os impactos causados pela atividade da mineração, associados à competição pelo uso e ocupação do solo, geram conflitos socioambientais devido à falta de metodologia de intervenção, que reconheçam a pluralidade dos interesses envolvidos. Para tanto, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias, com maior aproveitamento dos recursos minerais, além de uma melhor conscientização do empreendedor; garantindo um meio ambiente ecologicamente equilibrado. Segundo Braga et al. (2005), o modelo atual de desenvolvimento segue o enfoque linear humano, conforme fluxograma em anexo A. Nesse modelo o crescimento populacional contínuo observado é incompatível com um ambiente finito, em que os recursos e a capacidade de absorção e reciclagem de resíduos são limitados.

Evidentemente, o modelo com enfoque linear humano vem sendo revisto para que, com conhecimento científico e uma tomada de decisão coerente com a realidade ambiental atual, possa-se adotar a concepção de um novo modelo – modelo de desenvolvimento sustentável; funcionando como um sistema fechado, conforme fluxograma em anexo B (BRAGA et al., 2005).

O desenvolvimento dessa atividade econômica deverá ser analisado em uma visão holística pautada em planejamento que envolva os aspectos sociais, econômicos, ambientais, culturais, dentre outros, que sejam perfeitamente contemplados na exploração de rocha, conduzindo à sustentabilidade de uma dada sociedade.

A demanda contínua por maiores índices de produtividade na economia mundial levou ao rápido decréscimo dos recursos naturais e, ao mesmo tempo, à geração de grandes quantidades de resíduos e subprodutos, sendo a maioria deles não reciclados diretamente. Nos últimos anos, diferentes setores industriais têm sido mencionados como fonte de contaminação e poluição do meio ambiente, devido às enormes quantidades de resíduos produzidos.

Várias pesquisas têm sido dedicadas ao estudo da utilização de resíduos da indústria de mineração e, conseqüentemente, de beneficiamento, tais como a utilização de scheelita, pegmatitos e quartzitos como matérias-primas alternativas para as indústrias de cerâmicas

tradicionais. A utilização desses materiais para a obtenção de um produto apresenta, dentre outras, a vantagem de diminuir a quantidade de resíduos a serem descartados na natureza, além de agregar valores a resíduos indesejáveis e possibilitar, também, a geração de emprego e renda.

No processo de constante modernização de seus produtos, as indústrias de revestimentos cerâmicos desenvolveram o grés porcelanato, ou simplesmente porcelanato. O grés porcelanato é um produto que apresenta absorção d'água muito baixa (tipicamente abaixo de 0,5%) em virtude de sua porosidade aparente praticamente nula (0% a 0,5%). Além disso, placas de porcelanato apresentam excelentes características técnicas, destacando-se elevadas resistência mecânica ao risco e a manchas por ataque químico.

O grés porcelanato é seguramente, dentro desse contexto, o produto mais avançado no mercado de pisos e revestimentos e em pleno aumento de produção no Brasil e no exterior, diferenciando-se dos demais tipos de revestimentos cerâmicos devido ao seu processo de produção altamente tecnológico. Isso se deve ao alto nível de qualidade de suas matérias-primas (RODRIGUEZ et al., 2004).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 **Objetivo geral**

Avaliar a potencialidade da utilização dos resíduos de caulim e granito provenientes do beneficiamento e extração junto as empresas de mineração CAULISE - Caulim do Seridó Ltda. e COTO Comércio, Importação e Exportação Ltda., situadas nos municípios de Equador e Parelhas - RN, respectivamente, como matérias-primas para a formulação de massas cerâmicas para grés porcelanato.

1.1.2 **Objetivos específicos**

- Caracterizar os resíduos de caulim e de granito provenientes do beneficiamento e extração, respectivamente;

- Avaliar a potencialidade da adição de resíduos de caulim e granito gerados pelas empresas de mineração CAULISE - Caulim do Seridó Ltda. e COTO Comércio, Importação e Exportação Ltda., dos municípios de Equador e Parelhas - RN, sobre as características de processamento de massas cerâmicas utilizadas na fabricação de grés porcelanato;
- Analisar as características químicas, mineralógicas e microestruturais das peças obtidas com adição dos resíduos;
- Avaliar as propriedades tecnológicas de peças obtidas em função do percentual de adição dos resíduos.

1.2 JUSTIFICATIVA

Criar alternativas para a utilização dos resíduos minerais provenientes do processo ineficiente de extração e beneficiamento gerados pelas empresas de mineração CAULISE – Caulim do Seridó Ltda. e COTO Comércio, Importação e Exportação Ltda., dos municípios de Equador e Parelhas - RN.

Dessa forma, os resíduos aqui assinalados fazem parte dessa investigação de caráter acadêmico/científico, justificada pela necessidade de se avaliar e aproveitar os resíduos do beneficiamento de caulim e da extração de granito. Além disso, a escassez de estudos sobre o tema na literatura pesquisada se destaca dentre as principais razões para a realização dessa avaliação. O estudo tem a finalidade não apenas de otimizar as condições do meio ambiente, mas também de maximizar o melhor aproveitamento dos recursos naturais não renováveis.

Portanto, é nítida a importância da realização desse estudo para obtenção de uma aplicação, através dos resultados obtidos em laboratórios, visando desenvolver uma formulação como matéria-prima para a produção de grés porcelanato, a partir da adição de argila do município de Arês – RN, esta que apresenta uma plasticidade mediana e uma ótima resistência mecânica à flexão, dos resíduos de caulim provenientes do beneficiamento da empresa de mineração CAULISE do município de Equador – RN e dos resíduos de granito gerados pela extração da mineração COTO no município de Parelhas - RN. Contribuindo, assim, para a preservação dos recursos naturais, prolongando, consideravelmente, a vida útil desses recursos não renováveis, reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora e validando, com isso, o potencial mineralógico da região do material estudado.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2

CAPÍTULO

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

2.1.1 Definição

O Brasil é um grande produtor de matérias-primas cerâmicas, em virtude do expressivo número de jazidas de argilas que possui nas diversas áreas da indústria cerâmica. Todavia a grande maioria dessa reserva natural é desconhecida ou permanece indevidamente estudada; portanto não há dados técnico-científicos que orientem sua utilização e aplicação industrial, bem como sua utilização de maneira mais racional e otimizada por parte dos setores industriais (FERREIRA et al., 2001).

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não-metálicos, ligados quimicamente entre si, fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes, têm composições químicas muito variadas, desde compostos simples a misturas de várias fases complexas ligadas entre si. As propriedades dos materiais cerâmicos variam, consideravelmente, devido às diferentes ligações químicas. Em geral, os materiais cerâmicos são duros e frágeis, com pouca tenacidade e ductilidade. São bons isolantes elétricos e térmicos, devido à ausência de elétrons de condução, e apresentam, geralmente, temperaturas de fusão relativamente altas e grande estabilidade química em muitos ambientes hostis, devido à estabilidade de suas fortes ligações químicas (SMITH, 1998).

As cerâmicas tradicionais são produzidas a partir de três componentes básicos: argila, sílica e feldspato. A argila consiste essencialmente em alumínio-silicatos, hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com pequenas quantidades de outros óxidos, tais como TiO_2 , FeO_3 , CaO , Na_2O e K_2O e fornece as propriedades plásticas ao material antes do endurecimento por sinterização e constitui o principal componente da massa. A sílica (SiO_2) tem um elevado ponto de fusão e é o componente refratário das cerâmicas tradicionais. Os feldspatos, por serem materiais com elevado

teor de álcalis (Na_2O e K_2O), sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – albita) e o feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – ortoclásio), respectivamente, quando presentes na massa cerâmica, reduzem a temperatura de queima, por terem temperatura de fusão relativamente baixa e sendo assim empregados como fundentes ou geradores de “fase vítrea” nas massas cerâmicas e nos vidrados. Para a indústria cerâmica, essas duas condições são importantes para os produtos, uma vez que, além de baixar o custo com energia, reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica (ABCERAM, 2005). As cerâmicas estruturais ou cerâmicas vermelhas são obtidas a partir de argilas naturais, as quais já reúnem os três componentes básicos. As cerâmicas brancas, tais como: porcelana elétrica, louça de mesa, louça sanitária e etc., são produzidas a partir de argila, sílica e feldspato cuja composição é controlada (SMITH, 1998).

Materiais cerâmicos são compostos sólidos formados pela aplicação de calor, algumas vezes calor e pressão, constituídos de, pelo menos, um metal (M) e um sólido elementar não-metálico (SENM) ou um não-metal (NM); dois SENM ou um SENM e um não-metal (NM). Sendo, metais (Na, Mg, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Al...), não-metais (N, O, H, halogênios, gases nobres...), sólidos elementares não-metálicos isolantes (B, P, S, C) ou semicondutores (Si, Ge) (HOTZA, 2009).

As características da massa cerâmica é um fator fundamental na produção de qualquer produto cerâmico. É, justamente, na etapa de preparação da massa cerâmica que as propriedades do produto começam a ser definidas (DUTRA, 2007).

Na fabricação de revestimentos cerâmicos em geral, bem como para fabricação de porcelanato, não existe uma única matéria-prima natural que venha a apresentar todas as características necessárias para que ocorra uma boa formulação, uma boa fundência, uma boa estabilidade dimensional, entre outras características. Portanto, se faz necessária a utilização de uma mistura de matérias-primas para se obter as características desejadas de uma massa à verde (GIBERTONI, 2005). Para a fabricação do porcelanato, a mistura de matérias-primas utilizadas caracteriza-se por serem compostas por uma porcentagem variável de 30-50% em peso de caulim e/ou argilas e uma proporção similar à anterior de feldspato sódico/potássico. São utilizados, ainda, para a preparação da massa, outros tipos de matérias-primas, em uma escala menor, tais como a areia (fonte de quartzo), argila bentonítica, talco, entre outros, para se conseguir atingir determinadas propriedades do produto, ou facilitar a etapa de processamento. Ainda, essas matérias-primas que formam o sistema devem apresentar baixo teor de óxido de ferro (que afeta a coloração), já que a eficácia dos pigmentos adicionados à composição depende diretamente da

brancura da peça (HECK, 1996).

As matérias-primas usadas na formulação de massas de grés porcelanato assumem em geral, configurações mineralógicas distintas e cada uma exerce uma função própria e específica. As matérias-primas argilosas conferem plasticidade à massa, enquanto aquelas complementares, não-plásticas, caracterizadas por minerais fundentes e aqueles predominantemente refratários são responsáveis, em linhas gerais, pela densificação e resistência mecânica do material, respectivamente (GILBERTONI, 2005).

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS BÁSICAS PARA A PRODUÇÃO DE GRÉS PORCELANATO

A expressão “cerâmica branca” é proveniente, de fato, de que no passado, devido à transparência dos vidrados, procurava-se produzir corpos brancos e isentos de manchas e que se diferenciam entre outros fatores pela temperatura de queima, composição da massa, tipo de fundente e teor de água absorvida pelo corpo cerâmico. A massa é constituída de argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzos e fundentes, notadamente o feldspato, filito, rochas feldspáticas ou carbonatos (MOTTA et al., 2001).

2.2.1 Argila

A argila é composta por argilominerais que, na presença de água, desenvolve uma série de propriedades, tais como, plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, ilita e esmectitas ou montmorilonita. O que diferencia esses argilominerais é o elevado teor de partícula de diâmetro abaixo de 2 μm e basicamente o tipo de estrutura e as substituições que nelas podem ocorrer. Há substituição do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro, em consequência da neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions.

Dessa forma, na caulinita praticamente não ocorre substituição. Na ilita ocorre a substituição e o cátion neutralizante é o potássio. Na montmorilonita, também, ocorrem

substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Isso implica diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas (ABNT, 2007).

As argilas, para a produção de grés, são geralmente plásticas e compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (ilita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Na composição da massa, têm a função de dar coloração clara na queima, fornecer plasticidade e características ligantes à massa cerâmica, fornecer propriedades reológicas facilitando a fluidez e conferir com as próprias características fundentes, uma boa densidade na queima e oferecer ótima resistência mecânica aos produtos finais.

A cor de queima branca deve-se aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes, além de teores consideráveis de caulinita, característica essa que torna essas argilas escassas. Devido a essa escassez, para a produção do porcelanato são utilizadas misturas de vários tipos de argilas plásticas, não plásticas, alto teor de caulinita ou mais ricas em materiais argilosos como ilita e montmorilonita de forma que a massa conseguida confira as características físicas necessárias para um produto final de qualidade (BIFFI, 2002).

Figura 1 - Jazida de argila



Fonte: Luna da Silveira, G. C. Tese de Doutorado. UFRN / CCET / PPGCEM / 2010

2.2.2 Feldspato

Os feldspatos formam um dos mais importantes grupos de minerais, estando presentes em cerca de 60% da crosta terrestre, podendo ser encontrados em quase todas as rochas eruptivas e metamórficas, assim como em algumas rochas sedimentares (VIDYADHAR; RAO, 2006). Pertencem ao grupo dos aluminossilicatos de potássio, sódio, cálcio e mais raramente bário, sendo que o primeiro tem grande aplicação na indústria cerâmica, particularmente na produção de pisos e revestimentos e de vidro.

Atualmente, a produção mundial de feldspato é dominada por Itália, Turquia, Espanha e Estados Unidos e, apesar de ter sido afetada pela reciclagem do vidro e pela competição com recipientes de metal, plástico e papel, a indústria de feldspato continua crescendo, principalmente devido a uma busca por minerais industriais com qualidade cada vez maior. O Brasil se encaixa nesse contexto, como importador de matéria-prima e exportador significativo de revestimentos cerâmicos.

A importância dos pegmatitos se dá pelo fato de serem rochas de composição basicamente granítica (quartzo-feldspato-mica), de granulação geralmente grossa, muitas vezes, exibindo cristais gigantes, permitindo fácil separação (LUZ et al., 2003). Os pegmatitos da região de Salgadinho, no município de Currais Novos, Rio Grande do Norte, são constituídos, basicamente, por minerais de quartzo, feldspato e muscovita e apresentam grande potencial para a produção de feldspato.

O termo feldspato cobre uma série de alumino-silicatos alcalinos ou alcalinos terrosos. Os feldspatos naturais são normalmente uma mistura em diversas proporções de alumino-silicatos de potássio, de sódio, de cálcio, de lítio e ocasionalmente de bário e de cério. Nos revestimentos cerâmicos, os feldspatos de maior importância são o potássico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e o sódico ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), por terem temperatura de fusão relativamente baixa, sendo então empregados como geradores de “massa vítrea” nas massas cerâmicas e nos vidrados (ABNT, 2007).

Os feldspatos desempenham, nas massas de porcelanato, a função de fundente, já que seu ponto de fusão é menor do que a maioria dos outros componentes, servindo de cimento para as partículas das várias substâncias cristalinas, além de outros aspectos, como as reações físico-químicas. Dessa maneira, os feldspatos são os responsáveis iniciais do processo de densificação, contribuindo, majoritariamente, para a densificação das peças e conseqüentemente para as

propriedades desejadas do grés porcelanato. Os feldspatos desenvolvem um papel importante nas massas cerâmicas de grés porcelanato. De fato, deve-se a esses minerais a elevada gresificação e a alta resistência mecânica quando comparadas com um revestimento cerâmico de composição tradicional. O comportamento cerâmico mais característico dos minerais feldspáticos é a notável fusibilidade e a formação com outros elementos presentes de eutéticos que possibilitam atingir a gresificação mesmo a temperaturas relativamente baixas. A redução da porosidade é atribuída à autovitrificação dos feldspatos e das argilas (GILBERTONI et al., 2005).

Figura 2 - Mineral feldspato



Fonte: Luna da Silveira, G. C. Tese de Doutorado. UFRN / CCET / PPGCEM / 2010

2.2.3 Caulim

Os caulins brasileiros podem ser divididos em cinco grupos: caulins sedimentares, caulins oriundos de pegmatitos, de rochas graníticas, de rochas vulcânicas e caulins derivados de anortosito. A província pegmatítica da região Borborema-Seridó localiza-se nos estados do Rio Grande do Norte e Paraíba. Na região Equador-Junco (RN-PB), ocorrem diversos depósitos de caulins associados à alteração de pegmatitos. Os pegmatitos caulinitizados estão inseridos no Grupo Seridó, de idade pré-cambriana e possuem grande variação de tamanho, podendo chegar a algumas dezenas de metros de largura (SILVA et al., 1997). Quando comparados com os caulins

do Sudeste, os caulins do Nordeste são de granulometria mais fina, sendo a caulinita o seu principal constituinte mineralógico. Os cristais de caulinita são de perfil hexagonal e bem cristalizado, não apresentando haloisita tubular (WILSON et al., 1998).

Os depósitos de caulins da província Borborema-Seridó são lavrados há bastante tempo, porém de maneira rudimentar e predatória, sem um estudo prévio das jazidas e das condições geológicas de formação dos depósitos. A ausência de conhecimento sobre a geologia dos depósitos da região e a aplicação dessas tecnologias rudimentares de lavra e beneficiamento, acarretam significativas perdas do minério (LEITE et al., 2007).

O uso mais importante do caulim é na indústria de papel. Estima-se que dos 25 milhões de toneladas de caulim beneficiado, cerca de 10 milhões sejam utilizados nessa indústria (MURRAY; KOBEL, 2005). O caulim é utilizado como cobertura e carga de papel, sendo como cobertura o seu uso mais importante. Nesse caso, o caulim deve apresentar uma combinação adequada de alvura e de opacidade.

O caulim como cobertura confere ao papel uma topografia lisa, com superfície menos rugosa, absorvente, mais branca, brilhante, opaca e com melhores propriedades de recepção à tinta. Já o caulim como carga é utilizado para reduzir a quantidade de polpa de celulose, bem como promover uma melhoria considerável na impermeabilidade e receptividade à tinta (LUZ et al., 2009).

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos, o processo de beneficiamento acarreta ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade, já que separa o quartzo da caulinita. Quando a caulinita é submetida a aquecimento, surgem duas fases estáveis: mulita e cristobalita. O produto principal após a sinterização da caulinita em altas temperaturas é a mulita (NEVES et al., 2001).

O aproveitamento desses resíduos através de estudos capazes de detectar suas potencialidades e viabilizar sua seleção preliminar é encarado, hoje, como atividade complementar, que pode contribuir para diversificação dos produtos, diminuição dos custos finais, além de resultar em novas matérias-primas para uma série de setores industriais (SANTANA et al., 2006).

O caulim merece destaque por constituir uma matéria-prima de grande importância na produção do porcelanato, e é definido como sendo uma argila de granulometria fina, geralmente de

cor branca e de boa inércia química. Os minerais que mais comumente constituem o caulim são: caulinita, haloisita, diquita e nacrita, e o mais importante industrialmente é a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formada por intemperismo ou por alteração hidrotérmica. Os tipos de caulim variam de acordo com suas características físicas, tais como: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade e forma das partículas. Ele tem composições químicas essencialmente similares, porém cada um possui diferenças estruturais. O caulim pode apresentar impurezas coloridas, depreciando seu valor comercial, se destinado à indústria de papel ou produtos cerâmicos de base clara (LUZ, 2008).

A caulinita na formulação da massa cerâmica para porcelanato tem seu emprego em teores, que variam de 10 a 15%, atribuindo a massa característica a cor branca após a sinterização. Por possuir grande quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3), que funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica, a alumina também pode tomar parte na formação vítrea do tipo sílico aluminosa quando se associa com elementos alcalinos fundentes.

A constituição predominante da caulinita, 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 espécie de esqueleto dos materiais cerâmicos obtidos, contribuindo, dessa forma, para o aumento da resistência mecânica (BIFFI, 2002).

Figura 3 - Mineral de pegmatito (caulim)



Fonte: Luna da Silveira, G. C. Tese de Doutorado. UFRN / CCET / PPGCEM / 2010

2.2.4 Quartzo

O quartzo é encontrado na natureza sob as formas polimorfas: quartzo, tridimita e cristobalita; com a variação de temperatura, ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma a sua denominação específica. O quartzo *alfa* é estável a temperatura ambiente, transformando-se na fase *beta* a 573°C e em tridimita a 870°C . A temperatura de 1470°C ocorre à transformação para cristobalita, até atingir o ponto de fusão a 1713°C .

A presença de quartzo, nas massas para cerâmicas brancas e de materiais de revestimentos, é de fundamental importância, já que esse é um dos componentes responsáveis para o controle da dilatação e para o ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização da massa cerâmica.

É um importante regulador da correta relação entre SiO_2 e Al_2O_3 para a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). O quartzo em uma fração finamente moído pode ser útil quando misturado nas argilas que contêm calcários, utilizadas na massa cerâmica, pois, acima de 900°C reage com CaO formando silicato de cálcio e contribuindo para maior resistência mecânica do produto (BERNARDIN, 2006).

Um ponto essencial a ser observado na massa cerâmica com presença de quartzo é durante a sinterização do corpo cerâmico, em torno de 573°C . O quartzo altera de tamanho, com um aumento de volume superior a 3%. Durante essa transformação, a taxa de aquecimento deve ser lenta para evitar o surgimento das trincas provocadas pela variação do volume. Na fase do resfriamento, entre 1250°C e 1100°C , se for rápido evita a cristalização da cristobalita.

O resfriamento rápido também favorece o desenvolvimento de vidros transparentes, enquanto que o resfriamento lento favorece a formação de cristais, com efeito, opaco. Entre 573°C e 300°C ou 200°C ocorrem mudanças físicas na sílica o que torna recomendável um resfriamento lento em ambos os pontos (SILVA, 2008).

Figura 4 - Mineral quartzo



Fonte: Luna da Silveira, G. C. Tese de Doutorado. UFRN / CCET / PPGCEM / 2010

2.2.5 Talco

Talco é um silicato de magnésio hidratado cuja fórmula é $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Apresenta forma laminar e é um material bastante inerte, não reagindo com bases ou ácidos. A sua cor varia de branco a cinzento, verde-maca a amarelada, possuindo brilho nacarado (perolado). Nas massas de revestimentos cerâmicos, proporciona características tecnológicas de maior resistência mecânica, menor retração de queima, menor temperatura de fusão (percentual até 5%) e aumenta a resistência ao choque para ciclos de queima rápida. A alta resistência ao choque térmico é devido à formação de eutéticos de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), clinoestetita e cristobalita (forma cristalina de alta temperatura do SiO_2) (SILVA, 2008; BERNARDIN, 2006).

A quantidade de talco utilizada varia de acordo com o processo e o produto que se quer obter. Pode ser o componente principal (70-80%) na massa de isoladores elétricos ou secundários, como na massa para revestimentos, azulejos e cerâmica artesanal (7-15%). Já a pirofilita fornece os elementos químicos necessários à cerâmica refratária, sendo controlado o seu teor em álcalis.

Figura 5 - Mineral talco



Fonte: <acesso em 09/02/2014> <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/talco.html>

2.2.6 Granito

Os granitos são rochas ígneas que ocorrem frequentemente na crosta terrestre e são constituídos essencialmente por quartzo, feldspato e mica. São rochas duras e resistentes, sendo por essas qualidades usado como rocha ornamental para a construção civil (POPP, 1987).

Figura 6 - Granito



Fonte: Luna da Silveira, G. C. Tese de Doutorado. UFRN / CCET / PPGCEM / 2010

2.3 GRÉS PORCELANATO

Grés porcelanato é definido como qualquer produto esmaltado que, embora denso, impermeável e resistente o suficiente para resistir a arranhões com uma ponta de aço, difere da porcelana por ser mais opaco e, geralmente, parcialmente vitrificado. Ele pode ser vítreo ou semivítreo. Por outro lado, porcelanato decorrente das qualidades da porcelana, refere a um produto cerâmico totalmente vitrificado, sendo impermeável (mesmo sem esmalte), branco ou artificialmente colorido, translúcido (exceto quando muito grosso) e resistente. Como resultado, pode-se definir “grés porcelanato” como sendo um revestimento cerâmico impermeável, totalmente vitrificado, esmaltado ou não, cuja peça queimada é branca ou artificialmente colorida e é feita a partir de uma mistura de caulim (ou argilas caulíníficas), quartzo e feldspato. Na prática, essa definição deve ser compatível com a classificação da *International Standard Organization* (ISO), padrão para revestimentos cerâmicos, que define que a qualificação de totalmente vitrificada pode ser entendida como tendo a absorção de água abaixo de 0,5 % (SANCHEZ, 2003).

Essa definição dá uma visão geral do conceito de revestimento cerâmico que se encontra entre os materiais da indústria de construção para arquitetura de interiores e exteriores, como um produto jovem com grandes potencialidades de desenvolvimento. Esse desenvolvimento também decorre da extraordinária evolução técnica apresentada em novos processos de fabricação, métodos de controle e acompanhamento da evolução microestrutural, seleção de matérias-primas, aquisição de máquinas e equipamentos com alto grau de automação e programação de produção eletrônica computacional (SANCHEZ, 2003).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), porcelanato é uma placa cerâmica para revestimento, constituída por argilas, feldspato e outras matérias-primas inorgânicas. Destina-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos. O processo envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após queima, resultando em um produto de baixa porosidade e elevado desempenho técnico. Pode ser esmaltado ou não, polido ou natural, retificado ou não retificado (ABNT, 2007).

A Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica de Revestimento (ANFACER), baseada na NBR 13818 (1997), classifica as placas de revestimentos cerâmicos quanto à absorção de água, método de fabricação e módulo de resistência à flexão em três pontos conforme Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação dos revestimentos cerâmicos em função da absorção de água, método de fabricação e resistência à flexão

Produto	Extrusão	Prensado	Outros	Absorção	*MRF
	(A)	(B)	(C)	(%)	(MPa)
Porcelanato	AI	BIa	CI	0 a 0,5	➤ 35
Grés	AI	BIb	CI	0,5 a 3,0	➤ 30
Semi-Grés	AIIa	BIIa	CIIa	3,0 a 6,0	➤ 22
Semiporoso	AIIb	BIIb	CIIb	6,0 a 10,0	➤ 18
Poroso	AIII	BIII	CIII	10,0 a 20,0	➤ 15

Fonte: ABNT (1997). Nota: * Módulo de resistência à flexão

O grés porcelanato assemelha-se à pedra natural, tendo, porém, inúmeras características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra São Tomé, etc. O grés porcelanato destaca-se das pedras naturais nos seguintes aspectos: maior resistência química, adequado ao uso em laboratórios e indústrias; é impermeável, maior resistência a manchas, maior facilidade de limpeza e, em caso de infiltração de umidade, não há desenvolvimento de manchas de umidade; maior resistência à abrasão, recomendável para áreas de altíssimo tráfego; uniformidade de cores na peça e entre peças, efeito estético agradável aos olhos, mais leves, menor espessura e maior resistência mecânica, mais fáceis de transportar e manusear, e finalmente, maior facilidade de assentar; um assentador de cerâmica tradicional poderá assentar o porcelanato (HECK, 1996).

Quanto ao método de conformação, o grés porcelanato pertence à classe das placas de revestimentos cerâmicos obtidos pelo processo de conformação por prensagem. Em relação à conformação por extrusão, a prensagem permite um controle mais acurado das dimensões, além de um melhor acabamento da superfície. De maior significado foi à transformação do grés porcelanato em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração. O desenvolvimento desse tipo de produto foi de grande significado, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais que possuem uma resistência à abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados (BIFFI, 2002).

A ABNT (2007) faz referência ao porcelanato produzido pelo processo de extrusão, sendo, na prática, utilizado nas áreas industriais, almoxarifado, cervejarias, indústrias alimentícias, cozinhas industriais, praças esportivas, e em alguns países logradouros de alta taxa de circulação e ao ar livre; desde a década de 70, é fabricado no Brasil pela empresa GAIL, com as especificações de Gressit Revestimento Cerâmico Antiácido Industrial.

2.4 TIPOS DE GRÉS PORCELANATO

O grés porcelanato possui uma variada tipologia de produtos, conseguindo, assim, alcançar os vários mercados de revestimentos cerâmicos. Dentre as tipologias mais comuns, encontramos:

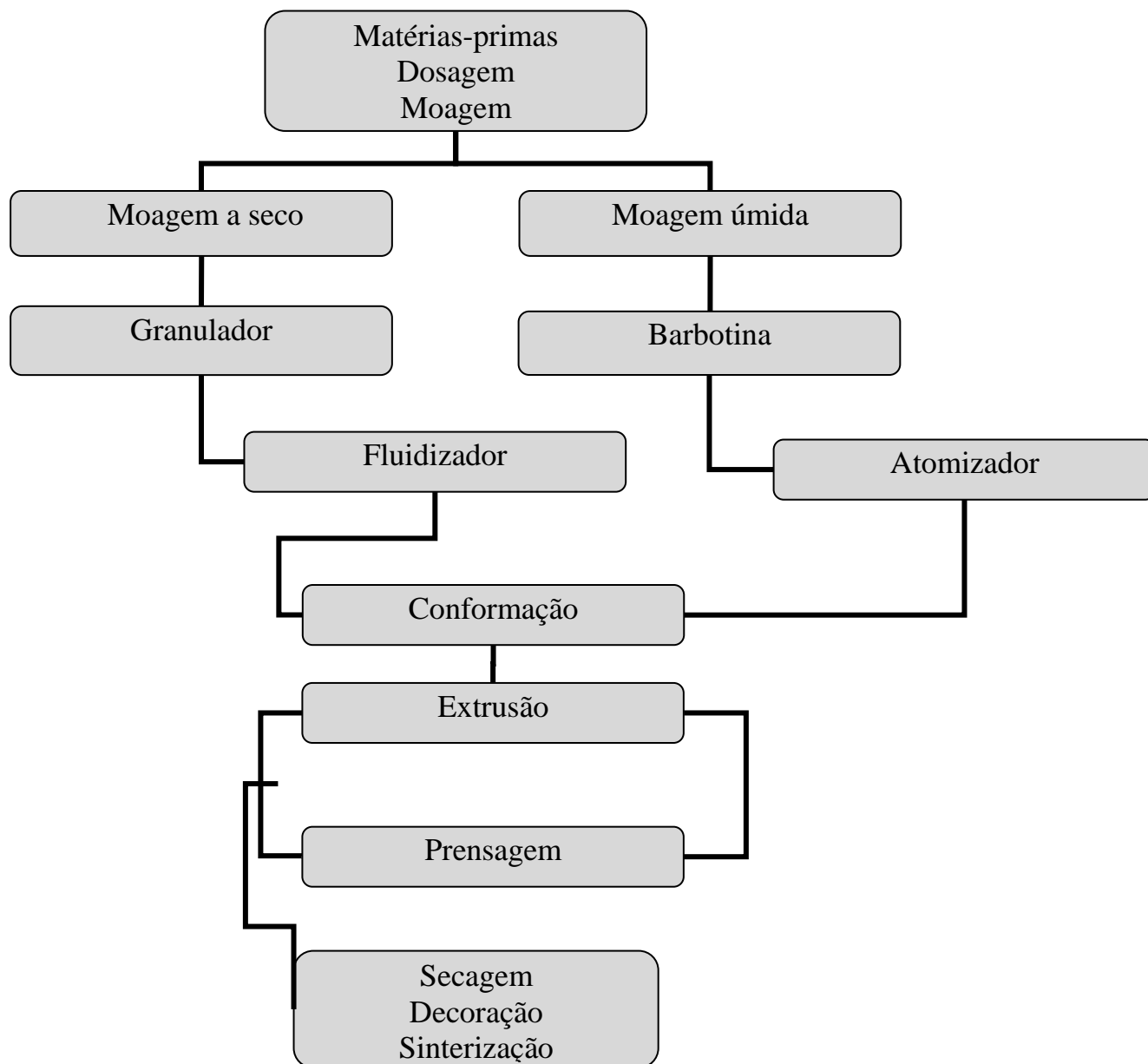
- a) monocores - obtidos a partir da coloração da barbotina ou do pó atomizado;
- b) granitados (sal e pimenta) - obtidos a partir da mistura de pós atomizados de diferentes cores (em processo automático que dosa as quantidades);
- c) macrogranitados - obtidos através da mistura de pós atomizados com grânulos de grandes dimensões (1 a 8 mm) coloridos;
- d) duplo carregamento - obtido através da mistura de pós micronizados de diferentes cores, que, através de oportunos carregamentos nas prensas, são distribuídos casualmente, originando nuances superficiais;
- e) sais solúveis - consiste na decoração superficial do produto com sais que desenvolvem cor. Esse tipo de decoração só é perfeitamente visível após o polimento.

A camada de aplicação bem como a penetrabilidade do sal nas peças do grés porcelanato, deve ser muito bem controlada. A deformação piropelástica é um fator relevante a ser controlado, visto que pode causar o defeito denominado “faixa” que é proveniente do polimento irregular em função da deformação (ROSSO et al., 2005).

2.5 FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE GRÉS PORCELANATO

A figura 7 mostra o fluxograma das etapas a serem seguidas pelo processo de produção do grés porcelanato.

Figura 7 - Esquema de produção do grés porcelanato



Fonte: Adaptado de Pinheiro (2006)

2.6 FABRICAÇÃO DO GRÉS PORCELANATO

2.6.1 Matéria-prima para a fabricação de grés porcelanato

A concepção de uma massa cerâmica do tipo grés porcelanato no que diz respeito à formulação considera vários fatores, tais como: cor, qualidade, características técnicas e a estabilidade das matérias-primas. Essa preocupação é baseada no fato de que os equipamentos e o processo praticamente se equivalem no mundo inteiro, devido ao efeito de globalização que tem se propagado na última década. Mas o grande diferencial, em termos de produção, está basicamente no tipo e na qualidade das matérias-primas. As particularidades de cada matéria-prima de cada país, e no caso do Brasil, de cada região, exigem uma adaptação da formulação, ou até mesmo, da matéria-prima, em termos de beneficiamento, a fim de oportunizar o uso de jazidas próximas às indústrias cerâmicas, minimizando, assim, custos de transporte (BARBOSA et al., 2008).

A seleção de matérias-primas componentes de massas cerâmicas devem ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação. Essas propriedades são criticamente dependentes da composição química e mineralógica das matérias-primas empregadas. De modo geral, as matérias-primas cerâmicas classificam-se em dois grupos: os plásticos (materiais argilosos em geral) e os não-plásticos (fundentes, inertes, carbonatos e talcos).

A argila tem como função fornecer as características plásticas à verde, garantindo, portanto, melhores propriedades durante a fase de compactação e resistência mecânica após secagem. Da mesma forma que as argilas, o caulim confere plasticidade, sendo fundamental, do ponto de vista composicional, para aumentar o teor de alumina e auxiliar na brancura do produto (RODRIGUEZ et al., 2004).

As misturas de matérias-primas utilizadas em sua fabricação caracterizam-se por ser compostas, geralmente, por uma porcentagem variável (30-50% em peso) de caulim e/ou argilas ilítico-cauliníticas, e uma proporção similar à anterior de feldspatos sódico-potássicos.

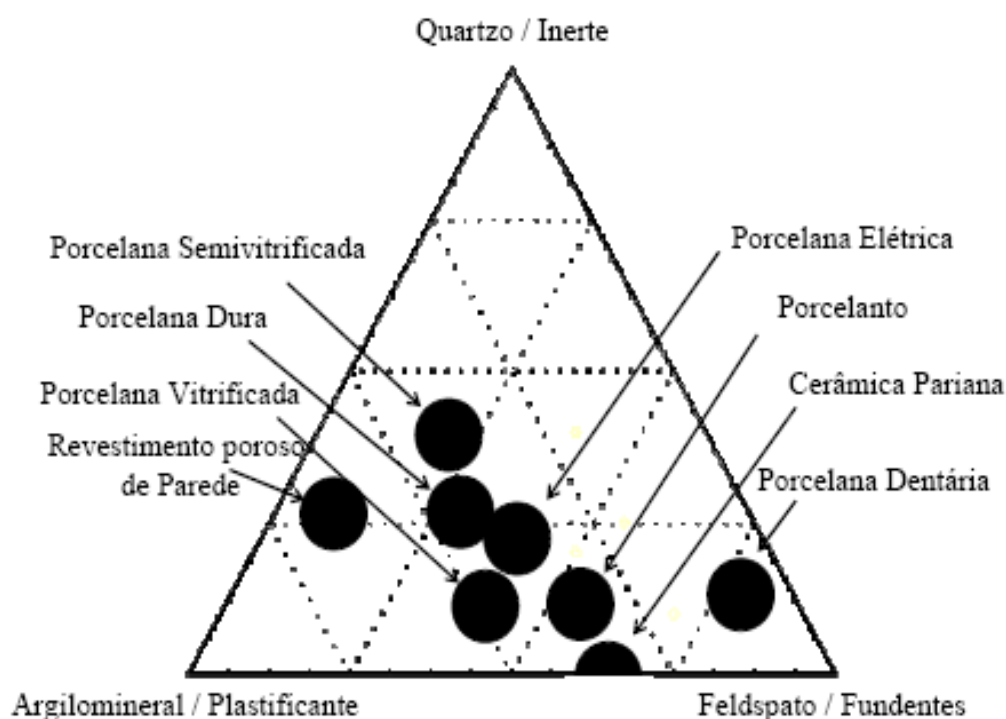
Ambas as matérias-primas devem apresentar baixo teor de óxido de ferro, já que a eficácia dos pigmentos que são adicionados à composição para colori-la, depende diretamente da brancura do produto queimado.

Também se adiciona na mistura, o quartzo com a finalidade de equilibrar as relações de

SiO₂ e alumina para favorecer a formação de mulita durante a queima. Do ponto de vista da composição química, os porcelanatos apresentam em média 70% de SiO₂, 20% de Al₂O₃ e o restante de fundentes, como K₂O, Na₂O, CaO, MgO, além das impurezas, como Fe₂O₃, TiO₂.

Na Figura 08 consta um diagrama triaxial, de composição química, ilustrando a posição do porcelanato.

Figura 8 - Diagrama ternário de representação da composição típica de massas para grés porcelanato



Fonte: Biffi (2002)

Podem ainda entrar na composição de uma massa de grés porcelanato outras matérias-primas que aumentam a fusibilidade na massa. Esses fundentes enérgicos são utilizados quando se tem certa dificuldade em reduzir a absorção de água na massa para valores abaixo de 1%. Os materiais de natureza magnésica, tais como o talco e a magnesita são os mais usados em função de sua eficiência. Apesar das vantagens que aparentemente proporcionam a adição de fundentes enérgicos, o seu uso pode originar diferentes problemas, tais como: a falta de estabilidade dimensional e deformação nas peças obtidas (RODRIGUEZ et al., 2004).

Conforme uma classificação comercial, as massas cerâmicas adequadas para a produção de cerâmica de revestimento podem ser distinguidas em vermelhas e brancas (tal aspecto é evidenciado principalmente após a etapa de queima). Em ambos os casos, as matérias-primas utilizadas são constituídas por duas tipologias fundamentais:

- a) Matérias-primas argilosas;
- b) Matérias-primas complementares (feldspatos, areias feldspáticas, quartzo e calcita).

2.7 PROCESSAMENTO

As novas composições das massas cerâmicas para a obtenção do grés porcelanato sofreram grandes mudanças ao longo dos últimos anos. Tais mudanças têm como justificativa básica o desenvolvimento tecnológico ocorrido na área de equipamentos do setor cerâmico, tais como: moinhos, fornos a rolo, prensas hidráulicas de elevada pressão e precisão e automação do processo, tem permitido desfrutar plenamente as possibilidades oferecidas pelo grau de confiança atingido pela queima rápida.

O aumento do índice de automação e controle permitiu não só incrementar a produção, mas também garantir elevados índices de qualidade, reduzir a quebra de produtos, eliminar gargalos pela supressão de tarefas manuais e aumentar o grau de segurança operacional. Antes, levava de 40 a 50 horas com temperaturas de 1200°C para a obtenção do porcelanato. Com essas melhorias, conseguem-se ciclos de 50 a 70 minutos, a temperaturas que variam entre 1200°C e 1230°C. Os componentes das massas cerâmicas que eram submetidas à queima lenta, devido ao longo tempo de sinterização, tinham tempo de participar das muitas reações que levavam à modificação total da sua composição, com a formação de novos compostos.

Na queima rápida isso não ocorre, visto que os componentes da massa, geralmente, se comportam, no sinterizado, com suas características próprias. A estrutura dos materiais queimados é semelhante às duas composições, contudo, no caso da queima em ciclo lento, podemos encontrar a presença de mulita em alto percentual e a ausência de microporosidade (poros fechados e abertos), propriedades que conferem ao queimado elevada resistência aos ácidos e manchas. No ciclo de queima rápida, formam-se, também, cristais de mulita, que mais do que atribuídos às reações entre todos os componentes, deve-se a uma cristalização no interior dos materiais argilosos

(BIFFI, 2002; BARBOSA et al., 2008).

No Quadro 2, observam-se as evoluções ocorridas nas formulações das massas de grés porcelanato.

Quadro 2 - A evolução das composições para grés porcelanato

Matérias-primas	1985-1990	A partir de 1990
	%	%
Argilas Plásticas	15 a 30	5 a 15
Argilas medianamente Plásticas	-----	10 a 25
Caulins	10 a 30	5 a 10
Feldspatos	20 a 30	25 a 40
Areias feldspáticas	5 a 15	10 a 20
Areias quartzozas	5 a 10	5 a 10
Talco, Dolomita	0 a 5	0 a 3

Fonte: Adaptado de Biffi (2002)

As evoluções nas composições têm como meta gerar um produto acabado que preencha os requisitos de absorção de água quase nula, altos valores de resistência à flexão e a abrasão e escassa manchabilidade. Porém, além das mudanças na massa cerâmica, para obter-se um produto com as características típicas do porcelanato, devem-se levar em consideração as influências causadas pelas condições do processo de produção nas fases fundamentais da dosagem, moagem, prensagem, secagem e sinterização (MORAIS, 2007).

2.8 MOAGEM

2.8.1 Moagem via seca

A preparação da massa cerâmica constitui a primeira fase no processo produtivo de revestimentos cerâmicos. Isso se deve à necessidade da massa preparada propiciar a granulometria, morfologia e umidade adequadas para uma boa fluidez durante o preenchimento da

matriz de compactação. A rigor, essa etapa consiste, basicamente, na granulação da massa cerâmica. O processo de granulação pode ser definido como a aglomeração intencional de partículas finas pela adição de água ou solução ligante, para formar aglomerados de tamanhos controlados denominados de grânulos. Existem diversas formas de se realizar o processo de granulação de pós-finos, entretanto, no setor de revestimentos cerâmicos, essa etapa é, tradicionalmente, feita mediante dois processos distintos denominados de processos de moagem via úmida e processo de moagem via seca (SAMPAIO et al., 2007).

O processo via seca consiste, basicamente, na moagem a seco das matérias-primas, seguido pela granulação do pó fino. Na etapa de moagem são usados moinhos que permitam a obtenção de fina granulometria com elevada superfície específica, que favoreça a gresificação da massa durante o processo de sinterização. A granulação é realizada, geralmente, em granulador de forma senoidal com adição de água. As partículas umidificadas tendem a aglomerar-se em torno de um núcleo para formar grânulos maiores. A aglomeração é causada principalmente pela coesão entre as camadas de umidade que encobre as partículas. Assim, os grânulos são compostos de partículas primárias ligadas entre si por meio de forças superficiais e pontes sólidas. As forças superficiais são forças de *Van der Waals* ou eletrostáticas entre as partículas, ou ainda forças de capilaridade devido à presença de líquido dentro do grânulo. Além disso, a ação mecânica de turbulência no granulador aumenta os contatos entre as partículas, que influencia a taxa de formação dos grânulos. A quantidade de umidade dos grânulos apropriada para a operação de prensagem é ajustada em secador de leito fluidizado. Os pós-granulados, por via seca, têm características tecnológicas próximas às obtidas por via úmida (SAMPAIO et al., 2007).

Uma das maiores conquistas da indústria brasileira de revestimentos cerâmicos foi o desenvolvimento do processo via seca que permitiu a fabricação de revestimentos com características técnicas que superam as exigências das normas internacionais e nacionais e que dificilmente podem ser distinguidos dos produzidos pela tradicional via úmida. A via seca é uma inovação brasileira que, embora seja usualmente chamada pelo mesmo nome, em outros países tem características próprias que não são encontradas em nenhum outro país. No que se refere à qualidade dos produtos de via seca, como mencionado anteriormente, eles superam as exigências das normas e são aceitos em alguns dos mercados mais exigentes do mundo, tais como os USA e vários países da Europa e só não são exportados para mais países e em maior volume devido às

taxas de câmbio desfavoráveis. Atualmente, a via seca é responsável por 69% da produção brasileira de revestimentos cerâmicos (VIEIRA, 2007).

2.8.2 Moagem via úmida

O processo de fabricação é iniciado com a dosagem das matérias-primas mediante uma formulação predeterminada e antes dessa etapa do processo, é necessário um controle rigoroso na pré-liberação das matérias-primas e também da umidade de consumo das mesmas para que a formulação tenha peso real conforme determinada.

A moagem de porcelanatos deve proporcionar elevada finura da massa e, conseqüentemente, elevada gresificação e valor de absorção de água praticamente nulo. Uma moagem não eficiente poderá comprometer a reatividade da massa durante a queima, podendo ocasionar arrancamento de partículas durante a etapa de polimento, além do afloramento de poros fechados à superfície. Além disso, a resistência mecânica após a queima está relacionada com o tamanho dos microporos gerados no interior da peça que depende, entre outros fatores, do tamanho de partículas da massa e da quantidade de viscosidade da fase vítrea presente. Caso a moagem da barbotina seja excessiva, pode haver o comprometimento da etapa de prensagem, resultando em peças com baixa densidade aparente e resistência mecânica a seco, além da excessiva retração linear das placas durante a queima.

Os principais controles realizados na moagem são: densidade, viscosidade e resíduo da barbotina. Quanto menor a viscosidade, com uma máxima densidade, maior será a facilidade de descarga e peneiramento da barbotina e menores serão os custos com atomização. O controle granulométrico é realizado através da avaliação dos resíduos em peneiras e os referenciais geralmente adotados são: 0,5% a 1,0% em malha 325# Tyler (44 μm). A esses valores de resíduo correspondem, normalmente, diâmetros médios de partículas compreendidos entre 15 e 20 μm . Esse grau de finura contribui para aumentar a superfície específica das partículas componentes da massa cerâmica e como tal para aumentar sua reatividade na queima (BIFFI, 2002; ROSSO et al., 2005).

A descarga da barbotina é feita através do seu peneiramento em tanques aéreos, térreos ou subterrâneos. Nessa etapa, é realizada a coloração da barbotina. Após adição do corante, ela deve

permanecer em agitação, no mínimo, 24 horas para a homogeneização da cor (ROSSO et al., 2005).

2.8.3 Atomização

A atomização é uma operação efetuada no processo via úmida e consiste na desumidificação da barbotina obtida no final do processo de moagem. O controle do conteúdo de água é feito através do atomizador, também conhecido por “*spray-dryer*”. O processo consiste na injeção da barbotina a alta pressão (18 a 22 atm) e convenientemente nebulizada dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com o ar a uma temperatura que varia entre 500⁰C e 600⁰C. Com essa mudança brusca de temperatura, consegue-se a evaporação quase que instantânea da água, devido ao elevado coeficiente de troca térmica, causado pelo movimento acelerado das partículas, pela elevada superfície específica das gotas e pelo alto gradiente de temperatura entre o ar e a barbotina. Ao final desse processo é possível obter grãos arredondados com umidade e distribuição granulométrica adequada à prensagem (BIFFI, 2002).

O formato, umidade e tamanho dos grânulos obtidos através do processo de atomização podem afetar a fluidez do pó e, conseqüentemente, o preenchimento do molde na prensa, que por sua vez pode alterar a resistência mecânica àz verde das peças, gerar problemas dimensionais e trincas durante a queima. As técnicas de decoração que envolve duplo carregamento ou granitados (“sal e pimenta”, por exemplo), são diretamente afetadas pela distribuição do tamanho de partículas dos grânulos (ROSSO et al., 2005).

Na atomização é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, afim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grão significam variações na tonalidade do produto acabado. O tempo de repouso da massa recém-atomizada não poderá ser inferior a 36 horas, de forma a garantir a homogeneização da umidade (MORAIS, 2007).

2.8.4 Conformação

Segundo ABNT (2007), as placas cerâmicas de revestimento podem ser conformadas por prensagem, extrusão ou por outros processos. No mercado nacional, na produção de grés porcelanato, somente uma empresa utiliza o processo de conformação por extrusão.

A prensagem é o processo utilizado para a conformação das placas de porcelanato e para as placas cerâmicas para piso e revestimento. Nesse processo de conformação, os pós apresentam teores de umidade que variam, geralmente entre 5,0 e 5,5 % e são comprimidos entre duas superfícies, uma móvel (punção) e a outra fixa (estampo). A pressão impressa provoca uma redução do volume tanto da porosidade intergranular quanto da porosidade intragranular, resultando em um forte adensamento do pó através do rearranjo e uma parcial deformação dos grânulos, permitindo uma elevada densidade à verde do corpo cerâmico. Esta redução de volume de poros se dá através de três mecanismos distintos: do deslocamento e reordenação dos grânulos e da deformação plástica dos grânulos, e estes dois primeiros são referentes à redução da porosidade intergranular e o da deformação e reordenamento das partículas primárias que compõem os grânulos, buscando um maior empacotamento, este referente à redução da porosidade intragranular. Deve-se observar que quase todo o volume de poros eliminado durante a compactação do pó, ou seja, maior densidade a verde maior será a superfície de contato entre os grânulos, aumentando assim, a possibilidade de reação entre os mesmos durante a sinterização (SAMPAIO et al., 2007).

A elevada pressão de conformação influencia os valores de absorção e de retração do sinterizado. No caso de pós muito finos, a pressão de conformação pode chegar 50 a MPa. Geralmente esse valor é utilizado para produtos de cor única por apresentarem granulometria mais fina devido a um maior tempo de moagem. Os produtos decorados são críticos, pois, o desvio na planaridade das peças deve ser mínimo, uma vez que no processo de polimento a camada removida deve ser uniforme para evitar diferenças de tonalidade. Nos casos de confecção de produtos decorados com sais solúveis, a temperatura da peça deve ser rigorosamente controlada de forma a garantir uma penetração de 1,5 a 2,0 mm. O controle da umidade durante a prensagem é um fato a ser observado, pois, alguns defeitos como por exemplo, inchamento dos bordos pode ocorrer quando se tem um teor de umidade inferior a 4% (BIFFI, 2002).

2.8.5 Secagem

A fase de secagem tem como função reduzir a quantidade de água que foi utilizada para a moldagem, de maneira que a sinterização do material seja realizada em tempos industrialmente aceitáveis e, no caso da monoqueima, para aumentar a resistência mecânica do suporte a verde, apresentando valor de carga de ruptura entre 17 e 20 kg/cm², de forma a permitir o seu transporte nas linhas de esmaltação. Devido a sua estrutura relativamente pouco plástica, o porcelanato não apresenta particularidades tampouco diferenças substanciais tanto no ciclo quanto nas condições de trabalho do secador. Nessa fase do processo, deve-se tomar cuidado com a velocidade de secagem das peças, visto que uma secagem superficial muito rápida pode levar ao aparecimento de fissuras quando a água interna tentar migrar para fora da peça. Deve-se, ainda, manter sob controle as variações dimensionais causadas pela secagem em função da quantidade de água liberada para que ocorra a ausência de zonas de retração diferenciada, que induzam ao aparecimento de tensões internas no material (BIFFI, 2002; VIEIRA, 2007).

2.8.6 Decoração

Com o grés porcelanato esmaltado, as cerâmicas reencontraram um produto técnico que o mercado está apreciando sempre mais. Com as tipologias esmaltadas, foi dada uma resposta à exigência do mercado que pedia produtos de qualidade e esteticamente aceitáveis para os ambientes internos em áreas públicas ou privadas (BIFFI, 2002).

Nos casos de confecção de produtos decorados com sais solúveis, a temperatura da peça deve ser rigorosamente controlada, permitindo, assim, garantir uma penetração de 1,5 a 2,0 mm. Os produtos decorados são críticos, pois o desvio na planaridade das peças deverá ser mínimo, já que no processo de polimento a camada removida deverá ser uniforme para evitar diferenças de tonalidade (HECK, 1996).

As características mais importantes dos esmaltes podem ser resumidas nos seguintes pontos:

- a) Elevada resistência à abrasão;
- b) Baixa permeabilidade;
- c) Boa limpabilidade;

d) Ausência de chumbo ou de substância contaminante em geral.

A aplicação do esmalte pode ser feita a úmido ou então a seco, através do uso de granilhas coloridas em fusão, para garantir uma amplíssima gama de cores (BIFFI, 2002).

A esmaltação consiste, basicamente, na aplicação de uma camada de material vítreo no substrato cerâmico. Com a aplicação do esmalte, se busca impermeabilizar, aumentar a resistência ao desgaste e incrementar a resistência mecânica das peças além de desenvolver propriedades estéticas. Essas etapas são críticas na determinação da qualidade do produto final (SANCHEZ et al., 2001).

2.8.7 Sinterização

Durante a sinterização as matérias-primas que contêm minerais alcalinos (ilita, feldspato, etc.) produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que penetre nos poros existentes, que assim são eliminados progressivamente por forças de capilaridade. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina se forma a mulita. O produto sinterizado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas (SILVA, 2008).

No processo de sinterização, ocorrem dois fenômenos contrapostos de forma concomitante durante parte do ciclo. O primeiro mecanismo para a formação de fase vítrea responsável pela densificação do corpo ocorre em virtude da utilização de um elevado teor de matérias-primas fundentes na formulação da massa. Essa fase vítrea formada de elevada viscosidade por força de capilaridade estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, promovendo a densificação do corpo cerâmico concomitantemente durante o ciclo térmico, o gás existente no interior do corpo cerâmico compactado, disperso ao longo de todo seu volume, gases eventualmente formados em razão das reações de oxidação de material orgânico e decomposição de minerais existentes na massa, devem ser eliminados, ou seja, quando a porosidade aparente do corpo cerâmico tende a ser nula, a fase vítrea formada envolve praticamente todos os poros.

Assim, os gases ainda existentes, no interior do corpo, são isolados do meio externo, dando origem à porosidade fechada do produto. Devido à alta tensão superficial da película de fase vítrea

que envolve os poros, o gás passa a ficar aprisionado no interior do compacto, impedido de sair. A partir desse ponto em que os pontos de interconexão entre os poros e o meio externo deixam de existir, os dois mecanismos passam a se confrontar diretamente. O gás aprisionado no interior dos poros dificulta o avanço do fluxo laminar da fase vítrea, e, à medida que esse fluxo avança, a pressão do gás aprisionado no interior dos poros aumenta em função da diminuição do volume dos poros, tornando cada vez mais difícil a densificação. O aumento da temperatura, seguindo-se o ciclo térmico, também contribui para o aumento da pressão interna dos gases, ao mesmo tempo em que reduz a tensão superficial da fase vítrea, até atingir um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros passe a aumentar, gerando o fenômeno conhecido como inchamento dos poros (BRITO, 2009).

2.8.8 Polimento

O objetivo do polimento é obter placas com aparência extremamente brilhosa, o que é uma característica bastante requisitada pelos consumidores de revestimento, pois, além do efeito estético, facilita também a limpeza. Essa operação é uma das últimas etapas da linha de produção. Nessa fase, se empregam abrasivos sucessivamente mais finos para obter uma superfície lisa e brilhosa. Existem dois parâmetros a serem considerados para uma operação perfeita de polimento: número de rotações por minuto dos cabeçotes abrasivos e o número de oscilações e dos setores abrasivos oscilantes. O resultado final dessa operação são placas cerâmicas perfeitamente polidas em nível de espelho e prontas para as fases sucessivas de esquadrejamento e bizelatura (BIFFI, 2002).

2.9 CARACTERIZAÇÃO DO GRÉS PORCELANATO

2.9.1 Absorção de água

O grés porcelanato, dentre as placas cerâmicas, é o produto caracterizado pelos valores mais baixos de absorção de água (absorção d'água é sempre inferior a 0,5%, e frequentemente também inferior a 0,1%). Então, é o produto cerâmico para piso e revestimento mais compacto

que existe e, como tal, dotado de características físico-químicas nitidamente superiores às das dos outros materiais mais porosos. A extrema compactidade é a consequência de uma queima a alta temperatura durante a qual o material sofre uma retração dimensional bastante elevada, fazendo-se notar o alto grau de gresificação em função do desenvolvimento de fase vítrea no decorrer da queima (BIFFI, 2002).

2.9.2 Resistência à flexão

A extrema compactação do grés porcelanato faz com que, entre os materiais cerâmicos para pisos e revestimentos, seja dotado dos maiores níveis de resistência à flexão. Isso está relacionado com a estrutura extremamente compacta que o caracteriza. As espessuras mais difundidas para o grés porcelanato são 8 a 10 mm. Contudo, para usos particulares se atingem espessuras também de 15 a 20 mm. Os valores absolutos de carga a ruptura, em torno de 1960 a 2450 newtons (N), asseguram requisitos mecânicos mais que adequados, mesmo em casos com solicitações mecânicas particulares, como por exemplo, pisos de almojarifados, oficinas mecânicas, laboratórios, etc. Quanto à resistência mecânica à flexão, a norma Europeia (EN 100) faz referência ao valor médio que deve apresentar o $MRF > 27N/mm^2$, para um revestimento prensado e com $AA < 0,5\%$. Segundo a ISO 13006/NR 13818, o porcelanato deverá apresentar o $MFR > 35Mpa$ (ABNT, 1997).

2.9.3 Avaliação microestrutural

As placas cerâmicas de grés porcelanato são caracterizadas por uma microestrutura densa, com uma baixa porosidade e em grande parte fechada. As fases cristalinas estão representadas, fundamentalmente, por grânulos residuais de quartzo e por pequenos cristais e mulita inclusos em uma fase amorfa vítrea. Nesses produtos completamente vitrificados, a porosidade é muito baixa (0,1% como absorção de água, 0,5% como intrusão de mercúrio) e caracterizada por poros relativamente grandes (1-10 μm). A porosidade fechada está em torno de 6% com dimensões dos poros tendencialmente maiores do que aqueles dos poros abertos (BIFFI, 2002).

A avaliação microestrutural é realizada nos corpos cerâmicos queimados através da análise de transformação de fases por técnicas de DRX, como também a formação de mulita e evolução de porosidade por MEV, na superfície de fratura.

2.9.4 Resistência à abrasão

A resistência à abrasão representa a oposição ao desgaste superficial do esmalte das placas cerâmicas, causado pelo movimento de pessoas e/ou objetos, inerente, portanto, somente aos pisos (ABNT, 1997).

Existem dois métodos de avaliação de resistência à abrasão:

- a) Superficial: para produtos esmaltados;
- b) Profunda: para produtos não-esmaltados.

A ABNT (1997), Quadro 3 – Determinação da resistência à abrasão superficial e Quadro 4 - Determinação da resistência à abrasão profunda, normatiza os métodos de ensaios, porém, condiciona a acordo entre as partes com obrigação de informação na embalagem, adotando a mesma classificação do PEI (*Porcelain Enamel Institute*), também adotada pela ANFACER, conforme os Quadros 3 e 4.

Quadro 3 - Classificação de placas cerâmicas esmaltadas quanto à resistência à abrasão superficial

Grupo (PEI)	Classe de abrasão (ABNT)	Resistência á abrasão
0	0	Baixíssima
PEI-1	1	Baixa
PEI-2	2	Média
PEI-3	3	Média alta
PEI-4	4	Alta
PEI-5	5	Altíssima*

Fonte: ABNT (1997).* Altíssima e sem mancha após a abrasão

Quadro 4 - Classificação de placas cerâmicas não esmaltadas quanto à resistência à abrasão profunda (mm³)

Grupo	Resistência à abrasão
Ia	Menor ou igual a 175
Ib	Menor ou igual a 175
IIa	Menor ou igual a 345
IIb	Menor ou igual a 540
III	Não aplicável

Fonte: ABNT (1997)

2.9.5 Resistência ao gelo

Na resistência ao gelo, as placas cerâmicas de grés porcelanato evidenciam a sua máxima garantia advinda da ausência quase que total de porosidade e das suas características microestruturais. A água não consegue penetrar no interior e então não se estabelece o mecanismo de expansão, devido à transformação da água em gelo. É uma característica importante em placas cerâmicas destinadas a terraços, fachadas e sacadas em cidades com temperaturas baixas e câmaras frigoríficas (ABNT, 1997).

2.9.6 Resistência química e ao manchamento

É a capacidade que a superfície da placa tem de não alterar sua aparência quando em contato com determinados produtos químicos ou agentes manchantes. O resultado do ensaio permite alocar o produto em uma classe de resistência para cada agente manchante ou para cada produto químico especificado na norma. Isso decorre do contato da placa cerâmica com produtos de uso doméstico e tratamentos de água de piscina. Os quadros 5 e 6 apresentam as classes de resistência química e ao manchamento (ABNT, 1997).

Quadro 5 - Codificação dos níveis de resistência química

Produto	Concentração	A	B	C
Ácidos e Álcalis	H (Alta)	HA	HB	HC
Ácidos e Álcalis	L (Baixa)	LA	LB	LC
Domésticos		A	B	C

Fonte: ABNT (1997). Nota: A-Alta, B-Média e C-Baixa

Quadro 6 - Resistência à manchas

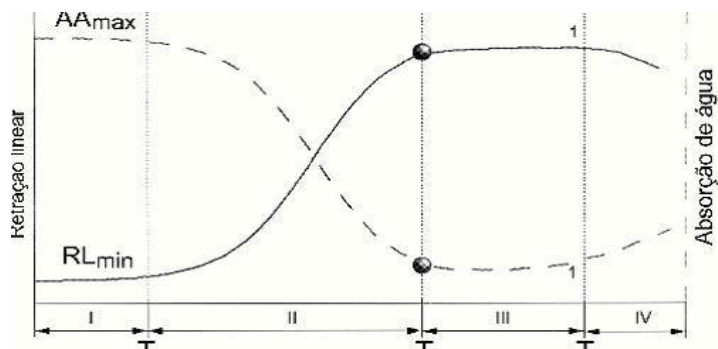
1	Impossibilidade de remoção
2	Removível com ácido clorídrico, acetona, hidróxido de potássio (diluído)
3	Removível com produto de limpeza forte (abrasivo)
4	Removível com produto de limpeza fraco (detergente)
5	Máxima facilidade de remoção (água quente)

Fonte: ABNT (1997)

2.9.7 Curva de gresificação

A gresificação de massas cerâmicas é a medida da evolução da microestrutura do material durante a queima. A curva de gresificação (Figura 09), utilizada em revestimentos cerâmicos, ilustra o comportamento térmico do material em função da temperatura. Normalmente, é representada por dois parâmetros: porosidade e sinterização. A porosidade pode ser medida pela absorção de água (método mais simples e mais utilizado) ou porosimetria de mercúrio, enquanto que a sinterização é medida por retração linear (mais utilizado) ou expansão térmica. A temperatura ótima de queima corresponde àquela em que coincidem o máximo de retração linear com o mínimo de absorção de água. Essa característica é essencial nos revestimentos por implicar estabilidade dimensional nas peças cerâmicas para pequenas variações na temperatura de queima no forno (SANCHEZ-MUÑOS et al., 2002).

Figura 09 - Modelo de curva de gresificação



Fonte: SANCHEZ-MUÑOS et al (2002)

2.9.8 Dilatação térmica

Sob o ponto de vista da dilatação térmica, o grés porcelanato não se distingue de modo significativo das outras placas cerâmicas. Seu valor não se afasta significativamente do valor dos produtos mais porosos, de tal modo a não apresentar riscos particulares na utilização do grés porcelanato que, ao contrário, devido à compactação estrutural, está em condições de não acusar eventuais aumentos dimensionais, contrariamente aos produtos mais porosos, que podem apresentá-los. As placas cerâmicas de grés porcelanato devem possuir, segundo a norma europeia (EN 103), um coeficiente de dilatação térmica linear não superior a $9 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (BIFFI, 2002).

2.10 IMPACTOS ADVINDOS DA MINERAÇÃO E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

De acordo com a Resolução CONAMA 01/86, o impacto ambiental deve ser entendido como:

Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais (BRASIL, 1986, p.1).

Em se tratando dos impactos ambientais referentes à mineração, segundo CPRM (2002), eles englobam cinco categorias: poluição da água, poluição do ar, poluição sonora, subsidência do terreno e mudanças na paisagem.

Como forma de diminuir os impactos gerados pela atividade de mineração e promover o desenvolvimento socioambiental equilibrado é necessário um planejamento consistente na utilização dos recursos minerais com o objetivo de compreender o correto manejo dos recursos naturais não renováveis assim como a efetividade das normas que visam à proteção do meio ambiente e à disciplina da atividade mineradora (PONTES, 2013).

A crescente procura e utilização dos recursos minerais, os múltiplos meios de extração desses recursos e também a sua conseqüente valorização econômica, são os fatores que contribuíram para a existência de disciplinamentos jurídicos dos bens minerais (PONTES, 2013).

O Código de Mineração, Decreto Lei nº 227 de 28/02/1967, determinou, em seu artigo 7º, que o aproveitamento das jazidas depende de alvará de autorização de pesquisa do Diretor-Geral do DNPM, e de concessão de lavra, outorgada pelo Ministro de Estado de Minas e Energia. O artigo 42, do mesmo Decreto-Lei, esclarece que a autorização será recusada se a lavra for considerada prejudicial ao bem público ou comprometer interesses que superem a utilidade da exploração industrial, a juízo do Governo (ANNIBELLI & FILHO, 2007).

Entre os bens públicos referidos no artigo 42 do Código de Mineração, Decreto Lei nº 227 de 28/02/1967, está o bem ambiental, incorporado no ordenamento jurídico brasileiro, em 1988, com a promulgação da Constituição Federal, em seu artigo 225. O bem ambiental é um bem que tem como característica constitucional ser essencial à sadia qualidade de vida, sendo ontologicamente de uso comum do povo, podendo ser desfrutado por toda e qualquer pessoa dentro dos limites constitucionais (ANNIBELLI & FILHO, 2007).

Diante da ressalva anterior, a mineração deve ser realizada tendo como princípio o uso racional dos recursos naturais, seguindo os objetivos e princípios estabelecidos na Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), visando à manutenção do equilíbrio ecológico; a racionalização do uso do solo, do subsolo, da água e do ar; a recuperação de áreas degradadas, dentre outros.

Em âmbito federal as pedreiras devem seguir a Constituição Federal de 1988 e o Código de Mineração (Lei nº 9.314/96), o qual rege a atividade de mineração no território nacional, e

regulamenta o regime de aproveitamento dos recursos minerais explorados no cenário nacional brasileiro.

O arcabouço legislativo quanto à extração de recursos minerais conta ainda com: a Resolução da Secretaria do Meio Ambiente (SMA) 26/93 para estabelecer normas para o licenciamento ambiental de empreendimentos minerários e a Resolução SMA 42/94, que prova os procedimentos de análise do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e do Relatório de Impacto ao Meio Ambiente (RIMA) de empreendimentos minerários, no âmbito da SMA. Continuamente, tem-se a Resolução SMA 6/95 que disciplina a tramitação dos pedidos de licença ambiental para os empreendimentos minerários de forma articulada entre os órgãos subordinados ou vinculados à Secretaria do Meio Ambiente (PONTES, 2013).

Em âmbito estadual as pedreiras devem seguir a Constituição Estadual e algumas Leis Complementares referentes à utilização de recursos naturais e preservação do meio ambiente. Por fim, no âmbito municipal as leis referentes à utilização de recursos minerais são: a Lei Orgânica e o Plano Diretor (ANNIBELLI & FILHO, 2005).

2.10.1 Aproveitamento de resíduos de mineração

Há um crescimento evidente na geração de resíduos minerais nas últimas décadas, principalmente nos países em desenvolvimento. O descarte de resíduos minerais em local inadequado ocasiona um forte impacto ambiental que poderia ser minimizado com a utilização dos mesmos como matéria-prima, como exemplo, para uso em construção civil, porcelanato, etc. (ANJOS & NEVES, 2011).

Segundo Anjos & Neves (2011), a exploração dos recursos naturais desencadeia um processo de contínua degradação, visto que são produzidos resíduos não aproveitados, e que são lançados indiscriminadamente ao meio ambiente. Somado a isto, tem-se que o setor mineral, especialmente o que envolve a extração de argilas, produz resíduos em grande quantidade e em diversos tipos e níveis de periculosidade. Diante deste cenário, torna-se indispensável, e parte seguinte deste trabalho, focar como pode se dar o uso e aproveitamento dos resíduos minerais.

2.10.2 Caulim: Exploração e aproveitamento de resíduos

O caulim é uma das argilas industriais mais utilizadas mundialmente em virtude de suas excelentes propriedades naturais, tais como: brancura, granulometria muito fina das partículas, pequena abrasão e grande inércia ou estabilidade química (MOURA, 1981).

Atualmente, o caulim é utilizado nos mais diversos setores industriais, como o de papel, borracha, plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos e fertilizantes (DNPM, 2001).

A extração e o beneficiamento do caulim produzem uma enorme quantidade de resíduos, estimada em torno de 80 a 90% do volume bruto explorado. Esses resíduos são, em geral, descartados indiscriminadamente em campo aberto, desprezando-se as exigências de utilização de aterros e provocando uma série de danos ao meio ambiente e à saúde da população residente nas regiões circunvizinhas aos “depósitos” de resíduos (REZENDE, et al., 2008). Diante desta realidade, muitos são os estudos e pesquisas que buscam no reaproveitamento dos resíduos do caulim, uma alternativa socioambiental viável.

Tendo-se em vista os modos de extração do caulim, observa-se que o resíduo do processamento do caulim provoca uma série de impactos ambientais ao meio físico e biótico. Um agravante ao descarte indiscriminado dos resíduos de caulim é o seu acúmulo em torno das empresas de mineração há dezenas de anos, o que vem sendo alvo de severas fiscalizações e tem preocupado ambientalistas e pesquisadores, por não ser possível precisar os efeitos futuros das montanhas de resíduos na flora e fauna. O próprio montante de resíduos existente não é precisamente estimado, o que faz com que a imprecisão dobre e que os impactos futuros desses materiais se intensifiquem ainda mais (REZENDE, et al., 2008).

No entanto, para que haja uma possível utilização racional do resíduo, na tentativa de minimizar os seus impactos ambientais, é necessário que seja feito um levantamento, tanto da quantidade de resíduos já existentes e gerados nos pólos de beneficiamento, quanto das características físicas e mineralógicas desses materiais. Com base em dados da quantidade disponível e das características do resíduo, é possível o seu direcionamento para o ciclo produtivo, a fim de utilizar parte do volume de resíduo a ser descartado e economizar matérias-primas não renováveis e energia, de modo a contribuir para o desenvolvimento sustentável.

Contemporaneamente, os resíduos da extração de caulim têm sido utilizados de muitas maneiras: para a produção de blocos solo-cal (ANJOS & NEVES, 2011), blocos de vedação (REZENDE, et al., 2008), na construção civil, etc.

Diante do cerne descrito até o momento, o presente estudo objetivou analisar como o aproveitamento dos resíduos de caulim para a produção de grés porcelanato pode viabilizar benefícios socioeconômicos e mitigar os impactos ambientais provenientes do descarte indevido dos “rejeitos” de produção.

2.10.3 Granito: Impactos ambientais e utilização dos resíduos

O Brasil detém a maior parte das reservas mundiais de granito e ocupa a quinta posição no ranking mundial de extração e comercialização destas rochas ornamentais. A indústria de granito está em ampla expansão e representa incrementos significativos na economia nacional (MENEZES, et al., 2002). Todavia não se podem desconsiderar os problemas ambientais decorrentes desta atividade, em especial a geração de quantidades expressivas de resíduos os quais, em sua maior parte, são descartados de forma inadequada, levando a contaminação dos corpos hídricos e do solo, poluição atmosférica, desfiguração da paisagem e prejuízos à saúde.

Diante do cenário exposto acima, torna-se necessário a busca por um gerenciamento adequado dos resíduos de granito, priorizando o uso de novas tecnologias de reutilização e reciclagem (PREZOTTI, et al., 2004). Neste sentido, basta lembrar que a construção civil é o setor da atividade que consome grande volume de recursos naturais e parece ser o mais indicado para absorver os resíduos sólidos de granitos (MOURA, et al., 2002).

Os resíduos do beneficiamento de granito são basicamente de dois tipos: pedaços de pedras desperdiçadas por possuírem menor qualidade ou pouco valor comercial, e o resíduo de granito (RG) também chamado lama granítica que se caracteriza como sendo a massa mineral resultante dos processos de serragem, polimento e corte (LIMA, et al., 2011).

Em virtude da grande quantidade de resíduos gerada pela extração do granito, muitas são as iniciativas, estudos, e pesquisas que vêm tentando contribuir para uma maior “sustentabilidade” da atividade de extração de granito, especialmente através do aproveitamento destes resíduos na construção civil, ou ainda, para fabricação de tijolos cerâmicos, peças cerâmicas, concreto, etc. (MOURA, et al., 2002).

Em consonância com a ressalva anterior, Lima et al., (2010), afirma que algumas características específicas do RG, como granulometria fina, composição química predefinida e a inexistência de grãos mistos entre os componentes básicos, favorecem seu aproveitamento e reciclagem na produção de materiais cerâmicos como tijolos, telhas, blocos de concreto, dentre outros materiais.

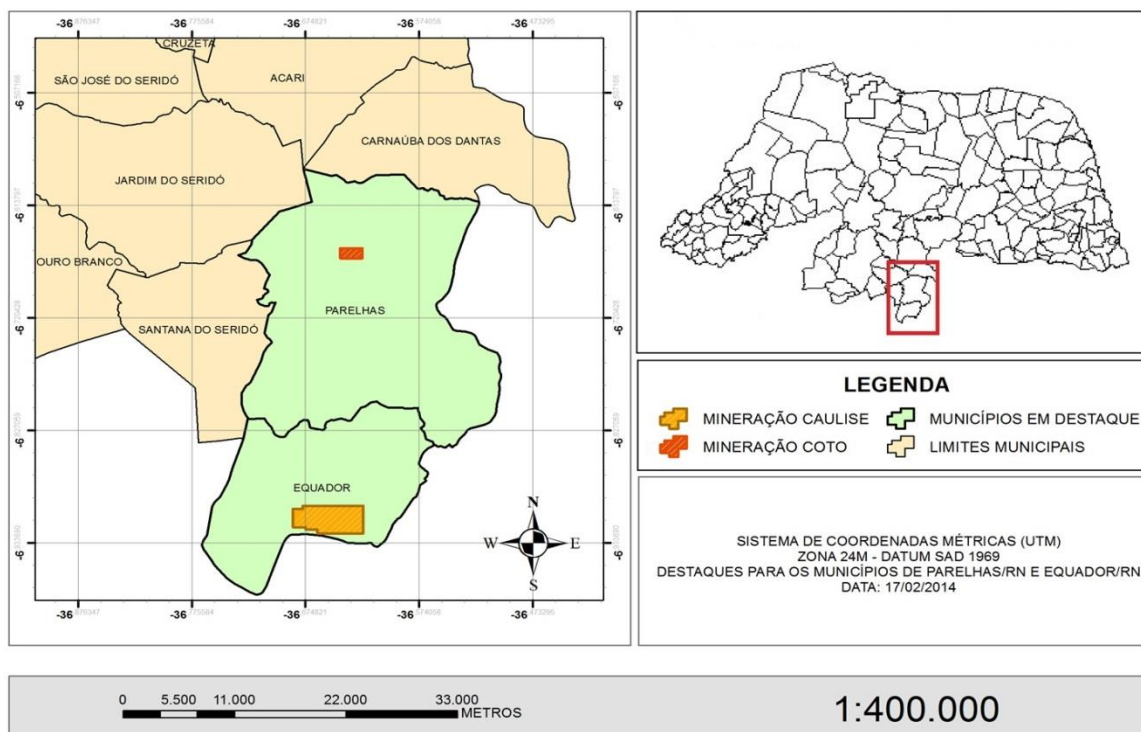
Em suma, sabe-se que grande parte dos processos que envolvem a mineração como atividade econômica, são fontes geradoras de resíduos na forma de gases, líquidos ou sólidos, causando grande degradação ambiental. Nesta perspectiva, nada mais justo que se possa diminuir ao máximo os efeitos (consequências) das atividades minerárias. Assim, objetivou-se concluir, neste trabalho, que é possível o aproveitamento de resíduos de granito para a fabricação de grés porcelanato, contribuindo assim para uma maior “sustentabilidade” no tocante a exploração dos recursos naturais e mitigação dos impactos ambientais provenientes do descarte inadequado dos resíduos de granito.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

Os resíduos analisados foram coletados nos municípios de Equador e Parelhas – RN, nas empresas de mineração CAULISE – Caulim do Seridó Ltda. e COTO Comércio, Importação e Exportação Ltda. (Figura 10), respectivamente, localizado na Província Pegmatítica da Borborema, região sul/central do Rio Grande do Norte.

Figura 10: Mapa de localização da área estudada



Fonte: O Autor (2014)

Tomando-se como referência a capital do Estado, Natal, o acesso pode ser realizado por via rodoviária através das rodovias pavimentadas BR - 226 e BR - 427, estando a 251 Km do município de Parelhas e 302 Km do município de Equador-RN.

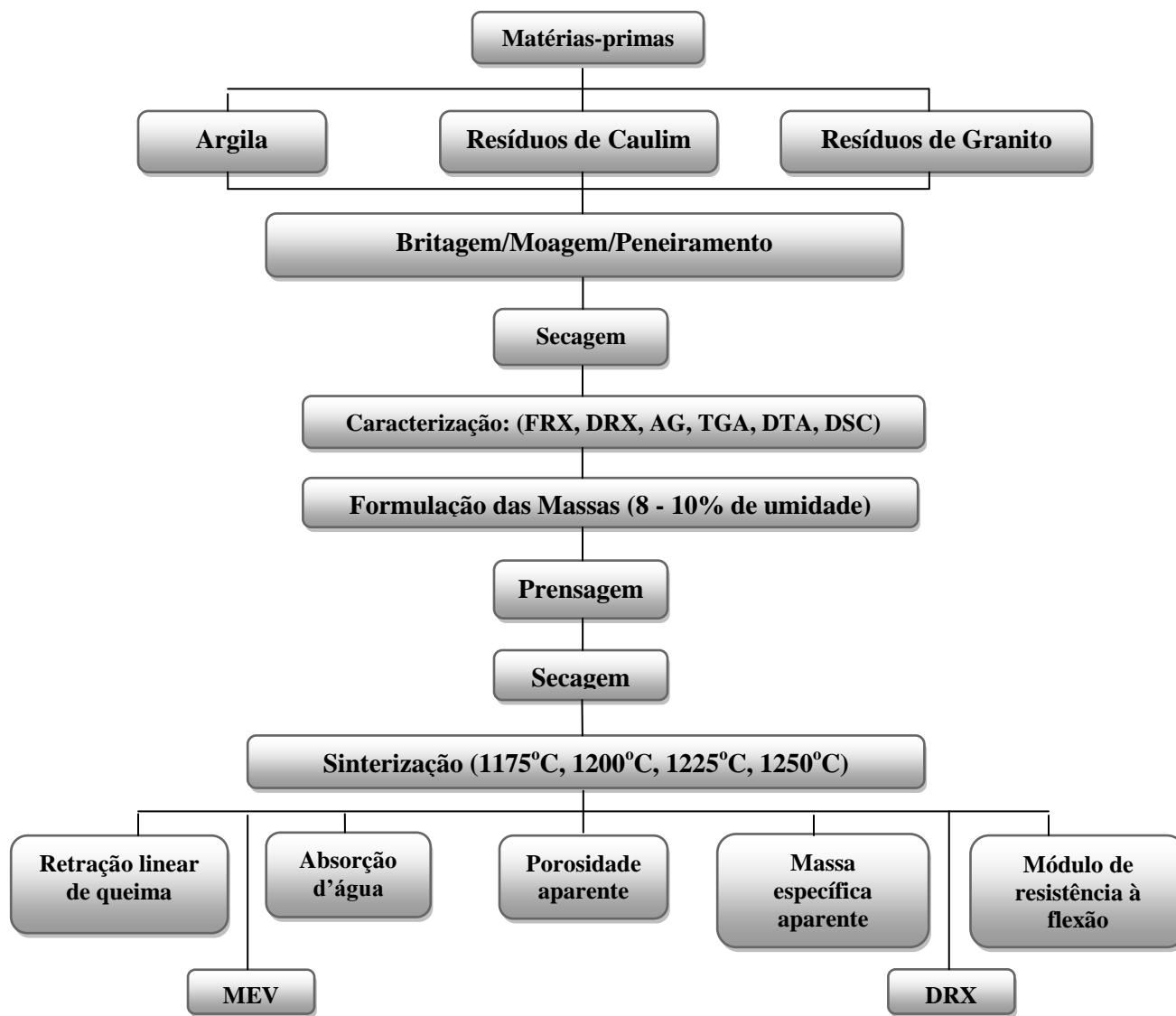
A empresa de mineração CAULISE - Caulim do Seridó Ltda., doadora dos resíduos de caulim, está geograficamente situada a 06°54'10" na latitude S e 36°40'59" na longitude W.

A empresa de mineração COTO Comércio, Importação e Exportação Ltda., doadora dos resíduos de granito, está geograficamente situada a 06°40'00" na latitude S e 36°37'05" na longitude W.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais serão executados de acordo com o esquema apresentado na Figura 11, a seguir.

Figura 11 - Esquema do procedimento experimental



Fonte: O Autor (2012)

3.3 MATERIAIS

3.3.1 Argila

A argila medianamente plástica e que apresenta elevada resistência mecânica a flexão foi coletada no Município de Arês – RN.

3.3.2 Resíduos de granito

Os resíduos de granito foram coletados no pátio de estocagem provenientes da extração e serão aproveitados para a pesquisa, através de doação da empresa de mineração COTO Comércio, Importação e Exportação Ltda., localizada no município de Parelhas - RN.

3.3.3 Resíduos de caulim

Os resíduos de caulim, apresentados na figura 12, foram coletados, após o beneficiamento do minério, quanto aos descartes foram aproveitados para a pesquisa, através de doação pela empresa de mineração CAULISE – Caulim do Seridó Ltda., localizada no município de Equador - RN.

Figura 12 – Pilha de resíduos de caulim da mineração caulise



Fonte: O Autor (2012)

3.3.4 Formulações das massas

As formulações foram analisadas e estão apresentadas no Quadro 7. Em conformidade com a normativa técnica, foram adotadas oito formulações para o desenvolvimento deste trabalho; as quais foram caracterizadas, e em seguida avaliada a pontencialidade da adição dos resíduos para determinar quais as mais favoráveis para o desenvolvimento do grés porcelanato.

Quadro 7 - Formulações das massas cerâmicas para revestimento do tipo grés porcelanato

Matérias-primas	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Argila	50%	50%	50%	50%	45%	45%	45%	45%
Resíduos de caulim	10%	15%	20%	25%	15%	20%	25%	10%
Resíduos de granito	40%	35%	30%	25%	40%	35%	30%	45%
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Fonte: O Autor (2012)

3.4 MÉTODOS

3.4.1 Caracterização química das matérias-primas

A caracterização química tem como objetivo determinar a composição e elementos químicos presentes nas matérias-primas utilizadas. As matérias-primas foram realizadas em 5 (cinco) amostras moídas, peneiradas em peneira de malha 200# Tyler (75µm) e secas em estufa por 24 horas à temperatura de $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$. A composição química foi determinada através de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX), e executada por um equipamento denominado espectrômetro modelo EDX -720 Shimadzu do Laboratório de Processamento Mineral do IFRN.

3.4.2 Caracterização mineralógica das matérias-primas

A caracterização mineralógica por difração de raios-X permite a identificação e quantificação das fases cristalinas dos minerais presentes nas amostras. As matérias-primas com granulometria abaixo de 200# e secas em estufa por 24 horas à temperatura de 110°C , foram

caracterizadas por difração de raios-X (DRX), e executada por um equipamento denominado difratômetro modelo XRD-7000 Shimadzu, no laboratório de Processamento Mineral do IFRN.

3.4.3 Análises térmicas

Segundo o Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA), análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Essa definição também é adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

3.4.3.1 Análise termogravimétrica - TGA

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica na qual uma mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada. A TGA foi realizada em um analisador térmico SDT-Q600 da marca TA Instruments, do Centro de Tecnologias do Gás - RN (CTGÁS), obedecendo aos procedimentos recomendados pelo fabricante.

3.4.3.2 Análise térmica diferencial - DTA

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A DTA foi realizada por um analisador térmico SDT-Q600 da marca TA Instruments, do CTGÁS, obedecendo aos procedimentos recomendados pelo fabricante.

3.4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado. Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas. A DSC foi realizada por um analisador térmico SDT-Q600 da marca TA Instruments, do CTGÁS, obedecendo aos procedimentos recomendados pelo fabricante.

3.5 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na operação de moagem via seca e conformação de placas cerâmicas por prensagem, a análise granulométrica (AG) é de importância fundamental. A distribuição granulométrica da massa cerâmica interfere na estabilidade dimensional à medida que o tamanho, formato, rugosidade e a homogeneização do pó, influenciam no preenchimento do molde de prensagem e empacotamento das partículas, determinando, assim, os pontos de contato onde ocorrem as reações de sinterização, que juntamente com os parâmetros de sinterização irão destacar as propriedades tecnológicas do produto.

A análise granulométrica das matérias-primas e massas com granulometria abaixo de 200#, foi executada através da classificação mecânica por meio do uso de conjunto de peneiras.

3.6 COMPACTAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Para compactação dos corpos-de-prova (CP) foi utilizada uma matriz com dimensões de 60 x 20 x 5 mm, sendo confeccionados 5 (cinco) amostras para cada formulação, totalizando 40 (quarenta) corpos-de-prova, conforme norma (ABNT, 1997). A etapa de compactação mecânica consiste de prensagem em matriz uniaxial à pressão de 15 ton (marca Marcon – Laboratório do

IFRN), com manutenção da pressão máxima por um período de um minuto para estabilização e homogeneização das partículas. Após compactados, os CP foram mantidos em estufa a 110°C por 24 horas, para eliminação de umidade e consolidação da resistência mecânica à verde. Após o período de secagem e arrefecimento em estufa até a temperatura ambiente, foram pesados em balança de precisão e, em seguida, tiveram suas dimensões medidas com paquímetro digital (marca Mitutoyo) com resolução de 0,05 mm.

3.7 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

A etapa de sinterização dos CP foi realizada em forno tipo mufla, marca JUNG, do laboratório de Processamento Mineral do IFRN, em atmosfera natural sob patamar de 60 min e taxa de aquecimento de 5°C/min. As temperaturas de sinterização foram de 1175, 1200, 1225 e 1250 °C e o resfriamento será de forma natural, com o forno desligado e fechado até atingir a temperatura ambiente. Após a sinterização, os CP foram medidos e pesados em balança de precisão.

3.8 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS-DE-PROVA

A caracterização tecnológica dos CP é um dos parâmetros mais importantes no estudo e formulação de massas cerâmicas, já que, através deles, serão classificados de acordo com as normas nacionais e internacionais vigentes, conforme o mercado consumidor a que será destinado. Como parâmetros de caracterização tecnológica para o presente trabalho, serão adotados os valores da média aritmética simples dos cinco melhores resultados obtidos e apresentados em gráficos de: Retração Linear (RL), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Massa Específica Aparente (MEA) e Módulo de Resistência à Flexão em três pontos (MRF).

3.8.1 Retração linear de queima

A retração linear de queima é a medida da variação dimensional linear do CP após sinterização nos parâmetros de temperatura e patamar de sinterização especificado, e espelha o

grau de densificação da mistura (massa) nestas condições (MELO, 2006). A equação (1) expressa os parâmetros para determinação desse ensaio (SANTOS, 1989).

$$RLQ(\%) = \frac{[(L_o - L_F)]}{L_o} \times 100 \quad (1)$$

RLQ – Retração linear de queima

L_o – Comprimento inicial (mm) – verde

L_F – Comprimento final (mm) – sinterizado

3.8.2 Absorção de água

A absorção de água tecnicamente classifica as cerâmicas de revestimento junto a outras propriedades e representa o quanto de água é absorvido pelo corpo cerâmico após a sinterização. Determina sua resistência ao gelo, grau de porosidade e é inversamente proporcional ao grau de compactação.

Para determinação de absorção de água (AA), os CP foram acondicionados em bandeja tipo gaveta com circulação total de água, dotada de pinos verticais, que serão mantidos nessa posição. Em seguida, foram imersos em água destilada, com total submersão, mantendo uma lâmina de água de 5 cm acima da sua borda superior, e submetidos à fervura por um período de 2 horas, e mantendo o nível dinâmico através de bóia mecânica e, em seguida, arrefecidos em água destilada até a temperatura ambiente (ABNT, 1997). Em seguida, os CP foram retirados da bandeja e secos com pano de algodão umedecido para eliminação do excesso de umidade superficial e pesados em balança analítica para determinação da absorção de água, de acordo com a Equação (2), (SANTOS, 1989).

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

AA – Absorção de água (%)

P_u – Peso úmido (g)

P_s – Peso seco (g)

3.8.3 Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) quantifica em percentual o volume total de poros abertos em relação ao volume dos corpos-de-prova. Após a pesagem para determinação da absorção de água (AA), os CP foram depositados em recipiente com água destilada, para então serem pesados utilizando a mesma balança analítica, possuidora de dispositivo para pesagem imersa em água, sendo então determinada a Porosidade Aparente de acordo com a Equação (3), (SANTOS, 1989).

$$PA(\%) = \frac{[(P_u - P_s)]}{(P_u - P_i)} \times 100 \quad (3)$$

PA – Porosidade aparente (%)

Pu – Peso úmido (g)

Ps – Peso seco (g)

Pi – Peso imerso (g)

3.8.4 Massa específica aparente

A massa específica aparente (MEA) é a razão entre a massa do CP e seu volume, que quantifica o volume total de poros fechados dos CP e evidencia seu grau de leveza. Tecnicamente determina o peso por metro quadrado de piso cerâmico. A MEA foi determinada de acordo com a Equação (4), (SANTOS, 1989).

$$MEA = \frac{P_s}{(P_u - P_i)} \quad (4)$$

MEA – Massa específica aparente (g/cm³)

Ps – Peso seco (g)

Pu – Peso úmido (g)

Pi – Peso imerso (g)

3.8.5 Módulo de resistência à flexão

Nos materiais cerâmicos, o módulo de resistência à flexão é proporcional aos defeitos existentes que ocorrem durante o processo de produção dos materiais. Assim, espelham a importância do controle das etapas de produção dos materiais cerâmicos (ACCHAR, 2000).

Os CP foram medidos nas três dimensões após sinterização e submetidos a ensaio de ruptura por flexão em três pontos (ABNT, 1997).

O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado em máquina de Gabrielli – CRAB 424 mod 546 - QD/SIN-11028-50, utilizando a menor célula de carga e dispositivo de carga em três pontos com $L = 38$ mm, com velocidade de aumento de carga $(1 \pm 0,2)$ MPa/s. O Cálculo da MRF foi efetuado de acordo com a Equação (5), (SANTOS, 1989).

$$\text{MRF} = \frac{3 \cdot (F \cdot L)}{2 \cdot (b \cdot h^2)} \quad (5)$$

MRF – Módulo de resistência à flexão (MPa)

F – Força aplicada (N)

L – Distância entre barras de apoio (mm)

b – Largura do CP ao longo da ruptura (mm)

h – Espessura do CP (mm)

3.9 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS CORPOS-DE-PROVA SINTERIZADOS

As análises mineralógicas e microestruturais dos produtos sinterizados foram realizadas através de técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.9.1 Caracterização mineralógica dos corpos-de-prova sinterizados via DRX

Os CP foram moídos, manualmente, até uma granulometria abaixo de 200# e analisados via DRX, analisando-se as fases presentes e as interações ocorridas.

3.9.2 Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura

A caracterização microestrutural por MEV foi efetivada nas superfícies de fratura dos corpos-de-prova sinterizados após ensaio mecânico (MRF), por um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550 do laboratório de Ensaios de Materiais do CTGÁS, utilizando voltagem de aceleração de elétrons entre 20 e 26 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos e suas respectivas discussões e análises.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Avaliação da plasticidade

O quadro 8 mostra os resultados obtidos para os limites de atterberg (IP, LL E LP) da argila, do resíduo de caulim e do resíduo de granito, utilizados nesse trabalho.

Quadro 8 – Valores médios dos limites de atterberg das matérias-primas

Matérias-primas	LL (%)	LP (%)	IP (%)	Classificação (ABNT)
Argila	48,2	38,8	9,4	Medianamente plástica
Resíduo de caulim	47,1	32,7	14,5	Medianamente plástico
Resíduo de granito	*	*	*	Não-plástico

Fonte: O Autor (2014)

A argila utilizada apresentou IP de 9,4% sendo caracterizada como material de plasticidade mediana ($5\% < IP < 15\%$) (ver quadro 2). Como o LL é inferior a 50%, a argila é considerada pouco compressível. A presença de elevado teor de SiO_2 (51,8%), estando relacionado com a presença de caulinita, mica, feldspato e quartzo e um teor de Al_2O_3 (20,3%), correspondente a presença de caulinita e feldspato; conferem a essa argila tais características.

O resíduo de caulim apresentou IP em torno de 14,5% apresentando, portanto, plasticidade mediana, tendendo para plástico ($IP > 15$). Como o seu LL é inferior a 50%, também é pouco compressível.

O resíduo de granito apresentou-se como material não-plástico.

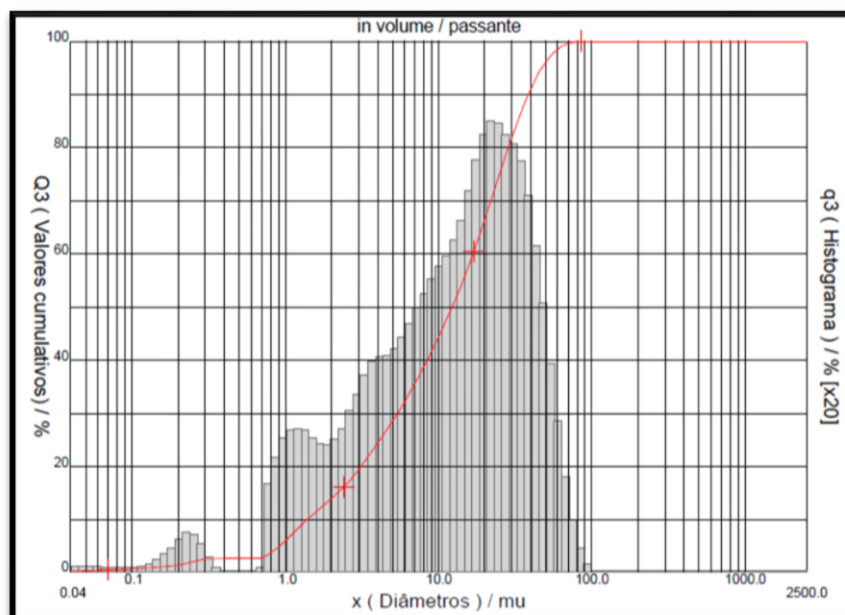
4.1.2 Análise granulométrica

A argila, bem como os resíduos minerais utilizados, passaram pelo processo de cominuição mecânica realizado num almofariz com pistilo e, em seguida, pelo processo de peneiramento, além do ensaio num granulômetro a laser; sendo utilizado na confecção dos corpos-de-prova, material com granulometria abaixo de 200 mesh Tyler (75 μm).

O gráfico relativo à granulometria da argila é mostrado na figura 13. Observa-se que a argila apresenta distribuição modal, com um percentual de partículas (em torno de 90%) com diâmetro de até 38,44 μm . O diâmetro médio foi de 16,59 μm .

A curva da argila apresentou partículas com diâmetro de até 12,24 μm em 50% de sua população e diâmetro de até 1,40 μm em 10%.

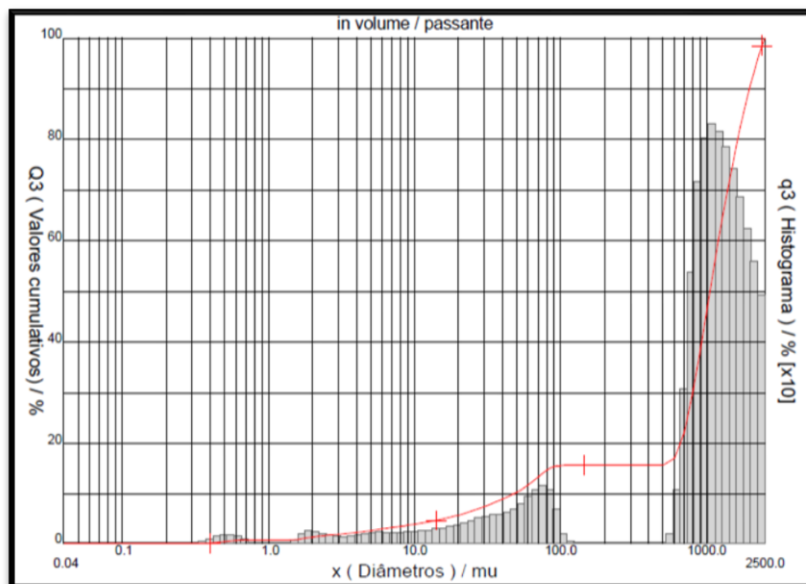
Figura 13 - Granulometria da argila



Fonte: O Autor (2014)

Na figura 14 tem-se o gráfico relativo à granulometria do resíduo de caulim. Este resíduo apresenta distribuição bimodal, sendo o percentual de partículas (em torno de 90%) com diâmetro de até 1970,90 μm . O diâmetro médio obtido foi de 1082,90 μm . A curva apresenta partículas com diâmetro de até 1050,43 μm em 50% de sua população e diâmetro de até 48,01 μm em 10%.

Figura 14 - Granulometria do resíduo de caulim

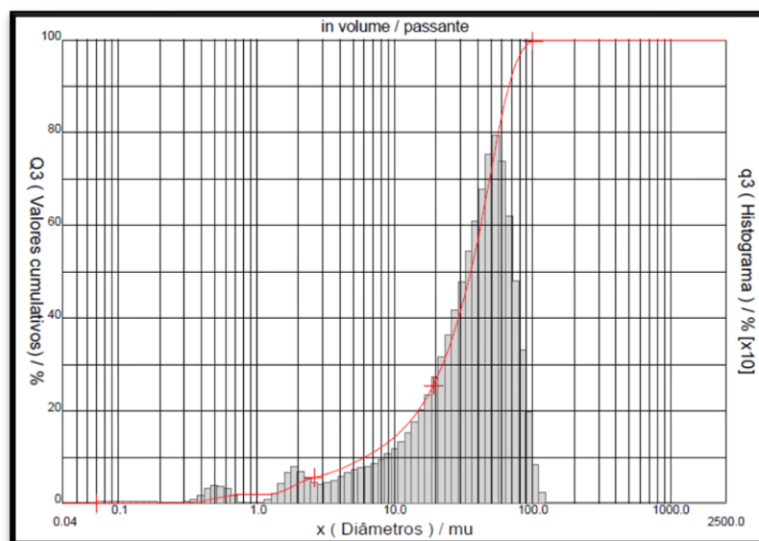


Fonte: O Autor (2014)

O gráfico relativo à granulometria do resíduo de granito é mostrado na figura 15. Observa-se que este resíduo apresenta distribuição modal, com um percentual de partículas (em torno de 90%) com diâmetro de até 67,12 μm . O diâmetro médio foi de 36,55 μm .

Na curva granulométrica observa-se partículas com diâmetro de até 35,52 μm em 50% de sua população e diâmetro de até 6,06 μm em 10%.

Figura 15- Granulometria do resíduo de granito



Fonte: O Autor (2014)

4.1.3 Análise por fluorescência de raios-X

O Quadro 9 apresenta os resultados da análise química obtida por fluorescência de Raios - X (FRX) das matérias-primas utilizadas, argila, resíduos de caulim e granito.

Quadro 9 – Análise química obtida por fluorescência de raios-X (FRX) das matérias-primas

Óxidos presentes	Concentrações em peso (%)		
	Argila	Resíduos de caulim	Resíduos de granito
SiO ₂	51,848	48,182	60,700
Al ₂ O ₃	20,373	36,343	22,115
Fe ₂ O ₃	3,583	1,186	0,942
K ₂ O	1,019	1,318	9,067
TiO ₂	0,931	0,098	-
BaO	0,391	-	-
SO ₃	0,367	0,072	0,215
CaO	0,250	-	0,874
ZrO ₂	0,066	0,007	0,012
Cr ₂ O ₃	0,021	-	-
MnO	0,020	0,075	0,157
SrO	0,011	0,008	-
ZnO	0,010	-	-
Rb ₂ O	0,007	0,013	0,060
NbO	0,006	-	-
MgO	-	0,736	0,482
Ta ₂ O ₅	-	0,032	-
PbO	-	0,013	-
Ir ₂ O ₃	-	0,012	-
Y ₂ O ₃	-	0,006	0,006
Na ₂ O	-	-	3,071
Perda ao fogo - PF	21,100	6,171	1,157

Fonte: O Autor (2013)

A argila apresenta teores elevados de SiO₂ (51,848%) e Al₂O₃ (20,373%), identificando aluminossilicatos na composição, assim como os resíduos de caulim e de granito. Os resíduos de caulim apresentam teores de sílica (SiO₂) de (48,182%) e de alumina (Al₂O₃) de (36,343%), já os resíduos de granito apresentam teores de sílica de (60,700%) e alumina em torno de (22,115%). O composto majoritário apresentado tanto na argila quanto nos resíduos de caulim e granito foi a

sílica (SiO_2), evidenciando compostos como quartzo, mica e feldspato na composição. Os altos teores de SiO_2 indicam a presença de silicatos e sílicas livres. A sílica livre corresponde ao quartzo e derivados, o que propicia uma redução na plasticidade das massas cerâmicas. Os silicatos são argilominerais, micas e feldspatos. Em geral, teores elevados de SiO_2 e Al_2O_3 indicam se tratar de composição química de materiais primários e de argilominerais (quartzo, feldspato e minerais do grupo mica) (MORAES, 2007).

Além de SiO_2 e Al_2O_3 como constituintes majoritários, a argila e os resíduos do caulim e do granito apresentam óxidos de ferro - Fe_2O_3 em sua composição, com maior percentual na argila (3,583%), sendo este constituinte indesejável para componentes cerâmicos de queima clara, pois, confere coloração avermelhada ou amarelada nos corpos cerâmicos após sinterização. O Fe_2O_3 incorporado nas massas cerâmicas reduz a plasticidade, mas também diminui a retração de queima e facilita a secagem das massas, pois propicia a diminuição da resistência mecânica, porém, o pouco que funde durante a sinterização proporciona dureza aos corpos cerâmicos (VIEIRA, 2004). No entanto, as concentrações de Fe_2O_3 apresentadas estão dentro dos valores aceitáveis, tendo em vista que empresas na Europa e no Brasil utilizam matérias-primas com percentuais acima dos valores apresentados para produção de cerâmica de grés porcelanato (VIEIRA, 2007; BIFFI, 2002).

Os elementos apresentados nas composições dos resíduos, em termos quantitativos e qualitativos, encontram-se de acordo com a literatura e apresentam conformidade com as matérias-primas para produção de grés porcelanato. As concentrações dos óxidos de potássio K_2O na argila e nos resíduos, com maior percentual nos resíduos de granito (9,067%), podem ser provenientes de agentes fundentes, ou seja, agentes que atuam no processo de sinterização, no preenchimento dos poros nos corpos cerâmicos (SILVA et al., 2005). De acordo com a literatura esse material tem potencial para aplicação na produção de grés porcelanato, conferindo resistência mecânica aos corpos cerâmicos quando sinterizados acima de 1000°C . O óxido Na_2O encontrado nos resíduos de granito é um agente que age como fundente, diminuindo a refratariedade dos corpos cerâmicos, ou seja, contribuem para o processo de vitrificação e indicam a presença do mineral albita no qual requer moagem e temperatura de sinterização em torno de 1100°C . Os demais óxidos com percentuais abaixo de 1% são considerados impurezas.

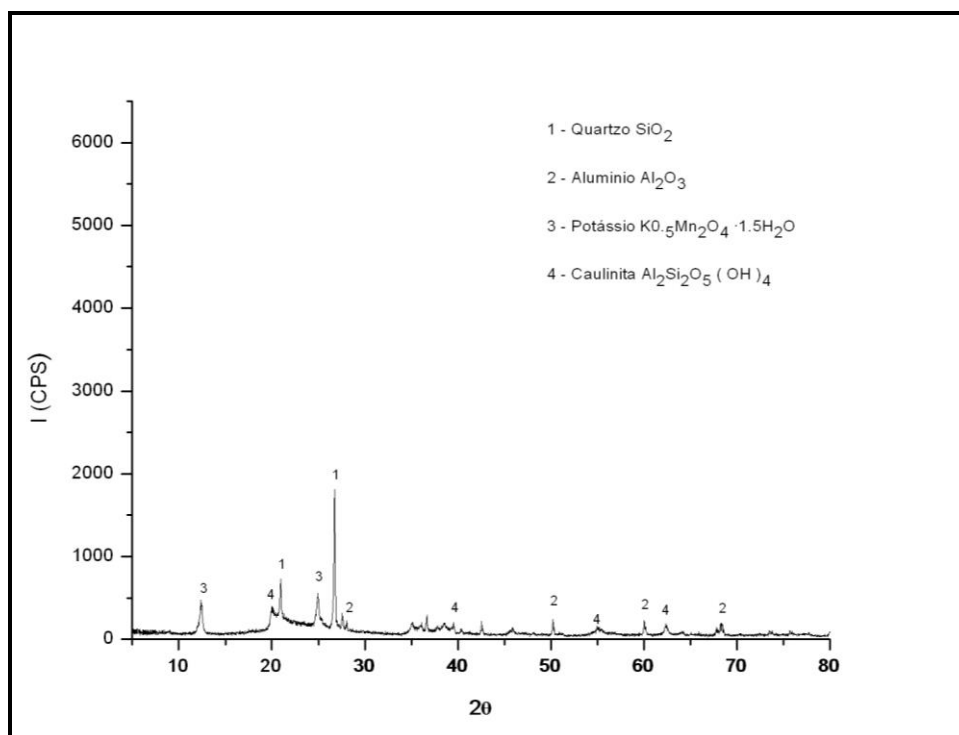
A argila apresentou perda ao fogo de (21,10%), correspondendo a matéria orgânica presente na argila. O resíduo de caulim apresentou perda ao fogo de (6,171%), correspondendo a

matéria orgânica presente e possíveis mudanças de fase. O resíduo de granito apresentou uma perda ao fogo de (1,157%), representando uma pequena quantidade de matéria orgânica presente.

4.1.4 Análise mineralógica por difração de raios-X

A Figura 16 apresenta o resultado da análise mineralógica obtida por difração de raios-X (DRX) da argila. Observa-se as fases mineralógicas de quartzo (SiO_2), alumina (Al_2O_3), minerais a base de óxido de potássio ($\text{K}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Através do resultado observa-se que a argila é do tipo caulínica.

Figura 16 - Difratoograma de raios-X (DRX) da argila



Fonte: O Autor (2013)

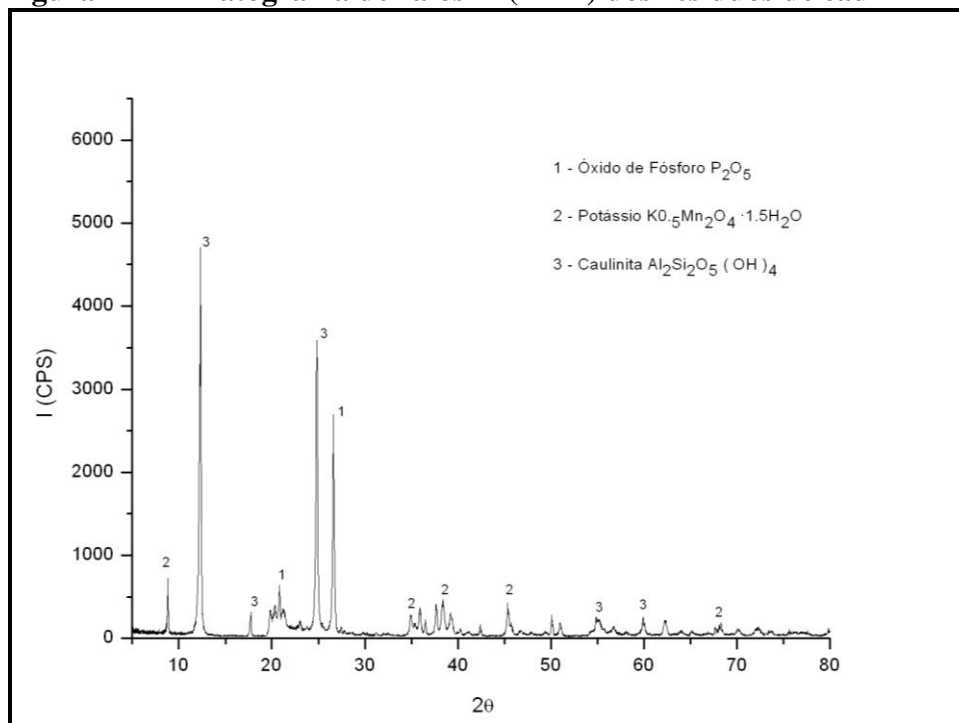
A argila utilizada é constituída basicamente por caulinita e quartzo. O quartzo combinado com o CaO , K_2O contribui para a diminuição da retração linear, já que este funciona como “esqueleto” durante a formação de fase líquida na sinterização. O quartzo possui uma estrutura cristalina trigonal e hexagonal composta por tetraedros de sílica (SiO_2). A caulinita e os óxidos de

ferro determinam, normalmente, a cor e influenciam na estrutura, consistência, infiltração e retenção de água e reações de troca iônica dos solos (VARELA, 2007).

Os resultados da análise mineralógica estão de acordo com os resultados da análise química, conforme apresentados no Quadro 9. Observa-se que os compostos formadores dos minerais quartzo, alumina, óxido de potássio e caulinita são os mesmos apresentados neste quadro.

A Figura 17 apresenta o resultado da análise mineralógica obtida por difração de Raios-X (DRX) do resíduo de caulim. Nota-se a presença das fases mineralógicas de óxido de fósforo (P_2O_5), minerais a base de óxido de potássio ($K_{0,5}Mn_2O_4 \cdot 1,5H_2O$) e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$); apresentando os mesmos elementos de composição com os apresentados nos resultados da fluorescência de raios-X (FRX).

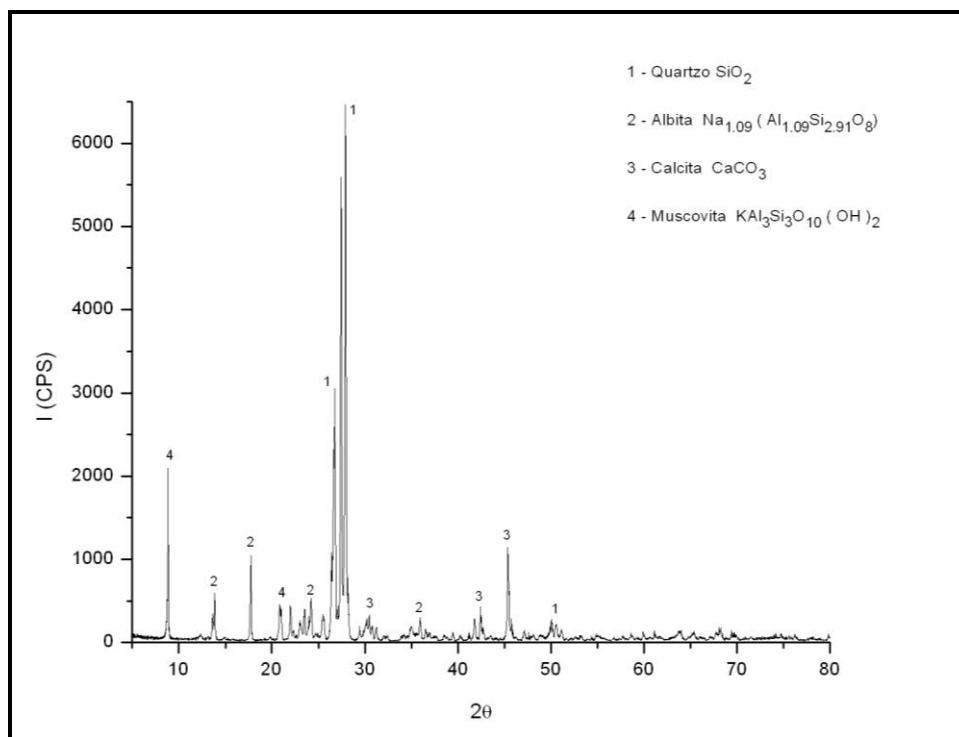
Figura 17 - Difratoograma de raios-X (DRX) dos resíduos de caulim



Fonte: O Autor (2013)

A Figura 18 apresenta o resultado da análise mineralógica obtida por difração de raios-X (DRX) do resíduo de granito. As fases mineralógicas de quartzo (SiO_2), albita [$Na_{1,09}(Al_{1,09}Si_{2,91}O_8)$], calcita ($CaCO_3$) e muscovita [$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$] estão presentes em destaque.

Figura 18 - Difratoograma de raios-X (DRX) dos resíduos de granito



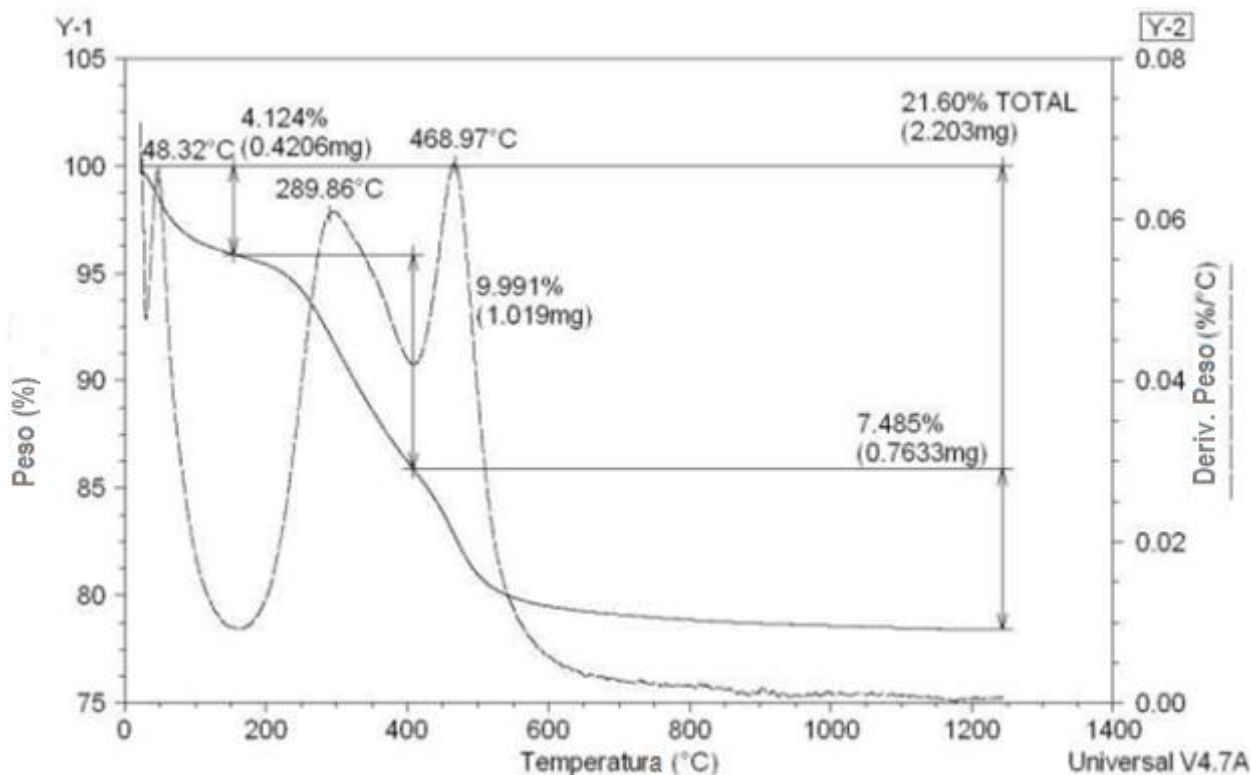
Fonte: O Autor (2013)

A muscovita caracteriza-se pela clivagem basal bem marcada, e de acordo com as impurezas presentes ela pode ser incolor (mais comum), marrom ou rósea. A mica muscovita pode atuar como um fundente em temperaturas elevadas na sinterização dos corpos cerâmicos.

4.1.5 Análises Térmicas – TGA/DSC

A Figura 19 apresenta os resultados das análises térmicas (TGA/ DSC) da Argila. Na curva da TGA da Argila, observa-se uma perda de massa inicial em torno de (4,124%) até a temperatura de 48,32°C, relacionada à perda de água e dos compostos orgânicos. Entre 173,38 e 431,23°C ocorre a maior perda de massa (9,991%), relacionado a desidroxilação da caulinita e do mineral a base de óxido de potássio. Após essa temperatura houve uma perda de massa em torno de (7,485%), apresentando estabilidade térmica entre 550 a 1200°C e uma perda de massa total de (21,60%) (Figura 19).

Figura 19 - Análises térmicas (TGA/ DSC) da argila

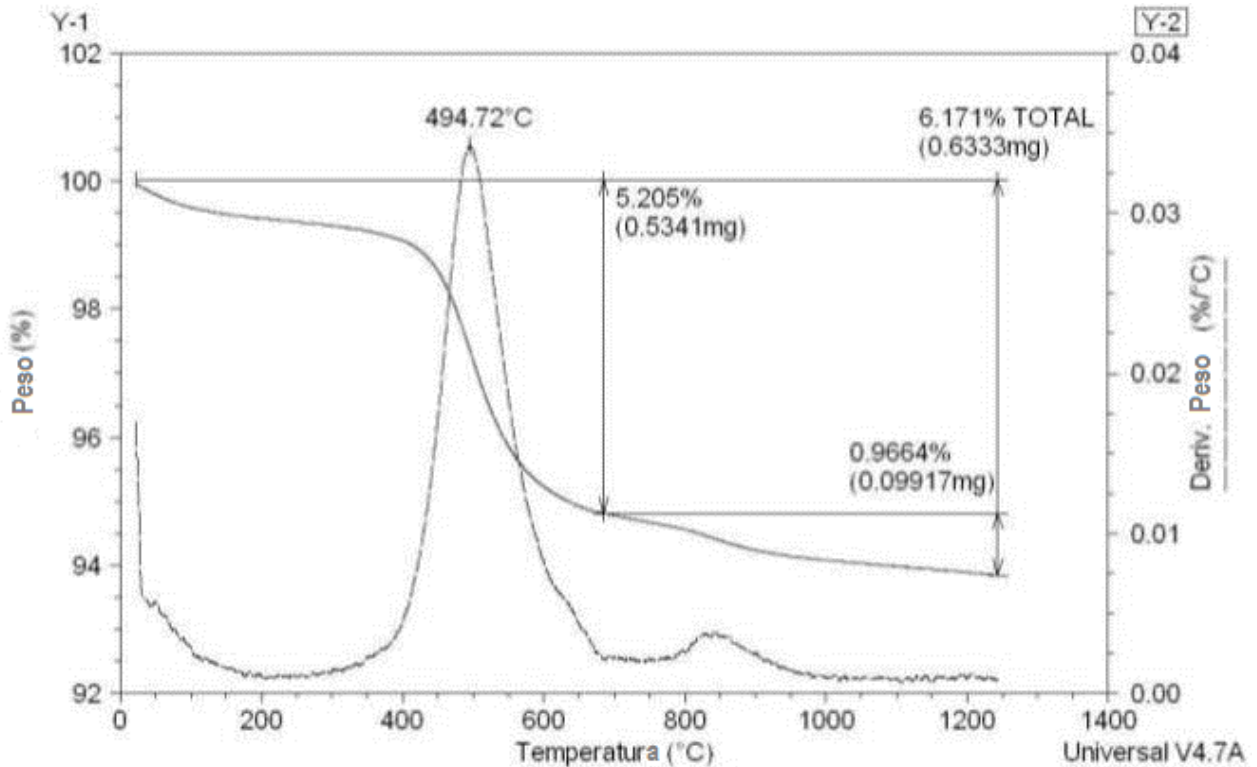


Fonte: O Autor (2013)

Na curva da DSC, Figura 19, observa-se um pico exotérmico a 48,32 e 289,86°C relacionado à liberação de energia da decomposição dos compostos orgânicos e perda de umidade, em torno de 0,4206 e 1,019 mg, respectivamente. Observa-se um pico exotérmico a 468,97°C associada à transformação de fase do quartzo e da caulinita, principalmente do quartzo (SiO_2) pelo fato da argila conter em sua composição o SiO_2 como composto majoritário. A partir de 573°C ocorre a transformação do quartzo ($\text{SiO}_2 - \alpha$) para quartzo ($\text{SiO}_2 - \beta$), observado através da descida da curva nessa faixa de temperatura. Com o aumento da temperatura a caulinita se apresenta bem cristalizada, que pode significar a eliminação do grupo das hidroxilas restantes ou a ruptura das estruturas do grupo de SiO_4 (MORAES, 2007).

A Figura 20 mostra os resultados das análises térmicas (TGA/DSC) dos resíduos de caulim. Na curva da TGA dos resíduos de caulim, observa-se uma perda de massa em torno de (5,205%) até a temperatura de 680°C, relacionada a perda de íons hidroxila da caulinita e do mineral a base de óxido de potássio.

Figura 20 - Análises térmicas (TGA/ DSC) dos resíduos de caulim

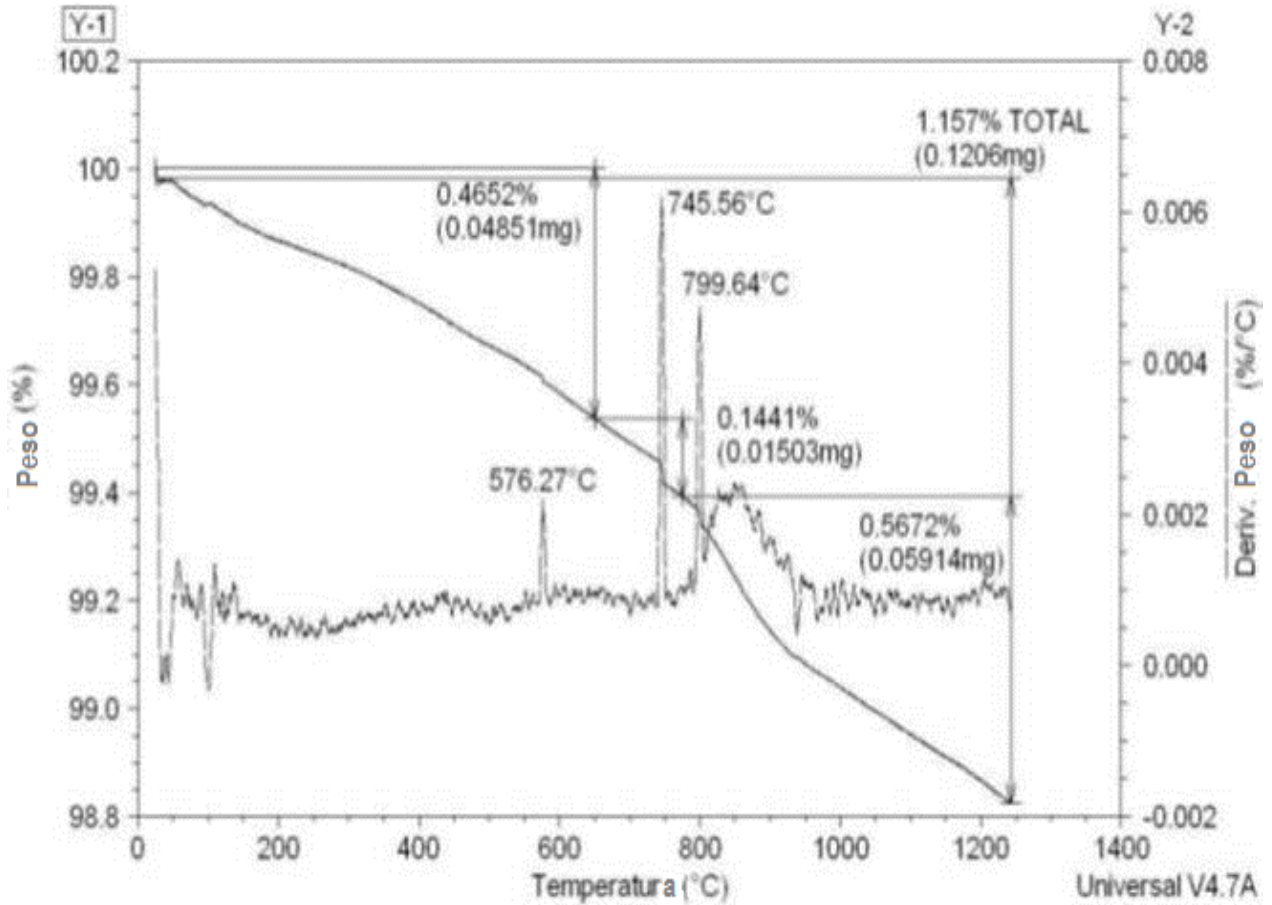


Fonte: O Autor (2013)

Entre 710 e 1200°C ocorre uma perda mássica, (0,9664%), relacionada a mudança de fase da caulinita para a metacaulinita, fases apresentadas no DRX (Fig. 17). A amostra apresentou uma perda de massa total de (6,171%). Na curva da DSC observa-se um pico exotérmico a 494,72°C associada à transformação de fase da caulinita para a metacaulinita.

A Figura 18 apresenta os resultados das análises térmicas (TGA/ DSC) dos resíduos de granito. Na curva da TGA dos resíduos de granito nota-se uma perda de massa inicial em torno de (0,4652%) até a temperatura de 630°C, relacionada à perda de água e dos compostos orgânicos. Entre 650 e 780°C ocorre perda de massa, (0,1441%), relacionado a desidroxilação da muscovita e do quartzo, fases apresentadas no DRX (Fig. 18). Houve uma perda de massa total de (1,157%), apresentando valor inferior a perda de massa total da argila e dos resíduos de caulim, isso se deve ao fato dos resíduos apresentarem componentes majoritários não-plásticos, com maiores quantidades de fundentes.

Figura 21 - Análises térmicas (TGA/ DSC) dos resíduos de granito



Fonte: O Autor (2013)

Na curva da DSC observa-se um pico exotérmico a 576,27°C relacionado à liberação de energia associada à transformação de fase do quartzo. A partir de 573°C ocorre a transformação do quartzo ($\text{SiO}_2 - \alpha$) para quartzo ($\text{SiO}_2 - \beta$), observado através da subida da curva nessa faixa de temperatura. Observa-se um pico exotérmico na temperatura de 745,56 e 799,64°C, relacionada às transformações de fases da muscovita.

As figuras 22, 23 e 24 apresentam as curvas da análise térmica diferencial (DTA) da argila, do resíduo de caulim e do resíduo de granito, respectivamente, utilizado neste trabalho.

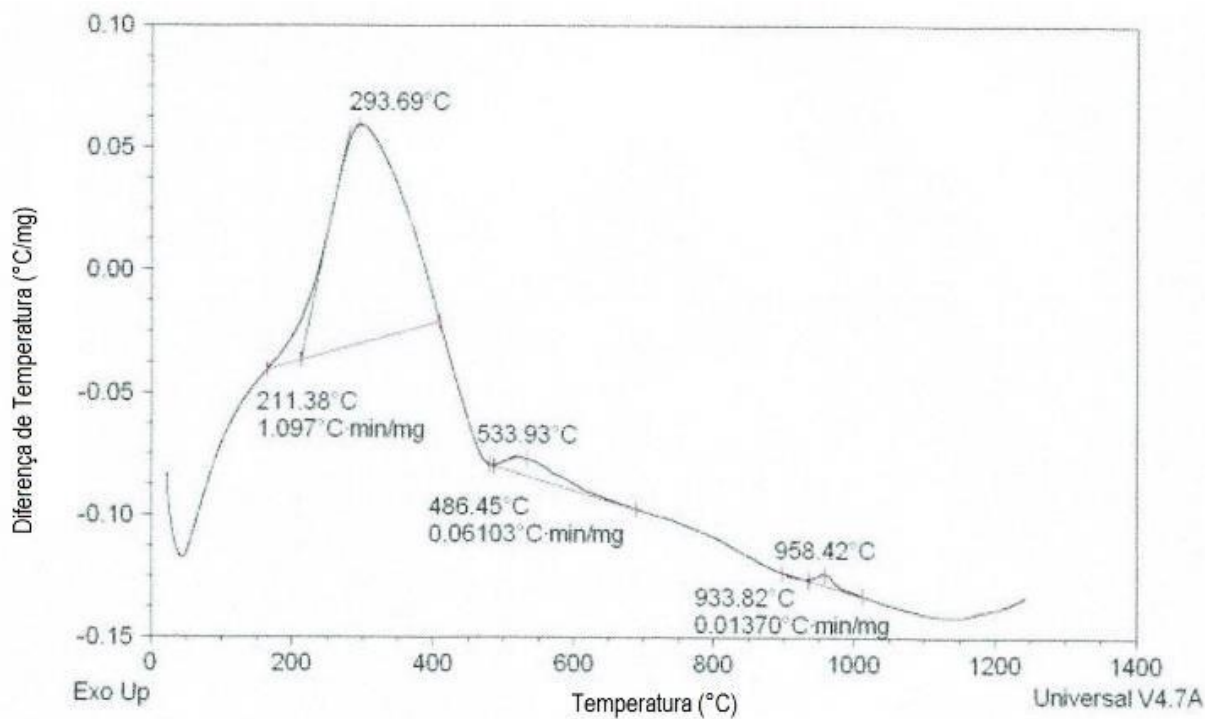
Na figura 22, correspondente ao DTA da argila de Arês-RN, percebe-se a presença de dois picos endotérmicos e três picos exotérmicos.

O primeiro pico endotérmico (\downarrow) ocorre em torno de 50°C. Isto se deve a eliminação de água livre, que se encontra sobre a superfície das partículas da argila.

O segundo pico endotérmico encontra-se na faixa de 486,45°C, numa faixa que corresponde a eliminação dos íons OH⁻ da estrutura cristalina.

Na faixa de 293,69°C ocorre o primeiro pico exotérmico correspondendo a decomposição de compostos orgânicos e do potássio (KO₅Mn₄.1,5H₂O), seguido de um pico exotérmico em 533,93°C, correspondendo ao início das transformações de fase do quartzo e da caulinita presentes. Na temperatura de 958,42°C ocorre o último pico exotérmico correspondendo a decomposição dos óxidos presentes.

Figura 22 – DTA da argila



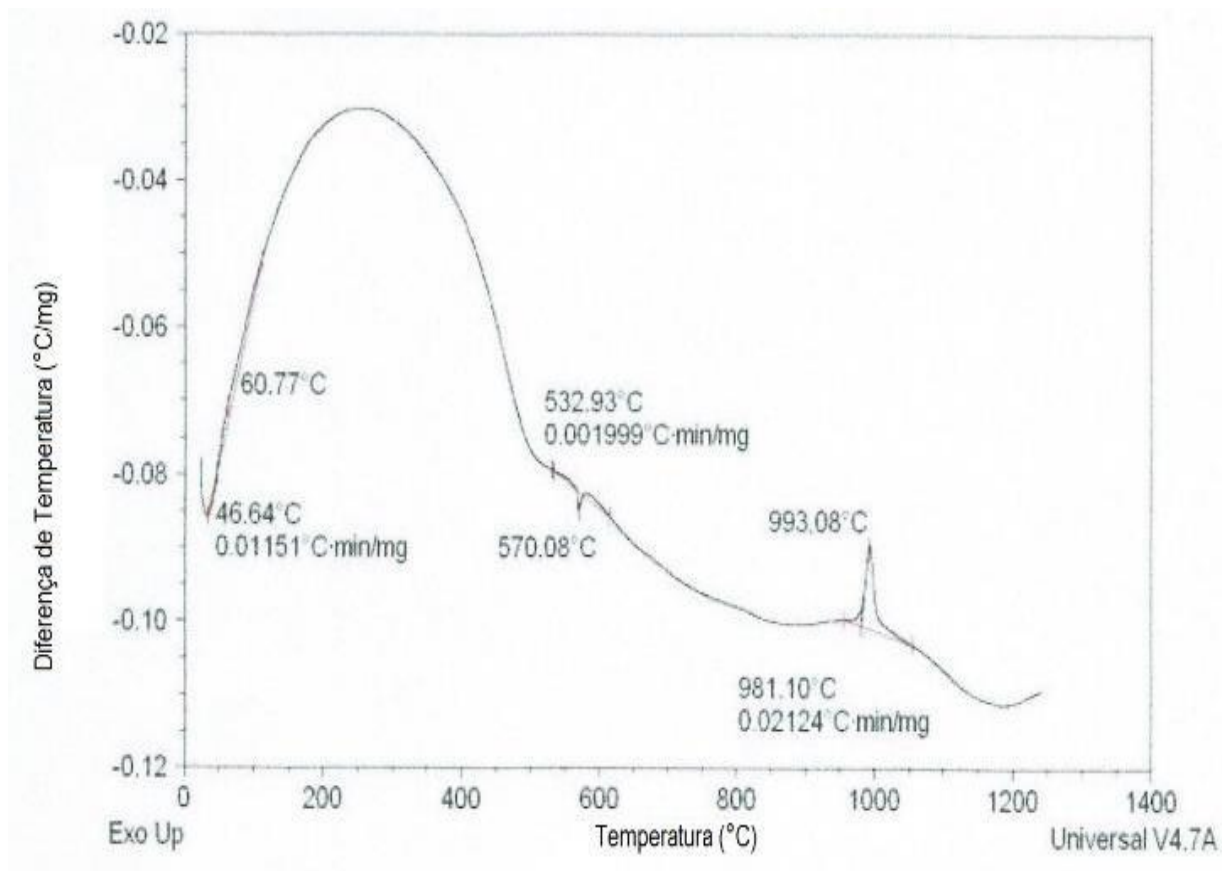
Fonte: O Autor (2014)

Na figura 23, correspondente ao DTA do resíduo de caulim, percebe-se a presença de dois picos endotérmicos e dois picos exotérmicos. O primeiro pico endotérmico (↓) ocorre na temperatura de 46,64°C. Isto se deve a eliminação de água livre, ou seja, água de superfície. O segundo pico endotérmico encontra-se na temperatura de 570,08°C, numa faixa que corresponde a eliminação dos íons OH⁻ da estrutura cristalina (água molecular e hidróxidos presentes).

Na temperatura de 532,93°C ocorre o primeiro pico exotérmico correspondendo ao início das transformações de fase da caulinita em metacaulinita. O último pico exotérmico ocorre em

993,08°C, correspondendo as transformações dos óxidos presentes e início da fase de cristalização.

Figura 23 – DTA do resíduo de caulim



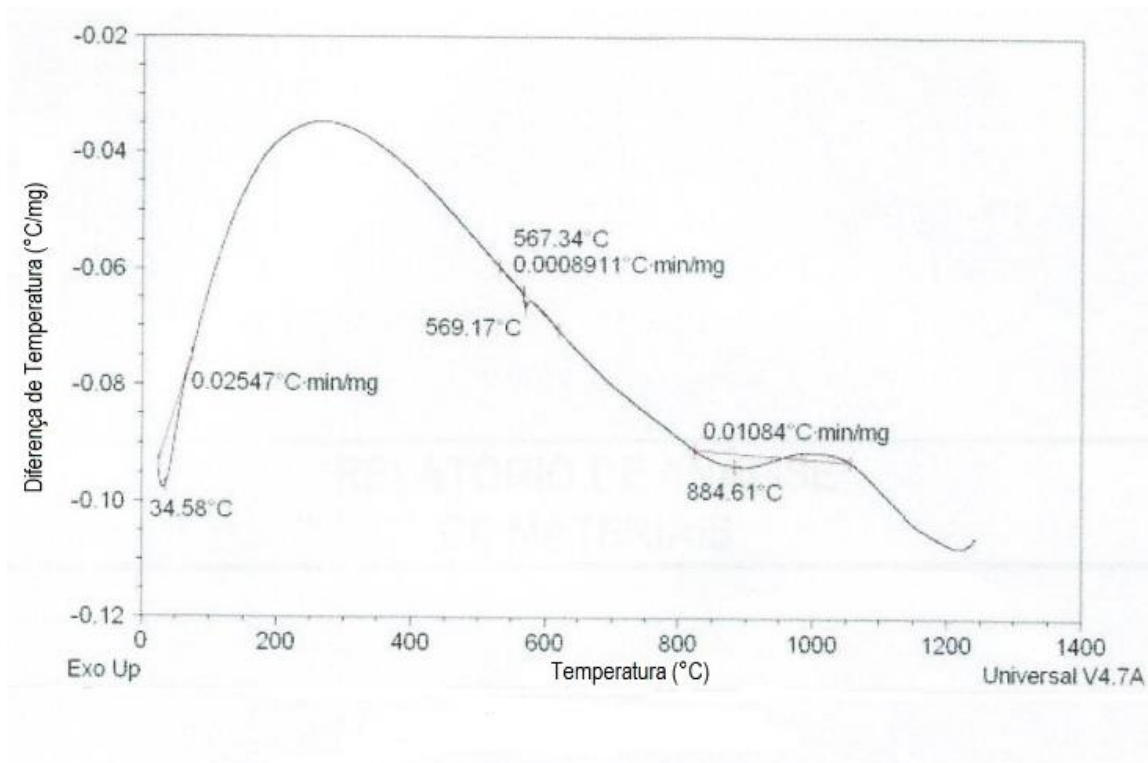
Fonte: O Autor (2014)

Na figura 24, correspondente ao DTA do resíduo de granito, percebe-se a presença de três picos endotérmicos. O primeiro pico endotérmico (↓) ocorre na temperatura de 34,58°C. Isto se deve a eliminação de água livre, ou seja, água de superfície.

O segundo pico endotérmico encontra-se na temperatura de 567,34°C, numa faixa que corresponde a eliminação dos íons OH⁻ da estrutura cristalina (água molecular e hidróxidos presentes).

Na temperatura de 884,61°C ocorre o último pico endotérmico, denotando a desidroxilação da muscovita.

Figura 24 – DTA do resíduo de granito



Fonte: O Autor (2014)

4.1.6 Análise mineralógica por difração de raios-X das formulações

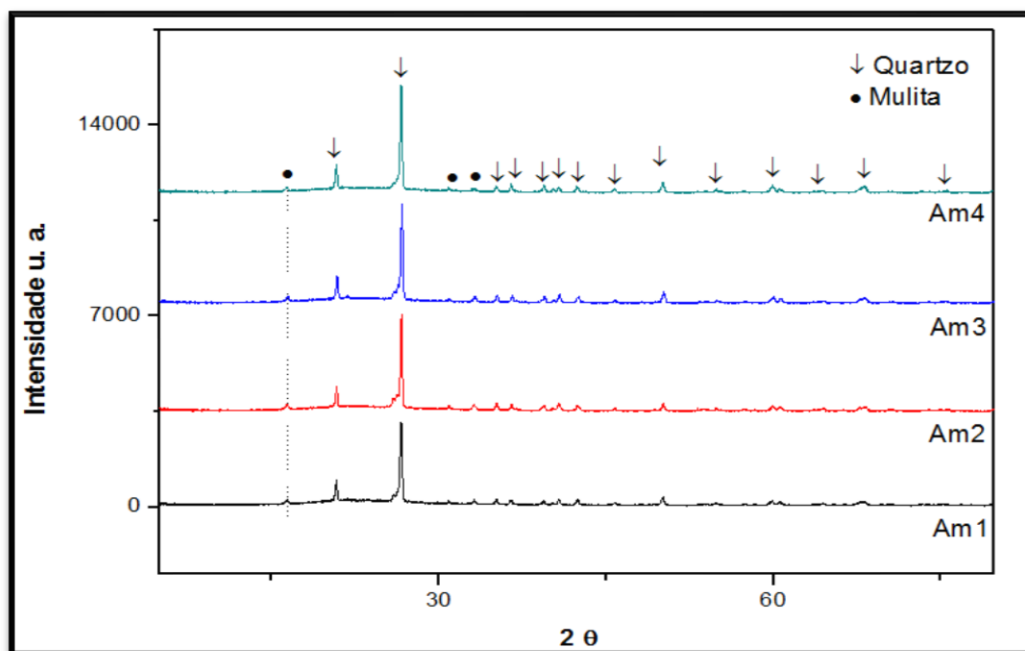
Os difratogramas das formulações relativos a todas as faixas de temperaturas de sinterização utilizadas, estão representados na figura 25. Neles é possível perceber as mudanças de fase que aconteceram durante o processo de queima.

Conforme apresentado na análise de FRX das matérias-primas, as formulações são ricas em quartzo. Dessa forma, pode-se perceber a sua presença em todos os difratogramas relativos às formulações com resíduo de granito e caulim.

Nas temperaturas de queima utilizadas neste trabalho (acima de 1100°C), o quartzo encontra-se na forma de sílica vítrea, contribuindo para a formação do vidrado; além de contribuir para fornecer excelentes propriedades tecnológicas ao produto final.

Além do quartzo, percebe-se a presença de mulita que é uma fase cerâmica obtida pela reação entre alumina e sílica em temperaturas elevadas e amplamente utilizada em refratários devido as suas excelentes propriedades, tais como: elevada refratariedade e alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, a erosão e ao ataque químico.

Figura 25 – DRX das formulações: amostra 1 – 1175°C, amostra 2 – 1200°C, amostra 3 – 1225°C e amostra 4 – 1250°C



Fonte: O Autor (2014)

4.2 ENSAIOS TECNOLÓGICOS DAS FORMULAÇÕES

4.2.1 Retração linear de queima

O Quadro 10 mostra o resultado do ensaio de retração linear de queima realizado nas formulações, com os seus respectivos desvios padrões e nas diferentes temperaturas de queima. A figura 26 mostra a representação gráfica desses valores obtidos.

Notadamente, as formulações apresentaram um aumento crescente na retração linear de queima com o aumento de temperatura de queima; apresentando os menores valores na temperatura de 1175°C e os maiores a 1250°C.

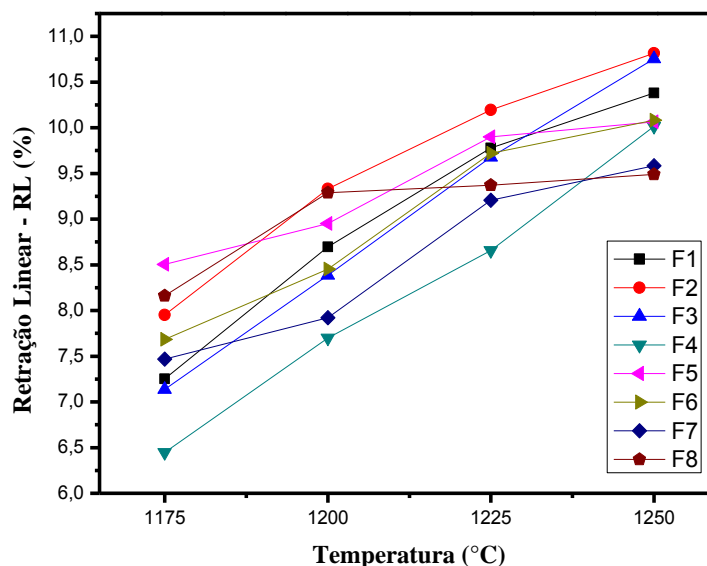
Os resultados da retração linear de queima dos corpos-de-prova das formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8 estão apresentados na Figura 26.

Quadro 10 – Valores médios de retração linear de queima (%) das formulações após a queima

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	7,253 ±0,12	7,953 ±0,09	7,136 ±0,08	6,446 ±0,39	8,504 ±0,11	7,683 ±0,06	7,468 ±0,19	8,162 ±0,19
1200°C	8,695 ±0,16	9,332 ±0,09	8,387 ±0,11	7,699 ±0,18	8,953 ±0,09	8,452 ±0,16	7,921 ±0,14	9,288 ±0,12
1225°C	9,779 ±0,05	10,194 ±0,03	9,677 ±0,01	8,658 ±0,03	9,899 ±0,05	9,722 ±0,03	9,206 ±0,09	9,370 ±0,02
1250°C	10,382 ±0,18	10,814 ±0,05	10,756 ±0,11	10,017 ±0,11	10,065 ±0,21	10,084 ±0,10	9,583 ±0,11	9,490 ±0,11

Fonte: O Autor (2014)

Figura 26 - Ensaio de retração linear de queima (%) dos corpos-de-prova



Fonte: O Autor (2013)

Na temperatura de 1175°C, observa-se uma variação da retração linear de queima dos corpos-de-prova entre 6,44% (F4) e 8,51% (F5), apresentando uma maior retração linear de queima para os corpos-de-prova da formulação F5, devido a elevada quantidade de resíduos de granito, 40%, e menores quantidades de materiais plásticos, argila e resíduos de caulim, com percentuais de 45 e 15%, respectivamente. Confirma-se que a formulação F5 apresenta maiores percentuais de materiais não-plásticos, devido à presença dos resíduos de granito, bem como o alto

teor de fundentes. Observa-se que quanto maior a presença de materiais não-plásticos (resíduos de granito) nas massas, maior será a retração linear.

Observa-se a retração linear de queima dos corpos-de-prova sinterizados na temperatura de 1200°C de todas as formulações. Os percentuais de retração linear variam entre 7,69% (F4) e 9,33% (F2), sendo justificados os maiores percentuais de retração linear nos corpos-de-prova da formulação F2 devido à quantidade de resíduos de granito, 35%, também devido estes apresentarem o quartzo como fase marcante. Os resíduos de granito incorporados nas massas cerâmicas atuam como formadores de “esqueleto” do corpo-de-prova cerâmico no processo de sinterização, proporcionando à formação de fase líquida e preenchendo os poros do corpo cerâmico, influenciando dessa forma na absorção de água, porosidade e na resistência mecânica dos corpos cerâmicos. De acordo com o gráfico da Figura 26, na temperatura de 1225°C, os corpos-de-prova das formulações apresentaram uma variação de retração linear entre 8,66% (F4) e 10,19% (F2), sendo justificada uma maior retração na formulação F2 pelo teor de resíduos de granito na composição da massa cerâmica, assim como na temperatura de 1200°C.

Na temperatura de 1250°C, observa-se uma variação de retração linear de queima entre 9,49% (F8) e 10,81% (F2). Assim como nas temperaturas de 1175°C e 1200°C, a formulação F2 apresenta maiores valores devido o percentual de materiais não-plásticos (resíduos de granito) incorporados na massa cerâmica. Observa-se que a retração linear de queima dos corpos-de-prova das formulações aumenta progressivamente com o aumento da temperatura de sinterização, no qual evidencia a forte influência da temperatura na retração linear de queima dos corpos de prova. Sendo atribuído este comportamento a perda de massa dos corpos-de-prova, conforme apresentado nos resultados das análises térmicas e a reatividade dos pós de elevada sinterabilidade das formulações; além da formação de fases líquidas e a concentração de resíduos incorporados.

Todas as formulações apresentam um aumento substancial da retração linear de queima com o aumento da temperatura de sinterização de 1175°C para 1250°C. Esse aumento da retração linear pode está relacionado às reações de redução que ocorrem durante a sinterização, provocando a expansão dos corpos-de-prova, isso devido ao aprisionamento de gases liberados do interior dos corpos-de-prova durante as reações, sendo prejudiciais a resistência mecânica e a absorção de água do material. Observa-se que as formulações F4 e F7 sofreram menor retração nas temperaturas de sinterização. Acredita-se que isso se deu pelo fato de ambas misturas

conterem menores teores de resíduos de granito e maiores teores de resíduos de caulim, assim como a presença de aluminossilicatos amorfos, onde também atuam na refratariedade, estabilizando as dimensões dos corpos-de-prova.

4.2.2 Absorção de água

O Quadro 11 mostra o resultado do ensaio de absorção de água realizado nas formulações, com os seus respectivos desvios padrões, nas diferentes temperaturas de queima. A figura 27 mostra a representação gráfica dos valores obtidos.

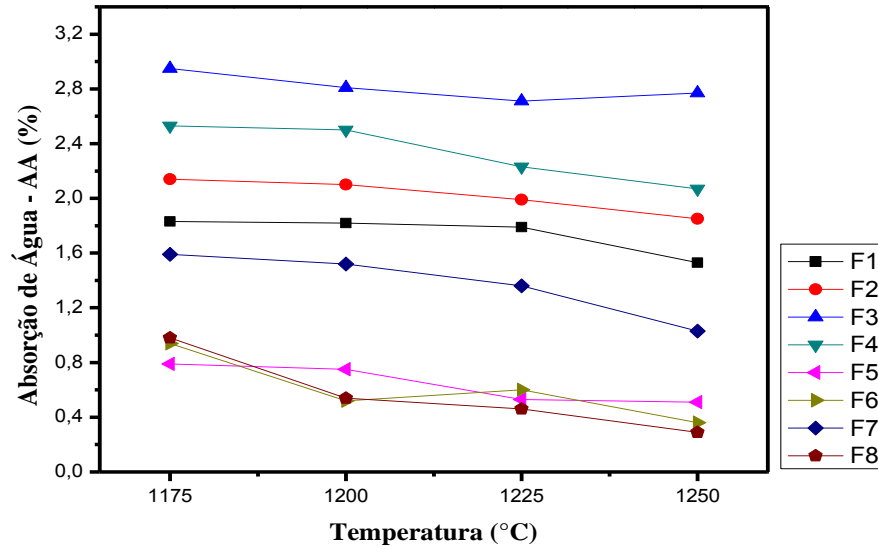
Observa-se que o resultado de absorção de água na argila, bem como nas formulações, estão coerentes com os resultados obtidos no ensaio de retração linear apresentados na figura 26.

Quadro 11 – Valores médios de absorção de água (%) das formulações após a queima

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	1,83 ±0,16	2,14 ±0,04	2,95 ±0,03	2,53 ±0,17	0,79 ±0,07	0,94 ±0,08	1,59 ±0,05	0,98 ±0,24
1200°C	1,82 ±0,05	2,1 ±0,21	2,81 ±0,03	2,5 ±0,11	0,75 ±0,03	0,52 ±0,06	1,52 ±0,06	0,54 ±0,03
1225°C	1,79 ±0,26	1,99 ±0,04	2,71 ±0,13	2,23 ±0,09	0,53 ±0,04	0,60 ±0,03	1,36 ±0,02	0,46 ±0,18
1250°C	1,53 ±0,02	1,85 ±0,02	2,77 ±0,01	2,07 ±0,06	0,51 ±0,08	0,36 ±0,04	1,03 ±0,03	0,29 ±0,04

Fonte: O Autor (2014)

Figura 27 - Ensaio de absorção de água (%) dos corpos-de-prova



Fonte: O Autor (2013)

De acordo com o gráfico da Figura 27, os corpos-de-prova sinterizados a 1175°C apresentaram uma variação de absorção de água entre 0,79% (F5) e 2,95% (F3), sendo caracterizadas todas as formulações como grés (Grupo BIb; $0,5\% < AA < 3,0\%$), conforme a tabela de classificação de revestimentos cerâmicos (Quadro 1).

Na temperatura de 1200°C, observa-se uma variação de absorção de água dos corpos-de-prova entre 0,52% (F6) e 2,81% (F3), apresentando uma absorção de água menor do que os corpos-de-prova sinterizados a 1175°C. Este comportamento está atribuído a quantidade de poros dos corpos-de-prova, sendo oriundos do processo de compactação e da sinterização, sendo responsável pelo arredondamento e fechamento parcial dos poros devido à coalescência por difusão térmica do material e, conseqüentemente, influenciando na absorção de água dos mesmos. Os corpos cerâmicos sinterizados a 1200°C de todas as formulações, caracterizam-se como produto de grés (Grupo BIb; $0,5\% < AA < 3,0\%$), conforme Quadro 1.

A absorção de água dos corpos-de-prova sinterizados a 1225°C variou entre 0,46% (F8) e 2,71% (F3), evidenciando uma tendência da redução da absorção de água com o aumento da temperatura, sendo justificada pelo arredondamento e fechamento dos poros dos corpos-de-prova cerâmicos. Nesta temperatura, todas as formulações enquadram-se no grupo BIb da classificação

de revestimentos cerâmicos (Grupo BIb; $0,5\% < AA < 3,0\%$), sendo caracterizados como grés com exceção da formulação F8 que caracteriza-se como grés porcelanato (Grupo BIa; $AA < 0,5\%$).

Observa-se que os corpos-de-prova sinterizados a 1250°C , apresentaram uma variação de absorção de água entre $0,29\%$ (F8) e $2,77\%$ (F3), confirmando a forte influência da temperatura na diminuição da absorção de água. Os corpos cerâmicos das formulações F1 ($1,53\%$), F2 ($1,85\%$), F3 ($2,77\%$), F4 ($2,07\%$) e F7 ($1,03\%$) sinterizados nessa temperatura caracterizam-se como grés (Grupo BIb; $0,5\% < AA < 3,0\%$), já as formulações F5 ($0,49\%$), F6 ($0,36\%$) e F8 ($0,29\%$) se enquadram no grupo BIa ($AA < 0,5\%$) como produto de grés porcelanato.

A formulação F3 apresentou maiores percentuais de AA em todas as temperaturas, isso devido à composição da massa cerâmica apresentar um maior teor de Argila e Resíduos de Caulim, 50% e 20% , respectivamente. Com menos fundentes e conseqüentemente menos fase líquida durante a sinterização. A formulação F3 apresentou uma maior porosidade, pois durante a sinterização os fundentes na fase líquida preenchem os poros existentes através das forças capilares, reduzindo a absorção de água e aumentando a massa específica aparente dos corpos cerâmicos. Em geral, observa-se uma tendência de redução da absorção de água dos corpos cerâmicos com o aumento da temperatura, com exceção das formulações F3 e F4 conforme visto na Figura 27.

4.2.3 Porosidade aparente

O Quadro 12 mostra o resultado do ensaio de Porosidade Aparente realizado nos corpos de prova feitos de argila com resíduos de caulim e granito, com os seus respectivos desvios padrões, nas diferentes temperaturas de queima. A figura 28 mostra a representação gráfica desses valores obtidos.

Os resultados do ensaio de porosidade aparente estão coerentes com os resultados de absorção de água e retração linear de queima. Verifica-se, em geral, uma redução na porosidade aparente com o aumento na temperatura de queima.

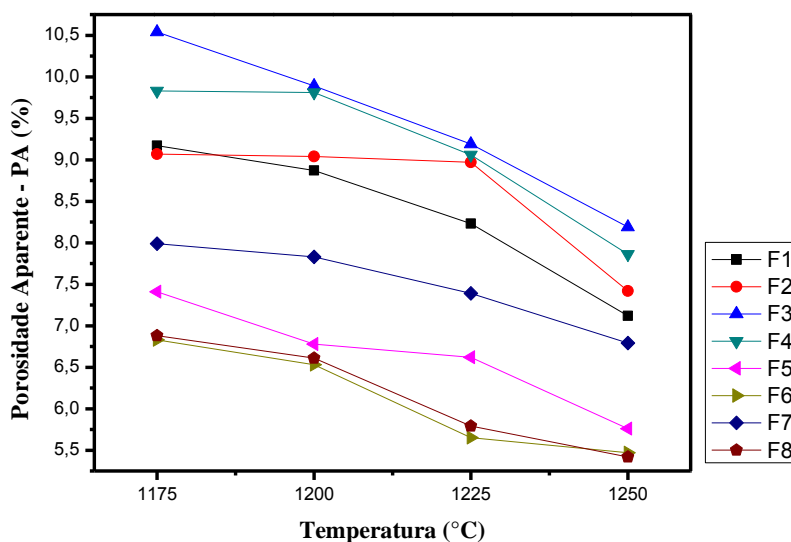
Os resultados de porosidade aparente dos corpos-de-prova das formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8 estão apresentados na Figura 28.

Quadro 12 – valores médios de porosidade aparente (%) das formulações após a queima

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	9,17 ±0,26	9,07 ±0,37	10,54 ±0,40	9,83 ±0,53	7,41 ±0,19	6,83 ±0,76	7,99 ±0,34	6,88 ±0,37
1200°C	8,87 ±0,36	9,04 ±0,57	9,89 ±0,26	9,81 ±0,48	6,78 ±0,33	6,53 ±0,16	7,83 ±0,51	6,61 ±0,52
1225°C	8,23 ±0,32	8,97 ±0,08	9,19 ±0,17	9,06 ±0,11	6,62 ±0,06	5,65 ±0,05	7,39 ±0,11	5,79 ±0,22
1250°C	7,12 ±0,57	7,42 ±0,29	8,19 ±0,35	7,86 ±0,40	5,76 ±0,37	5,47 ±0,25	6,79 ±0,16	5,42 ±0,33

Fonte: O Autor (2014)

Figura 28 - Ensaio de porosidade aparente (%) dos corpos-de-prova



Fonte: O Autor (2013)

Observa-se que os corpos-de-prova das formulações sinterizados a 1175°C apresentaram uma variação ampla da porosidade aparente entre 6,83% (F6) e 10,54% (F3). O comportamento da porosidade aparente apresentada na Figura 28 na temperatura de 1175°C corrobora com o comportamento apresentado na absorção de água, apresentada na Figura 27.

Na temperatura de 1200°C, os corpos-de-prova apresentaram uma variação da porosidade aparente entre 6,53% (F6) e 9,89% (F3), estando coerente com os resultados da absorção de água, no qual observa-se que com uma menor porosidade aparente, menor é a absorção de água dos

corpos cerâmicos, devido à dissociação dos poros com o aumento da temperatura; diminuindo a porosidade da mesma conforme pode ser observado também pelos valores de absorção de água que variaram entre 0,52% (F6) e 2,81% (F3).

Na temperatura de 1225°C ocorre uma variação da porosidade aparente entre 5,65% (F6) e 9,19% (F3), estando em conformidade com a variação de porosidade nas temperaturas de 1175 e 1200°C. Observa-se uma redução da porosidade aparente dos corpos-de-prova de todas as formulações com o aumento da temperatura de sinterização, isso, justificando a maior quantidade de fase vítrea com o aumento da temperatura, que penetra nos poros enquanto está líquida durante a sinterização (PRACIDELLI, 1997).

A porosidade aparente dos corpos-de-prova sinterizados a 1250°C variou entre 5,42% (F8) e 8,19% (F3), evidenciando uma tendência da redução da porosidade aparente com o aumento da temperatura, sendo justificada pelo arredondamento e fechamento parcial dos poros dos corpos cerâmicos devido à coalescência por difusão térmica e, conseqüentemente, reduzindo a porosidade aparente dos corpos cerâmicos.

Nota-se que a formulação F3 apresentou maior porosidade aparente em todas as temperaturas, estando coerente com os resultados da absorção de água. Tal fato é explicado porque a formulação contém um maior teor de argila (50%) e resíduos de caulim (20%), apresentando menos fundentes, assim como menos fase líquida durante a sinterização e, portanto, um menor preenchimento de poros. Os poros nos corpos cerâmicos atuam como concentradores de tensão, prejudicando a resistência mecânica do material, sendo adequado um produto com menor porosidade, principalmente para grés porcelanato, no qual se exige baixos valores de absorção de água.

4.2.4 Massa específica aparente

O Quadro 13 mostra o resultado do ensaio de Massa Específica Aparente realizada nos corpos de prova após a queima, com os seus respectivos desvios padrões, nas diferentes temperaturas de queima. A figura 29 mostra a representação gráfica dos valores obtidos.

Os resultados da massa específica aparente dos corpos de prova das formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8 estão apresentados na Figura 29. Na temperatura de 1175°C, os corpos de

prova sinterizados apresentaram uma variação entre 2,02 g/cm³ (F3) e 2,07 g/cm³ (F6 e F8). Nota-se uma maior massa específica aparente nas formulações F6 e F8, pois ocorreu um maior preenchimento de poros dos corpos cerâmicos nestas formulações, aumentando a densidade do material e, dessa forma, apresentando maiores valores de massa específica aparente.

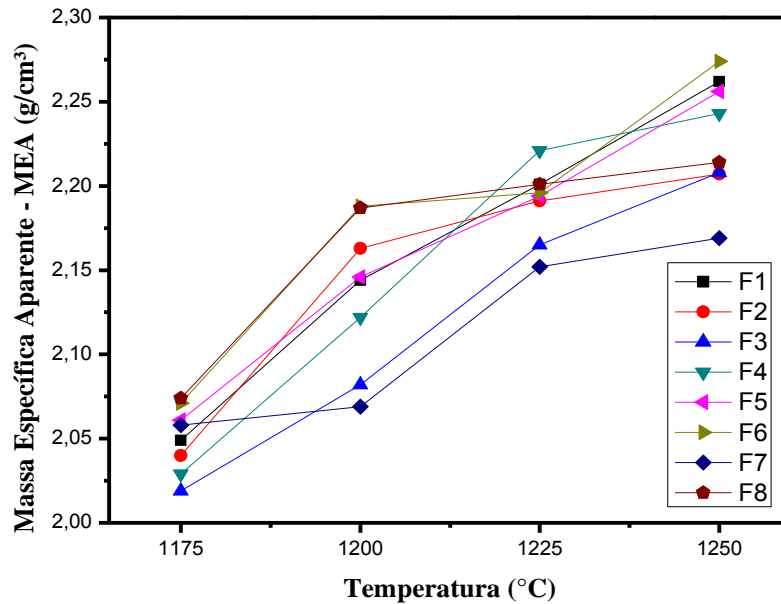
A massa específica aparente dos corpos-de-prova sinterizados a 1200°C variam entre 2,07 g/cm³ (F7) e 2,18 g/cm³ (F6 e F8). Os corpos cerâmicos da formulação F6 e F8 apresentaram as maiores densidades aparentes. Já nos corpos-de-prova sinterizados a 1225°C houve uma variação da massa específica aparente entre 2,15 g/cm³ (F7) e 2,22 g/cm³ (F4). Essa variação na massa específica ocorreu provavelmente devido à concentração de materiais fundentes nos corpos cerâmicos, principalmente pelo teor de resíduos de granito; influenciando desta forma na densificação do material, pois quando em estado líquido, elimina os poros existentes por força de capilaridade.

Quadro 13 – Valores médios de massa específica aparente (g/cm³) das formulações após a queima

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	2,049 ±0,05	2,040 ±0,05	2,019 ±0,05	2,029 ±0,07	2,061 ±0,03	2,071 ±0,03	2,058 ±0,05	2,074 ±0,04
1200°C	2,144 ±0,04	2,163 ±0,04	2,082 ±0,03	2,122 ±0,20	2,146 ±0,05	2,188 ±0,01	2,069 ±0,07	2,187 ±0,08
1225°C	2,201 ±0,01	2,191 ±0,01	2,165 ±0,01	2,221 ±0,01	2,194 ±0,01	2,196 ±0,01	2,152 ±0,02	2,201 ±0,01
1250°C	2,262 ±0,07	2,207 ±0,03	2,208 ±0,04	2,243 ±0,04	2,256 ±0,06	2,274 ±0,03	2,169 ±0,02	2,214 ±0,04

Fonte: O Autor (2014)

Figura 29 - Ensaio de massa específica aparente (g/cm^3) dos corpos-de-prova



Fonte: O Autor (2013)

Observa-se na temperatura de 1250°C que os corpos de prova sinterizados apresentaram uma variação na massa específica aparente entre $2,17 \text{ g/cm}^3$ (F7) e $2,27 \text{ g/cm}^3$ (F6). Os resultados evidenciam que as temperaturas de sinterização influenciaram fortemente nas propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos, principalmente na densificação (massa específica aparente) das formulações para grés porcelanato.

Todas as formulações analisadas apresentaram aumento da massa específica aparente com a elevação da temperatura. Nos processos de sinterização por difusão no estado sólido e com formação de fase líquida há preenchimento dos poros, com isso torna a cerâmica com densidade superior. Os resultados são coerentes com a literatura e evidenciam o comportamento de densificação dos corpos de prova com o aumento da temperatura de sinterização. Quanto maior a temperatura de sinterização, maior é a quantidade de fase vítrea penetrando e preenchendo os poros, enquanto se encontra na fase líquida durante a sinterização. Dessa forma, maior é a densidade dos corpos cerâmicos (MORAES, 2007; MENEZES et al., 2002). A Norma europeia (EN 87), exige que a massa específica aparente seja maior que $2,0 \text{ g/cm}^3$ para o grés porcelanato, estando em conformidade com todas as formulações.

4.2.5 Resistência à flexão em três pontos

O Quadro 14 mostra o resultado do ensaio de resistência à flexão realizado nos corpos de prova de todas as formulações, com os seus respectivos desvios padrões, nas diferentes temperaturas de queima.

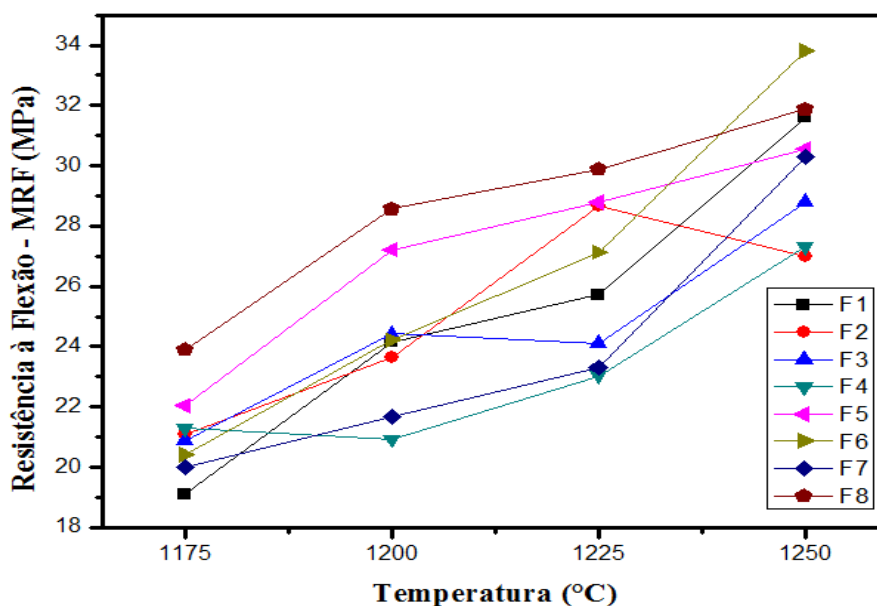
Os resultados do ensaio de resistência à flexão em três pontos dos corpos de prova das formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8 estão apresentados na Figura 30.

Quadro 14 – Valores médios de resistência à flexão (MPa) das formulações após a queima

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	19,112 ±0,03	21,086 ±0,02	20,885 ±0,02	21,291 ±0,12	22,034 ±0,03	20,409 ±0,01	20,017 ±0,05	23,916 ±0,05
1200°C	24,138 ±0,04	23,641 ±0,03	24,432 ±0,03	20,938 ±0,05	27,215 ±0,02	24,214 ±0,05	21,686 ±0,04	28,569 ±0,03
1225°C	25,732 ±0,09	28,646 ±0,05	24,105 ±0,03	23,034 ±0,03	28,777 ±0,04	27,138 ±0,01	23,292 ±0,10	29,901 ±0,06
1250°C	31,592 ±0,05	26,997 ±0,02	28,797 ±0,02	27,324 ±0,03	30,557 ±0,04	33,804 ±0,02	30,301 ±0,02	31,881 ±0,03

Fonte: O Autor (2014)

Figura 30 - Ensaio de resistência à flexão em três pontos dos corpos de prova



Fonte: O Autor (2013)

Observa-se que os corpos-de-prova sinterizados na temperatura de 1175°C variaram o módulo de resistência à flexão entre 19,11 MPa (F1) e 23,92 MPa (F8). Já na temperatura de 1200°C, os corpos-de-prova sinterizados apresentaram uma variação entre 20,94 MPa (F4) e 28,57 MPa (F8). Assim como nos ensaios tecnológicos de retração linear, absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, se nota um aumento do módulo de resistência à flexão de todas as formulações com o aumento da temperatura de sinterização.

Os corpos-de-prova sinterizados na temperatura de 1225°C apresentaram uma variação entre 23,03 MPa (F4) e 29,90 MPa (F8), evidenciando a influência da temperatura na densificação, bem como na resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos. Na temperatura de 1250°C, os corpos cerâmicos apresentaram uma variação do módulo de resistência à flexão entre 26,99 MPa (F2) e 33,80 MPa (F6), apresentando maiores valores se comparados aos módulos dos corpos de prova sinterizados a 1175, 1200 e 1225°C. Todas as formulações apresentaram um aumento substancial da resistência mecânica à flexão com o aumento da temperatura de sinterização entre 1175°C para 1250°C, com destaque das formulações F6 (33,80 MPa) e F8 (31,88 MPa) sinterizados a 1250°C.

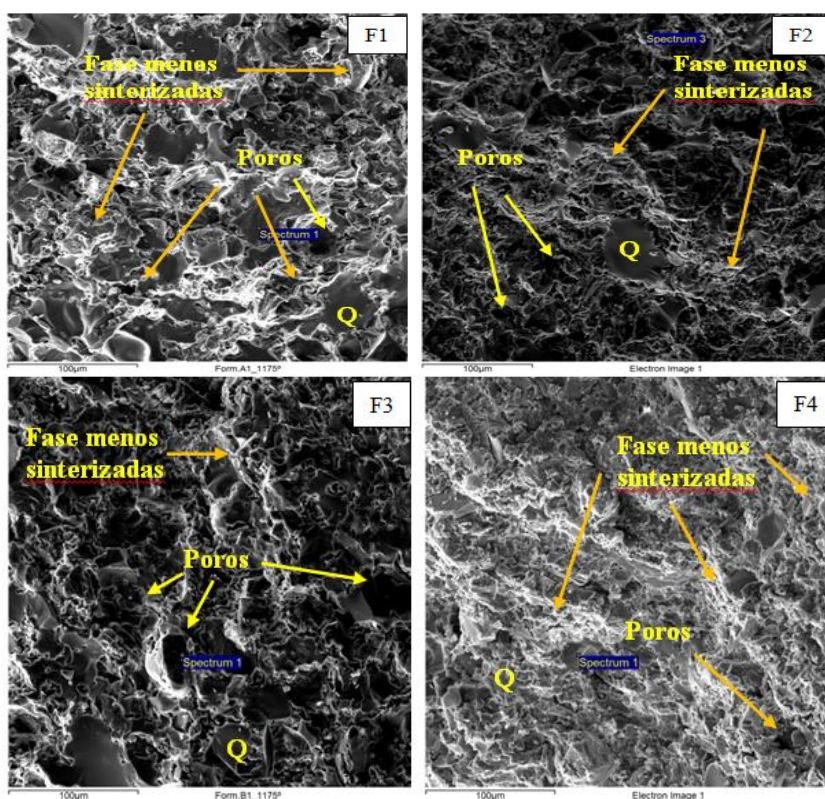
A formulação F8 obteve maiores valores de módulo de resistência à flexão nas temperaturas de 1175°C (23,92 MPa), 1200°C (28,57 MPa) e 1225°C (29,90 MPa) se destacando das demais formulações. Observa-se que a resistência mecânica dos corpos-de-prova de todas as formulações aumentaram com o aumento da temperatura de sinterização, como resultado da diminuição da porosidade das peças cerâmicas durante a sinterização, no qual ocorre devido adensificação dos corpos cerâmicos ocasionados pelo preenchimento dos poros durante a queima.

É importante destacar que a ABNT não classifica os revestimentos cerâmicos quanto à resistência à flexão, embora cite como fazer o ensaio. Contudo, a norma Européia EN 100, faz referência ao valor médio que deve apresentar a MRF > 30 MPa, para um revestimento prensado e com AA < 0,5% (VARELA, 2007). Portanto, observa-se que valores acima de 30 MPa foram atingidos somente a 1250°C pelas formulações F1 (31,59 MPa), F5 (30,55 MPa), F6 (33,80 MPa), F7 (30,30 MPa) e F8 (31,88 MPa).

4.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As figuras 31 e 32 apresentam as micrografias obtidas por MEV – microscopia eletrônica de varredura dos corpos-de-prova das formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8, sinterizados nas temperaturas de 1175°C.

Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV das formulações F1, F2, F3 e F4 sinterizadas a 1175°C

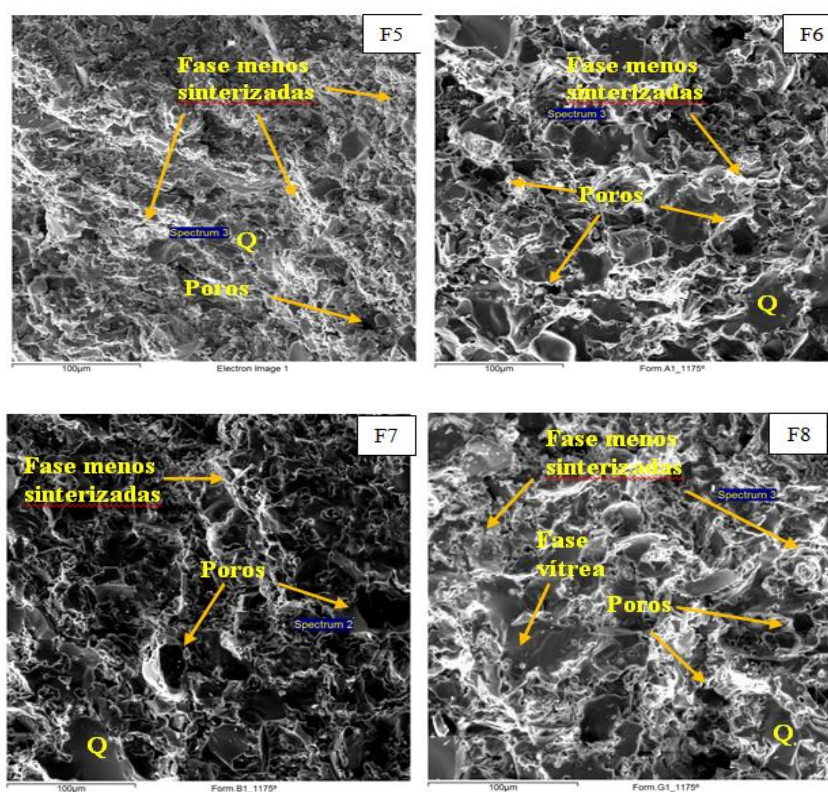


Fonte: O Autor (2013)

Observa-se na Figura 31, que a formulação F1 apresenta a formação de poros com tamanho médio entre 30 e 40 µm, a presença marcante do quartzo (Q) e de fases menos sinterizadas e rugosas. A formulação F2 apresenta também uma porosidade, com tamanho médio entre 20 e 60 µm e o quartzo (Q) marcante na estrutura do corpo-de-prova. Já a formulação F3 apresenta maiores poros com tamanho médio entre 30 e 80 µm com morfologia irregular e superfícies rugosas. A formulação F4 apresenta uma menor porosidade se comparada as

formulações F1, F2, F3 e F4, com tamanho médio de poros em torno de 20 e 40 μm , também evidencia a formação de fases menos sinterizadas e o quartzo (Q) em destaque. Essas micrografias estão coerentes com os percentuais de porosidade aparente, no qual apresenta uma maior porosidade na formulação F3 (10,54%), menor massa específica aparente (2,02 g/cm^3) e como consequência uma maior absorção de água (2,95%).

Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV das composições F5, F6, F7 e F8 sinterizados a 1175°C



Fonte: O Autor (2013)

Na Figura 32, nota-se nas micrografias das formulações F5, F6, F7 e F8 a formação de fases menos sinterizadas, a presença marcante do quartzo (Q) e porosidade entre 10 e 30 μm (F5), 20 e 40 μm (F6), na faixa de 80 μm (F7) e entre 20 e 60 μm (F8), com destaque na formulação F8, apresentando a formação de fase vítrea.

As micrografias corroboram com os valores apresentados de porosidade aparente das formulações F6 (6,83%) e F8 (6,88%) e de absorção de água das mesmas, F6 (0,94%) e F8 (0,98%), sendo justificada pela expansão da fase líquida por praticamente todo o corpo-de-prova, no entanto as formulações F5, F6 e F7 não apresentaram fase vítrea nessa temperatura, com regiões que não foram totalmente sinterizadas.

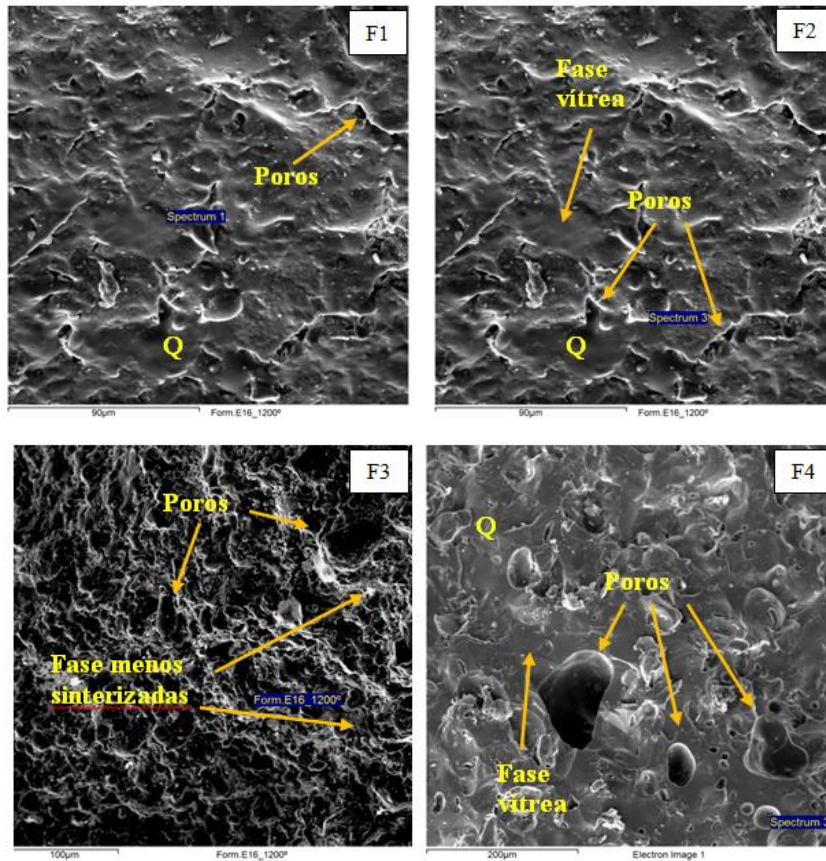
As fases menos sinterizadas são caracterizadas como regiões de pouca difusão térmica, no qual ocorre uma menor taxa de coalescência térmica, causada pela presença de maior concentração de materiais plásticos (principalmente a argila) e menos fundentes (materiais não-plásticos) que nesse caso caracteriza-se os resíduos de granito. A coalescência térmica também é conhecida pela formação de pescoço, sendo responsável pela união dos grãos.

As Figuras 33 e 34 apresentam as micrografias obtidas por MEV – microscopia eletrônica de varredura dos corpos-de-prova das formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8, sinterizados nas temperaturas de 1250°C.

Na Figura 33 nota-se a evolução da microestrutura dos corpos-de-prova com o aumento da temperatura. Percebe-se a redução dos poros e o aumento da massa específica dos corpos cerâmicos conforme os resultados apresentados pelos ensaios tecnológicos de propriedades físico-mecânicas.

Há uma redução da quantidade e do tamanho de poros de todas as formulações, bem como a presença marcante do quartzo (Q) na estrutura das mesmas. As micrografias apresentam também a formação de fase vítrea devido à temperatura de sinterização, principalmente nas formulações F2 e F4, e a presença de fases menos sinterizadas na formulação F3; no qual se constata que não houve uma sinterização completa na temperatura de 1250°C, sendo coerente com o resultado da porosidade aparente (Fig. 28), onde a formulação F3 obteve o maior percentual a 1250°C (8,19%).

Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV das formulações F1, F2, F3 e F4 sinterizadas a 1250°C



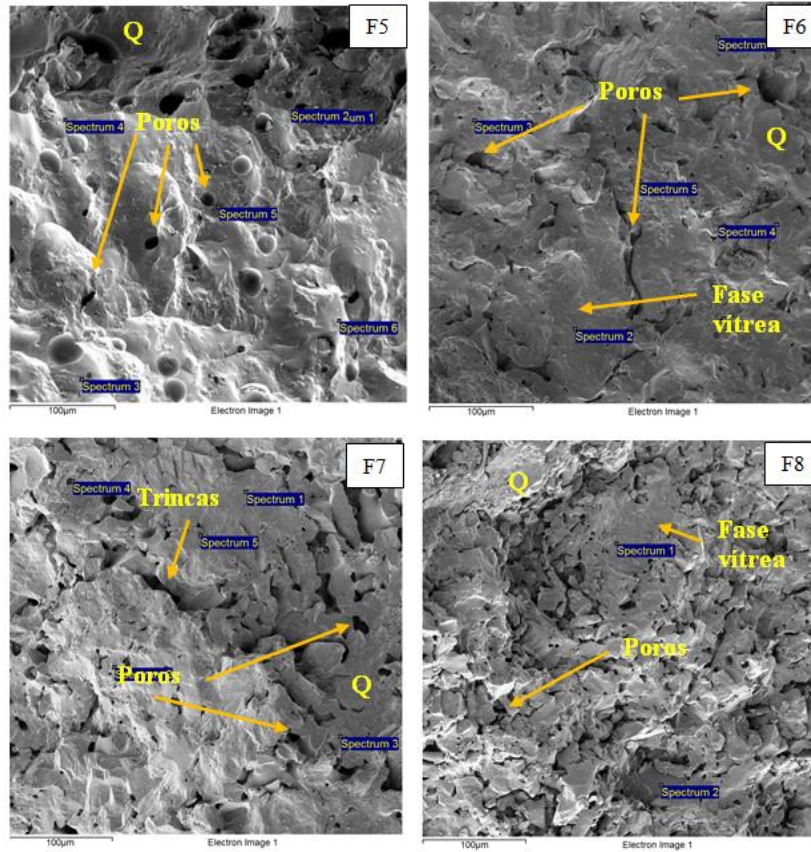
Fonte: O Autor (2013)

Na Figura 34 na formulação F5 se tem a presença marcante do quartzo (Q) com poros arredondados com tamanho médio de 20 μm . Já os corpos-de-prova da formulação F6 apresentam fases vítreas predominantes, com poros abertos de tamanho entre 15 a 20 μm e presença do quartzo (Q) em destaque.

Nos corpos-de-prova da formulação F7, percebe-se a formação de trincas, bem como sua propagação após o ensaio de resistência à flexão no qual os poros sofreram enorme concentração de tensão, sendo caracterizadas as propagações das trincas.

A formulação F8 apresentou fase vítrea majoritária na microestrutura do material, a presença do quartzo (Q) marcante e pouca porosidade, sendo os poros com tamanho médio em torno de 10 μm e coerente com os resultados de absorção de água (Fig. 27) e porosidade aparente (Fig. 28).

Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV das composições F5, F6, F7 e F8 sinterizadas a 1250°C



Fonte: O Autor (2013)

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5 CAPÍTULO

5.1 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir:

- A composição química e mineralógica das matérias-primas argila, resíduos de caulim e resíduos de granito influenciaram de forma determinante nas propriedades tecnológicas das formulações de massas cerâmicas para a produção de grés porcelanato;
- Verifica-se que existe uma variação relativa na absorção de água e retração linear entre as formulações, para a temperatura de sinterização a 1225°C. A formulação F8 apresentou a menor absorção de água (0,29%) na temperatura de 1250°C, sendo adequada para a produção de grés porcelanato, assim como as formulações F5, F6 na mesma temperatura, no qual também apresentaram absorção de água inferior a 0,5% sendo adequada para a produção de grés porcelanato.
- As formulações F6 e F8 apresentaram menor porosidade aparente dos corpos-de-prova em todas as temperaturas de sinterização, sendo esta característica importante para a produção de grés porcelanato;
- As formulações F6 e F8 apresentaram maiores valores de massa específica aparente, com valores superiores a 2,0 g/cm³ atingindo os valores estabelecidos pela norma europeia (EN 100) para grés porcelanato;
- Os corpos-de-prova da formulação F8 apresentaram maiores módulos de resistência à flexão nas temperaturas de 1175, 1200 e 1225°C, assim como a formulação F6 apresentou valores satisfatórios de resistência à flexão a 1250°C para produção de grés porcelanato;

- A partir dos resultados de caracterização e dos ensaios tecnológicos, foram constatados que as formulações F6 e F8 são as mais adequadas para a produção de grés porcelanato, tendo um percentual de argila de 45%, resíduos de caulim de 10 ou 20% e resíduos de granito de 35 ou 45%;
- O uso de resíduos de caulim e de granito em massas cerâmicas se apresenta como excelente potencial para produção de grés porcelanato.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho realizou o estudo da adição de resíduos de caulim e de granito para obtenção de grés porcelanato. Contudo a pesquisa se fixou apenas no âmbito laboratorial, assim, sugere-se outros temas a serem pesquisados a partir dessa tese:

- Avaliação da influência ocasionada por patamares mais elevados nas temperaturas de 1225 e 1250°C, com tempo de 30 e 45 minutos, verificando assim, se há melhora ou perda das propriedades do grés porcelanato com relação ao patamar de 60 minutos;
- Incorporação de vidrados na superfície, testando as propriedades de resistência ao manchamento, ataque químico, abrasão, dureza superficial;
- Realizar testes com teores mais elevados de materiais plásticos, buscando assim, melhorar as propriedades obtidas durante a sinterização;
- Realizar teste utilizando o processo de atomização e variando a viscosidade da barbotina e a umidade das massas cerâmicas;
- Produção de grés porcelanato granitado utilizando os resíduos minerais de caulim e scheelita;

- Produção de grés porcelanato e grés com patamar de queima intermediária, analisando a melhoria nas propriedades mecânicas, utilizando os resíduos minerais de granito e mármore.

REFERÊNCIAS

ACCHAR, W. Materiais cerâmicos: ciência e tecnologia. 1o edição. **Editora da Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.**

ANJOS, Cassia Mendonça; NEVES, Gelmires Araújo. 3. Utilização do resíduo de caulim para a produção de blocos solo-cal. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, 2011.

ANNIBELLI, M. B.; FILHO, C. F. M. de S. Mineração de areia e seus impactos sócio-econômico-ambientais In CONGRESSO NACIONAL DO CONPEDI, 16, 2007, Belo Horizonte.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 13 de dez. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: informações técnicas: Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: 09 nov. 2011.

BARBOSA, D.S. et al. Controle e Automação na Indústria Cerâmica: Estudo de Caso na Fabricação de Porcelanato no Brasil. **Revista Cerâmica Industrial**, v 13, n 4, p 23-30, 2008.

BAUCIA JUNIOR, J. A. et al. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**, v. 56, n. 339, p. 262-272, 2010.

BERNARDIN, A.M. **Evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida**. 2006. 181f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

BIFFI, G.O **grés porcelanato**: manual de fabricação e técnicas de emprego. 3 ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 262 , 2002.

BRAGA, B. et al. Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável. Pearson Education do Brasil, São Paulo, 2a Edição, 2005.

BRASIL. Constituição República Federativa. Senado. **Lei n° 10.257**, de 10 de Julho de 2011, que estabelece diretrizes gerais para a política urbana. Brasileira, DF, 2005. P. 198 – 199.

BRITO, J.F. **Produção de grés porcelanato a partir de matérias primas do Estado da Bahia**. 2009. 107f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CPRM. **Perspectivas do Meio Ambiente do Brasil: Uso do Subsolo. Ministério de Minas e Energia**, 2002.

DNPM. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Ministério de Minas e Energia, 2001.

DUTRA, R. P. S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

FERNANDES, M. C. S.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Análise da superfície de grés porcelanato por microscopia de força atômica. **Cerâmica**, v.57, n.342, p.173-179, 2011.

FERREIRA, H.C.et al. Mapeamento de argilas do Estado da Paraíba. **Revista Cerâmica Industrial**, v.47, n.302, 2001.

GIBERTONI,C.; PAULIN, P. I.;MORELLI, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. **Cerâmica**, v.51, n.320, p. 331, 2005.

GILBERTONI,C. et al. Caracterização de cerâmica sinterizada por fluxo viscoso. **Revista Cerâmica 51**. p.331-335, 2005.

HECK, C. Grês porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**, v.1, n 4-5, p.21-24, 1996.

HOTZA, DACHAMIR. **Processamento de materiais cerâmicos**. PALESTRA PROFERIDA NA UFRN, 2009.

LEITE, J. Y. P.; VERAS; M. M.; SANTOS, E.P.; LIMA, R.F.S.; PAULO, J.B. A. Mineração de Caulim de Pequena escala em APL de Base Mineral: novo Layout para sua Otimização. In: XXII ENTMME / VII MSHMT, 2007, Ouro Preto-MG. **Anais...** Ouro preto-MG, 2007.

LIMA, S. S.; LEITE, L. F. C.; AQUINO, A. M.; OLIVEIRA, FRANCISCO DAS CHAGAS ; CASTRO, A. A. J. F. Estoques da serrapilheira acumulada e teores de nutrientes em Argissolo sob manejo agroflorestal no norte do Piauí. *Revista Árvore*, v.34, p.75-84, 2010.

LIMA, S. S.; LEITE, L. F. C.; OLIVEIRA, F. C.; COSTA, D. B. Atributos químicos e estoques de carbono e nitrogênio em Argissolo Vermelho-Amarelo sob sistemas agroflorestais e agricultura de corte e queima no norte do Piauí. *Revista Árvore*, v.35, p.51-60, 2011.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F.; PIQUET, B.; COSTA, M. J.; COELHO, J. M. **Pegmatitos do Nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado**. Rio de Janeiro: CETEM, 2003. (Série Rochas e Minerais Industriais).

LUZ, J. C. **Desenvolvimento de formulações para produção de grês porcelanato a partir de matérias primas da região da bacia do Parnaíba**. 2008. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

MASERA, O.; ASTIER, M.; LÓPEZ-RIDAURA, S. **Sustentabilidad y manejo de recursos naturales: el marco de evaluación MESMIS**. México: Mundi Prensa, 1999.

MELO, M. M. **Formulação e caracterização de massa de grés porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte e com adição de chamote de telhas.** 2006. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C., **Uso do rejeito de granito como matérias-primas cerâmicas,** Cerâmica, vol.48, n.306, 92-101, 2002

MORAIS, M. L. V. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento de caulim na produção de porcelanato cerâmico.** 2007. 164f. Tese (Doutorado em Ciência e (Engenharia de Materiais)-Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOTTA, José F. M. et al. As Matérias-Primas Cerâmicas – Parte I: O Perfil das Principais Industrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Revista Cerâmica Industrial**, v.6, n. 2, p 28-39, 2001.

MOURA, W. A.; GONÇALVES, J. P.; LEITE, R. S. Utilização do Resíduo de Corte de Mármore e Granito em Argamassas de Revestimento e Confecção de Lajotas para Pisos, *Sitentibus*, n 26, pp. 49-61, 2002.

MURRAY, H. H.; KOBEL, J. E. *Engineered clay products for the paper industry.* **Applied Clay Science**, v.28, p.199-206, 2005.

NEVES, G. A.; LIMA, F. T.; GOMES, J.; LIRA, H. L. Utilização do resíduo industrial resultantes do beneficiamento de caulim para fabricação de revestimentos cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, Florianópolis-SC, p.1501-1512, 2001.

PINHEIRO, A. S. **Produção de grés porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima de gás natural.** 2006.115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Mecânica). Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

PONTES, J. C. **Impactos de Vizinhança Decorrentes do Desmonte de Rocha com Uso de Explosivos: Estudo de Caso na “Mineração Dantas Gurgel & Cia Ltda.” Caicó-RN, UFCG - Campina Grande, 2013.**

POPP, J.H. Geologia Geral. Rio de Janeiro: Editora LTC. 6ª Ed. p.309, 2010.

PRACIDELLI, S. A importância de composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Cerâmica industrial**, São Paulo, v.2, n.2, p. 31 – 35, 1997.

PREZOTTI, Luiz Carlos and ROCHA, Aledir Cassiano da. Coffee nutrition as a function of plant density and NPK fertilization. *Bragantia* [online]. 2004, vol.63, n.2 [cited 2013-09-01], p.239-251.

REZENDE, Maria Luiza de S. et al. Utilização de resíduo de caulim em blocos de vedação. **REM: Revista Escola de Minas**, v.61, n.3, p.285-290, 2008.

RODRIGUEZ, A. M. et al. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grés porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**, v.9, n.1, p.33-38, 2004.

ROSSO, J. et al. Características Técnicas e Polimento de Porcelanatos. **Revista Cerâmica Industrial**, v.10, n.4, p.11-14, 2005.

SAMPAIO, V.G. et al. Granulação a seco de uma massa cerâmica para grés porcelanato. **Revista Cerâmica** 53, p.295-299, 2007.

SANCHEZ, E. et al. Efeito da Composição das Matérias-Primas empregadas na fabricação de grés porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Revista Cerâmica Industrial**, v.5, p.15-22, 2001.

SANCHEZ-MUÑOS, L. et al. Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. **Revista Cerâmica** **48**, v.308, p.217-222, 2002.

SANCHEZ, E. Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus processos de Manufatura parte II. **Revista Cerâmica Industrial**, v.8, n.3, p.17-26, 2003.

SANTANA, L. N. L. et al. Estudo da obtenção da mulita por meio de interações entre o resíduo de caulim e ball-clay sinterizados e alumina em um processo termicamente ativado. In: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...**Foz do Iguaçu, 2006.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**.2. ed. São Paulo: *Edgard Blucher*, 408p. v. 1, 1989.

SILVA, J. B. et al. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. **Cerâmica**, v.51, n.320, p.325-330, 2005.

SILVA, J. B. **Avaliação da potencialidade dos resíduos de gesso de revestimento incorporado em formulações de massas cerâmicas**. 2008. 140f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, M. R. R.; DANTAS, J. R. A. Província pegmatítica da Borborema-Seridó, Paraíba e Rio Grande do Norte. In: DNPM/CPRM (Eds). **Principais depósitos minerais do Brasil**. 1 ed. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 4, 1997.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: Mc Graw-Hill de Portugal, 892p, 1998.

VARELA, M. L. V. N. (2007). Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do Caulim na produção de porcelanato cerâmico. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

VASCONCELOS, Y. **Cerâmica mais sofisticada**. Revista pesquisa FAPESP, V.205, P.68-73, 2013.

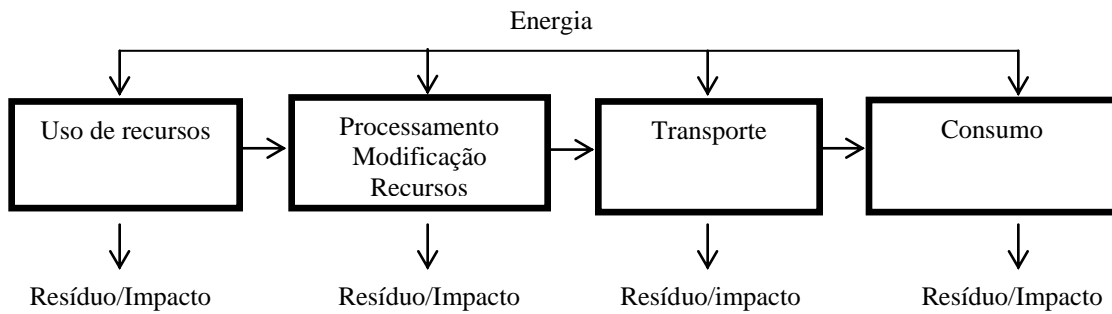
VIEIRA, C. M. F., E. T. A. De Souza, and S. N. Monteiro. "Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha (Effect of grog incorporation in the processing and microstructure of red ceramic)." *Cerâmica* 50 (2004): 254-260.

VIEIRA, J. D. P. **Estudo do efeito da substituição de caulim na fabricação de cerâmica de revestimento**. 2007. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. S.; SANTOS, P. S. Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia. **Cerâmica**, v.44, n.287-288, p.118-129, 1998.

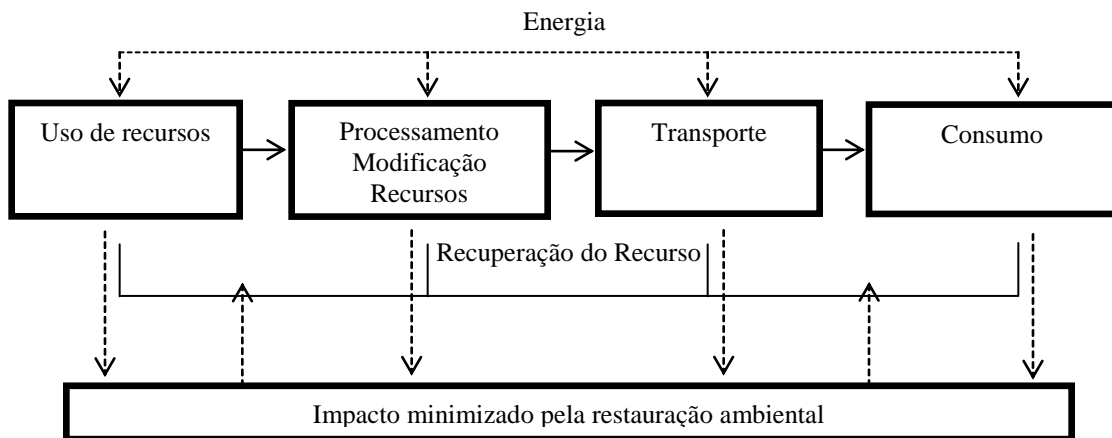
ANEXOS

ANEXO A - Fluxograma: O enfoque linear humano.



Fonte: Adaptado de Braga *et al* (2005)

ANEXO B - Fluxograma: Modelo de desenvolvimento sustentável humano.



Fonte: Adaptado de Braga *et al* (2005)

ANEXO C - Resultados dos ensaios tecnológicos –
retração linear (%)

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	7,253	7,953	7,136	6,446	8,504	7,683	7,468	8,162
1200°C	8,695	9,332	8,387	7,699	8,953	8,452	7,921	9,288
1225°C	9,779	10,194	9,677	8,658	9,899	9,722	9,206	9,37
1250°C	10,382	10,814	10,756	10,017	10,065	10,084	9,583	9,49

ANEXO D – Resultados dos ensaios tecnológicos –
absorção de água (%)

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	1,83	2,14	2,95	2,53	0,79	0,94	1,59	0,98
1200°C	1,82	2,1	2,81	2,5	0,75	0,52	1,52	0,54
1225°C	1,79	1,99	2,71	2,23	0,53	0,6	1,36	0,46
1250°C	1,53	1,85	2,77	2,07	0,51	0,36	1,03	0,29

ANEXO E – Resultados dos ensaios tecnológicos –
porosidade aparente (%)

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	9,17	9,07	10,54	9,83	7,41	6,83	7,99	6,88
1200°C	8,87	9,04	9,89	9,81	6,78	6,53	7,83	6,61
1225°C	8,23	8,97	9,19	9,06	6,62	5,65	7,39	5,79
1250°C	7,12	7,42	8,19	7,86	5,76	5,47	6,79	5,42

ANEXO F – Resultados dos ensaios tecnológicos –
massa específica aparente (g/cm³)

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	2,049	2,04	2,019	2,029	2,061	2,071	2,058	2,074
1200°C	2,144	2,163	2,082	2,122	2,146	2,188	2,069	2,187
1225°C	2,201	2,191	2,165	2,221	2,194	2,196	2,152	2,201
1250°C	2,262	2,207	2,208	2,243	2,256	2,274	2,169	2,214

ANEXO G – Resultados dos ensaios tecnológicos –
módulo de resistência à flexão (MPa)

Temperatura	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
1175°C	19,112	21,086	20,885	21,291	22,034	20,409	20,017	23,916
1200°C	24,138	23,641	24,432	20,938	27,215	24,214	21,686	28,569
1225°C	25,732	28,646	24,105	23,034	28,777	27,138	23,292	29,901
1250°C	31,592	26,997	28,797	27,324	30,557	33,804	30,301	31,881

APÊNDICES

APÊNDICE A - Pátio de estocagem dos resíduos de caulim provenientes da mineração Caulise no município de Equador-RN



APÊNDICE B - Coleta de amostras de resíduos de caulim provenientes da mineração Caulise no município de Equador-RN



APÊNDICE C - Frente de lavra apresentando grande quantidade de resíduos de granito na mineração Coto no município de Parelhas-RN



APÊNDICE D - Moinho planetário do laboratório de processamento mineral /DIAREN-IFRN, utilizado para moagem do material coletado



APÊNDICE E - Balança do laboratório de processamento mineral /DIAREN-IFRN



APÊNDICE F - Balança do laboratório de processamento mineral /DIAREN-IFRN tarando o becker



APÊNDICE G - Balança do laboratório de processamento mineral /DIAREN-IFRN pesando água



APÊNDICE H - Balança do laboratório de processamento mineral /DIAREN-IFRN Pesando o caulim



APÊNDICE I - Características da peneira do laboratório de processamento mineral/DIAREN-IFRN



APÊNDICE J - Peneirando a argila no laboratório de processamento mineral/DIAREN-IFRN



APÊNDICE K - Homogeneização dos compostos no laboratório de processamento mineral/DIAREN-IFRN



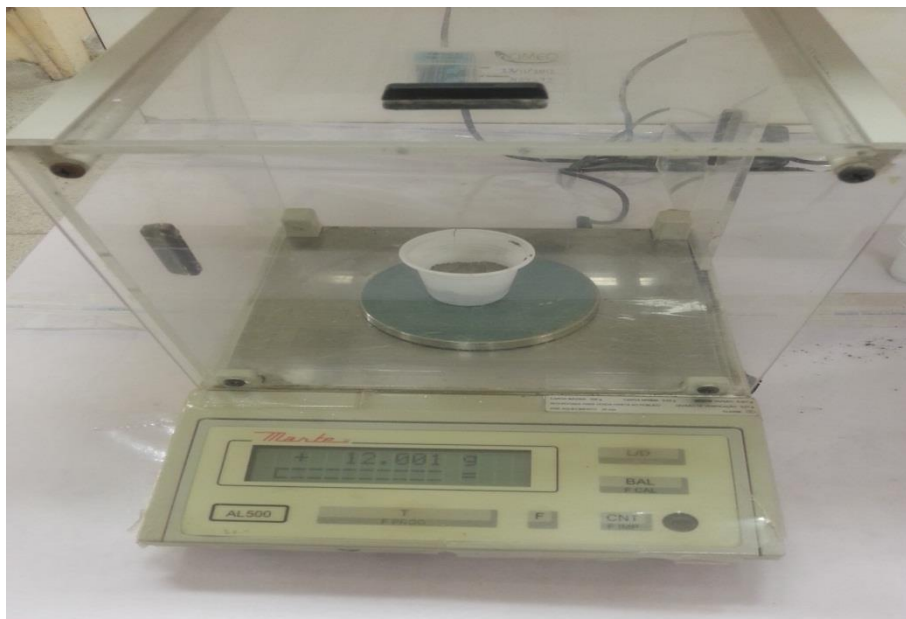
APÊNDICE L - Compostos homogeneizados e peneirados no laboratório de processamento mineral/DIAREN-IFRN



APÊNDICE M - Compostos homogeneizados com água no laboratório de processamento mineral/DIAREN-IFRN



APÊNDICE N - Pesando o material para fazer os corpos-de-provas no laboratório de processamento mineral/DIAREN-IFRN



APÊNDICE O - Prensa hidráulica usada na confecção dos corpos-de-prova no laboratório de processamento mineral/DIAREN-IFRN



APÊNDICE P – Corpos-de-prova verde



APÊNDICE Q – Corpos-de-prova sinterizados

