



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MIRLY PATRICY MENDES PIMENTEL

ESTUDO DO APROVEITAMENTO DO PÓ-DE-GRANITO
PARA PRODUÇÃO DE GRÊS

MARABÁ
2011

Pimentel, Mirly Patricy Mendes.

Estudo do aproveitamento do pó-de-granito para a produção de grês /
Mirly Patricy Mendes Pimentel. p. 66. Marabá, PA, 2011.

Orientador: Adriano Alves Rabelo

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará,
Marabá. Faculdade de Engenharia de Materiais – FEMAT.

1. Pó-de-granito. 2. Grês. 3. Caracterização

CDU

MIRLY PATRICY MENDES PIMENTEL

ESTUDO DO APROVEITAMENTO DO PÓ-DE-GRANITO
PARA PRODUÇÃO DE GRÊS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
para obtenção de grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais pela Universidade
Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo

Marabá
2011

MIRLY PATRICY MENDES PIMENTEL

ESTUDO DO APROVEITAMENTO DO PÓ-DE-GRANITO
PARA PRODUÇÃO DE GRÊS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de
Materiais pela Universidade Federal do Pará.
Orientador: Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo

Data de aprovação: ____/____/____

Banca Examinadora:

_____ – Orientador

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Federal do Pará

Prof. Márcio Paulo de Araújo Mafra
Universidade Federal do Pará

Prof. MSc. Márcio Côrrea de Carvalho
Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais
Universidade Federal do Pará

*Dedico este trabalho especialmente aos meus pais **Luzia Monteiro Pimentel** e **José Pereira Mendes** e ao meu filho **Carlos Henrique Marinho Pimentel**.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração:

A Deus, por ter me concedido a vida e por me fazer forte nos momento difíceis.

Aos meus pais Luzia e José, pelo o amor, dedicação e conselhos.

À minha família pelo apoio incondicional e por se tornarem “mãe” do meu filho durante a produção deste trabalho.

Ao Carlos Augusto pelo apoio durante esses cinco anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo, pela paciência e orientação;

Ao corpo docente da FEMAT pelos conhecimentos repassados.

À Tatiane, técnica do LMC, pelo suporte nos ensaios.

À Prof.^a Rosane por ter cedido o laboratório de química.

Aos meus amigos Clélia, Elizeth e Mychellangelo, pelos momentos de alegria, tensão (nas provas de raciocínio lógico e inglês), noites em claro, em especial, à Clélia por ter me ajudado na confecção dos corpos de prova.

A todos que torceram por mim e contribuíram para a realização deste trabalho...

Obrigada!

“Ignorantes não são aqueles que não sabem ou não estudam, mas aqueles que continuamente tentam limitar seu universo ao que conhecem, desprezando tudo aquilo que está além de sua imaginação”.

Desconhecido

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1. GERAL.....	16
2.2. ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1. REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	17
3.2. GRÊS.....	18
3.2.1. Rota de Fabricação	19
3.2.2. Características Técnicas	21
3.2.3. Matérias-primas básicas para a produção de grés	22
3.2.3.1. Feldspato.....	23
3.2.3.2. Argilas.....	24
3.2.3.3. Caulim.....	25
3.2.3.4. Outras matérias-primas que promovem a formação de fase líquida.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. MATERIAIS.....	27
4.1.1. Argila	27
4.1.2. Caulim	28
4.1.3. Feldspato	29
4.1.4. Pó-de-Granito	29
4.2. METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	30
4.2.1. Técnicas de Análise	31
4.2.1.1. Absorção de água (AA).....	31
4.2.1.2. Porosidade aparente (PA).....	32
4.2.1.3. Massa específica aparente (MEA).....	33
4.2.1.4. Retração linear de queima (RLq).....	33
4.2.1.5. Módulo de ruptura à flexão (MRF).....	33

4.2.1.6. Resistência ao manchamento	34
4.2.1.7. Difratoograma de raios-X.....	36
4.2.1.8. Microscopia eletrônica de varredura.....	36
4.2.1.9. Espectrometria por energia dispersiva de raios-X	37
4.3. METODOLOGIA DE CONFECÇÃO DOS CORPOS – DE – PROVA.....	38
4.3.1. Preparo das Composições.....	38
4.3.2. Conformação dos Corpos de Prova.....	38
4.3.3. Sinterização.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	40
5.1.1. Argila.....	40
5.1.2. Caulim.....	42
5.1.3. Feldspato.....	44
5.1.4. Pó-de-Granito.....	45
5.2. PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS	46
5.3. MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO	50
5.4. RESISTÊNCIA AO MANCHAMENTO.....	52
5.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MEV E EDS	53
6 CONCLUSÕES.....	61
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
REFERÊNCIAS.....	63

RESUMO

O pó de granito, é um subproduto inevitável no processo de britagem de granitos, é um resíduo sólido não-biodegradável classificado como resíduo classe III – inerte, que apresenta potencialidade para ser aplicado como matéria-prima cerâmica e carga mineral. A principal função do pó de granito é a sua ação fundente em massas cerâmicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade técnica de utilização do pó de granito, como matéria-prima na composição da massa cerâmica, para a produção de grês e dessa maneira contribuir para o desenvolvimento de metodologias de processamento utilizando resíduos dentro do setor cerâmico. Foram estudadas cinco formulações, nas quais o feldspato é substituído pelo pó de granito. Os corpos de prova foram preparados por moagem via úmida, sinterizados em 1175 °C, 1200 °C, 1225 °C e 1250 °C e avaliados quanto às propriedades tecnológicas, mecânica, resistência ao manchamento e aspectos microestruturais. A adição de pó de granito reduziu a absorção de água, a porosidade aparente e elevou o módulo de ruptura à flexão dos corpos ensaiados. Para a temperatura de 1250 °C obteve-se percentuais de absorção de água dentro do especificado pela ABNT NBR 13818 para a fabricação de grês, com valores entre 1,33% e 2,43%.

Palavras-chave: pó de granito, grês, caracterização.

ABSTRACT

The dust of granite, is an unavoidable product in the crushing process of granite, is a non-biodegradable solid waste classified as Class III waste - inert, which has the potential to be applied as ceramic raw materials and mineral filler. The main function of granite dust is its flux action on ceramic. The aim of this study was to evaluate the technical potential of granite dust as raw material in the composition of the ceramic body, for the production of stoneware and thus contribute to the development of methods for using waste processing within the ceramic sector. Five formulations were studied, in which feldspar is replaced by granite dust. The specimens were prepared by wet milling, sintered at 1175 ° C, 1200 ° C, 1225 ° C and 1250 ° C and evaluated for technological properties, mechanical resistance to staining and microstructural features. The addition of granite dust reduced the water absorption, apparent porosity and increased the flexural modulus of rupture of the bodies tested. For a temperature of 1250 ° C was obtained the water absorption percentage within specified by ABNT NBR 13818 for the stoneware manufacture, with values between 1.33% and 2.43%.

Key words: Granite dust; stoneware; characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grês comercial	18
Figura 2 – Representação esquemática do processo de fabricação do grês.....	19
Figura 3 – Surgimento de irregularidades na superfície após a etapa de polimento...	22
Figura 4 – Feldspato potássico–ortoclásio.	23
Figura 5 – Feldspato sódico – albita.....	24
Figura 6 – (a): Minério de caulim; (b): Morfologia característica do caulim: placas. ...	25
Figura 7 – Mapa esquemático de classificação dos principais solos da região e ponto de coleta da argila.	27
Figura 8 – (a): Local de coleta da argila; (b): Aspecto visual da argila após extração	28
Figura 9 – Aspecto visual do caulim <i>in-natura</i> , como recebido.	28
Figura 10 – Aspecto visual do feldspato opaco, como recebido.....	29
Figura 11 – Aspecto visual do pó de granito como recebido.....	30
Figura 12 – Principais etapas do processamento experimental	30
Figura 13 – Esquema Representativo da pesagem da massa imersa.	32
Figura 14 – Ensaio sistemático de resistência às manchas segundo ABNT NBR 13818.	35
Figura 15 – Desenho esquemático do funcionamento do MEV.....	37
Figura 16 – Difratoograma de Raios-X da Argila.....	40
Figura 17 – Aspectos morfológicos da argila.....	41
Figura 18 – Análise química qualitativa por EDS da argila.....	41
Figura 19 – MEV do caulim <i>in-natura</i>	42
Figura 20 – Difratoograma de raios-X do caulim <i>in-natura</i>	43
Figura 21 – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do caulim <i>in-natura</i>	43
Figura 22 – Aspecto morfológico do feldspato.	44
Figura 23 – Análise química qualitativa por EDS do feldspato.	44
Figura 24 – Aspecto morfológico do pó de granito.	45
Figura 25 – Análise química qualitativa por EDS do pó de granito.....	45
Figura 26 – Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização.	47
Figura 27 – Absorção de água em função da temperatura de sinterização.	48

Figura 28 – Retração linear de queima em função da temperatura de sinterização.	49
Figura 29 – Massa específica aparente em função da temperatura de sinterização.	50
Figura 30 – Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização.	51
Figura 31 – Microestrutura de P1- grãos de quartzo envolvidos pela fase líquida. ...	53
Figura 32 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P1 sinterizada a 1250 °C.	54
Figura 33 – Microestrutura de P2- grãos de quartzo envolvidos pela fase vítrea rica em sílica.	55
Figura 34 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P2 sinterizada a 1250 °C.	55
Figura 35 – Microestrutura de P3- Grãos de ferro e de quartzo envoltos por fase líquida.	56
Figura 36 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P3 sinterizada a 1250 °C.	57
Figura 37 – Microestrutura P4- Grão de quartzo sendo incorporado à fase líquida. .	58
Figura 38 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P4 sinterizada a 1250 °C.	58
Figura 39 – Microestrutura P5- Grão de quartzo sendo incorporado à fase líquida. .	59
Figura 40 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P5 sinterizada a 1250 °C.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de revestimentos em função da absorção de água segundo ABNT NBR 13817.	17
Tabela 2 – Formulações das massas estudadas	38
Tabela 3 – Classificação quanto à resistência ao manchamento.....	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
μm	micrometros (10^{-6} m)
PA	Porosidade Aparente
AA	Absorção de Água
RL	Retração Linear de Queima
MEA	Massa Específica Aparente
MRF	Módulo de Ruptura à Flexão
Mpa	Mega Pascal (10^6 Pa)
N	Newton
CP	Corpo de Prova
m_u	Massa úmida
m_s	Massa Seca
m_i	Massa Imersa
g	Gramas
l_0	Comprimento Inicial
l_f	Comprimento Final
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios-X
TG	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Termogravimétrica Diferencial

1 INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica tem um papel importante para economia do país, com participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares. A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada. (1)

O grês é um produto cerâmico especificado pela Norma ABNT NBR13817 com absorção de água entre 0,5% e 3,0%. É feito a partir de uma mistura de caulim (ou argilas cauliníticas), argila plástica e feldspato. (2,3)

A diminuição das reservas destas matérias-primas, associadas também à distância destas do local de utilização, vêm exercendo uma forte influência sobre os custos dos produtos finais. Por esta razão, vários países têm interesse em reformular a composição de massas cerâmicas, pela substituição total ou parcial de uma das matérias-primas naturais por um resíduo industrial que seja barato, disponível em quantidades consideráveis e não perigoso. O uso do resíduo somente é viável se o processo industrial essencialmente não seja alterado e a qualidade e características do produto não sejam prejudicadas. (3)

Uma questão-chave levantada na atualidade, principalmente no setor industrial é a destinação correta ou redução dos resíduos industriais. Pesquisas sobre reciclagem de resíduos vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo. As razões que motivam esses países em geral são: esgotamento das matérias-primas não renováveis, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes, redução de custos, melhoria da saúde e segurança da população. (4)

A gestão de resíduos demanda o desenvolvimento de tecnologias de processamento aplicadas a cada caso. Para os resíduos provenientes do beneficiamento do granito, uma aplicação racional é sua utilização na indústria cerâmica, pois os mesmos possuem características físicas e químicas adequadas à composição de massas para a fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos. Esse procedimento teria reflexos econômicos e sociais positivos para as indústrias geradoras de resíduos e para as indústrias de revestimentos cerâmicos. (5)

O pó de granito, um subproduto inevitável no processo de serragem de granitos, é um resíduo sólido não-biodegradável classificado como resíduo classe III – inerte. Entretanto, quando este resíduo não é descartado de forma correta pode alcançar rios, lagoas, córregos e até mesmo os reservatórios naturais de água, provocando problemas de assoreamento, causando danos ao meio ambiente. Além do mais, sua poeira pode provocar danos à saúde humana, como por exemplo, problemas de Silicose. Ainda, quando dispostos em depósitos em céu aberto afeta esteticamente a paisagem. (5)

Algumas características específicas dos resíduos graníticos favorecem sua utilização industrial, tais como sua fina granulometria, composição química predefinida e a inexistência de grãos mistos entre os componentes básicos. Este rejeito, portanto, apresenta potencialidade para ser aplicado como matéria-prima cerâmica e carga mineral. A principal função do pó de granito é a sua ação fundente em massas cerâmicas, assim, como o feldspato. (4)

Um aspecto importante a ser considerado é que a qualidade dos produtos gerados deve ser mantida. Dessa forma, os produtos obtidos a partir do aproveitamento do pó-de-granito devem atender às exigências previstas na Norma ABNT NBR 13818:1997 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios.

2 OBJETIVOS

2.1. GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade técnica de utilização do pó-de-granito, como matéria-prima na composição da massa cerâmica, para a produção de grês e dessa maneira contribuir para o desenvolvimento de metodologias de processamento utilizando resíduos dentro do setor cerâmico.

2.2. ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da adição do pó-de-granito em substituição ao feldspato na formulação de massas cerâmicas para grês.
- Avaliar as propriedades tecnológicas e mecânicas dos corpos-de-prova obtidos.
- Analisar o efeito da adição de pó-de-granito na evolução microestrutural das formulações.
- Identificar as reações envolvidas e fases formadas durante a sinterização.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Pode-se definir revestimento cerâmico com um produto impermeável, totalmente vitrificado, esmaltado ou não, cuja peça queimada é branca ou colorida por meio de adição de pigmentos na composição inicial, e feita a partir de uma mistura de caulim (ou argilas caulínicas), material plástico e feldspato. (3)

As placas cerâmicas para revestimentos podem ser classificadas segundo os seguintes critérios: (2)

- a. Esmaltadas e não esmaltadas;
- b. Métodos de fabricação (por exemplo: prensado, extrudado e outros);
- c. Grupos de absorção de água;
- d. Classes de resistência à abrasão superficial, em número de 5;
- e. Classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- f. Classes de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- g. Aspecto superficial ou análise visual.

Entretanto, o tipo de classificação mais empregada para os revestimentos é aquela feita quanto aos grupos de absorção de água, Tabela 1. Onde B indica material prensado.

Tabela 1 – Classificação de revestimentos em função da absorção de água segundo ABNT NBR 13817. (2)

Tipologia de Produto	Absorção de Água (%)	Grupo de Absorção	Uso Recomendado
Porcelanato	Até 0,5	Bla	Interno e Externo
Grês	0,5 – 3	Blb	Fachada Externa
Semi-grês	3 – 6	Blla	Residencial e Comercial
Semi-porosa	6 - 10	Bllb	Residencial e Comercial
Poroso	Acima de 10	Blll	Residencial e Comercial

3.2. GRÊS

Revestimentos cerâmicos do tipo grês são produtos de baixa porosidade e absorção de água, 0,5% a 3,0%, usados em ambientes internos e externos, caracterizados por excelentes propriedades físico-mecânicas e resistências química, à abrasão superficial e ao congelamento. O grês porcelanato pode ser definido como um revestimento cerâmico de permeabilidade praticamente nula, homogêneo, esmaltado ou não, branco ou colorido. A Figura 1 mostra o aspecto visual de pisos comerciais produzidos a partir de grês. (6)

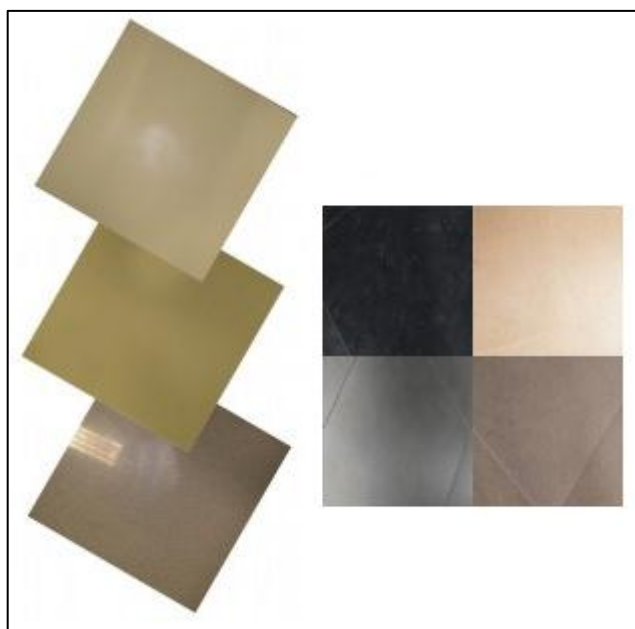


Figura 1 – Grês comercial. (7,8)

3.2.1. Rota de Fabricação

O processo utilizado para a fabricação de grês é apresentado esquematicamente na Figura 2.

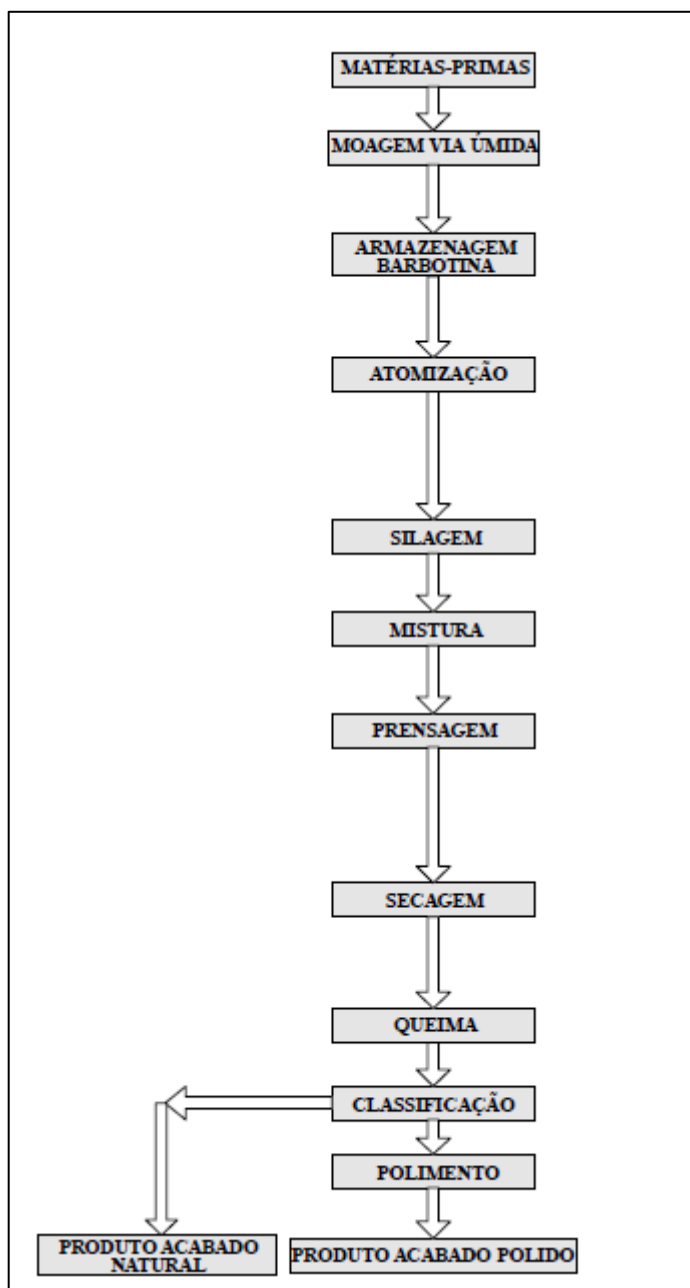


Figura 2 – Representação esquemática do processo de fabricação do grês. (9)

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

demais etapas do processo também precisam ser entendidas e controladas a fim de poder-se prever as características do produto final. (9)

A moagem do grês deve proporcionar elevada finura da massa e, conseqüentemente, elevada gresificação e baixo valor de absorção de água. 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 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. (10)

Na atomização é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, a fim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grão significam variações na tonalidade do produto acabado. O tempo de repouso da massa recém-atomizada não poderá ser inferior a 36 h, de forma a garantir a homogeneização da umidade. (9)

Durante o processo de produção do porcelanato, a fase de conformação é a responsável por deixar o corpo cerâmico com a densidade a verde o mais elevada possível, porém, compatível com os problemas de liberação de gás que ocorrem durante a sinterização, fase onde ocorre a densificação máxima dos materiais cerâmicos. A prensagem é o processo utilizado para a conformação das placas de grês e para as placas cerâmicas para piso e revestimento. (11)

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 kgf/cm², de forma a permitir o seu transporte nas linhas de esmaltação. Para produtos decorados com sais solúveis, a temperatura de secagem, bem como a temperatura na qual as peças recebem a decoração, deve ser rigorosamente controlada para que a penetração do sal na peça seja preciso. (10, 11)

É na etapa de queima que o processo de densificação via fase líquida ocorre reduzindo ao máximo a porosidade das peças. O controle da quantidade e viscosidade da fase líquida é fundamental para se manter as condições de contração linear e porosidade. A sinterização do grês tem por objetivo a vitrificação

da massa cerâmica ao ponto de se chegar a baixos valores de absorção de água, além de se atingir a estabilidade dimensional dentro do ciclo considerado. Dentre os vários fatores que contribuem para que se atinjam esses objetivos estão: a reatividade entre as matérias-primas que compõem a massa cerâmica; o grau de moagem da barbotina; pressão de conformação e temperatura e ciclo de sinterização. (11)

A etapa de polimento é a última fase do processo de fabricação de alguns produtos e consiste no acabamento mecânico aplicado sobre a superfície de um revestimento não esmaltado, resultando em uma superfície lisa, com ou sem brilho, não constituído por esmalte. (12)

3.2.2. Características Técnicas

O grês destaca-se pelas seguintes características: (9,10)

- **Resistência à abrasão profunda:** esta propriedade é influenciada pela porosidade. A composição da fase possui uma notável influência na resistência à abrasão profunda, sobretudo na quantidade de minerais duros (mulita, silicato de zircônio, e quartzo) do grês.

- **Planaridade e ortogonalidade:** ambas as características são muito importantes para o resultado estético final, porém a planaridade tem maior importância quando a peça de grês é submetida ao polimento. Se problemas de não-planaridade aparecem, os custos envolvidos na etapa do polimento serão maiores devido ao repolimento das peças. Este problema é pior quando as peças são decoradas com sais solúveis, pois se pode ocasionar problemas de tonalidade mais facilmente. Quando o grau de planaridade não é o adequado, diferenças de tonalidade podem aparecer entre os vértices ou bordas e o centro da peça (côncava ou convexa).

- **Resistência à flexão:** é uma das características mais importantes quando se deseja fabricar um grês de qualidade aceitável. O alto grau de sinterização e gresificação alcançado mediante estas tipos composições nos permitem obter densidades aparentes após queima entre $2,36 \text{ g/cm}^3$ e $2,46 \text{ g/cm}^3$. Para tal, é necessário determinar e trabalhar com a temperatura de máxima densificação da massa.

- **Resistência a manchas:** apesar de ser um produto de baixa absorção de água, e conseqüente baixa porosidade aparente, o grês ainda apresenta um certo volume de poros isolados no interior do corpo, que constituem a chamada porosidade fechada. Durante o polimento, uma camada - cerca de 0,5 mm a 1,0mm da superfície é removida, fazendo com que uma fração dos poros fechados passem a fazer parte da nova superfície, conforme Figura 3.

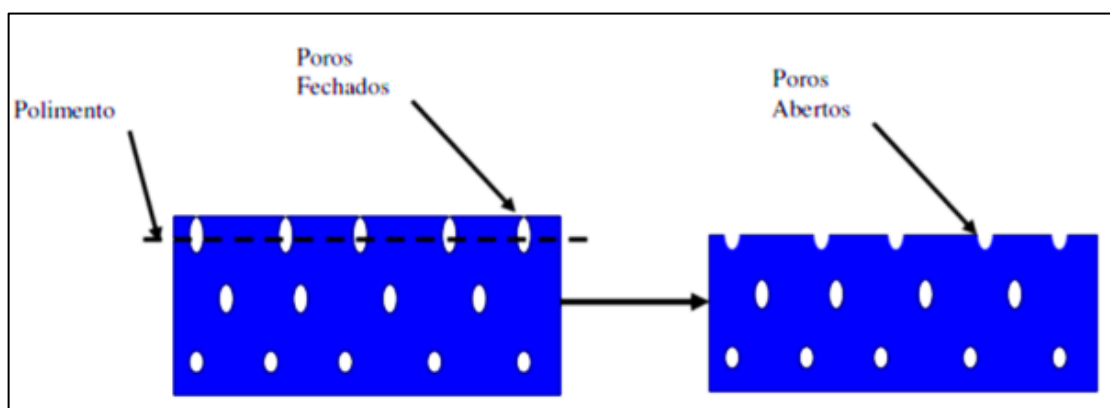


Figura 3 – Surgimento de irregularidades na superfície após a etapa de polimento. (11)

3.2.3. Matérias-primas básicas para a produção de grês

Uma massa de grês é composta basicamente por uma mistura de argilas, feldspatos, areias feldspáticas, caulins e, às vezes, filitos e aditivos, quando necessários. Os feldspatos desempenham, nas massas de grês, uma função de fundentes, já que proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial que são geradas nos poros mais finos, fato que gera contração da peça. Desta maneira, os feldspatos são os responsáveis iniciais do processo de densificação, o qual contribui majoritariamente para a densificação das peças e, conseqüentemente para as propriedades desejadas do grês. Como os caulins são ricos em alumina, durante a queima, pode fazer parte da reação de vitrificação formando vidros sílico-aluminosos, ou formar mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) com formato de agulhas, as quais atuam como esqueleto do corpo contribuindo para o aumento da resistência mecânica. As argilas, por sua vez, têm a função de proporcionar plasticidade, ou seja, a capacidade de conformação das peças. (10)

3.2.3.1. 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 célio. (1)

Para a indústria cerâmica os feldspatos de maior importância são o potássico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, ortoclásio, Figura 4) e o sódico ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, albita, Figura 5), por terem temperatura de fusão relativamente baixa e assim sendo empregados como geradores de “massa vítrea” nas massas cerâmicas e nos vidrados. No entanto eles dificilmente são encontrados puros, em geral se apresentam em mistura, podendo também estar associados a outras impurezas. (1)



Figura 4 – Feldspato potássico–ortoclásio. (11)



Figura 5 – Feldspato sódico–albita. (11)

3.2.3.2. Argilas

Argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros. (13)

Devido à presença dos argilominerais, as argilas, quando em presença de água, apresentam 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, illita e esmectitas ou montmorilonita. A diferença básica entre estes argilominerais está no tipo de estrutura e nas substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro. Esse tipo de ocorrência resulta nas diferentes características das argilas, tornando-as apropriadas para diversas aplicações tecnológicas. (11)

As argilas para a produção de grês são, geralmente, plásticas e são compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (illita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Na composição da massa, têm a função de, fornecer plasticidade e características ligantes à massa cerâmica, fornecer propriedades reológicas facilitando a fluidez, conferir, com as

próprias características fundentes, uma boa densidade na queima e dar ótima resistência mecânica aos produtos finais. (11)

3.2.3.3. Caulim

O caulim apresenta morfologia de placas de perfil hexagonal ou irregular, onde o diâmetro varia de 0,1 μm a 3,0 μm , também pode ser constituído por haloisita, porém em menor quantidade, Figura 6. Sua estequiometria se aproxima de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. É encontrado na natureza, misturado com outros minerais e é separado com uso de suspensões ou a seco em separações específicas que não necessitem de caulins com relevantes teores de pureza. (13)

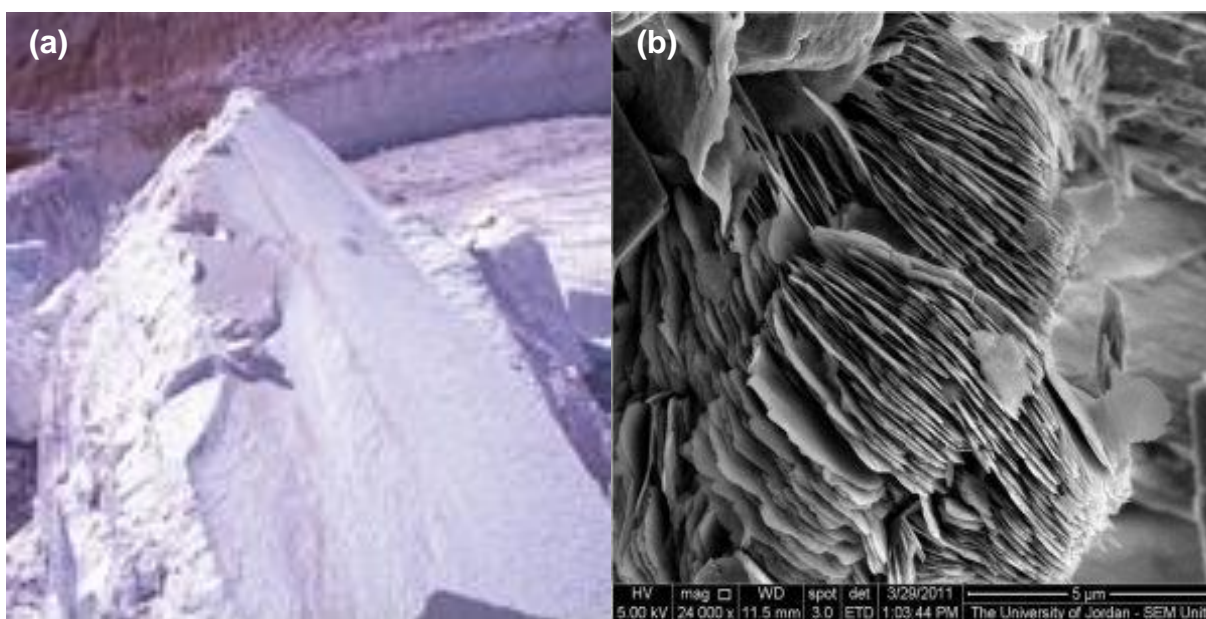


Figura 6 – (a): Minério de caulim; (b): MEV apresentando a morfologia característica do caulim. (14,15)

O Caulim é uma matéria-prima muito utilizada em diversos segmentos do setor produtivo, tais como: tintas, cerâmica, papel e outros, possuindo, portanto uma demanda de milhões de toneladas por ano. Entretanto, o seu beneficiamento e a distância de determinados pólos elevam os custos do produto ⁽¹⁶⁾.

O aquecimento do caulim envolve a produção de estruturas complexas e transformações microestruturais as quais são essenciais para a formação das fases

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Argila

A argila empregada na fabricação dos corpos de prova foi coletada na Região de Brejo Grande do Araguaia, Figura 7.

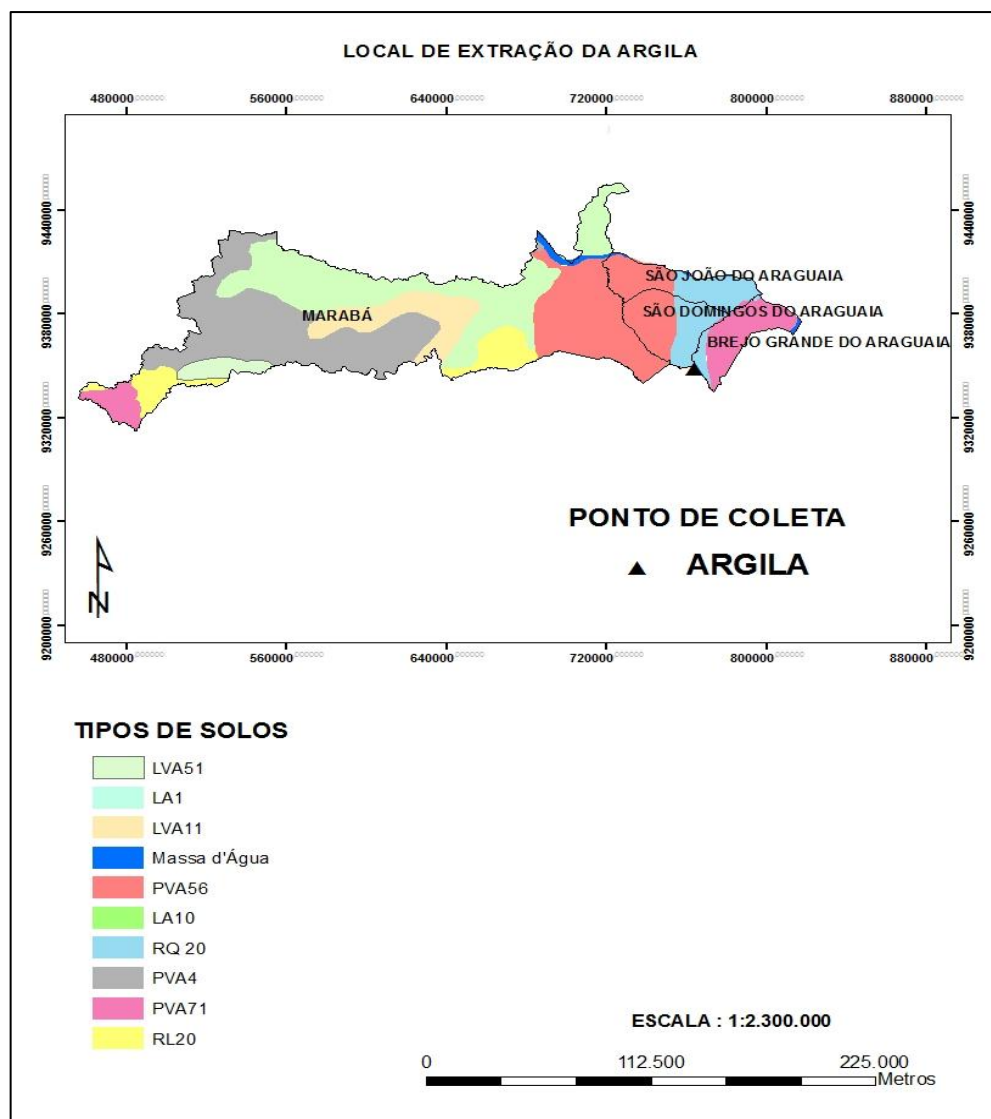


Figura 7 – Mapa esquemático de classificação dos principais solos da região e ponto de coleta da argila.

As Figuras 8a e 8b apresentam respectivamente, o local de coleta da argila e a mesma após extração.

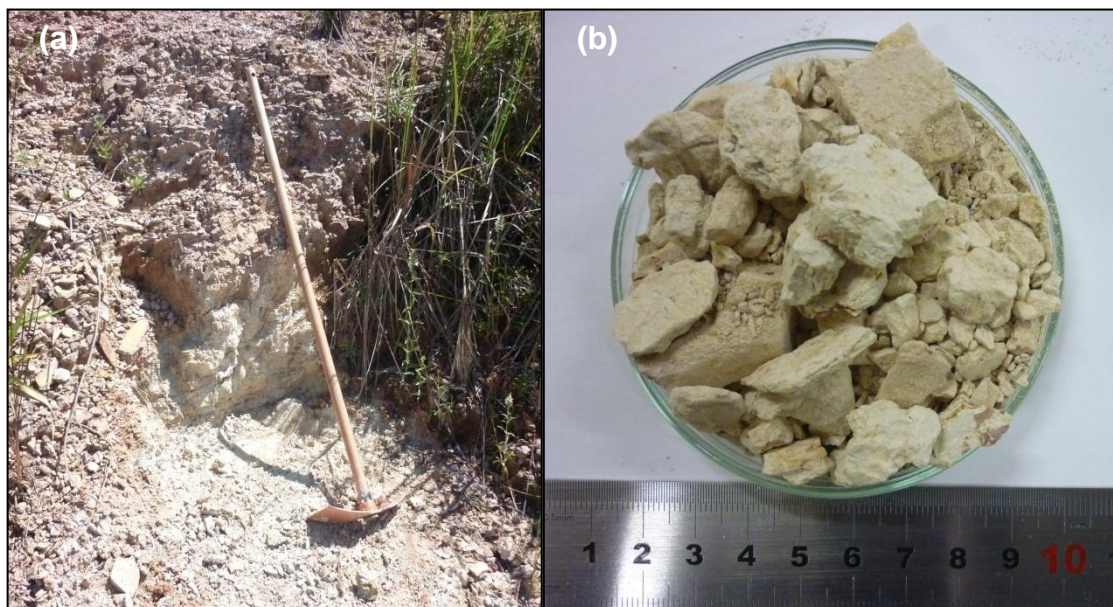


Figura 8 – (a): Local de coleta da argila; (b): Aspecto visual da argila após extração.

4.1.2. Caulim

O caulim utilizado foi o caulim *in-natura*, cedido pela IMERYS, Figura 9.



Figura 9 – Aspecto visual do caulim *in-natura*, como recebido.

4.1.3. Feldspato

Foi utilizado feldspato opaco, cedido pelo grupo ARMIL – Mineração do Nordeste, Figura 10.

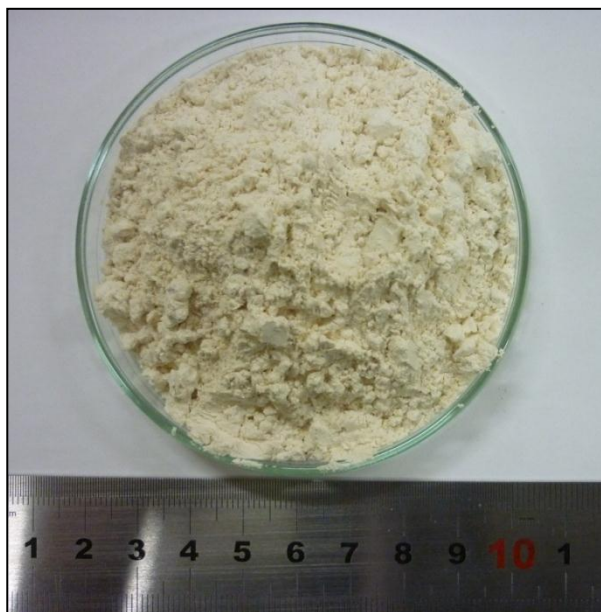


Figura 10 – Aspecto visual do feldspato opaco, como recebido.

4.1.4. Pó-de-Granito

O pó-de-granito, Figura 11, utilizado foi cedido pela PMF Britamil Mineração Serviços LTDA, localizada próxima na cidade de Eldorado dos Carajás.

A empresa possui uma jazida natural de granito, a qual é explorada para a produção de insumos para a construção civil (brita, lajes etc). O granito é britado e distribuído para o mercado. O pó de granito é gerado durante a britagem do granito, sendo constituído pelos finos do processo.

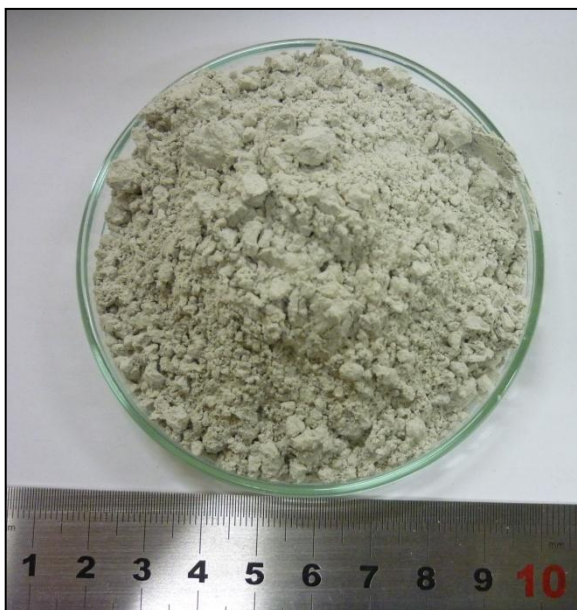


Figura 11 – Aspecto visual do pó de granito como recebido.

4.2. METODOLOGIA DE ANÁLISE

As principais etapas do processamento experimental estão representadas na Figura 12, indicando as etapas de sinterização e processamento para a fabricação do revestimento cerâmico, a partir das matérias – primas: argila, caulim, feldspato e pó-de-granito.



Figura 12 – Principais etapas do processamento experimental.

4.2.1. Técnicas de Análise

Neste trabalho, foram utilizadas algumas técnicas de análise em diversas etapas, desde a caracterização das matérias-primas até a avaliação das propriedades do produto final. Abaixo estão apresentadas algumas das técnicas utilizadas para auxiliar a pesquisa.

Os ensaios tecnológicos de Absorção de Água, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente e Retração Linear de Queima foram realizados de acordo com a ABNT NBR 6220. (19)

4.2.1.1. Absorção de água (AA)

A absorção de água é o valor em porcentagem, da massa de água absorvida pelo corpo após sinterização. O ensaio de absorção de água foi realizado da seguinte forma: os corpos cerâmicos foram pesados imediatamente após saída do forno; submersos em água fervente por 2 horas em recipiente de vidro. Após esse tempo foram retirados do recipiente e removidos os excessos de água superficial com um pano umedecido e imediatamente pesados para a verificação da variação de suas novas massas. O valor da absorção de água, em percentual mássico, foi obtido através da Equação 5.

$$AA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

AA = absorção de água em porcentagem;

m_u = massa do CP saturado em água;

m_s = massa do CP após sinterização.

4.2.1.2. Porosidade aparente (PA)

O cálculo da porosidade aparente fornece o provável percentual do volume de poros abertos, após a sinterização, dos corpos de prova (CPs) em relação ao seu volume total. A obtenção desse valor foi calculada da seguinte maneira: após a realização das pesagens dos CPs, para o cálculo da absorção de água, também foi medida a massa imersa, Figura13.

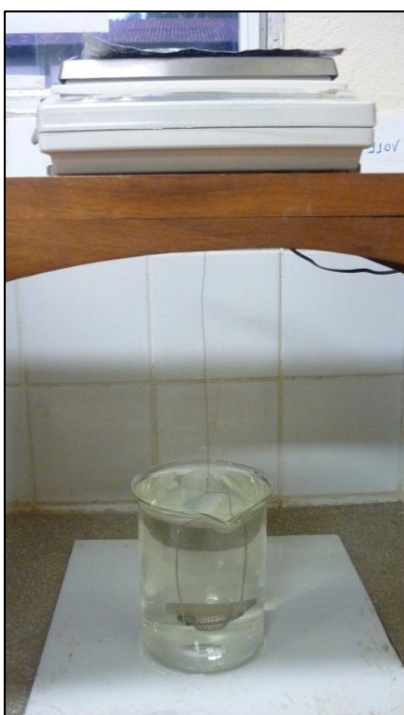


Figura 13 – Esquema Representativo da pesagem da massa imersa.

De posse dos três valores, m_u , m_s e massa do corpo imerso (m_i), utilizou-se a Equação 6 para a obtenção do valor, em percentual, da porosidade aparente.

$$PA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \cdot 100 \quad (6)$$

4.2.1.3. Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente (*MEA*) representa o nível de densificação das peças cerâmicas após a etapa de sinterização ou ainda a razão entre massa do CP seco e seu volume, como mostra a Equação 7:

$$MEA(g/cm^3) = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (7)$$

4.2.1.4. Retração linear de queima (RLq)

A retração linear considera a variação da dimensão linear do corpo cerâmico, em porcentagem, após a etapa de sinterização. Uma variação com valor positivo caracteriza uma retração da dimensão inicialmente considerada, caso contrário, considera-se que o corpo cerâmico sofreu expansão. O procedimento adotado foi à medição com paquímetro digital PANTEC, com precisão de 0,01mm, dos comprimentos dos CPs antes e após sinterização. Para o cálculo dos valores de retração linear após a queima, foi utilizada a Equação 8.

$$RL(\%) = \frac{l_0 - l_f}{l_f} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:

RL = valor da retração linear, em percentual, do CP após sinterização;

*l*₀ = comprimento antes da sinterização e

*l*_f = comprimento após o processo de sinterização.

4.2.1.5. Módulo de ruptura à flexão (MRF)

A tensão de ruptura à flexão refere-se à resistência do material à flexão simples pelo método dos três pontos. Para a medida desta propriedade, foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos (Marca EMIC modelo DL. 10.000),

operando a uma velocidade de 1 mm/min, conforme o método proposto pela Norma ABNT NBR 13818. Para obtenção dos resultados, foram realizados ensaios em cinco CPs para cada uma das formulações, sendo que o valor final foi dado pela média aritmética desses valores. A Equação 9 forneceu os resultados. (20)

$$MRF(MPa) = \frac{3PL}{bh^2} \quad (9)$$

Onde:

MRF = Módulo de Ruptura (MPa);

P = Carga atingida no momento da ruptura (N);

L = Distância entre os apoios do CP;

b = Largura do CP e

h = Altura do CP.

4.2.1.6. Resistência ao manchamento

A resistência ao manchamento é avaliada através da verificação da facilidade de limpeza após a aplicação de agentes manchantes sobre a superfície das placas cerâmicas, conforme ensaio descrito na Norma NBR 13818 – Anexo G. O agente manchante utilizado foi o iodo em solução alcoólica (13g/l).

Foram aplicadas quatro gotas do agente manchante sobre a superfície dos corpos-de-prova. Colocou-se um vidro de relógio convexo, de $(30 \pm 0,1)$ mm de diâmetro, sobre a área onde foram aplicados os produtos, mantendo-se por 24 horas. Após as 24 horas, os CPs passaram sucessivamente pelos seguintes processos de limpeza:

- (a) Lavagem da superfície com água morna.
- (b) Limpeza manual com detergente neutro.
- (c) Limpeza manual com pasta abrasiva alcalina.
- (d) Imersão por 24 horas em ácido clorídrico (3% em volume).

Após cada processo de limpeza, os corpos-de-prova foram secos numa estufa a $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ por 2 horas e então submetidos a exame visual.

A superfície foi examinada a olho nu, a uma distância de (30 ± 5) cm, sob iluminação normal. No caso de manchas provocadas por agentes manchantes de ação penetrante, somente foram consideradas como manchas quando o pigmento foi visível.

De acordo com a facilidade de remoção das manchas e o teste de limpeza realizado os corpos de prova foram classificados segundo a limpabilidade, como segue:

1. Mancha irremovível.
2. Mancha removida com ácido clorídrico.
3. Mancha removida com pasta abrasiva alcalina.
4. Mancha removida com detergente de cozinha.
5. Mancha removida com água morna.

A Figura 14 mostra o ensaio sistemático de resistência às manchas e a classificação dos resultados do ensaio quanto à limpabilidade.

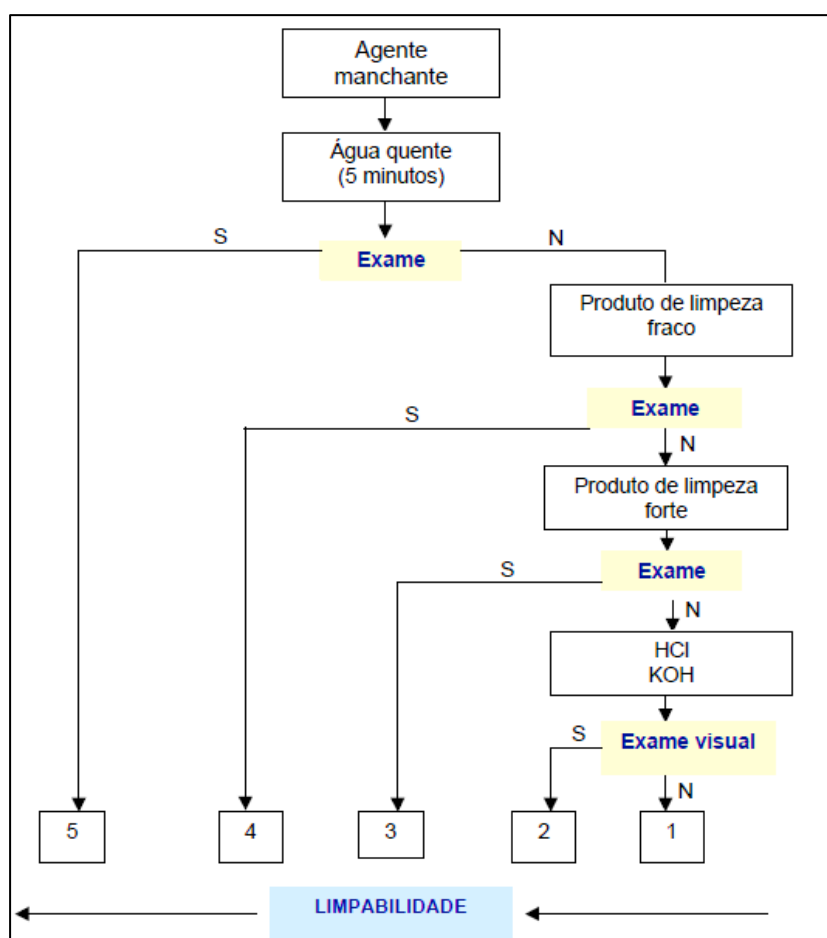


Figura 14 – Ensaio sistemático de resistência às manchas segundo ABNT NBR 13818 – S= Mancha removida; N= Mancha não removida. (20)

4.2.1.7. Difratoograma de raios-X

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em equipamento da marca PANalytical. Modelo X'Pert PRO MPD (PW 3040/60) com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e ânodo de Cu ($K_{\alpha 1}$ 1,540598 Å).

A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'PertHighScore Plus versão 2.0a, também da PANalytical. Foram utilizadas as seguintes condições de análise: passo de 0,02°/s e tempo de contagem de 20 s.

4.2.1.8. Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 30.000 x). As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. (21)

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 5 a 15 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático do funcionamento do MEV. (21)

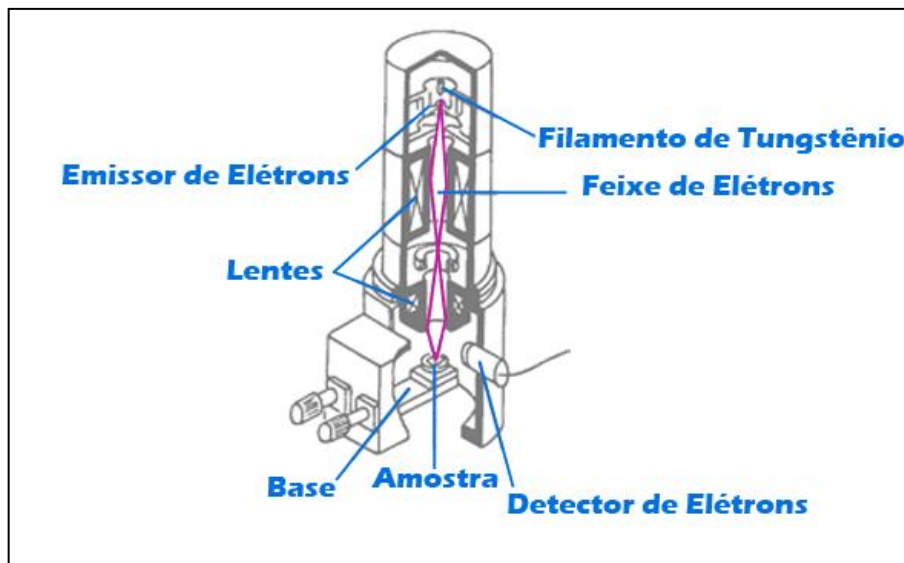


Figura 15 – Desenho esquemático do funcionamento do MEV. (21)

As análises microestruturais foram realizadas em MEV da marca HITACHI, modelo TM3000 – tabletop microscope.

4.2.1.9. Espectrometria por energia dispersiva de raios-X

A Espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDS) é uma técnica essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. (21)

4.3. METODOLOGIA DE CONFECÇÃO DOS CORPOS – DE – PROVA

4.3.1. Preparo das Composições

As matérias-primas caulim, argila, feldspato e pó-de-granito foram preparadas em laboratório através de trituração com o auxílio de almofariz e pistilo e passadas em peneira ABNT N° 100. A homogeneização das massas cerâmicas foi feita por via seca em úmida em moinho de jarros SC35 por 30 minutos e em seguida passadas por um novo peneiramento. A Tabela 2 mostra as formulações estudadas.

Tabela 2– Formulações das massas estudadas.

Matérias-Primas	Composição (% em peso)				
	P1	P2	P3	P4	P5
Argila	20	20	20	20	20
Caulim	30	30	30	30	30
Feldspato	50	30	20	10	0
Pó-de-granito	0	20	30	40	50

4.3.2. Conformação dos Corpos de Prova

As diferentes formulações, na forma de pó, tiveram o teor de umidade ajustado em 7% (± 1) em massa para, em seguida, serem granuladas em peneira ABNT N° 100. O pó granulado foi separado em porções de 15 g para obtenção de corpos de prova (CPs) de mesma massa. Foram confeccionados 5CPs de dimensões de 60 x 20 x 5 mm para cada composição, por prensagem uniaxial sob pressão de 19,14 MPa. O equipamento utilizado foi uma prensa hidráulica MARCON MPH-15, com capacidade para 15 toneladas.

4.3.3. Sinterização

Após a etapa de prensagem, os CPs foram secos em estufa a 110 °C por 24 h. Iniciou-se o processo de sinterização dos mesmos em forno INTI FE 1500, com temperatura máxima de trabalho de 1300°C, em grupos de cinco amostras para cada temperatura de sinterização. As composições foram tratadas termicamente nas temperaturas de 1175 °C, 1200 °C, 1225 °C e 1250 °C, com taxa de aquecimento fixada em 20 °C/min até a temperatura final e o tempo de patamar foi fixado em 20 minutos; resfriamento à taxa do forno.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1. Argila

Na Figura 16 é apresentado o difratograma de raios X da argila utilizada nas formulações em estudo. O resultado apresentado indica que argila é constituída por caulinita, quartzo, muscovita e biotita.

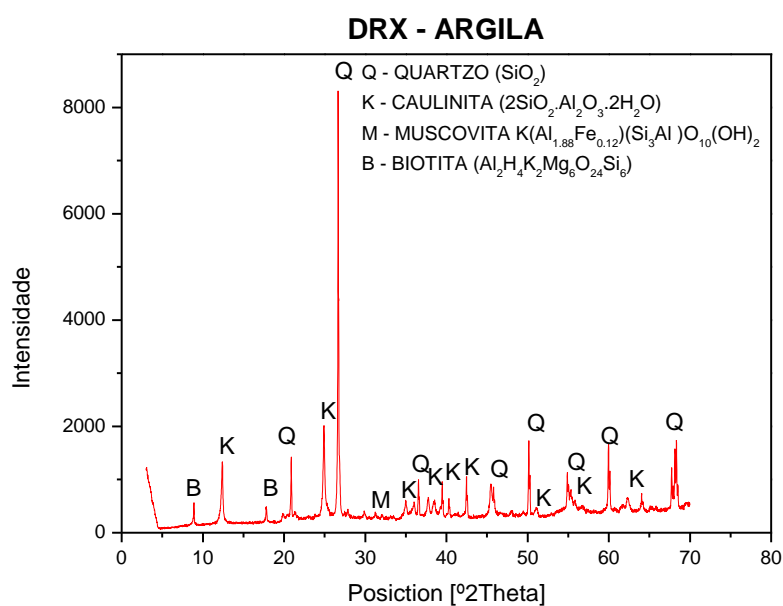


Figura 16 – Difratoograma de Raios-X da Argila.

Com base nos resultados obtidos nas análises da argila verificou-se que esta é constituída por caulinita e quartzo, como fases principais, e biotita e muscovita como fases minoritárias. A caulinita caracteriza-se como um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperaturas de queima; a muscovita e a biotita podem atuar como fundentes em temperaturas mais elevadas de sinterização. O quartzo diminui a retração da massa, já que durante a formação de fase líquida se comporta como esqueleto do material. Apesar de estar presente em pequena quantidade o comportamento do Fe_2O_3 , a hematita, na massa produzida

deve ser observada, pois o ferro atua como fundente em temperaturas mais baixas e em temperaturas mais elevadas pode gerar reações de desprendimento de gás, causando uma variação dimensional em excesso, além de formar bolhas no corpo sinterizado. (11)

A Figura 17 apresenta os aspectos morfológicos da argila em estudo. Verifica-se a presença de aglomerados e de partículas de diferentes dimensões. O EDS, Figura 18, da região demarcada revelou a presença de Si, Al, O e K, indicando a ocorrência de quartzo, traços de muscovita e caulinita confirmando os resultados obtidos na análise por DRX.

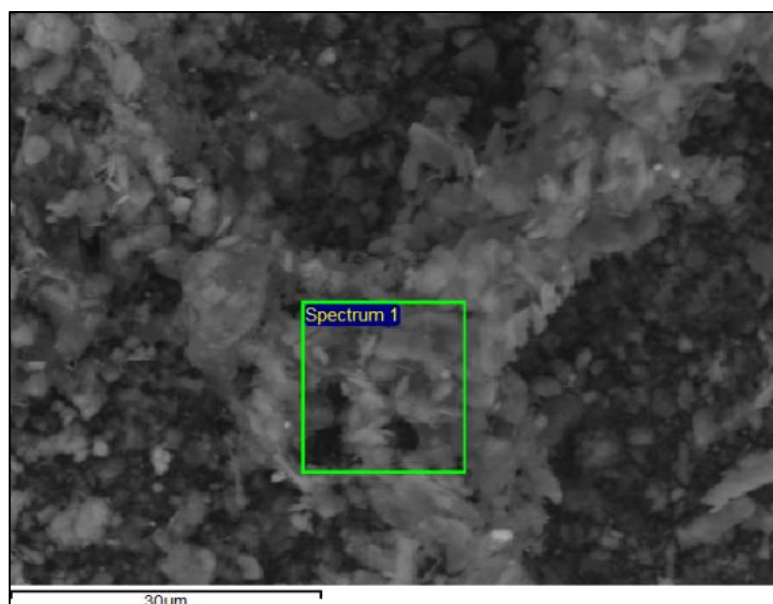


Figura 17 – Aspectos morfológicos da argila.

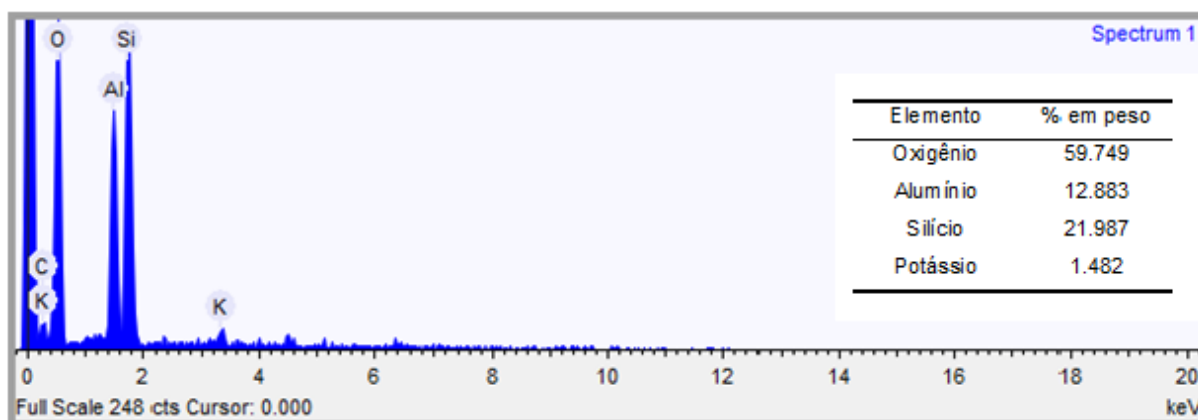


Figura 18 – Análise química qualitativa por EDS da argila.

5.1.2. Caulim

As Figuras 19a e 19b apresentam micrografias do caulim nas escalas de $3\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$. As placas de perfil hexagonal e /ou irregular das placas apresentam uma faixa de distribuição de partículas variando entre $0,1\mu\text{m}$ e $3,0\mu\text{m}$. As partículas maiores apresentam forma irregular, com cantos agudos, parecendo ser partículas de quartzo, enquanto as partículas menores estão presentes na forma de aglomerados.

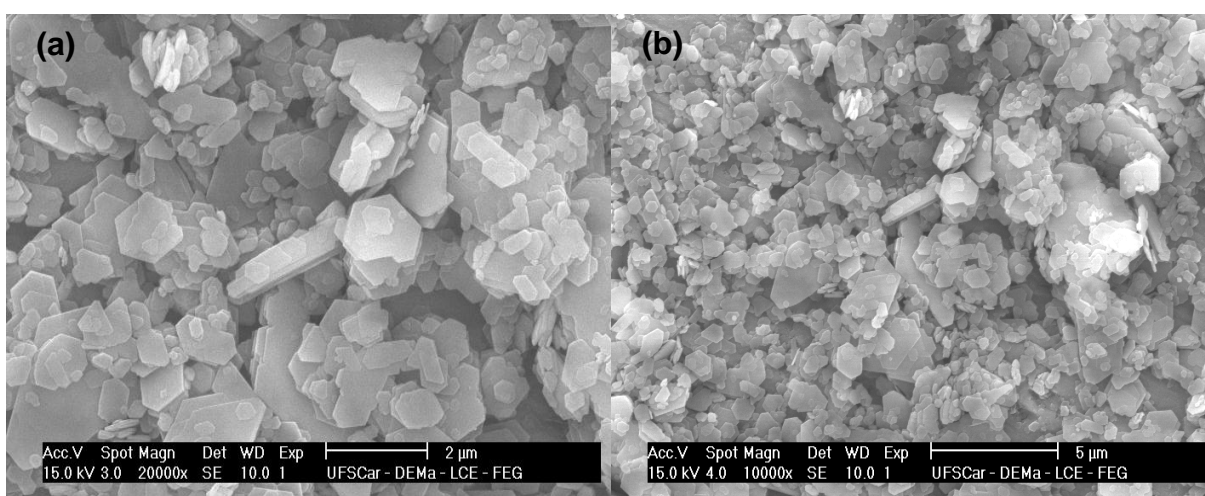


Figura 19 – MEV do caulim *in-natura*.

Na Figura 20 é apresentado o difratograma de raios-X do caulim *in-natura*. O resultado apresentado indica que o mesmo é constituído essencialmente por caulinita. O que é interessante na formulação de massas cerâmicas para a produção de grês, devido ao baixo teor de impurezas, tais como, o ferro, que pode gerar bolhas na etapa de sinterização, o que reduz a densidade e provoca expansão do corpo cerâmico, além de conferir coloração escura ao material, o que é prejudicial, quando se trabalha com grês de cor clara única.

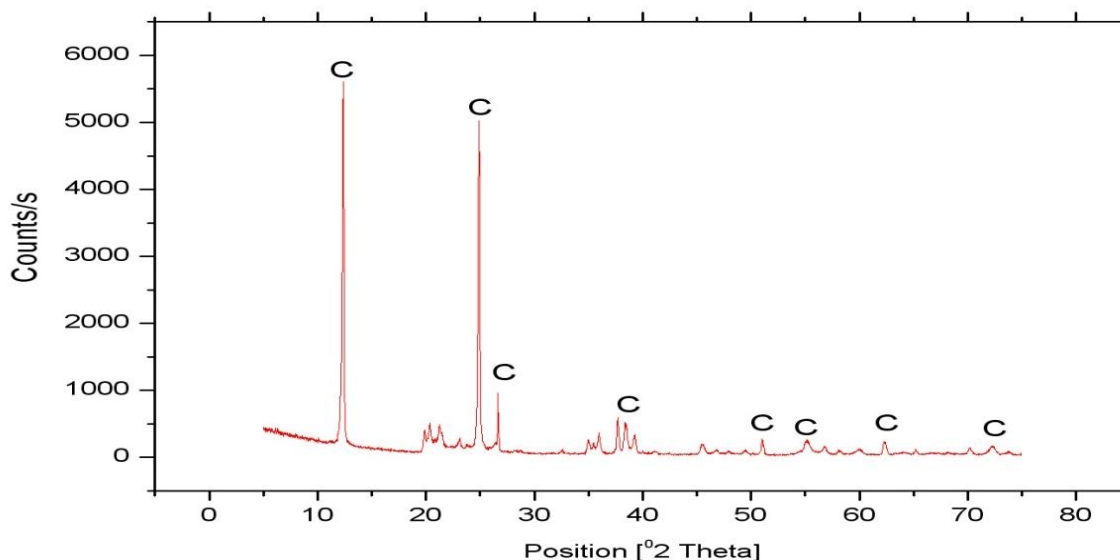


Figura 20 – Difratoograma de raios-X do caulim *in-natura*.

As curvas da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do caulim *in-natura* estão apresentadas na Figura 21. A DTG do caulim revela um pico endotérmico em 558 °C, o qual corresponde à eliminação de água constitucional, destruindo a estrutura cristalina da caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), resultando na posterior formação de metacaulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). O pico exotérmico que ocorre a 1001 °C corresponde à formação do espinélioSi-Al ou mulita cúbica fracamente cristalizada.

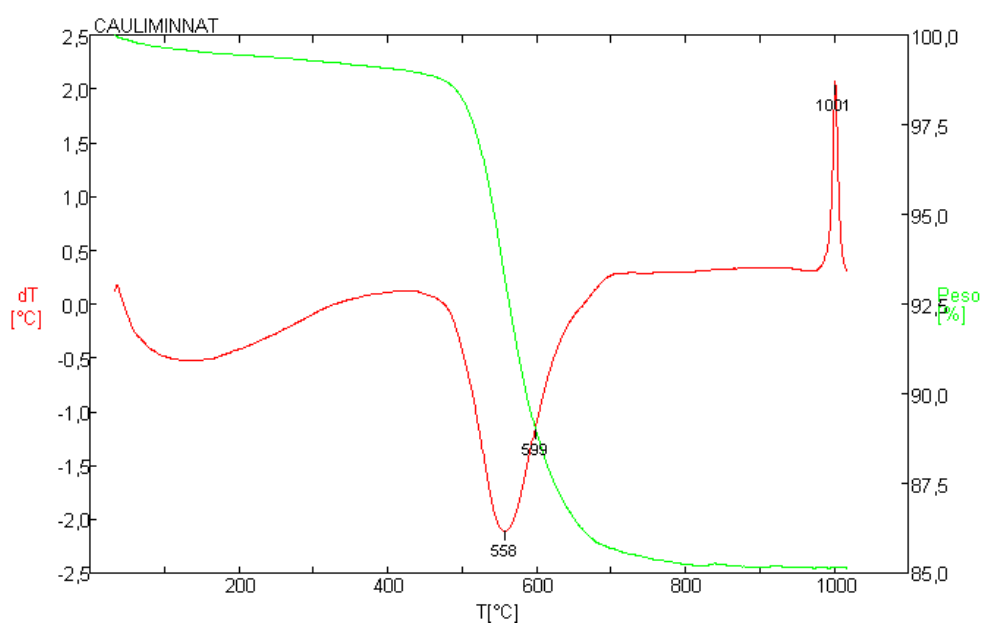


Figura 21 – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do caulim *in-natura*.

5.1.3. Feldspato

A Figura 22 mostra os aspectos morfológicos do feldspato, podendo-se perceber a presença de grandes partículas com cantos agudos e outras de formato irregular, formando pequenos aglomerados, os quais podem ser quartzo.

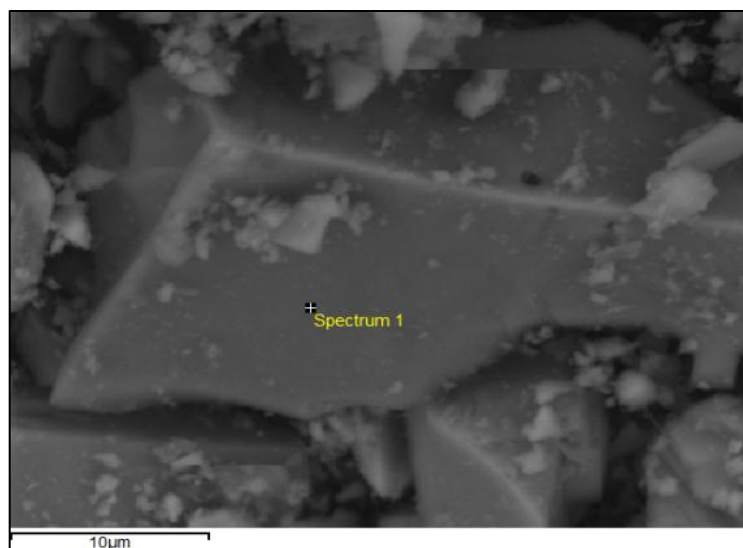


Figura 22 – Aspecto morfológico do feldspato.

O EDS, Figura 23, encontrou espectros referentes ao Si, Al, O, K e Na, indicando que o mesmo é composto por ortoclásio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e albita ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), sendo que o ortoclásio está disponível em maior quantidade, caracterizando o feldspato em estudo como um feldspato ortoclásico.

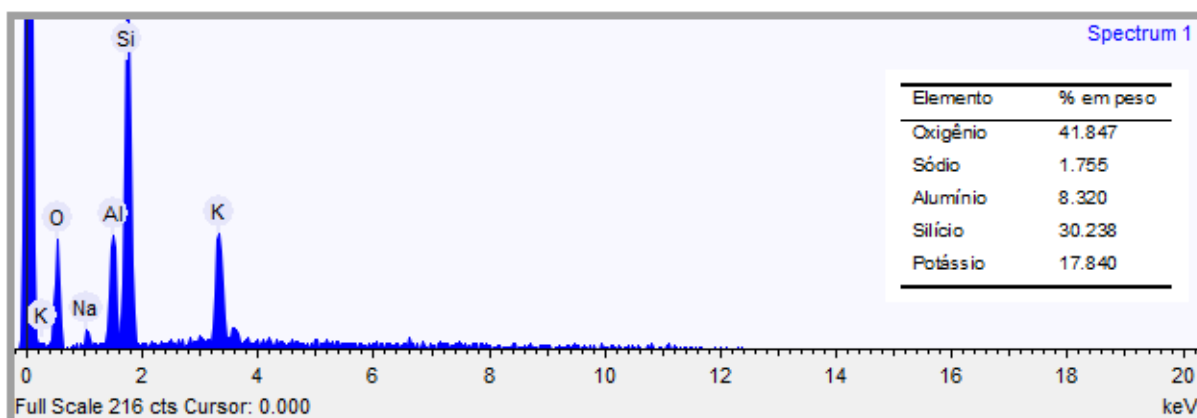


Figura 23 – Análise química qualitativa por EDS do feldspato.

5.1.4. Pó-de-Granito

Os aspectos morfológicos do pó-de-granito são apresentados na Figura 24. Observa-se a presença de pequenos aglomerados e de partículas com formatos e distribuição de partículas irregulares.

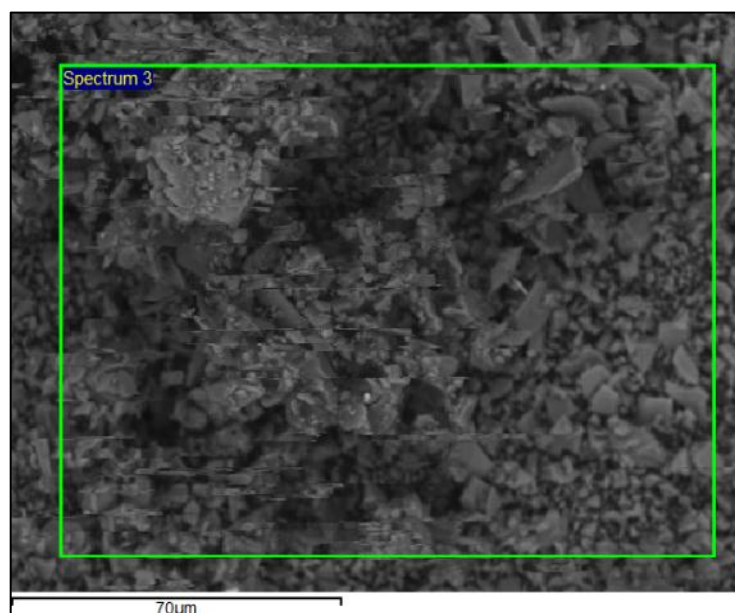


Figura 24 – Aspecto morfológico do pó-de-granito.

O EDS da área demarcada é apresentado na Figura 25. Verifica-se a presença de diversos elementos, que conferem caráter fundente aos materiais cerâmicos.

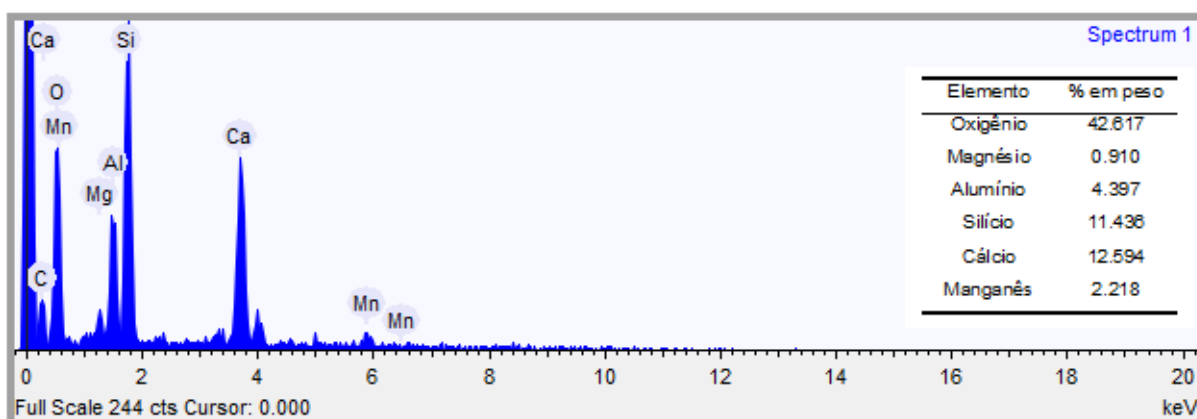
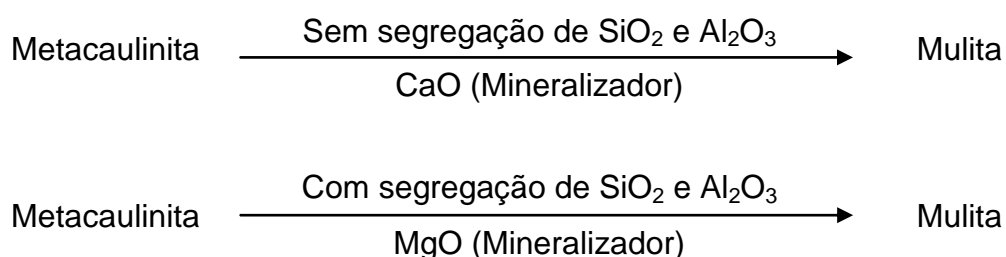


Figura 25 – Análise química qualitativa por EDS do pó-de-granito.

Vale ressaltar que a presença de MgO e CaO podem atuar como mineralizadores ou aditivos acelerando a nucleação e o crescimento dos cristais de mulita, podendo então, se considerar dois mecanismos: (11)



5.2. PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

Os ensaios tecnológicos apresentados a seguir referem-se às amostras sinterizadas nas temperaturas de 1175 °C, 1200 °C, 1225 ° e 1250 °C.

A Figura 26 apresenta os resultados da análise da porosidade aparente das formulações em função da temperatura de queima. Os resultados comprovam que para todas as composições em estudo a porosidade é diretamente proporcional à temperatura de sinterização. Isso ocorre devido à presença do feldspato e do pó-de-granito que funcionam como fundentes no ciclo de queima, formando fase líquida, a qual é responsável pelo fechamento dos poros.

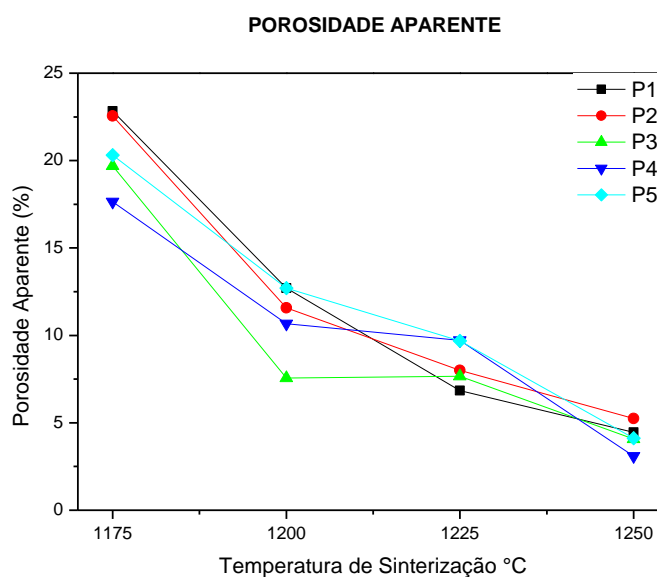


Figura 26 – Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização.

Para as temperaturas de 1175 °C e 1200 °C há uma variação em torno de 5% para diferentes formulações sinterizadas na mesma temperatura, sendo os maiores percentuais para P1, 22,83% e 12,70%, respectivamente. Os menores índices são para P4– 17,65% e P3– 7,56%, respectivamente, a 1175 °C e 1200 °C. Esses resultados indicam que a adição do pó-de-granito aumenta a quantidade de fase líquida formada.

Na temperatura de 1225 °C a formulação P1 apresentou o menor percentual de porosidade, 6,85%, quando comparada com as demais formulações, divergindo do comportamento apresentado nas temperaturas inferiores. Fato possivelmente associado às reações de redução que podem ocorrer em temperaturas mais elevadas. A 1250 °C resultou em CPs com os menores índices de porosidade, chegando a atingir um valor de 3,09% para a formulação P4. (11)

A porosidade tem influência direta na resistência mecânica do sinterizado, sendo assim quanto menor o percentual de poros mais resistente será o corpo, o que pode ser um indicador da possibilidade de melhoria da massa padrão com o acréscimo do pó-de-granito.

Os resultados obtidos para a absorção de água das formulações em estudo estão apresentados na Figura 27. A absorção de água apresentou um comportamento inversamente proporcional à temperatura de queima para todas as

formulações em estudo, assim, para as maiores temperaturas foram registrados os menores valores de absorção.

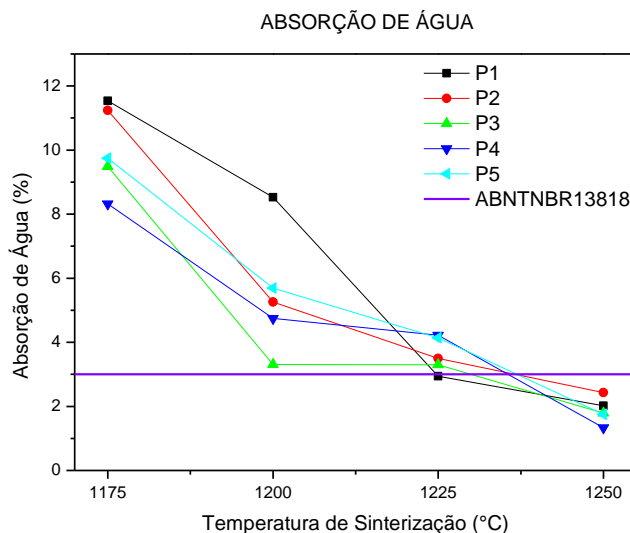


Figura 27 – Absorção de água em função da temperatura de sinterização.

As formulações com adição do pó-de-granito (P2, P3, P4 e P5) apresentaram menores percentuais de absorção que a formulação sem adição de pó (P1) nas temperaturas de 1175 °C, 1200 °C e 1250 °C, o que não ocorreu a 1225 °C – menor percentual de absorção, P1, 2,94% – o que pode ser explicado pela ocorrência de reações de reduções, estando de acordo com os resultados obtidos para a porosidade aparente.

As formulações sinterizadas a 1200 °C apresentaram uma redução em torno de 50%, nos valores de absorção, quando comparadas com as sinterizadas a 1175 °C. A absorção de água obtida para a temperatura de 1250 °C está dentro dos limites especificados pela ABNT NBR 13817 para a produção de grês com uma faixa de resultados entre 1,33% e 2,43%.

A retração linear após queima é apresentada a seguir, Figura 28. Os CPs com presença de pó-de-granito em sua massa apresentam uma tendência semelhante ao longo das quatro temperaturas de sinterização, aumentando de acordo com a temperatura. Assim, o maior percentual de retração foi registrado a 1250 °C, atingindo a um percentual de 10,42% para P5.

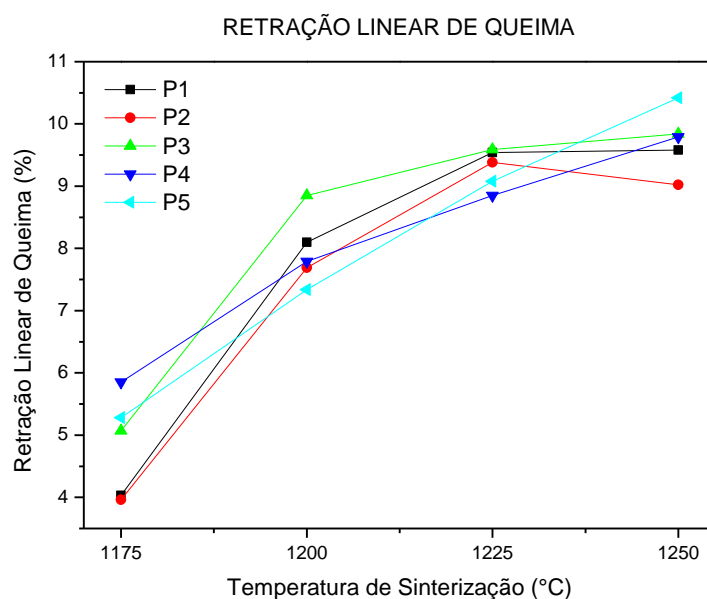


Figura 28 – Retração linear de queima em função da temperatura de sinterização.

P2 quando sinterizada a 1250 °C apresentou uma redução na retração passando de 9,38% a 1225 °C para 9,02% a 1250°C. Essa redução do percentual de retração linear pode estar diretamente ligada às reações de redução que ocorrem durante o processo de sinterização, promovendo o inchamento das peças, devido ao aprisionamento dos gases liberados no interior das mesmas durante essas reações, aumentando o volume do corpo-de-prova sinterizado podendo prejudicar suas características de resistência mecânica e absorção de água. (11)

Os resultados da análise da massa específica aparente, Figura 29, estão intrinsecamente ligados à quantidade de poros existente no corpo cerâmico sinterizado. No resultado apresentado a seguir, pode-se notar um aumento gradual da massa específica aparente à medida que se aumenta a temperatura de sinterização, isso vale para todas as composições com e sem adição de pó-de-granito, para as três primeiras temperaturas.

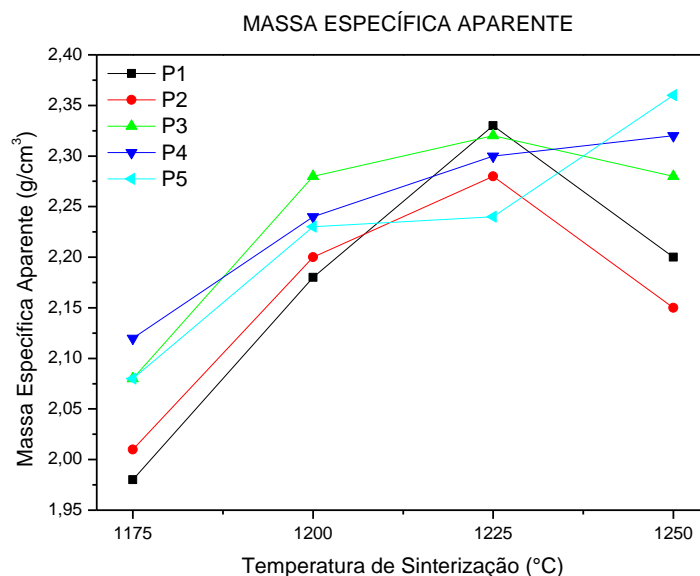


Figura 29 – Massa específica aparente em função da temperatura de sinterização.

Para uma mesma temperatura de sinterização, a adição do pó em substituição ao feldspato resultou em um acréscimo na massa específica aparente dos CPs obtidos.

A 1250 °C P1, P2 e P3 sofrem redução em sua massa específica aparente, isso é devido ao aumento da quantidade de gás gerado durante a sinterização dos CPs nessa temperatura mais elevada e ao aprisionamento desses gases no interior do corpo cerâmico, ocorrendo, assim, uma diminuição da massa específica, pois os gases gerados não conseguem sair em consequência do fechamento da porosidade aberta e da alta vitrificação que ocorre na face externa do corpo.

5.3. MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO

Na Figura 30 é apresentado o comportamento da resistência mecânica à flexão em três pontos, dos CPs, em função das temperaturas de sinterização e do percentual de pó-de-granito presente na massa.

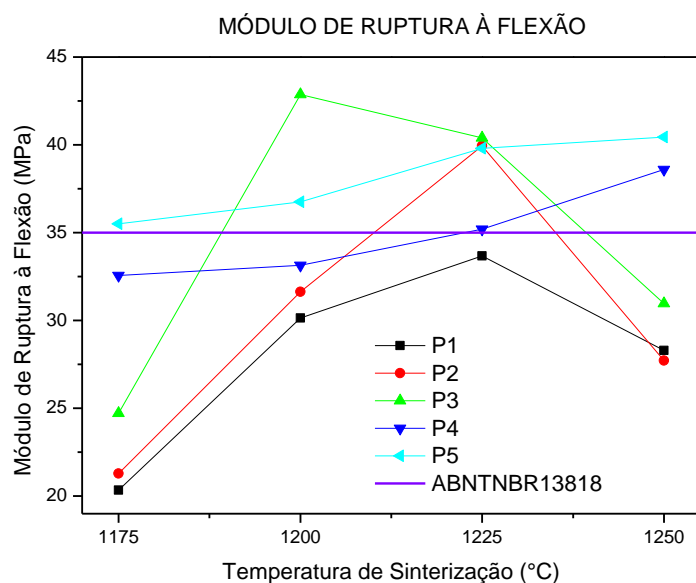
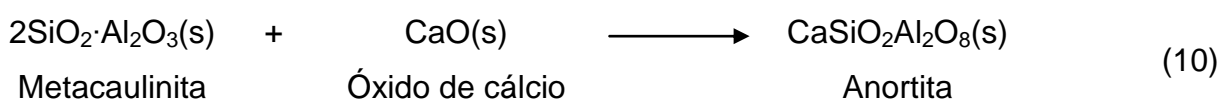


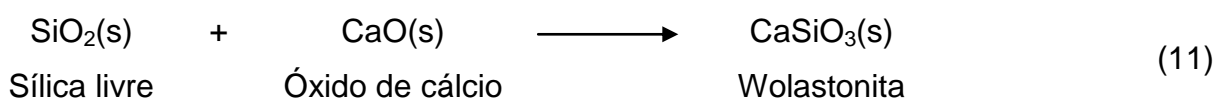
Figura 30 – Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização.

A adição do pó de granito em substituição ao feldspato resultou em CPs com maior resistência à flexão para todas as temperaturas em estudo, em relação à formulação P1 sem adição de pó-de-granito. Este comportamento pode ser explicado através do aumento da quantidade de fases cristalinas de elevada resistência, tais como, anortita e wolastonita.

A formação da fase cristalina anortita pode ser relacionada à reação entre a metacaulinita, resultante da desidroxilação da caulinita, e o CaO, proveniente pó de granito conforme a Equação 10: (23)



Em torno de 1050 °C ocorre a formação de wolastonita, que pode ser relacionada à reação entre a sílica livre e a CaO segundo a Equação 11. Esta reação é favorecida pelo aumento da temperatura e a redução da metacaulinita disponível para a reação. (23)



P1, P2 e P3 apresentaram uma redução no módulo de ruptura à flexão a 1250 °C, isso se deve a grande quantidade de fase vítrea presente nas temperaturas mais baixas, e a formação de mulita promovida pela presença do caulim. Com o aumento da temperatura ocorre a dissolução dos cristais de mulita secundária e aumento da quantidade de fase amorfa e fase vítrea, tornando o corpo cerâmico mais frágil, além do aumento da quantidade de poros no interior do corpo, fato este, comprovado anteriormente pela análise da massa específica aparente.

A formulação sem adição de feldspato, P5, permaneceu dentro da faixa de resistência especificada pela ABNT NBR 13818 – Módulo de Ruptura à Flexão superior a 35 Mpa – para todas as temperaturas em estudo. Para as formulações P4 e P5 não houve decréscimo na resistência na temperatura de 1250 °C, possivelmente devido à formação de anortita e wolastonita, através da reação do CaO presente no pó-de-granito com a sílica e a metacaulinita presentes na argila e no caulim.

5.4. RESISTÊNCIA AO MANCHAMENTO

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos no ensaio de resistência ao manchamento.

Tabela 3 – Classificação quanto à resistência ao manchamento.

	1175 °C	1200 °C	1225 °C	1250 °C
P1	4	5	5	4
P2	4	5	4	4
P3	4	5	4	5
P4	5	5	4	5
P5	5	5	4	5

Conforme procedimento de ensaio da ABNT NBR 13818, os produtos testados apresentaram duas classes de limpabilidade 5 e 4, respectivamente, mancha removível com detergente de cozinha e mancha removível com água morna.

5.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MEV E EDS

A caracterização microestrutural dos corpos de prova sinterizados a 1250 °C foi realizada em superfície polida e atacada. O ataque foi realizado com HF a 2%.

A Figura 31 apresenta a microestrutura desenvolvida a 1250 °C para a formulação sem adição de pó-de-granito. A imagem revela dois grãos de quartzo envolvidos pela fase vítrea formada pelo feldspato, que apresenta em sua constituição potássio, o que pode ser confirmado pelo EDS, Figura 32.

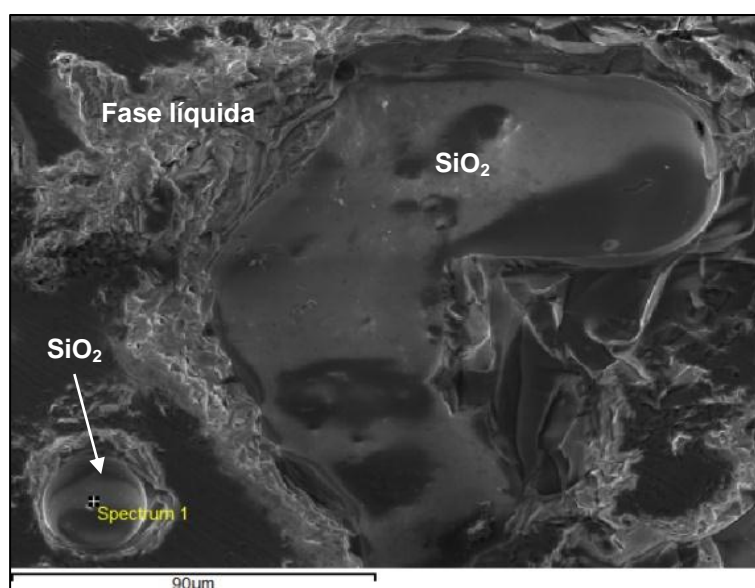


Figura 31 – Microestrutura de P1- grãos de quartzo envolvidos pela fase líquida.

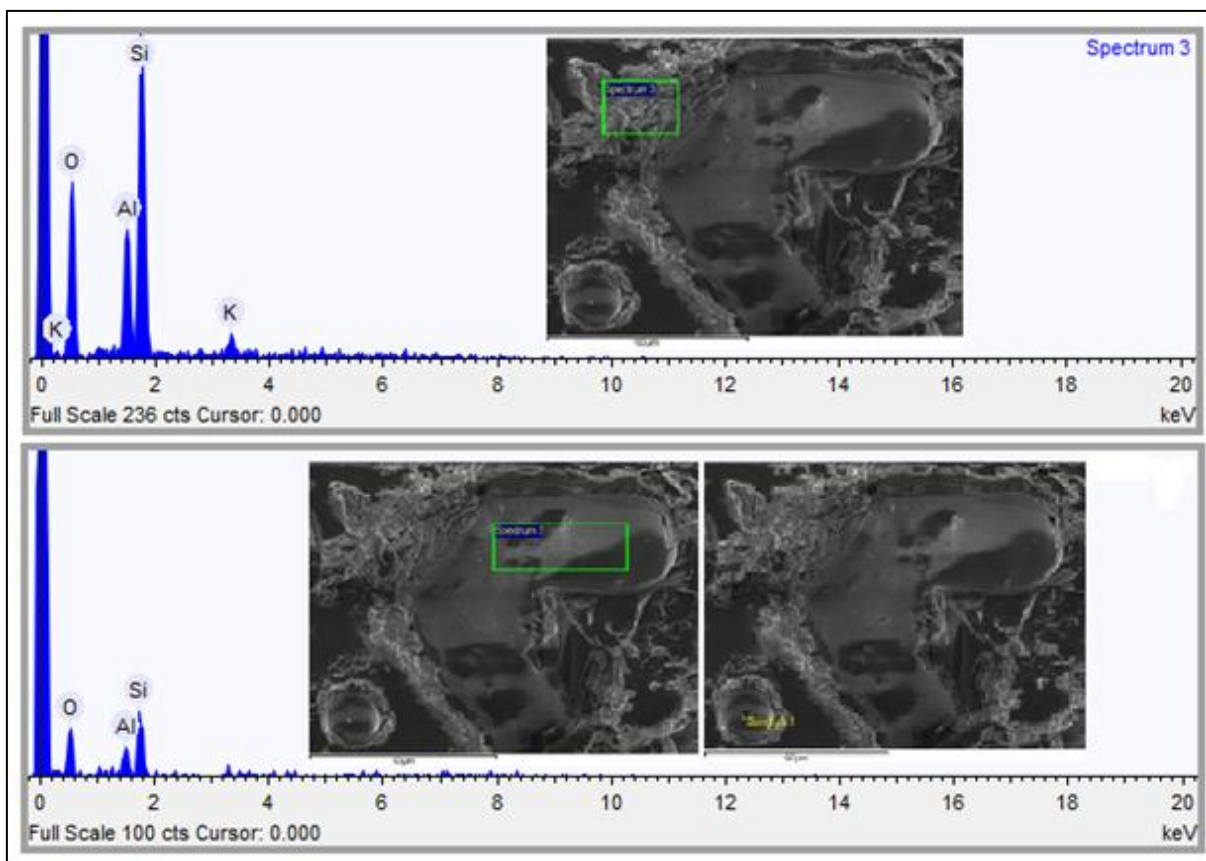


Figura 32 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P1 sinterizada a 1250 °C.

As Figuras 33 e 34 apresentam, respectivamente, o aspecto microestrutural da formulação P2 e uma análise qualitativa por EDS. Através dos quais é possível observar grãos de quartzo distribuídos ao longo da amostra, contornados por uma fase vítrea rica em sílica, o que pode ser confirmado pelo EDS, Figura 34, no qual o alumínio apresentou qualitativamente uma menor quantidade, correspondendo a uma região abundante em fase vítrea.

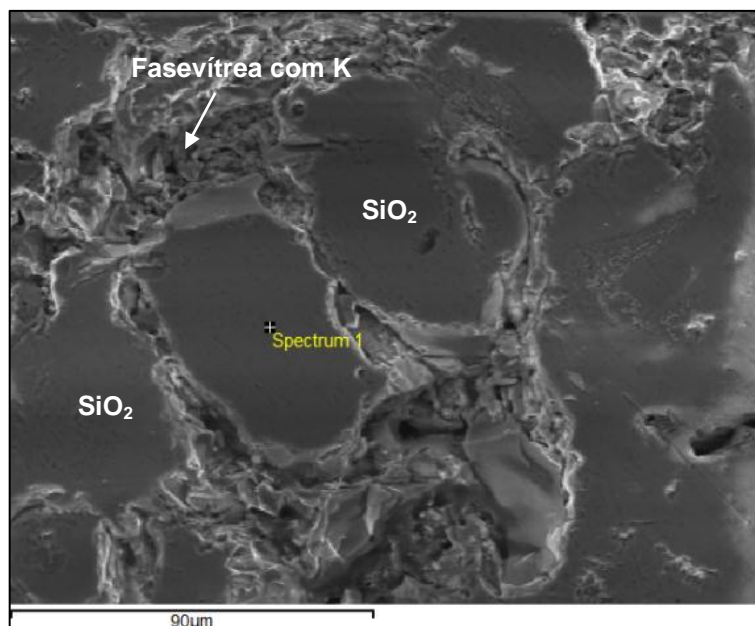


Figura 33 – Microestrutura de P2- grãos de quartzo envolvidos pela fase vítrea rica em sílica.

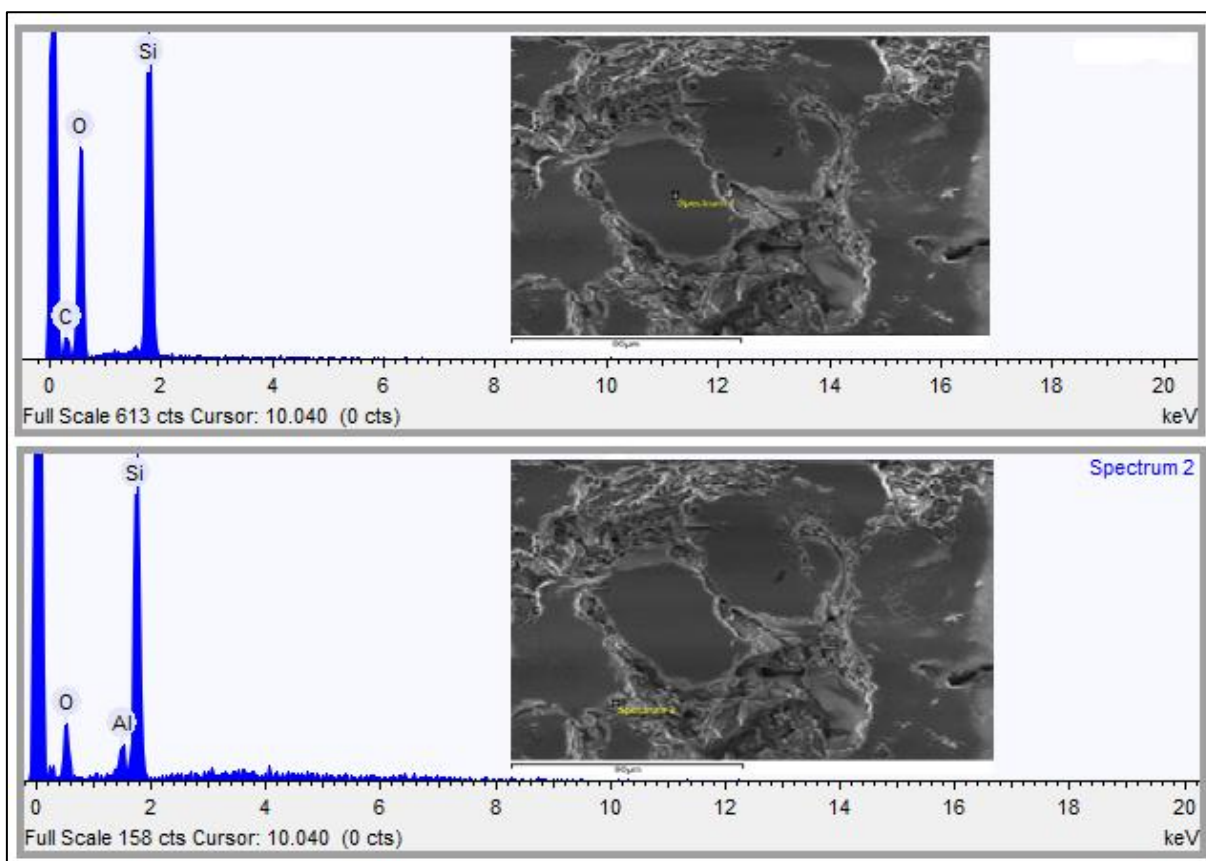


Figura 34 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P2 sinterizada a 1250 °C.

Para P3, Figura 35, verifica-se a presença de grãos de ferro provenientes do pó-de-granito e da argila, além de fase líquida com a presença de sódio e

potássio. O EDS, Figura 36, indica que o sódio está presente em menor quantidade, indicando que a fase vítrea formada é essencialmente rica em sílica.

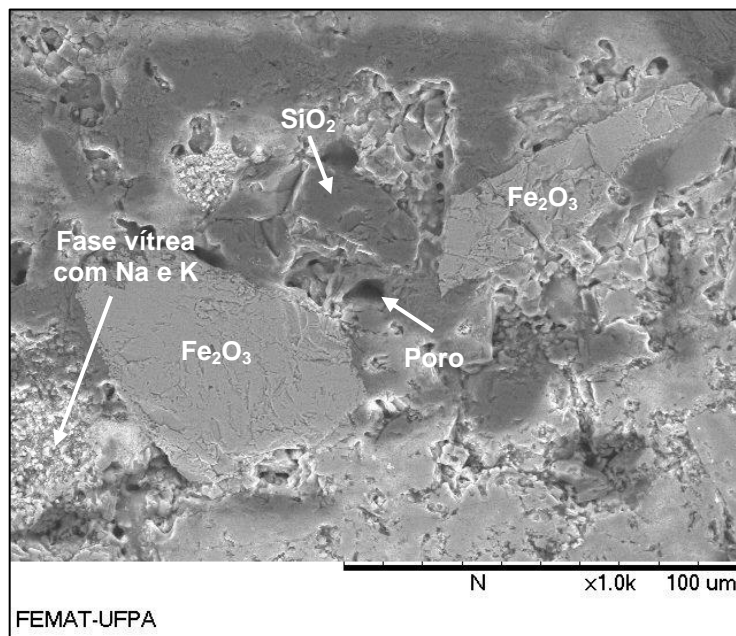


Figura 35 – Microestrutura de P3- Grãos de ferro e de quartzo envolvidos por fase líquida.

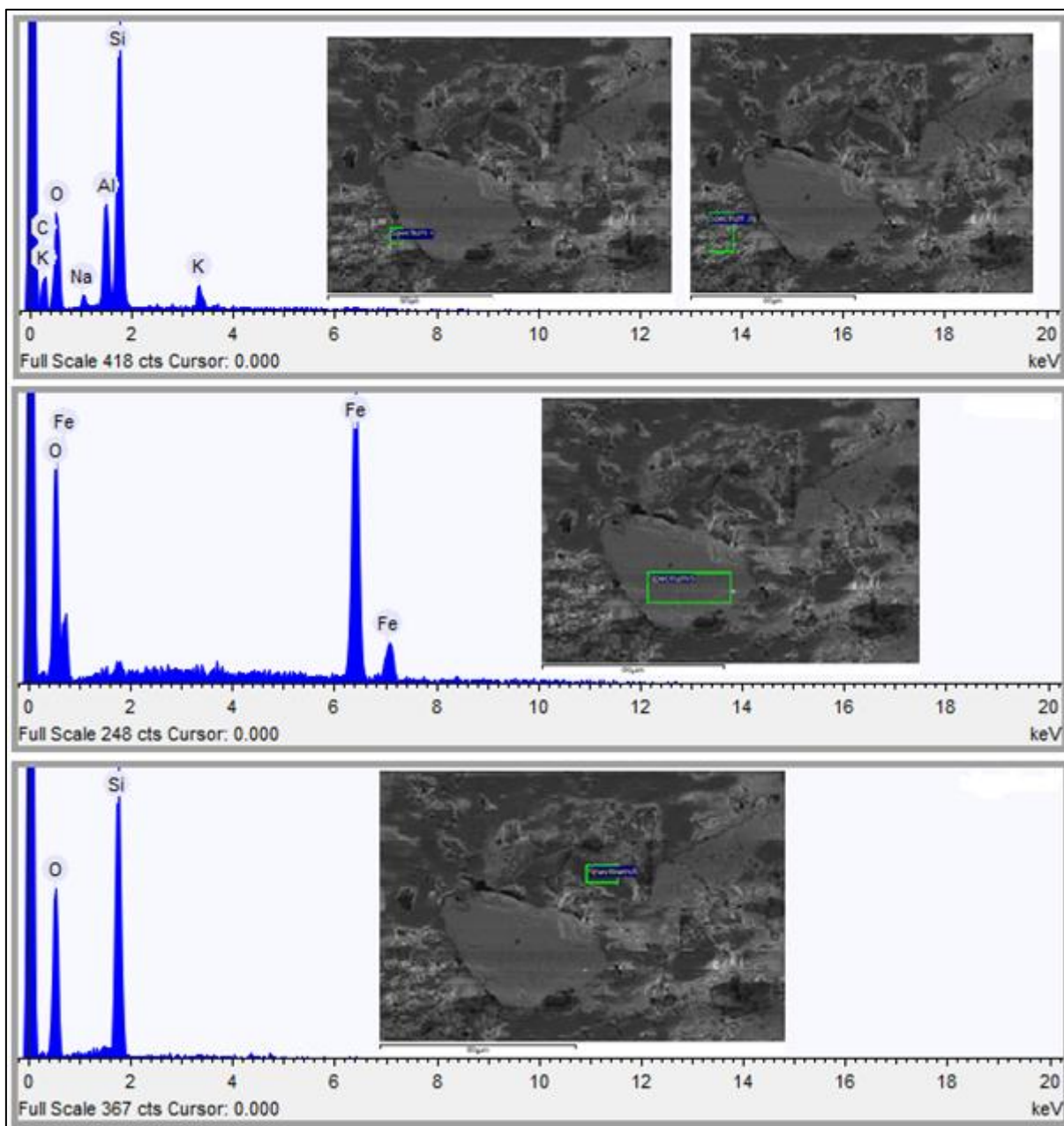


Figura 36 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P3 sinterizada a 1250 °C.

As Figuras 37 e 38 mostram, respectivamente, o aspecto microestrutural da formulação P4 e a análise química qualitativa por EDS, através das quais se observa a presença marcante da fase líquida, a qual apresenta em sua composição cálcio, ferro, potássio, magnésio e sódio, além de Si e Al. A grande quantidade de fase líquida é explicada pela decomposição do pó-de-granito a altas temperaturas.

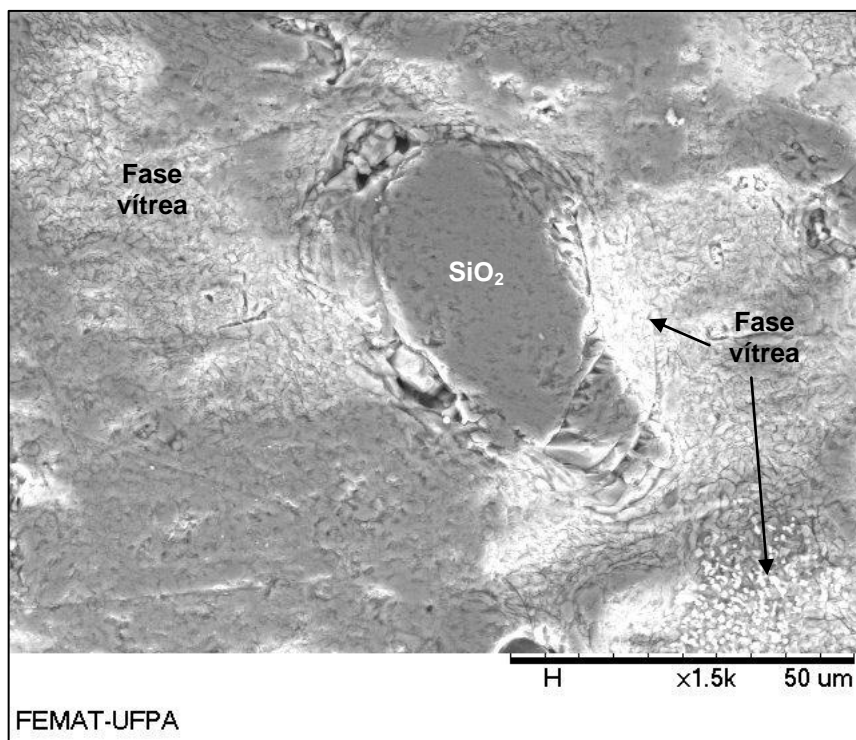


Figura 37 – Microestrutura P4- Grão de quartzo sendo incorporado à fase líquida.

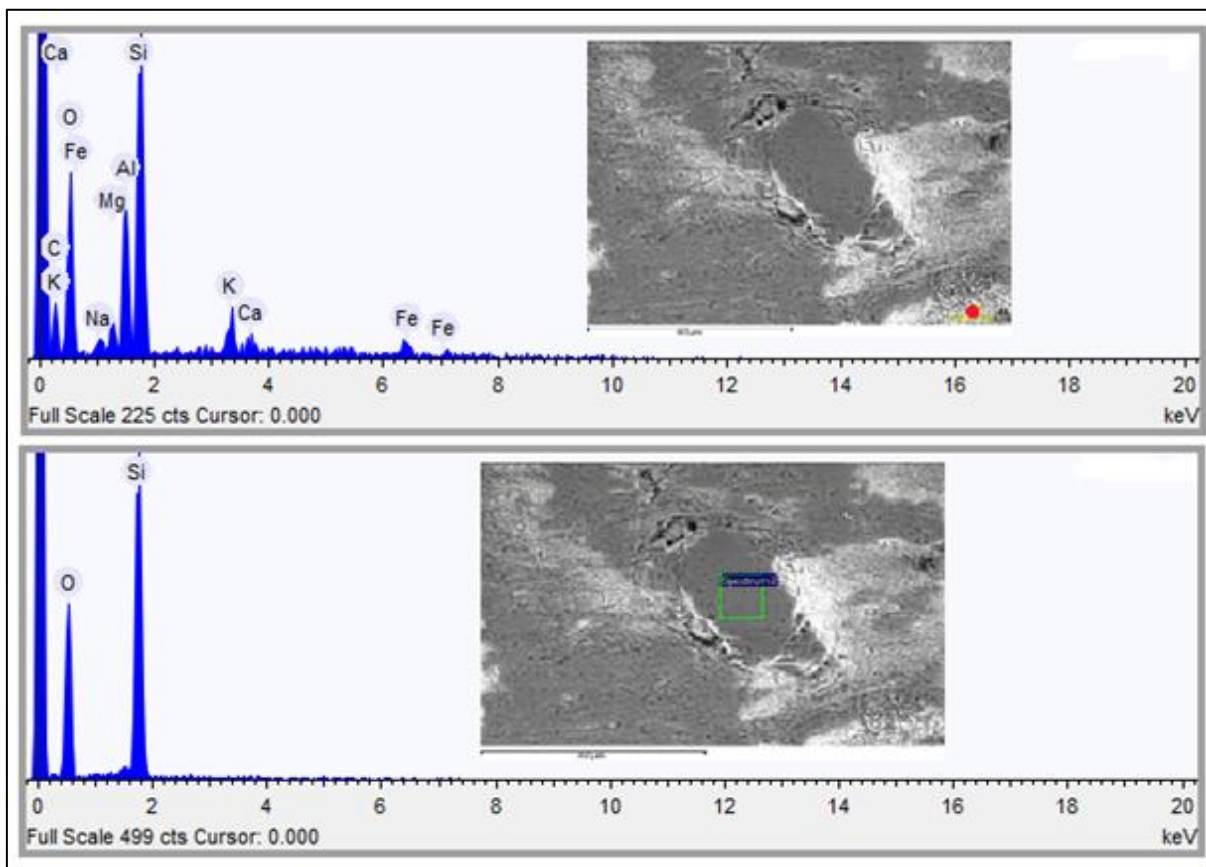


Figura 38 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P4 sinterizada a 1250 °C.

A Figura 39 apresenta a microestrutura da formulação P5. Com a adição do pó-de-granito na massa, a quantidade de fase vítrea aumenta, esse comportamento se deve ao aumento do material fundente, presente em quantidade considerável no pó de granito.

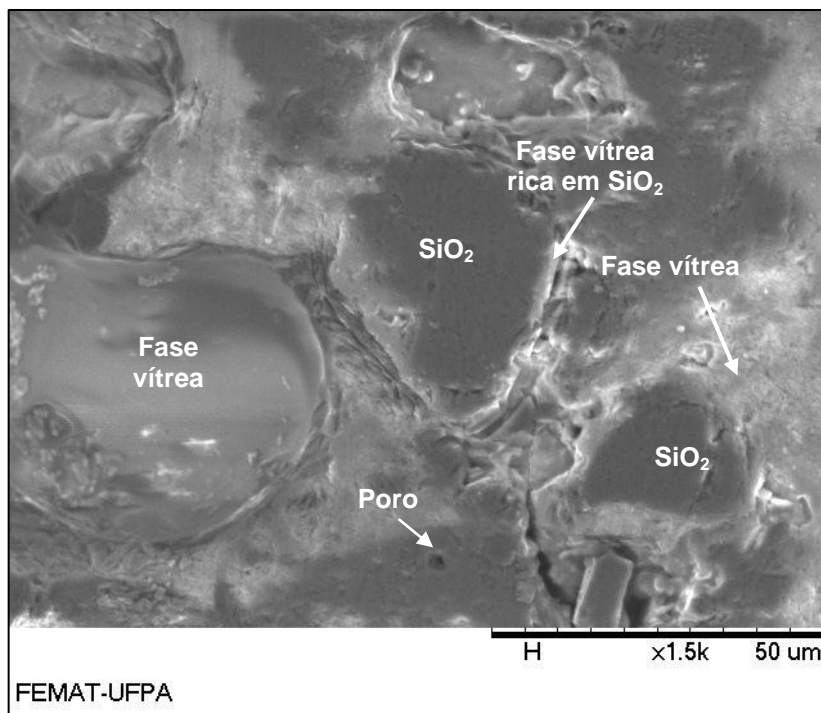


Figura 39 – Microestrutura P5- Grão de quartzo sendo incorporado à fase líquida.

Análise química qualitativa por EDS da formulação P5, Figura 40, revela a presença de fases líquidas constituídas por ortoclásio, albita, além da presença de Mg e Ca. P5 não apresenta em sua composição feldspato, confirmando o potencial de utilização do pó-de-granito como fundente em formulações de massas cerâmica para revestimento do tipo grês.

A fase líquida se forma nos contornos de grão do quartzo, os quais com a continuação do ciclo de queima seriam nucleados passando a fazer parte da fase líquida. O ferro está presente em pequenas quantidades na fase líquida.

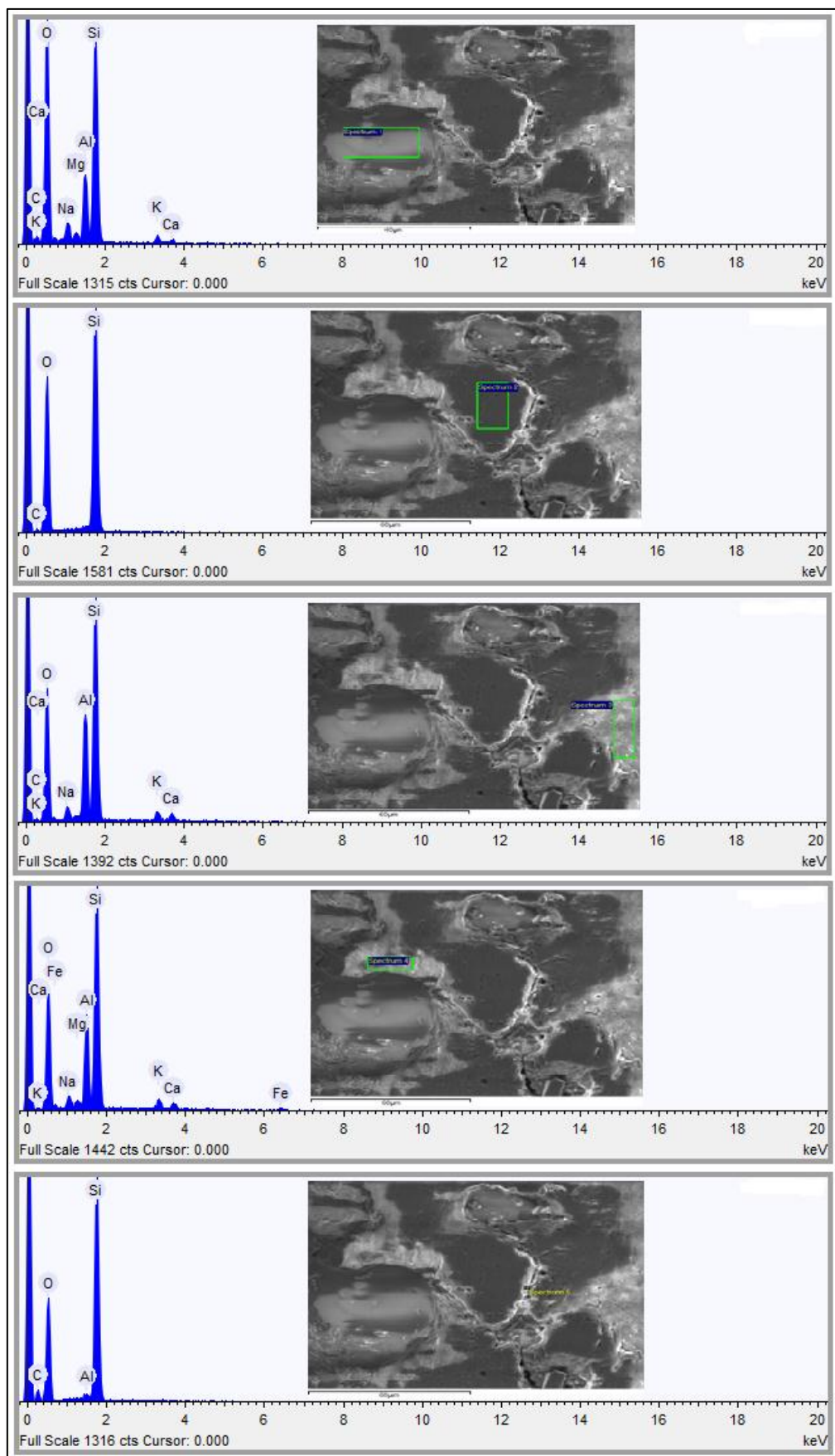


Figura 40 – Análise química qualitativa por EDS da formulação P5 sinterizada a 1250 °C.

6 CONCLUSÕES

- O pó-de-granito é um resíduo que apresenta grande potencial de utilização na indústria de revestimento cerâmico, em especial, na produção de grês, devido suas características químicas e presença de fundentes em sua composição.
- Para as temperaturas em estudo as formulações com adição de pó de granito em substituição ao feldspato resultaram na melhoria das propriedades tecnológicas:
 - Redução da Absorção de Água
 - Redução da Porosidade Aparente
 - Aumento da Massa Específica Aparente e
 - Aumento da Resistência Mecânica.
- Os CPs obtidos foram classificados nas Classes 4 e 5 de limpabilidade, ou seja, são de fácil limpabilidade.
- As formulações ideais para a produção de grês seriam P4 e P5 sinterizada a 1250 °C.
- O feldspato é um produto cerâmico de alto valor de mercado, assim, a substituição do mesmo, por produtos de menor valor de mercado contribuirá para a redução dos custos, para as empresas produtoras. Além de contribuírem para o desenvolvimento sustentável, através do aproveitamento de um resíduo, até então, sem destinação sustentável.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a resistência ao manchamento, segundo o procedimento da ABNT NBR 13818, nas condições de uso real, com agentes como mostarda, catchup, molho inglês, vinagre, tinta de caneta, óleo de carro, graxa etc.
- Avaliar a resistência ao ataque químico.
- Trabalhar outras formulações com adição de pó-de-granito, visando à redução da temperatura ideal de sinterização e obtenção de produtos com menor absorção de água.

REFERÊNCIAS

- (1). Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 11/04/2011.
- (2). ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13817**: Placas cerâmicas para revestimento: classificação. Rio de Janeiro, 1997. 3p.
- (3). LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente na produção de grês porcelanato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49, 2005, São Pedro. **Anais do 49° CBC**. CD-ROM
- (4). NOGUEIRA, R. E. F. Q. *et al.* Caracterização de resíduos provenientes da extração de granitos da serra da Meruoca (CE) visando seu aproveitamento como matéria-prima cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais do 17° CBECiMat**. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-112-034.pdf>>. Acesso em: 13/07/2010.
- (5). MOREIRA, J. M. S. *et al.* Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica**. v. 49, n. 312, p. 261-267. 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v49n312/a1249312.pdf>>. Acesso em: 17/04/2011.
- (6). PINHEIRO, B. C. A. *et al.* Uso de matérias-primas do Rio Grande do Norte na preparação de massa cerâmica para grês porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**. v. 15, n. 1, p. 29-33, janeiro/fevereiro. 2010.
- (7). Disponível em: <http://www.barrigaverdeac.com.br/index.php?xvar=ver_produto&xid=174>. Acesso em: 22/06/2011.
- (8). Disponível em: <<http://www.qualipiastrille.it/en/tiles/200/kronos-i-grandi-di-kronos.html>>. Acesso em: 22/06/2011.
- (9). HECK, CLARICE. Grês porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**. v. 1, n. 45, p. 21-24, agosto/dezembro. 1996.
- (10). ROSSO, J. *et al.* Características técnicas e polimento de porcellanatos. **Revista Cerâmica Industrial**. v. 10, n. 04, p. 11-14, julho/agosto. 2005.
- (11). MORAES, M. L. V. N. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico**. 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- (12). ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13816**: Placas cerâmicas para revestimento: terminologia. Rio de Janeiro, 1997. 4p.

- (13). SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Ed.2. vol. 1. Edgard Blücher. São Paulo, 1992.
- (14). IMERYS. **Caulim**. Disponível em: <<http://www.imerysnopro.com.br/caulim/caulim.html>>. Acesso em: 14/06/2011.
- (15). MEV CAULIM. Disponível em:<http://www.flickr.com/photos/fei_company/>. Acesso em: 14/06/2011.
- (16). FLÔR, R. S. Utilização do silicato de sódio no processo debeneficiamento do caulim. **Revista Cerâmica Industrial**. v. 9, n. 01, p. 47-50, julho/agosto. 2004.
- (17). PIMENTEL, M. P. M.et al. Obtenção de corpos mulíticos a partir do uso de caulim. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 18, 2008, Porto de Galinhas. **Anais do 18° CBECiMat**. CD-ROM.
- (18). SANTOS, A. H. et al. Caracterização tecnológica de rejeitos industriais de xisto para fabricação de grês vermelho. **Revista Cerâmica Industrial**. v. 9, n. 04, p. 41-45, janeiro/fevereiro. 2005.
- (19). ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6220**:Materiaisrefratários densos conformados: determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida. Rio de Janeiro, 1997. 2p.
- (20). ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997. 78p.
- (21). Microscópio Eletrônico de Varredura. Disponível em:<<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 26/06/2011.
- (22). CUNHA, J. E. V. **Obtenção de placas cerâmicas a partir de formulações de massas triaxiais de resíduos de caulim, chamote de telha e cinza vegetal**. 2009. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.