



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

VALDIR GOMES LIMA JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO RESÍDUO SECUNDÁRIO DE
CAULIM DO PARÁ PARA UTILIZAÇÃO EM PORCELANATO**

**MARABÁ
2012**

VALDIR GOMES LIMA JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO RESÍDUO SECUNDÁRIO DE
CAULIM DO PARÁ PARA UTILIZAÇÃO EM PORCELANATO**

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

MARABÁ
2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UFPA. CAMAR, Marabá, PA

Lima Júnior, Valdir Gomes

Avaliação da potencialidade do resíduo secundário de caulim do Pará para utilização em porcelanato / Valdir Gomes Lima Júnior ; orientador, Adriano Alves Rabelo. — 2012.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Marabá, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, 2012.

1. Caulim - Reaproveitamento. 2. Indústria mineral - Eliminação de resíduos - Barcarena (PA). 3. Cerâmica - Indústria. 4. Material cerâmico. I. Rabelo, Adriano Alves, orient. II. Título.

CDD: 19. ed.: 553.6

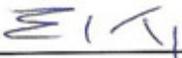
VALDIR GOMES LIMA JÚNIOR

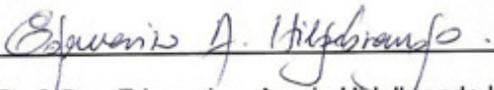
**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO RESÍDUO SECUNDÁRIO DE
CAULIM DO PARÁ PARA UTILIZAÇÃO EM PORCELANATO**

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

Data de aprovação: 14 de novembro de 2012

Banca examinadora:


_____ - Membro interno
Prof. Dr. Elias Fagury Neto – UFPA


_____ - Membro interno
Prof. Dr. – Edemarin Araujo Hidellbrando UFPA


_____ - Orientador
Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo – UFPA

Dedico este trabalho de conclusão de curso a minha família, amigos em especial o meu irmão Wynklyns e minha namorada Natasha.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais Valdir Gomes Lima e Maria da Conceição de Lima, por serem responsáveis por tudo que sou hoje.

A todos os meus irmãos e em especial ao meu irmão Wynklyns Conceição de Lima meu fiel incentivador.

A minha namorada Natasha de Jesus Sousa por sua paciência sua serenidade seu amor, por me apoiar sempre e estar ao meu lado nos momentos mais difíceis.

A família Monteiro por sua grande generosidade.

A minha parceira e grande amiga Renata Aparecida Monteiro por sua amizade e companheirismo e seu irmão Rafael Lázaro Monteiro pelos sábios conselhos.

A Lilian Carolina Leite Pinheiro e aos demais amigos.

A faculdade de Engenharia de Materiais - FEMAT da UFPA pelo curso de Graduação.

A todos professores e aos colaboradores dos laboratórios.

RESUMO

O resíduo de caulim utilizado nesta pesquisa é como secundário devido ser procedente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, o que proporciona uma razão resultante de resíduo expressiva, em torno de 26% de sua produção bruta, que é destinado a aterros e lagoas de sedimentação. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade de reaproveitamento do resíduo do processamento do caulim proveniente Imerys RCC da região de Barcarena (PA) na formulação de massas cerâmicas para a produção de porcelanato, visando à propriedade de absorção de água máxima de 0,5% para este tipo de produto. O resíduo da produção de caulim foi previamente caracterizado por análise química e difração de raios X verificando-se uma quantidade significativa do teor de caulinita, análise térmica diferencial, termogravimétrica e MEV, foram as outras técnicas realizadas no trabalho. Após o processamento cerâmico para a obtenção dos corpos de prova com diferentes teores do resíduo em substituição ao caulim, estes foram sinterizados a 1200, 1220 e 1240 °C por 2 horas. As formulações foram avaliadas quanto à densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, retração linear de queima e módulo de ruptura à flexão a três pontos das peças produzidas.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo de caulim, caulinita, porcelanato.

ABSTRACT

The kaolin waste evaluated is characterized as secondary due to be coming from the steps of centrifugation, magnetic separation, bleaching and filtering, which gives a ratio which provides a significant residue, about 26% of their gross and sedimentation ponds, that is intended for embankments. This study aimed to evaluate the potential of reusing the kaolin waste processing from Imerys RCC in the region of Barcarena (PA) in formulation of ceramic bodies for porcelain tiles production, seeking to property of maximum water absorption of 0.5 % for this type of product. The residue from the production of kaolin had been previously characterized by chemical analysis and X-ray diffraction and there is a significant amount of kaolinite concentration, differential thermal analysis, thermogravimetric and SEM, other techniques were performed at work. After the ceramic processing to obtain the test specimens with different amounts of residue replacing the kaolin, these were sintered using 1200, 1220 and 1240 °C for 2 hours. The formulations were evaluated by water absorption, linear firing shrinkage and Modulus of Rupture at a three-point bending setup of the pieces produced.

KEYWORDS: Kaolin waste, kaolinite, porcelain tiles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Britador ultrafino utilizado no beneficiamento de caulim.....	22
Figura 2 – Fluxograma beneficiamento de caulim via úmida.....	23
Figura 3 - Vista lateral da Ímerys RCC – Barcarena - PA.....	24
Figura 4 - Vista aérea das 5 lagoas de resíduo de caulim Ímerys RCC Barcarena – PA.....	24
Figura 5 – Porcelanato.....	26
Figura 6 – Fluxograma do processo de fabricação do porcelanato esmaltado.....	28
Figura 7 – Fluxograma do processo de confecção dos corpos de prova.....	31
Figura 8 – Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial do resíduo de caulim Ímerys RCC.....	35
Figura 9 – Difratoograma de raios X do resíduo de caulim Ímerys RCC.....	36
Figura 10 – Curva granulométrica do resíduo de caulim da Imerys RCC.....	36
Figura 11 – Histograma da massa retida em cada peneira.....	37
Figura 12 – MEV do resíduo de Caulim, x100.....	39
Figura 13 – MEV do resíduo de Caulim, x500.....	40
Figura 14 – Densidade específica das quatro formulações nas temperaturas 1200 1220 1240 °C/2 h.....	40
Figura 15 – Absorção de água das quatro formulações nas temperaturas 1200 1220 1240 °C/2 h.....	41
Figura 16 – Porosidade aparente das quatro formulações nas temperaturas 1200 1220 1240 °C/2 h.....	42
Figura 17 – Retração linear de queima das quatro formulações nas temperaturas 1200 1220 1240 °C/2 h.....	43
Figura 18 – Módulo de ruptura à flexão das quatro formulações, em função das temperaturas de sinterização de 1200 1220 1240 °C/2 h.....	44
Figura 19 – MEV da F3 sinterizada à 1200 °C/2 h, x600.....	45
Figura 20 – EDS da F3 sinterizada à 1200°C/2h.....	46
Figura 21 – MEV da F3 sinterizada à 1200° C/2 h, x100.....	46
Figura 22 – MEV da F3 sinterizada à 1200° C/2 h, x1500.....	47
Figura 23 – EDS da F3 sinterizada à 1200 °C/2 h.....	47
Figura 24 – MEV da F3 sinterizado à 1200°C/2h polida e atacada, x3000.....	48

Figura 25 – Micrografia obtida por MEV da F3 sinterizado à 1200°C/2h polida e atacada, x250049

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Divisão das reservas de caulim no Brasil.....	20
Tabela 2 – As dez maiores empresas produtoras de caulim do Brasil	21
Tabela 3 – Composições das massas cerâmicas (% em massa):.....	31
Tabela 4 – Análise química do rejeito de caulim da Ímerys RCC.....	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA	Absorção de Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
DA	Densidade Aparente
DRX	Difração de Raios X
IRCC	Imerys Rio Capim Caulim
Ms	Massa do corpo de prova seco
Mu	Massa do corpo de prova úmido
Mi	Massa do corpo de prova imerso
PA	Porosidade Aparente
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MRF	Módulo de Ruptura à Flexão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivos Gerais	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	CAULIM	18
2.1.1	Reservas Brasileiras de Caulim e sua Evolução	19
2.1.2	Estrutura Empresarial da Indústria de Caulim no Brasil	20
2.2	BENEFICIAMENTO DO CAULIM	21
3	PORCELANATO	26
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS DO PORCELANATO	27
3.1.1	Processo de Fabricação	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	31
4.2	ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)	32
4.3	DENSIDADE ESPECÍFICA APARENTE (DEA)	32
4.4	POROSIDADE APARENTE (PA)	33
4.5	RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLq)	33
4.6	MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO EM TRÊS PONTOS (MRF)	34
5	RESULTADOS	35
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM	35
5.1.1	Análise Química	35
5.1.2	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	35
5.1.3	Análise por DRX	36
5.1.4	Análise Granulométrica	37
5.1.5	Caracterização Morfológica por MEV	39
5.2	ENSAIOS CERÂMICOS	40
5.2.1	Densidade Específica Aparente	40
5.2.2	Absorção de Água	41
5.2.3	Porosidade Aparente	42
5.2.4	Retração Linear de Queima	43

5.2.5	Módulo de Ruptura à Flexão em Três Pontos.....	43
5.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MEV.....	44
5.3.1	Análise microestrutural da superfície de fratura.....	45
5.3.2	Análise microestrutural superfície polida e atacada.....	48
6	CONCLUSÕES.....	50
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
	REFERENCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

O porcelanato é atualmente a cerâmica para revestimento que apresenta maior valor agregado devido às melhores características técnicas e estéticas, se comparada com as demais cerâmicas de revestimento, em consequência à alta qualidade de matérias-primas utilizadas e do processamento cerâmico rigoroso.

Uma característica essencial para porcelanatos é a baixa absorção de água que esta cerâmica de revestimento deve possuir, menor ou igual a 0,5% [1]. Com a redução dos poros esta cerâmica apresenta propriedades mecânicas ótimas, sua qualidade exige resistência à flexão ≥ 35 MPa, sendo necessário determinar e trabalhar com a temperatura de máxima densificação da massa. A altíssima resistência a abrasão profunda (máx. 175 mm³) é influenciada pela porosidade do porcelanato. A composição da fase possui uma notável influência na resistência à abrasão, sobretudo na quantidade de minerais duros presentes, tais como mulita, silicato de zircônio, e quartzo. A mulita tem forma de agulhas entrelaçadas entre si formando o “esqueleto da peça”.

As principais matérias-primas que o setor industrial utiliza para fabricação do porcelanato são as argilas, feldspatos e outros minerais acessórios que auxiliam e ajustam as propriedades exigidas [2]. O fundente feldspato se destaca como a principal matéria-prima devido à redução dos poros através da sinterização com presença de fase vítrea.

A indústria de beneficiamento de caulim produz em grande escala o resíduo secundário a base de sílica, mica e caulinita que possui um considerável nível periculosidade a rios e bacias. O descarte desse resíduo ocasiona um forte impacto ambiental, na tentativa de minimizar impactos ambientais, procura-se economizar matérias-primas não renováveis e energia de modo a contribuir para o desenvolvimento sustentável [3].

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve o objetivo de avaliar a potencialidade de reaproveitamento do resíduo do processamento do caulim proveniente Imerys RCC da região de Barcarena (PA) na formulação de massas cerâmicas para a produção de porcelanato.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Agregar valor ao resíduo de caulim;
- Promover um melhor aproveitamento ao rejeito gerado durante o processamento mineral do caulim para cobertura de papel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CAULIM

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material era obtido, há muito tempo. É formado essencialmente pela caulinita, apresentando em geral cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro. É um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade até 10 metros).

A primeira utilização industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana há muitos séculos atrás. Somente a partir da década de 1920 é que se teve início a aplicação do caulim na indústria de papel, sendo precedida pelo uso na indústria da borracha. Posteriormente, o caulim passou a ser utilizado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos, fertilizantes e outros, tendo atualmente uma variedade muito grande de aplicações industriais.

Caulim é constituído principalmente de caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$. A caulinita é um filossilicato (argilomineral) com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição.

A presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, moscovita, biotita, clorita, gibsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita podem prejudicar a qualidade do caulim, afetando propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade.

Entre as propriedades físicas do caulim, são citadas na literatura principalmente as mencionadas abaixo:

- Desfloculação – é o ponto no qual o caulim (na forma de uma barbotina) mais se aproxima de sua viscosidade mínima.

- Tixotropia - é o fenômeno de transformação sol-gel isoterma reversível, ou seja, quanto mais afastada de sua viscosidade mínima está o caulim (na forma de

barbotina), maior é a tendência de aumentar sua viscosidade com o tempo, podendo em certos usos, atingir a forma de gel; no entanto, pela agitação volta ao estado físico inicial;

- ✓ Viscosidade – é o tempo, em segundos, para escoar volumes de 200 e 250 cm² de barbotina em viscosímetro de Mariotte;

- ✓ Granulometria – é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2 microns);

- ✓ Cristalinidade – apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;

- ✓ Densidade real – 2,6 g/cm³;

- ✓ Ponto de fusão – de 1.650 a 1.775°C;

- ✓ Resistência mecânica – baixa em relação às outras argilas;

- ✓ Plasticidade – menos plástico que as demais argilas;

- ✓ Morfologia – apresenta partículas lamelares euédricas;

- ✓ pH – depende do poder de troca do íons e das condições de formação do caulim; é medido com potenciômetro e oscila entre 4,3 e 7.

- ✓ Alvura – é a propriedade de medida da refletância do caulim, através de aparelhos como o ZE (Zeiss Elrepho), o Photovolt e o GE/Reflectometer;

- ✓ Módulo de ruptura – medido em atmosferas a 80% de umidade relativa;

- ✓ Abrasão – propriedade medida em termos de perda de peso em miligramas.

2.1.1 Reservas Brasileiras de Caulim e sua Evolução

As reservas brasileiras de caulim têm evoluído satisfatoriamente ao longo das últimas décadas, atendendo com folga as necessidades de produção das minas para os mercados interno e exportador. Esta situação gera uma posição confortável para o país junto ao mercado internacional, possibilitando que as empresas desenvolvam estratégias de ampliação de suas presenças neste mercado.

Estas reservas e recursos estão distribuídos assimetricamente pelas diferentes regiões do país, concentrando-se majoritariamente em três estados da Região Norte, respectivamente, Amapá, Amazonas e Pará, onde estão os maiores depósitos conhecidos e onde se concentram as maiores atividades de mineração, todas voltadas principalmente para o mercado internacional. Nesta região são gerados os produtos de melhor qualidade, como tal considerados entre os melhores do mundo.

Analisando os dados da Tabela 1, nota-se que o Estado do Amazonas concentra 68% das reservas e recursos conhecidos de caulim no Brasil. Eles estão localizados predominantemente no Município de Manaus. Em ordem de grandeza das reservas vêm a seguir os estados do Pará com 17% e o Amapá com 8%. Desta forma a Região Norte concentra 93% das reservas brasileiras conhecidas. Apesar do porte das reservas, não há atividade de mineração de grande porte de caulim no Estado do Amazonas. Estas atividades estão concentradas nos Estados do Pará e do Amapá.

Tabela 1 - Divisão das reservas de caulim no Brasil.

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	RESERVAS (Em toneladas)					
	MEDIDAS	INDICADAS	INFERIDAS	TOTAIS	LAVRÁVEIS	
1. Amazonas	1.924.282.431	1.218.157.624	263.406.700	3.405.846.755	68,3%	1.924.282.431
2. Pará	304.867.267	312.101.899	217.473.178	834.442.344	16,7%	303.656.683
3. Amapá	272.187.823	130.124.000	0	402.311.823	8,1%	12.755.155
4. Sta. Catarina	62.327.870	8.562.387	5.858.867	76.749.124	1,5%	63.258.116
5. Goiás	8.513.520	11.048.871	41.838.500	61.400.891	1,2%	8.083.021
6. Paraná	22.872.487	11.560.302	19.602.496	54.035.285	1,1%	24.202.953
7. São Paulo	31.629.817	16.227	6.118.736	37.764.780	0,8%	24.799.445
8. Rio Grande do Sul	22.850.316	17.335.287	8.902.642	49.088.245	1,0%	21.922.671
9. Outros*	26.581.385	36.570.738	5.268.742	68.420.865	1,4%	36.096.690
BRASIL	2.676.112.916	1.745.477.335	568.469.861	4.990.060.112	100,0%	2.419.057.165

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro - 2006.

2.1.2 Estrutura Empresarial da Indústria de Caulim no Brasil

A indústria de caulim no Brasil é bastante concentrada quando se considera as dimensões dos parques industriais de produção instalados, capacidade tecnológica, capacidade de investir em inovações tecnológicas e nas ampliações da capacidade de produção. No ano de 2006, apenas três empresas foram responsáveis por 92,5% do caulim produzido no país. Estas empresas são a Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, Cadam S/A e Pará Pigmentos S/A – PPSA. Esta concentração torna-se mais acentuada, quando se observa que duas delas, a CADAM e a PPSA, são controladas pela Cia. Vale do Rio Doce - Vale e são responsáveis por 51,6% da produção nacional. A IRCC é responsável por 40,9%. A Tabela 2 mostra a lista das dez maiores empresas produtora de caulim.

A IRCC, tal como a PPSA, opera no Estado do Pará, com uma mina e uma instalação de pré-beneficiamento na região do Rio Capim, município de Ipixuna do

Pará, e uma planta de beneficiamento e um terminal privativo em Barcarena. O caulim, em forma líquida, tal como na PPSA, é transportado por um mineroduto de 158 quilômetros da mina para a planta de beneficiamento. A Imerys RCC é uma empresa controlada da Imerys Pigmentos para Papéis, que, por sua vez, faz parte do grupo multinacional Imerys, com sede na França e com operações em 47 países, distribuídas em todos os continentes. Ela é líder mundial na produção e comercialização de minerais industriais. A planta de Barcarena, hoje com capacidade de produção de 1.600.000 toneladas/ano, é a maior planta de beneficiamento de caulim do mundo.

Tabela 2 - As dez maiores empresas produtoras de caulim do Brasil

EMPRESA	LOCALIZAÇÃO DA CONCESSÃO DE LAVRA	PARTICIPAÇÃO NA PRODUÇÃO BRASILEIRA
Imerys Rio Capim Caulim - IRCC	Pará	40,87%
Caulim da Amazônia S.A. - CADAM	Amapá	29,34%
Pará Pigmentos S.A. - PPSA	Pará	22,33%
Empresa de Mineração Horii Ltda.	São Paulo	2,84%
Empresa de Caulim Ltda.	Minas Gerais	0,74%
Colorminas - Colorífico e Mineração S.A.	Goiás, Santa Catarina e Rio Grande do Sul	0,74%
CBE - Companhia Brasileira de Equipam	Pará e Maranhão	0,57%
Olivério A. Ribeiro & Cia. Ltda.	Rio Grande do Sul	0,44%
Caolim Azzi Ltda.	Minas Gerais	0,38%
Terra Mater Part. e Empreendimentos Lt	Paraná e Santa Catarina	0,35%

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro - 2006.

2.2 BENEFICIAMENTO DO CAULIM

Os caulins podem ser beneficiados por via seca e via úmida. O processo via seca é simples e consta de: britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. Na Figura 1 podemos visualizar o britador ultrafino que é utilizado no beneficiamento por via seca do caulim. Esse tem sido usado para caulins que, de certa forma, já possuem alvura e distribuição granulométrica adequadas, bem como baixo teor de quartzo. O que acontece é que a maioria dos caulins, no estado natural, não possui esses pré-requisitos, e por isso predomina o beneficiamento a úmido [4,5,6].

Figura 1 - Britador ultrafino utilizado no beneficiamento de caulim.

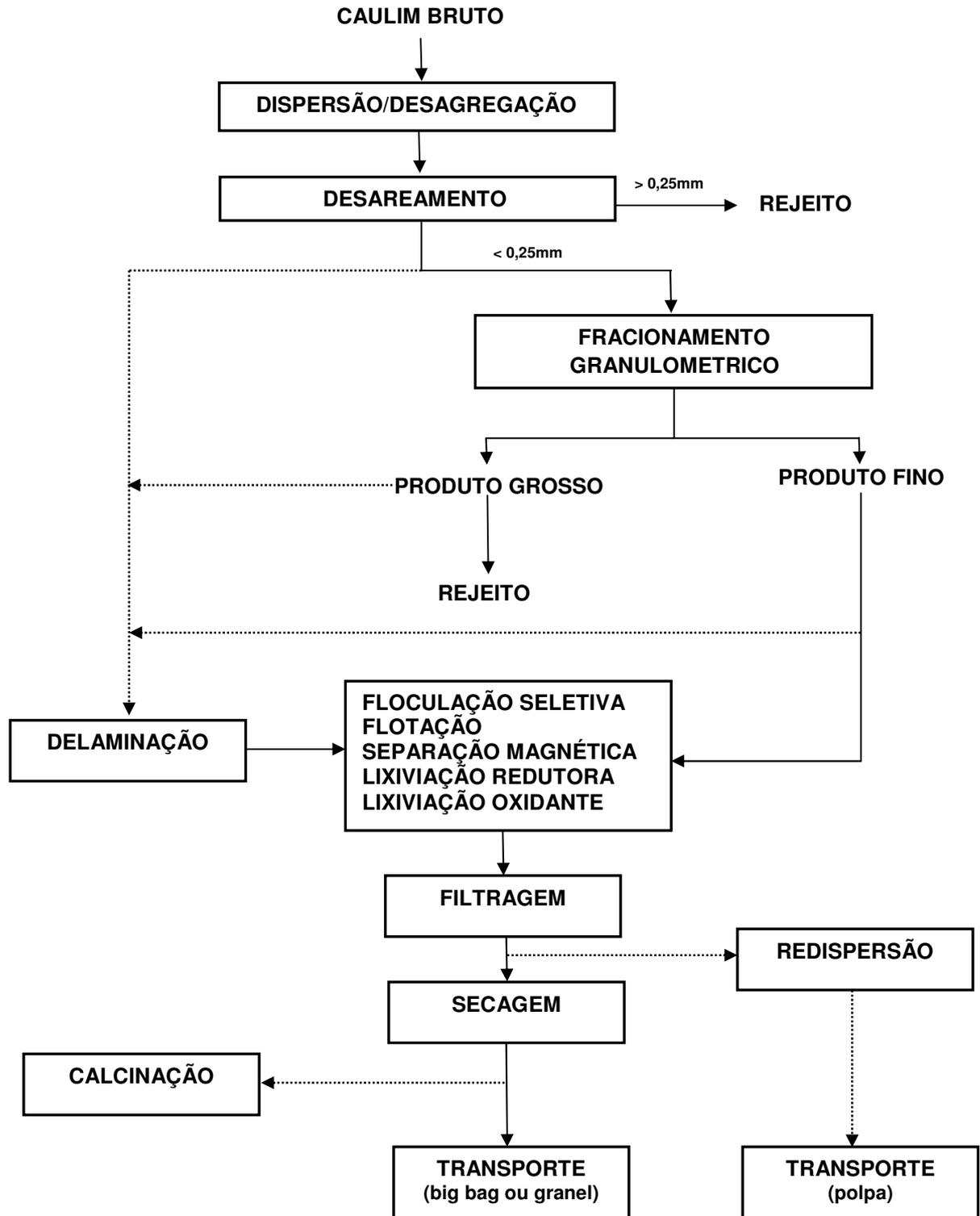


Fonte: www.britadorpedra.com.br.

As impurezas no caulim, do tipo óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, influenciam diretamente nas propriedades de alvura e abrasão do caulim. A remoção dessas impurezas é feita por beneficiamento a úmido e consta de: dispersão/desagregação, desareamento, classificação, delaminação, fracionamento granulométrico por centrífuga, separação magnética de alta intensidade, floculação seletiva, flotação, lixiviação, filtragem e secagem. Na Figura 2 temos o fluxograma do beneficiamento de caulim via úmida que demonstra as etapas listadas anteriormente.

O alvejamento químico é a etapa mais importante no processamento do caulim, de vez que quanto maior a sua alvura, maior a possibilidade de se obter um produto de maior valor agregado. O alvejamento químico é realizado através de uma lixiviação oxidante ou redutora. No primeiro caso a reação é irreversível, enquanto no segundo poderá ser revertida pela ação do oxigênio [7].

Figura 2 – Fluxograma do beneficiamento de caulim via úmida.



Fonte: Adaptado de Rochas & Minerais Industriais, CETEM 2005.

A planta industrial da Imerys RCC localizada no município de Barcarena - PA onde o caulim é beneficiado é considerada uma das maiores produtoras do mundo.

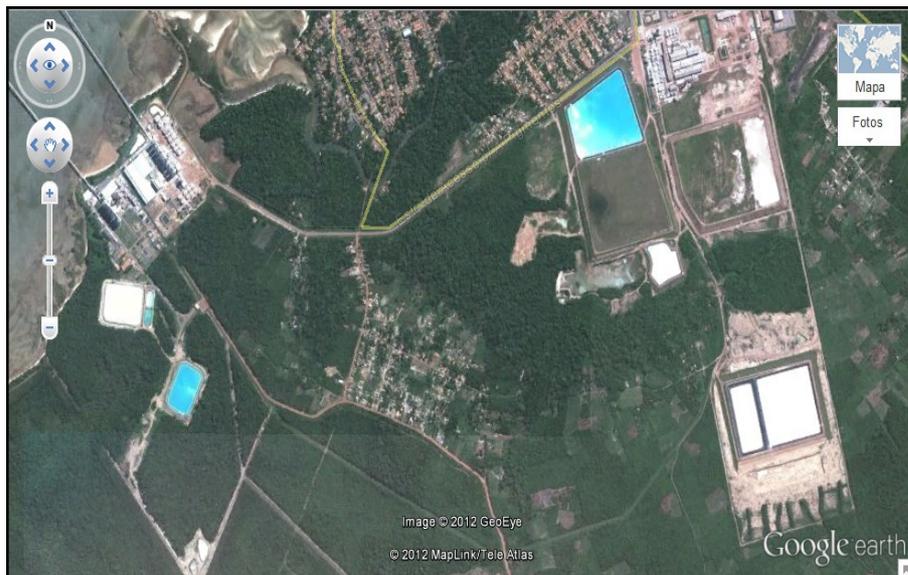
Figura 3 - Vista lateral da Ímerys RCC – Barcarena - PA.



Fonte: Google Maps.

A Imerys possui cinco bacias de rejeitos para o processo de beneficiamento do caulim, como podemos ver na Figura 4. As novas bacias foram construídas sob supervisão de especialista e em todas elas foi aplicado um revestimento especial, inédito em indústrias de caulim: uma geomembrana impermeável de alta densidade usada na parte interna das bacias de contenção, que isola e protege o solo, prevenindo eventuais infiltrações,

Figura 4 - Vista aérea das 5 lagoas de resíduo de caulim Ímerys RCC Barcarena - PA.



Fonte: Google Earth.

O resíduo depositado nas lagoas, além de ser extremamente fino, apresenta percentagens ínfimas de quartzo por causa do desareamento, etapa do beneficiamento que separa o quartzo da caulinita.

Estudos apontam que o resíduo secundário, por ser finamente dividido e constituído basicamente por caulinita, caracteriza-se como uma matéria-prima excelente para fabricação de uma metacaulinita de alta reatividade [8], cujos os mecanismos de ação em sistemas à base de cimento Portland são, de certa forma, semelhantes aos da sílica ativa. Ambas aceleram o processo de hidratação do cimento Portland porque são constituídas por partículas extremamente finas que atuam como pontos de nucleação para formação do hidróxido de cálcio, como também reagem rapidamente com este produto de hidratação. A diferença é que na metacaulinita, independente do teor de incorporação, a reação pozolânica alcança o seu período máximo entre 7 e 14 dias, enquanto que na sílica ativa, dependendo do percentual, os efeitos da sua reação pozolânica podem ser significativos por períodos posteriores [9, 10].

Em outras palavras, o processo industrial de beneficiamento, que proporciona características especiais ao caulim para ser utilizado pela indústria de fabricação de papel, acabou também acarretando ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade para a produção da metacaulinita de alta reatividade.

Em razão da magnitude do problema ambiental e em contra partida com as características positivas adquiridas, nos últimos anos algumas indústrias de beneficiamento deste produto, demonstraram interesse em investigar as possíveis potencialidades de aplicação de seus resíduos, através da realização de convênios com diversas universidades e centros tecnológicos, uma delas a UFPA – Universidade Federal do Pará, que nesta oportunidade possibilitou a pesquisa de extensão, posteriormente a confecção, publicação de artigo e trabalho conclusão de curso.

3 PORCELANATO

O Porcelanato é um tipo de revestimento cerâmico obtido através de matérias primas selecionadas tais como: (argilas, feldspatos, caulins, filitos e outros materiais acessórios) submetidas a um tratamento térmico próximo ou superior a 1.200 °C. Foi criado e desenvolvido na Itália, chegou ao Brasil na década de 90, segundo a revista “arquitetura e construção” teve sua primeira fabricação nacional em 1996, desde então o Porcelanato já assumiu inúmeros tons, texturas e tamanhos, sem falar que o Porcelanato pode substituir revestimentos de cimento, madeira, pedra, metal e tecido, devido a sua tecnologia possibilitar a reprodução da beleza das pedras naturais.

O que diferencia o porcelanato de um piso cerâmico é o seu processo de queima e as matérias-primas que compõem a sua massa, com absorção de água menor que 0,5%, em comparação aos pisos cerâmicos que apresentam absorção de água menor que 6%. Este é um dado fundamental, uma vez que a porosidade influencia de modo marcante nas características técnicas das placas cerâmicas. Como por exemplo, características mecânicas (resistência à flexão, carga de ruptura) e superficiais (dureza, resistência à abrasão).

O Porcelanato comparado às pedras naturais é significativamente mais econômico, pois é mais vantajoso economicamente em várias etapas, desde a sua exploração a sua utilização.

Figura 5 - Porcelanato.



Fonte: Incepa.

Em 2007, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), juntamente com indústria brasileira, institutos especializados, universidades e representantes dos consumidores, publicou a Norma Brasileira para Porcelanato ABNT NBR 15463, primeira iniciativa mundial que garante o compromisso da cerâmica brasileira com a qualidade.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS DO PORCELANATO

As principais matérias-primas utilizadas no preparo das massas de revestimentos porcelanato são basicamente: argila, filito, caulim e feldspato.

Argilas plásticas (ball clays) são constituídas principalmente de caulinita, com as presenças de illita e material carbonoso.

As argilas refratárias apresentam uma composição química similar às argilas plásticas, no entanto ocorrem associadas à gibsita e à haloisita. Quanto maior o teor de alumina de uma argila refratária, maior a sua refratariedade.

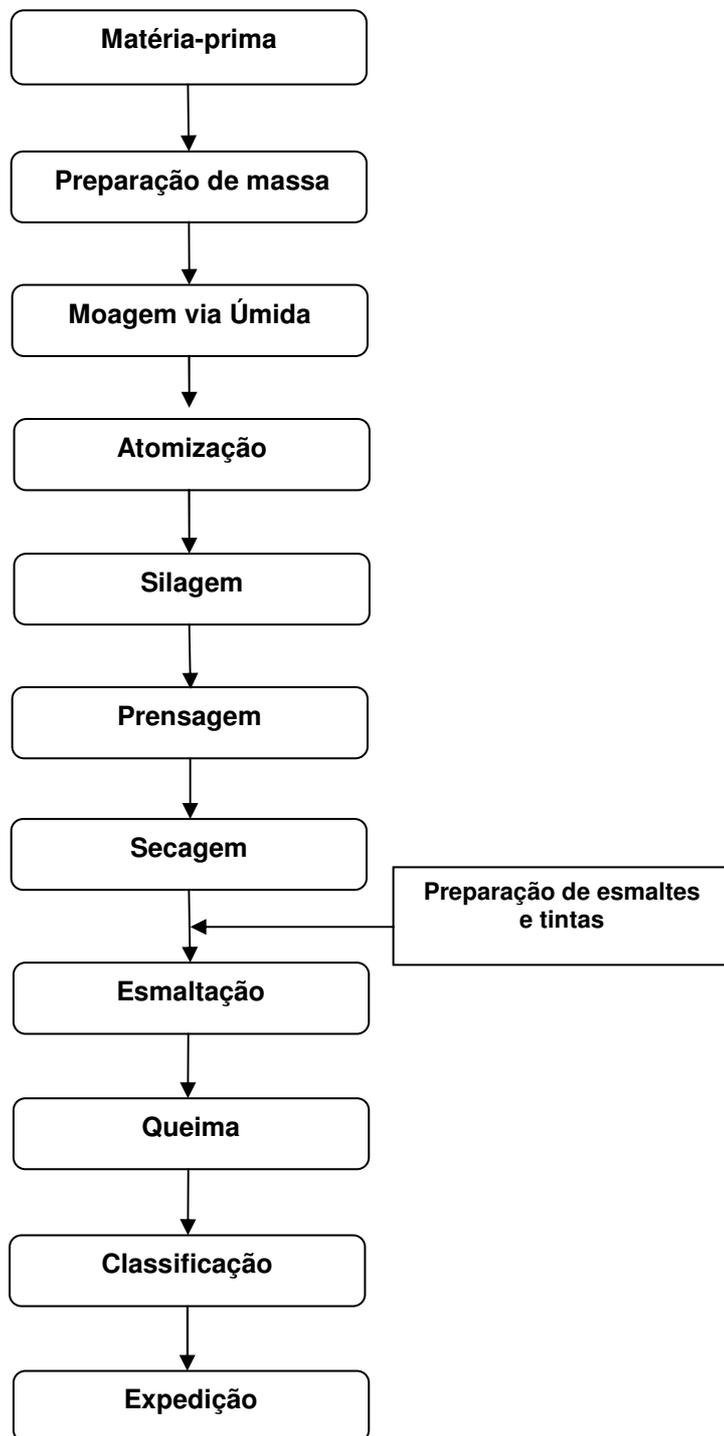
Argilas com presença de muscovita com um teor relativo podem ser utilizadas como fundente da sílica, mineral não argiloso presente nas argilas da região de Marabá (PA), que proporciona uma estabilidade dimensional após a queima das cerâmicas, diminuindo o efeito da retração linear.

Filito ou filádio é uma rocha sedimentar muito fina, constituída basicamente de sericita, caulinita e quartzo. Devido à sua natureza química e mineralógica, pode compor até 50% de massas cerâmicas. O filito é utilizado na indústria cerâmica como fundente na fusão da massa cerâmica, aumentando a resistência mecânica dos revestimentos cerâmicos e também em alguns casos, é responsável pela cor de queima.

Os feldspatos possuem numerosas aplicações na indústria, devido ao seu teor em álcalis e alumina.

3.1.1 Processo de Fabricação

Figura 6 - Fluxograma do processo de fabricação do porcelanato esmaltado.



Fonte: Autor.

Este fluxograma mostra de forma genérica o processo de fabricação de porcelanato esmaltado por via úmida, conforme sequencia a seguir:

- ❖ Preparação de massa: esta etapa do processo tem como objetivo separar as matérias-primas em boxes, onde serão posteriormente formuladas;
- ❖ Moagem via úmida: pertence ao mesmo setor de preparação de massa, tem como objetivo entregar uma suspensão aquosa chamada barbotina dentro de padrões pré-estabelecidos;
- ❖ Atomizador: este equipamento tem como objetivo secar a barbotina e granular;
- ❖ Silagem: são utilizados para armazenar a massa atomizada durante um determinado período;
- ❖ Prensagem: tem a função de dar forma ao produto; desta parte em diante, o produto deixa de ser mistura de matéria-prima e passa a ser uma placa compactada;
- ❖ Secagem: tem o objetivo de retirar a água presente na massa compactada e dar resistência ao produto;
- ❖ Preparação de esmalte e tintas: parte fundamental, dando beleza, impermeabilidade e resistência;
- ❖ Esmaltação: são colocados os vidrados e tintas sobre a placa prensada formando produtos distintos conforme padrões pré-estabelecidos;
- ❖ Queima: tem o objetivo de produzir um material resistente, densificado, obtendo deste modo características muito boas em relação ao processo tradicional, chamado monoqueima;
- ❖ Classificação: nesta etapa é feita a classificação e a embalagem do produto;
- ❖ Expedição: o objetivo é armazenar o produto e distribuir conforme a necessidade do cliente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas para as formulações foram: rejeito de caulim da empresa Ímerys RCC, o caulim processado da empresa Ímerys para uma amostra de referência, filito, quartzo, dolomita, feldspato e três tipos de argilas da região de Marabá no sudeste paraense, sendo uma argila plástica, uma fundente e a outra refratária.

As massas cerâmicas foram homogeneizadas mediante moagem via úmida em moinho de bolas por 30 min, adicionando-se 0,05 ml de hexametáfosfato de potássio como defloculante e 45% do volume da massa em água para todas as formulações.

O material misturado foi secado em estufa a 100 °C por 24 h e peneirado em malha de 100 µm para a sua desaglomeração e adicionado 8% de umidade. A compactação dos corpos de prova com dimensões de 60 x 20 x ~5 mm foi realizada em uma prensa uniaxial com 24 MPa. Após a secagem dos corpos de prova em estufa à temperatura de 100 °C por 24 h, as amostras foram sinterizadas em forno INTI, modelo FE 1500, nas temperaturas de 1200, 1220 e 1240 °C por 2 h.

O rejeito de caulim foi analisado através de difração de raios X utilizando-se radiação $K\alpha_1$ do Cu (1,540598Å); varredura (2θ): 4-75°; passo de 0,02° e modo contínuo com tempo de contagem de 20 s em equipamento da Panalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60). A análise química do rejeito foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X, utilizando espectrômetro WDS seqüencial, modelo Axios Minerals da marca Panalytical. A análise térmica foi obtida através do aparelho de análise térmica, modelo Shimadzu 60H, TGA e DTA. Os corpos cerâmicos foram avaliados através do método de Arquimedes para determinar a absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente e a resistência mecânica através do ensaio de módulo de ruptura à flexão a três pontos em máquina universal de ensaios Emic, modelo DL10000. A análise através do (MEV), microscópio eletrônico de varredura foi realizada, utilizando o microscópio modelo Hitachi TM 3000. A análise qualitativa foi realizada pela técnica de espectrometria de energia dispersa (EDS), que permite a obtenção de informações químicas em áreas na ordem de micrometros.

A Tabela 3 apresenta as formulações utilizadas para a amostra de referência (F1) e três quantidades diferentes do rejeito substituindo o caulim e com teores de quartzo modificados. Os demais valores de F2, F3 e F4 são idênticos a amostra de referência.

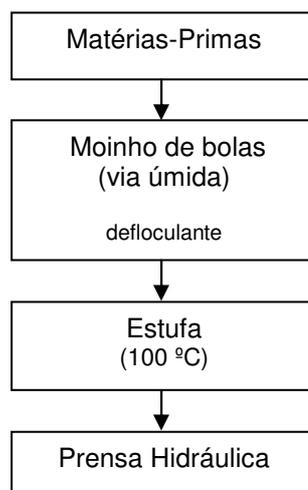
Tabela 3 - Composições das massas cerâmicas (% em massa):

Matérias Primas	F1	F2	F3	F4
Argila - AL	5,0			
Argila – AC	3,0			
Argila - AMG	2,0			
Feldspato	50			
Filito	2,0			
Quartzo	8,0	8,0	4,0	-
Dolomita	2,0			
Caulim	28			
Rejeito de Caulim	-	28	32	36

Fonte: Autor.

4.1 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Figura 7 - Fluxograma do processo de confecção dos corpos de prova.



Fonte: Autor.

4.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

Este ensaio é largamente utilizado no setor de revestimentos cerâmicos. Estabelece os campos de aplicação de um determinado material e a sua qualidade.

Os corpos de prova sinterizados, depois de secos em estufa a temperatura de 100°C durante 24 horas, são pesados e submersos em água destilada durante 24 horas.

Decorrido este tempo, foram retirados os corpos de prova são novamente pesados e a absorção de água (AA) é dada pela razão entre a diferença das massas úmidas e secas dividida pela massa seca, ou seja, massa inicial dos corpos de prova.

$$AA(\%) = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100; \quad (1)$$

Onde:

Ms = massa do corpo de prova seco;

Mu = massa do corpo de prova úmido.

4.3 DENSIDADE ESPECÍFICA APARENTE (DEA)

Este ensaio é utilizado para determinar a razão entre massa e volume da amostra, e adicionalmente é uma das formas de se determinar a porosidade.

As amostras fervidas em água por 2 horas e deixadas em água em temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, as amostras foram retiradas da água e o líquido em excesso foi absorvido por um guardanapo, as amostras foram pesadas para medirmos seu peso úmido. Em seguida, efetuou-se a pesagem das amostras imersas em água, a fim de aferirmos seu peso imerso. A última etapa consistiu em aplicar a equação:

$$DEA(g / cm^3) = \frac{Ms}{Mu - Mi}; \quad (2)$$

Onde:

M_s = massa do corpo de prova seco;

M_u = massa do corpo de prova úmido;

M_i = massa peso do corpo de prova imerso.

4.4 POROSIDADE APARENTE (PA)

Este procedimento é usado para se determinar a quantidade de poros no produto formulado. Este ensaio prevê a relação entre o volume de poros abertos do corpo-de-prova e o volume aparente do mesmo. O procedimento é similar ao descrito anteriormente no ensaio de densidade, a equação 3 demonstra como é realizada a diferença entre a massa úmida e massa seca, onde o resultado obtido é dividido pela diferença entre a massa úmida e a imersa.

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

M_s = massa do corpo de prova seco;

M_u = massa do corpo de prova úmido;

M_i = massa do corpo de prova imerso.

4.5 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLQ)

A retração térmica linear (RLq) é dada pela medida do corpo de prova, antes e após a queima, mediante a utilização de um paquímetro digital (precisão de $\pm 0,01$ mm), conforme Equação 4.

$$RLq(\%) = \frac{(L_0 - L_F)}{L_F} \times 100; \quad (4)$$

Onde:

L_0 = comprimento inicial (mm);

L_F = comprimento final (mm).

4.6 MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO EM TRÊS PONTOS (MRF)

O módulo de ruptura á flexão em três pontos trata-se da resistência do material á flexão simples pelo método dos três pontos, segundo o método por VICAT. Para medida desta propriedade, foi utilizada uma máquina de ensaios universal, Emic, modelo DL10000, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min, conforme o método proposto pela norma ASTM D-790/1986. Para a obtenção dos resultados, foram realizados ensaios em seis corpos-de-prova para cada uma das formulações, sendo que o valor foi dado pela média aritmética desses

$$MRF(kgf / cm^2) = \frac{3PL}{bh^2}; \quad (5)$$

Onde:

P = Carga atingida no momento da ruptura;

L = distância entre os apoios do corpo de prova;

b = largura do corpo de prova;

h = altura do corpo de prova.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM

5.1.1 Análise Química

A Tabela 4 apresenta o resultado de análise química do rejeito obtido por espectroscopia por fluorescência de raios X.

Tabela 4 - Análise química do rejeito de caulim da Ímerys RCC.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	ZrO ₂	PF	Total
%	46,18	35,34	2,05	0,39	0,25	1,09	0,01	14,68	99,99

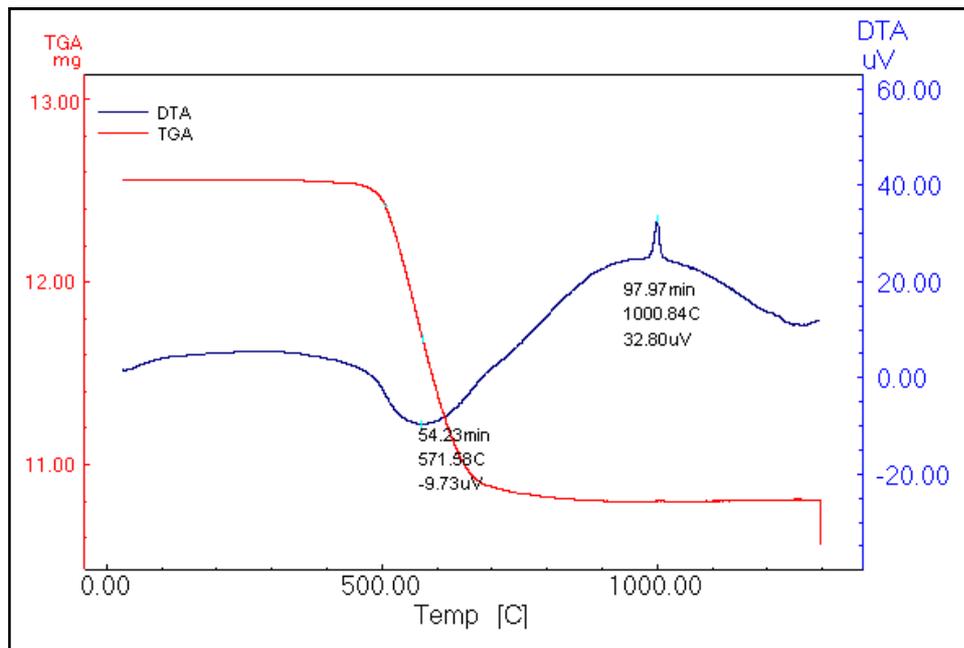
Fonte: Autor.

Os resultados apresentados indicaram que o resíduo do beneficiamento do caulim possui uma relação alumina/sílica moderada, com percentual de óxido ferro considerado elevado. Os demais elementos tais como: óxido de potássio, fósforo, titânio e zircônia, apresentaram valores mínimos, o que se considera característica do caulim da região do Rio Capim Caulim.

5.1.2 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

A curva da análise térmica diferencial (DTA) e a curva termogravimétrica (TG) do resíduo de caulim, Figura 11, fornecem as informações sobre a perda de massa e as variações de energia, respectivamente, ocorridas durante o aquecimento da amostra, que servem de indicadores das possíveis reações e transformações de fases presentes no material.

Figura 8 - Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial do resíduo de caulim Ímerys RCC.



Fonte: Autor.

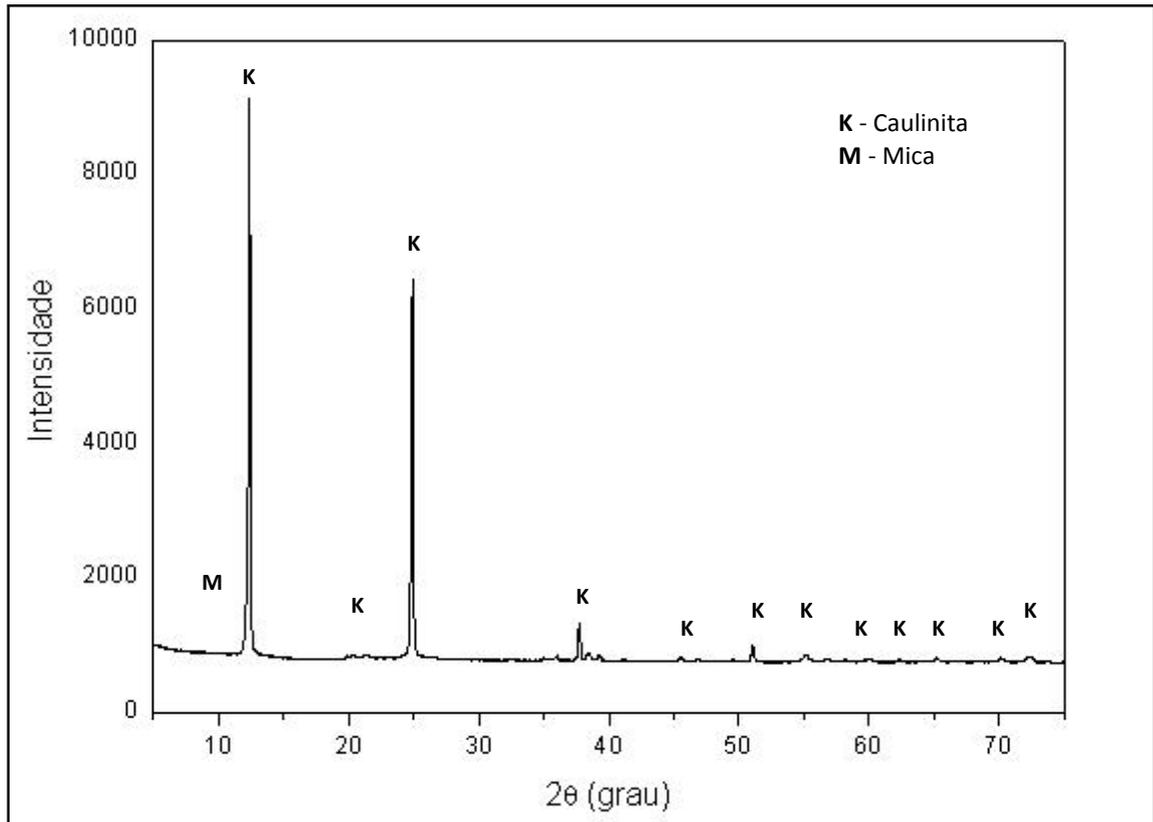
Analisando a curva DTA, Figura 8 observa-se um pico (endotérmico) em aproximadamente 571,58°C, nessas condições forma-se a metacaulinita, que é amorfa, porém com alguma estrutura residual [11]. Por fim, revela-se um pico exotérmico agudo e bem definido, em 1000,84°C, sendo característico da nucleação da mulita.

Analisando a curva de TGA, na Figura 11, verifica-se que o resíduo de caulim apresentou uma perda de massa total de 1,75 mg e 13,96% correspondente a desoxidilação na temperatura 574,35 °C.

5.1.3 Análise por DRX

Através dos resultados obtidos por difração de raios X apresentados na Figura 9, pode-se verificar a rica presença das fases mineralógicas caulinita e apenas uma de mica, utilizando-se as fichas JCPDS 79-1570 e 77-0126, respectivamente.

Figura 9 - Difratoograma de raios X do resíduo de caulim Ímerys RCC.



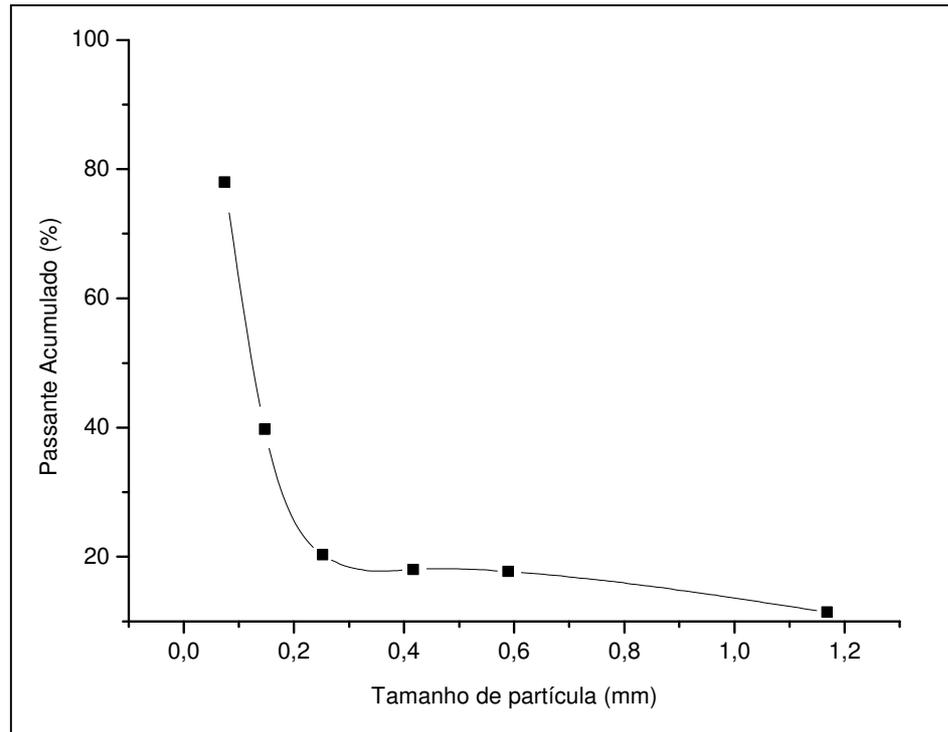
Fonte: Autor.

5.1.4 Análise Granulométrica

O ensaio de análise granulométrica utilizado para a análise do resíduo de caulim confere com a ABNT/NBR 7181/82. A análise realizada após o peneiramento do resíduo revelou uma distribuição de partículas que se encontra na Figura 10. O resíduo apresenta um tamanho médio de partículas de 0,4mm em uma larga distribuição de tamanhos, com 1,168 mm/ 0,589 mm/ 0,147 mm/ 0,074 mm.

Verificou-se uma elevada distribuição de tamanho de partículas com fração média inferior a 0,2 mm.

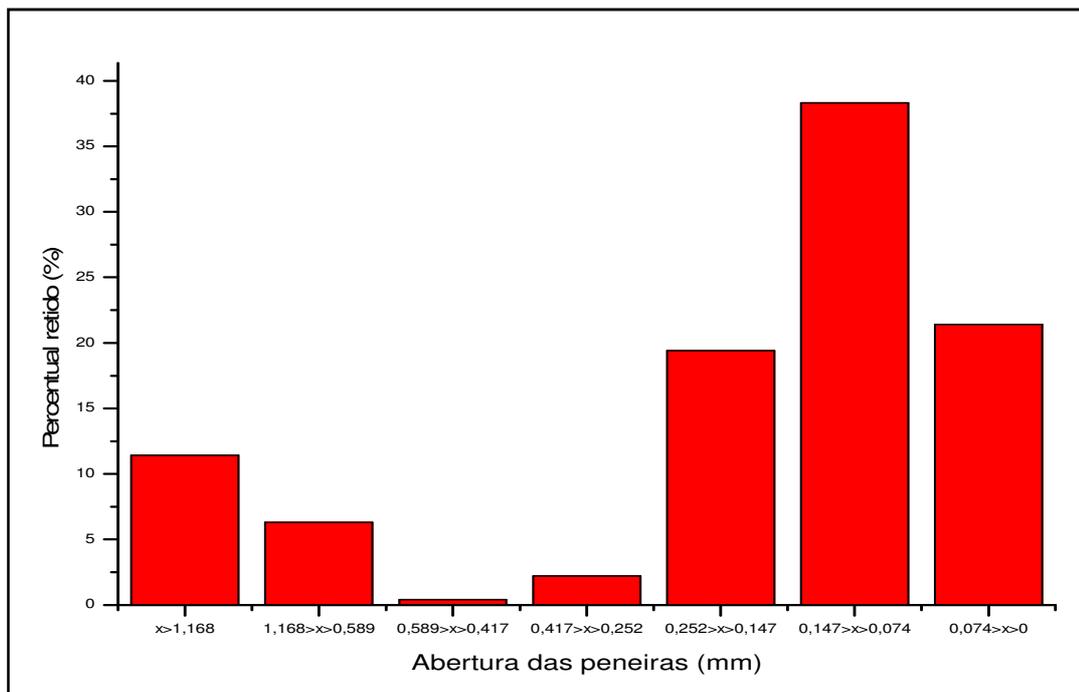
Figura 10 – Curva granulométrica do resíduo de caulim da Imerys RCC.



Fonte: Autor.

A análise faz referência à obtenção do histograma Figura 11, que indica a quantidade de massa retida em cada peneira.

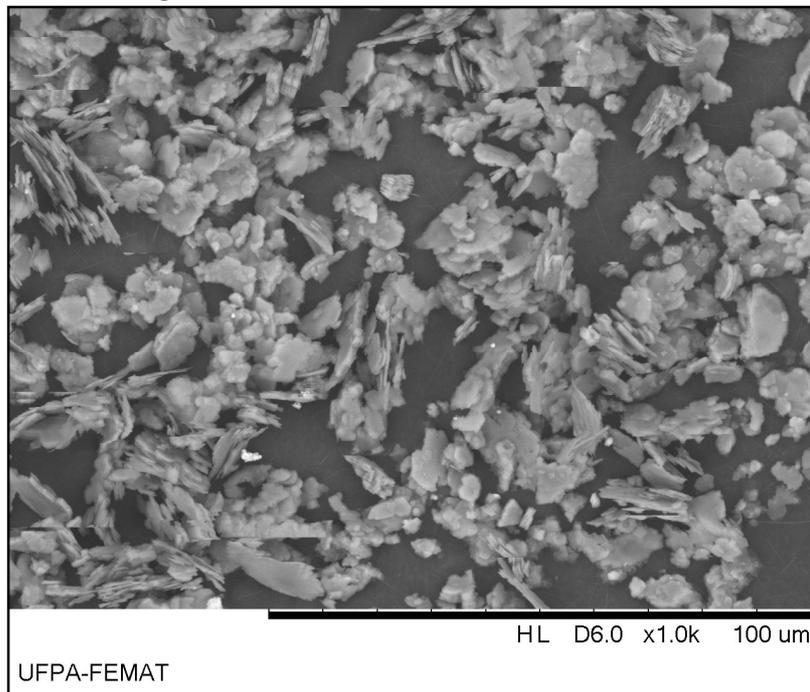
Figura 11 – Histograma da massa retida em cada peneira.



Fonte: Autor, 2012.

5.1.5 Caracterização Morfológica por MEV

Figura 12 - MEV do resíduo de Caulim, x100.

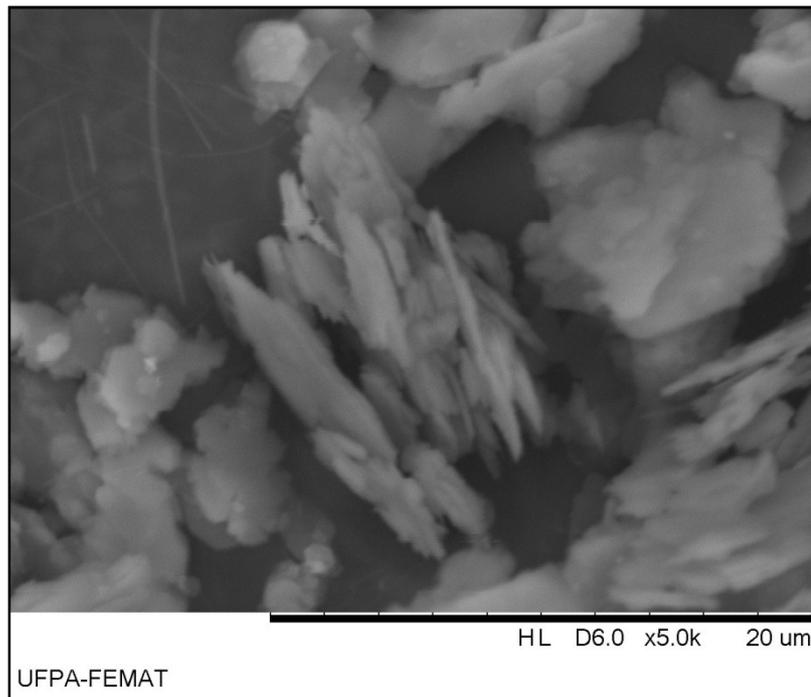


Fonte: Autor.

A morfologia das partículas do resíduo de caulim pode ser observada na Figura 12 e Figura 13, através das micrografias de microscopia eletrônica de varredura. De acordo com a Figura 12, verificou-se a presença de partículas finas e grossas em um largo intervalo de dimensões, as partículas maiores apresentam formas irregulares, com cantos agudos. As partículas mais finas estão presentes na forma de aglomerados, o que indica que a pequena fração de finos ($< 20\mu\text{m}$) observada na micrografia anterior, pode ser consequência da presença de grandes aglomerados de argilominerais do caulim.

Conforme a ilustração a seguir o resíduo de caulim é predominantemente formado por cristais micrométricos de forma pseudo-hexagonal. Corroborando assim o relatado na literatura.

Figura 13 - MEV do resíduo de Caulim, x500

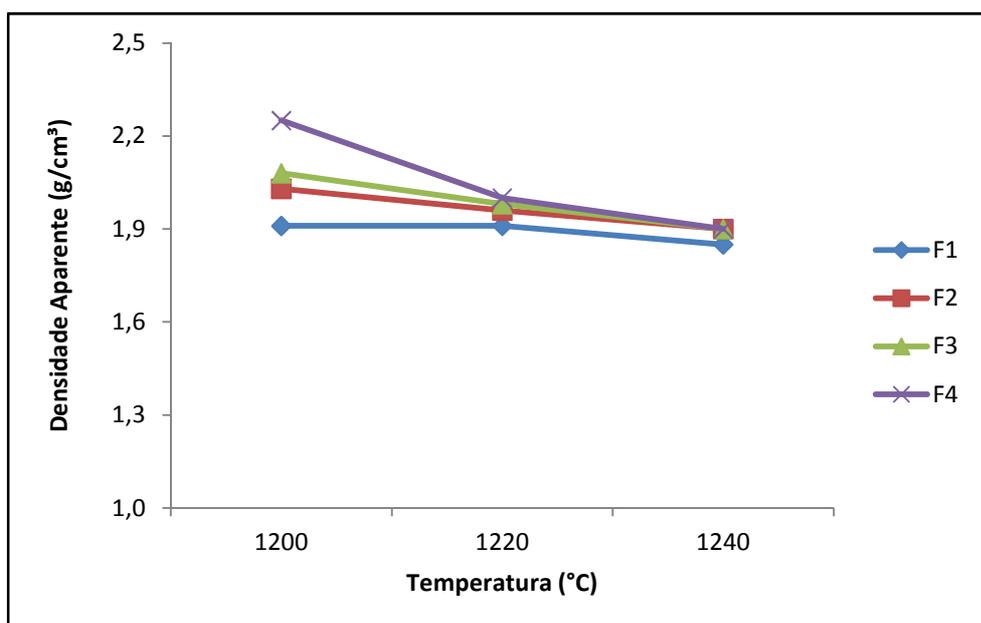


Fonte: FEMAT, 2012.

5.2 ENSAIOS CERÂMICOS

5.2.1 Densidade Específica Aparente

Figura 14 – Densidade específica aparente das quatro formulações, em função das temperaturas de sinterização de 1200 1220 1240 °C/2 h.



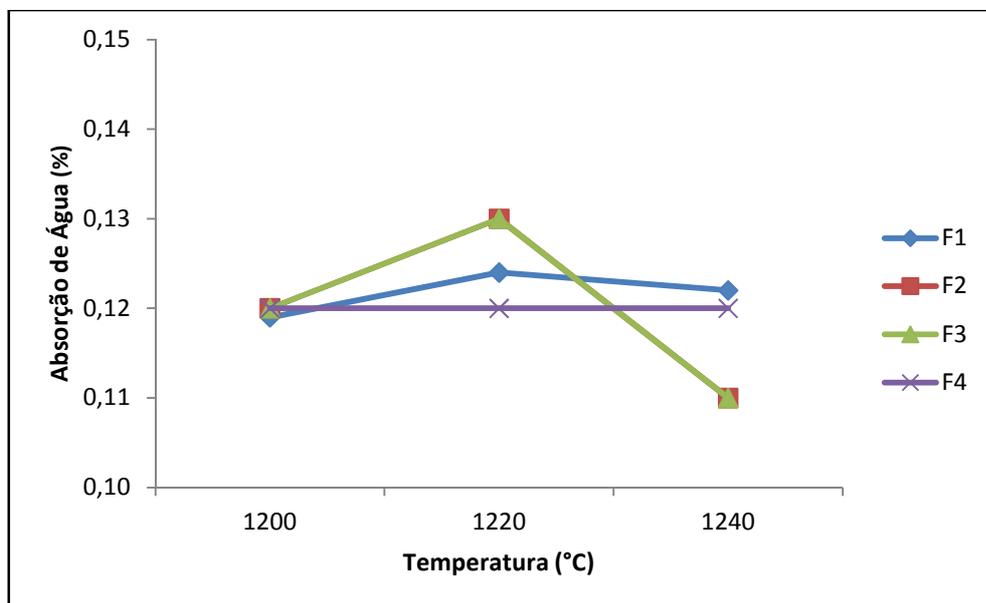
Fonte: Autor.

Os valores apresentados na Figura 14 revelam densidades aparentes relativamente próximas, destacando-se a formulação F4 que possui densidade mais acentuada devido à maior quantidade de resíduo de caulim. Nota-se que em todas as formulações suas densidades diminuem à medida que a temperatura aumenta, fenômeno possivelmente influenciado pela diminuição da porosidade e pelo excesso de fase líquida diretamente ligada a formação da mulita.

5.2.2 Absorção de Água

Analisando-se os valores médios obtidos no ensaio de absorção de água da Figura 15, nota-se que os mesmos atenderam ao valor mínimo exigido de 0,5% a AA, em todas as formulações e em suas respectivas temperaturas. À medida que temperatura de queima aumentou, ocorreu à presença de fase líquida viscosa proveniente dos materiais fundentes presentes, que por sua vez contribuem para a diminuição da absorção de água através da eliminação de poros.

Figura 15 – Absorção de água das quatro formulações nas temperaturas 1200 1220 1240 °C/ 2 h.

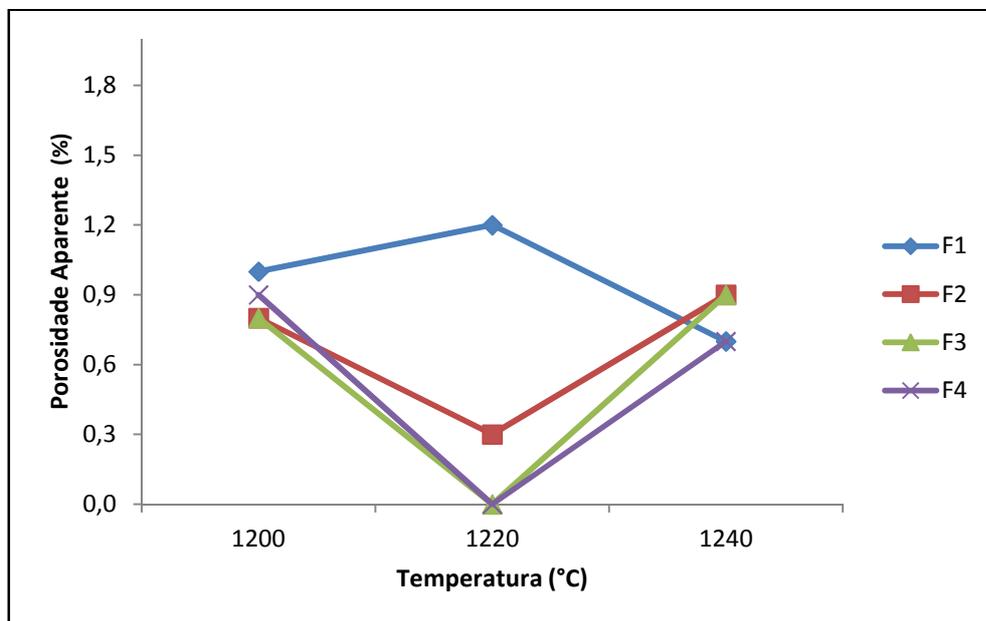


Fonte: Autor.

5.2.3 Porosidade Aparente

As formulações com a presença do resíduo de caulim sinterizam melhor que a formulação padrão e apresentam menor porosidade nas temperaturas de 1200 °C e 1220°C, confirmando maior quantidade de fase vítrea proveniente do resíduo, como podemos ver na Figura 16. Na temperatura mais elevada foram obtidos resultados negativos, ou seja, com grau porosidade aparente superior nas formulações utilizando o resíduo de caulim.

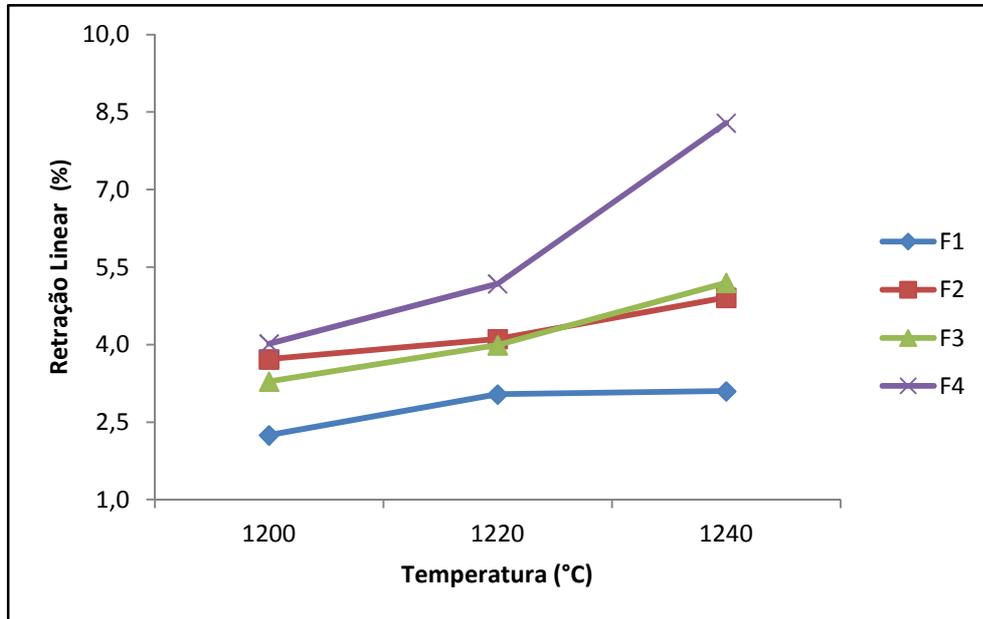
Figura 16 – Porosidade aparente das quatro formulações nas temperaturas 1200 1220 1240 °C/2 h.



Fonte: Autor.

5.2.4 Retração Linear de Queima

Figura 17 – Retração linear de queima das quatro formulações nas temperaturas 1200 1220 1240 °C/2 h.



Fonte: Autor.

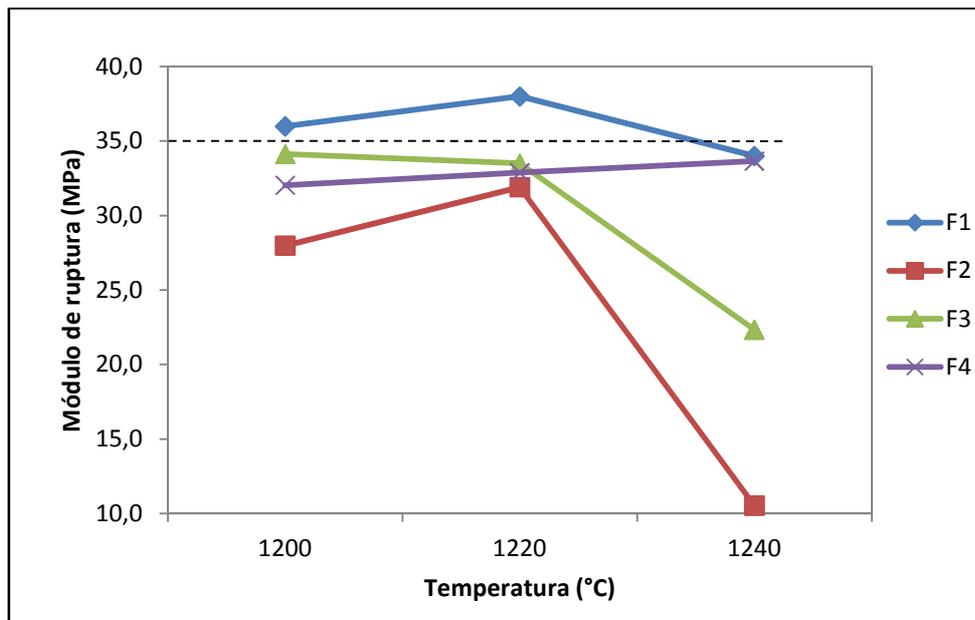
Observa-se através da Figura 17 que a retração linear de queima está relacionada à redução de poros com o aumento da temperatura, até que se atinge a máxima densificação a 1240 °C. Todas as formulações promoveram resultados que atendem a NBR 15463 em 9%, porém as formulações utilizando o resíduo de caulim obtiveram maiores percentuais nas 3 temperaturas. Este comportamento apresentou-se devido a presença da mica muscovita presente no resíduo de caulim que possui elevado teor de potássio (K_2O), promovendo a perda de massa, ou seja, maior retração através da grande geração de fase líquida.

5.2.5 Módulo de Ruptura à Flexão em Três Pontos

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos para o módulo de ruptura à flexão em três pontos em função das temperaturas de sinterização. Verificou-se, a 1200 °C, que os valores de resistência mecânica da amostra de referência (F1) e da formulação F3 com a substituição do caulim por 32% de rejeito, apresentaram resultados similares. O mesmo ocorreu para a temperatura de 1240 °C com a formulação F4 utilizando 36% do rejeito, sendo que estas duas formulações

obtiveram resistências de aproximadamente 35 MPa. As demais formulações apresentaram resultados inferiores em todas as temperaturas. No gráfico a seguir temos uma linha representativa ao valor exigido por norma.

Figura 18 - Módulo de ruptura à flexão das quatro formulações, em função das temperaturas de sinterização de 1200 1220 1240 °C /2 h.



Fonte: Autor.

Os revestimentos cerâmicos classificados como do tipo porcelanato devem apresentar módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF) maior ou igual a 35 MPa, de acordo com a norma NBR 15463.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MEV

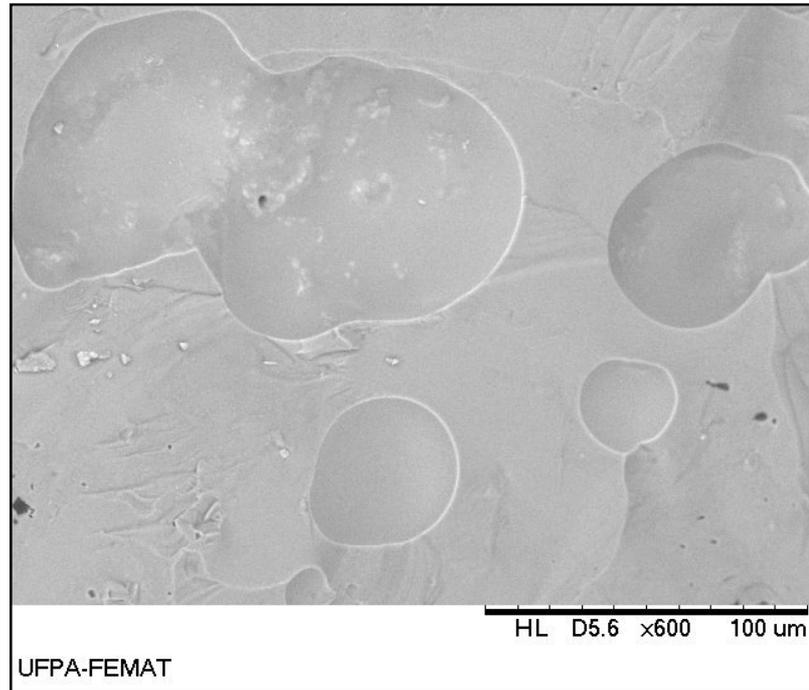
A análise microestrutural dos corpos de prova sinterizados, desenvolveu-se por duas etapas seguintes:

- ✓ Análise da superfície de fratura e
- ✓ Análise da superfície polida e atacada.

5.3.1 Análise microestrutural da superfície de fratura

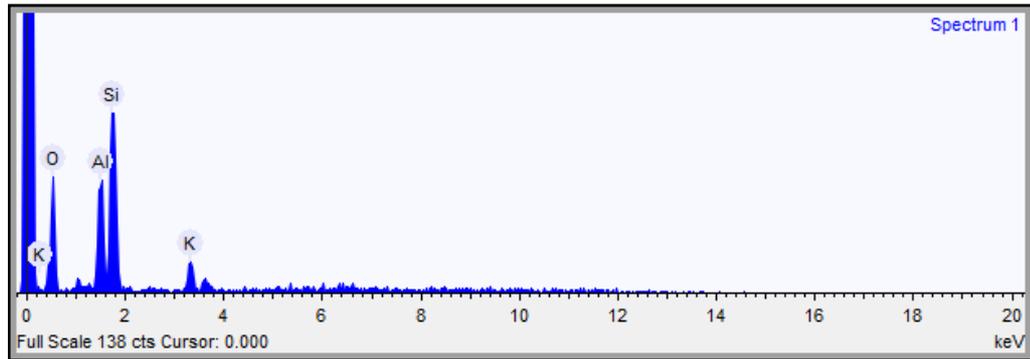
Analisou-se a superfície de fratura com o objetivo de verificar a microestrutura formada e o comportamento da formulação F3 sinterizado a 1200 °C/2 h que obteve os melhores resultados em sua resistência mecânica.

Figura 19 - MEV da F3 sinterizada a 1200 °C/2 h, x600.



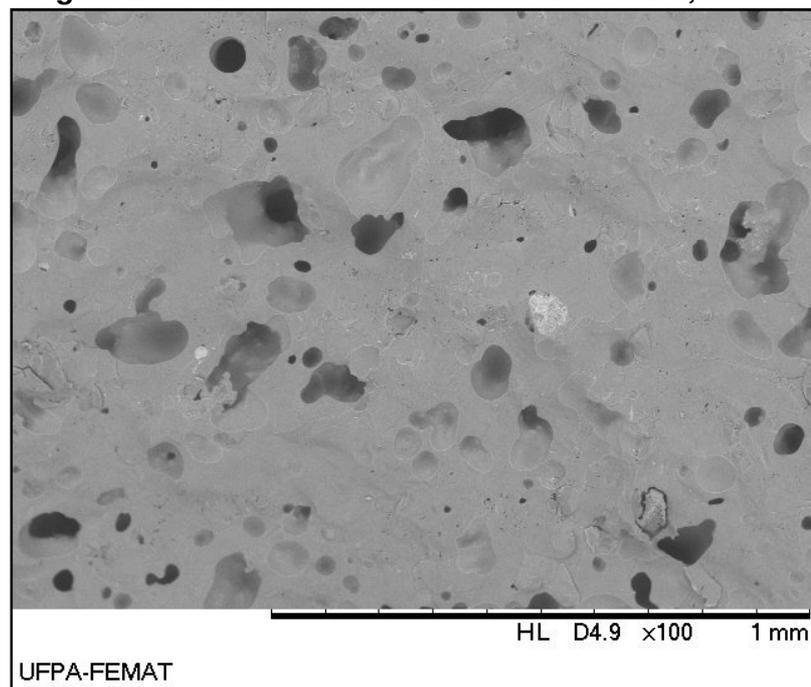
Fonte: Autor.

Na Figura 19 observou-se regiões provenientes de fase líquida que pode ser compreendida pelas adições de resíduo de caulim, que por sua vez diminuem os poros tomando dimensões menores, esse comportamento se deve a característica fundente do aluminossilicato, presente no resíduo de caulim como pode ser observado na Figura 20 representado pelos elementos Si, Al e O. Vale ressaltar também que a fratura ocorreu de forma intergranular no corpo cerâmico ensaiado.

Figura 20 – EDS da F3 sinterizada à 1200 °C/2 h.

Fonte: Autor.

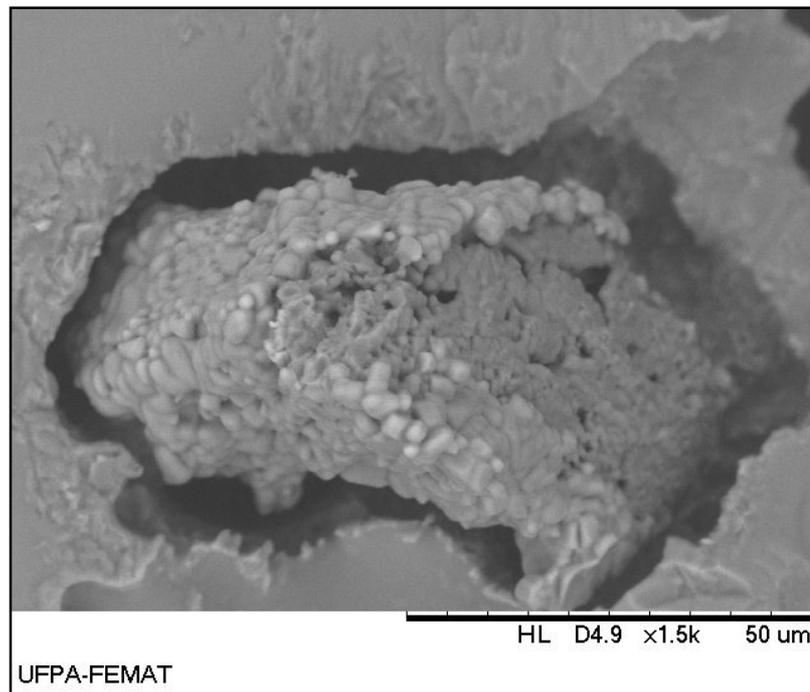
Durante o ciclo térmico, gases existentes no interior do corpo cerâmico compactado, são dispersos em todo o seu volume. Esses gases provavelmente são formados em razão das reações de oxidação de material orgânico e decomposição de minerais existentes na massa. Os mesmos ao serem eliminados, ou seja, transportados ao meio externo, na medida em que avança o processo de sinterização. Embora quando a porosidade aparente do corpo cerâmico tende a se anular, a fase vítrea formada envolve praticamente todos os poros. Sendo assim, os gases ainda existentes no interior do corpo, são isolados do meio externo, dando origem à porosidade fechada do produto [12] como veremos na Figura 20 a presença de poros não interconectados.

Figura 21 - MEV da F3 sinterizada à 1200 °C/2 h, x100.

Fonte: Autor.

Com o aumento da pressão interna dos gases influenciado pelo aumento da temperatura durante o ciclo térmico, neste mesmo intervalo ocorre a redução da 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 com inchamento dos poros [13].

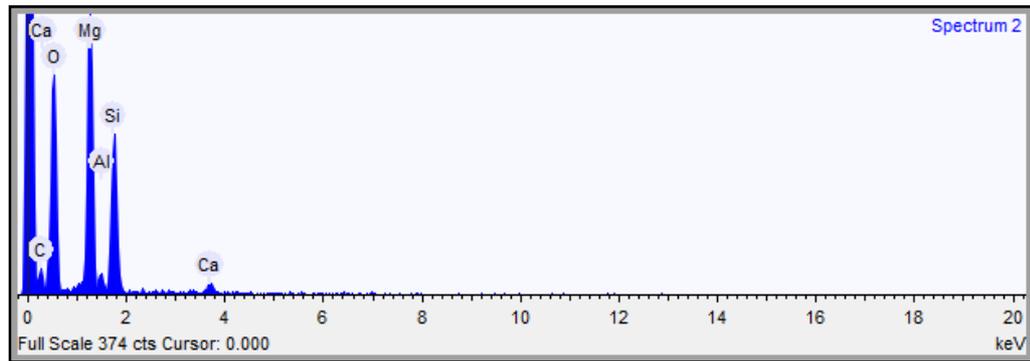
Figura 22 - MEV da F3 sinterizada à 1200°C/2h, x1500.



Fonte: Autor.

Através da Figura 22 visualiza-se a presença de inclusão ou impureza existente no interior do poro fechado proveniente da dolomita, como pode ser visto na Figura 23 os elementos que compõem este carbonático. O teor de periclásio na forma cristalina do óxido de magnésio deve ser restringido, pois sua hidratação é lenta e expansiva. Com informações obtidas em visita técnica na Incepa, Campo Largo – PR, no dia 05/06/12, este dado pode ser confirmado pela não utilização deste mineral em seus produtos, sendo eles a cerâmica de revestimento.

Figura 23 – EDS da F3 sinterizada à 1200°C/2h.



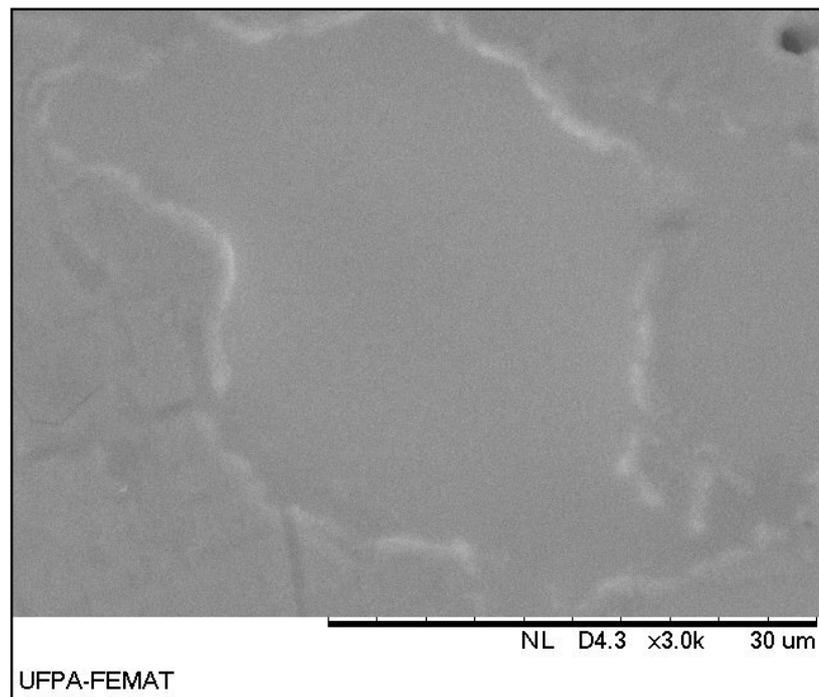
Fonte: Autor.

5.3.2 Análise microestrutural superfície polida e atacada

Após a realização do procedimento de polimento do corpo de prova cerâmico, efetuou-se ataque térmico durante 5 min a 50°C abaixo da temperatura de sinterização, para a análise e obtenção de dados a cerca da evolução microestrutural e contornos de grãos.

Na Figura 24 é possível observar novamente a formação de fase líquida na temperatura influenciada pela nucleação de mulita que promove a viscosidade da fase vítrea envolvendo a matriz do corpo cerâmico e seus grãos.

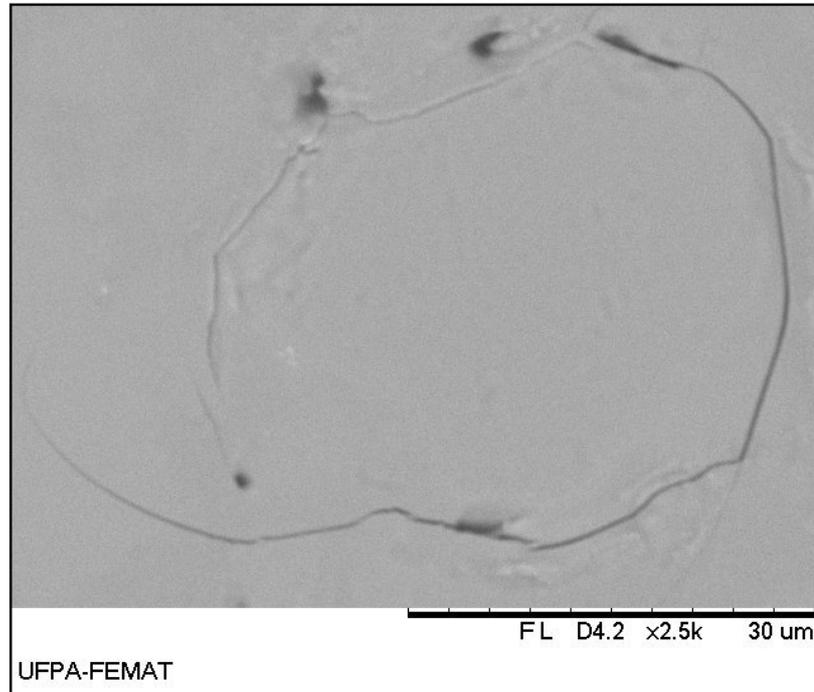
Figura 24 - MEV da F3 sinterizada à 1200 °C/2 h polida e atacada, x3000.



Fonte: Autor.

Na micrografia da Figura 25, verificou-se a formação de trinca em volta do grão ocasionado pela tensão superficial superior a pressão dos gases internos na formação de fase vítrea durante o ataque térmico.

Figura 25 - MEV da F3 sinterizada à 1200 °C/2 h polida e atacada, x2500.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

Todas as formulações apresentaram as propriedades tecnológicas absorção de água, retração linear de queima e densidade específica aparente exigida por norma, dessa forma alcançando o objetivo esperado, mesmo utilizando apenas 24 MPa na prensagem dos corpos de prova, o que pode ser um outro caminho para melhorar o resultado final de resistência mecânica.

Os resultados obtidos para a formulação com 32% do rejeito substituindo o caulim original permitiu obter valores de resistência à flexão muito próximos à exigência da norma (35 MPa) para garantir a qualidade de revestimentos do tipo porcelanato utilizando temperatura de sinterização de apenas 1200 °C. As demais formulações atingiram valores em torno de 33 MPa quando se utilizou a temperatura de 1220 °C, indicando uma boa possibilidade de melhora através de um ajuste nas formulações.

Desta forma, estes resultados comprovam o potencial significativo do resíduo de caulim como uma matéria-prima viável, para a utilização em porcelanato, o que também é um fato bastante interessante no que se diz a respeito à sustentabilidade.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros e obtenção de resistência mecânica superior a 35 Mpa exigido por norma, reajustando esta formulação utilizando o resíduo caulim:

- Redução do rejeito industrial entre 15 e 25%;
- A não utilização de dolomita;
- Inserção de novas matérias primas, como talco ou calcita.

REFERENCIAS

- [1] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 15463. **Placas cerâmicas para revestimento** – Especificação e métodos de ensaio (2007).
- [2] Menegazzo, A.P.M; Paschoal, J.O.A; Andrade, A.M.; Carvalho, J.C; Gouvêa, D. – **Avaliação de resistência mecânica e módulo de Weibull de produtos tipo grês porcelanato e granito**. Cerâmica industrial, v.7, 2002.
- [3] Rezende, M.L.S; Menezes, R.R.; Araújo, N.G.; Wallace B.N.J.; Farias, L.A. **Utilização do resíduo de caulim em blocos de vedação**. REM: Revista Escola de Minas, vol. 61, 2008.
- [4] PRASADA, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. (1991). **Kaolin: processing, properties and application**. Applied Clay Science, Amsterdam, v.6, pp.87-119, Elsevier, processing and markets. Mining Engineering, Jun., pp79-84.
- [5] LUZ, A.B; Yildirim, I; Yoon, R. H., Basílio, C. I. (2000). **Purification of brazilian kaolin clay by flotation**. In: XXI International Mineral Processing Congress, 2000, Roma, Elsevier 2000, v. C, p.C8b79-C8b83.
- [6] LUZ, A. B.; MDDEA, A.(2004). **Purificação de caulim por floculação seletiva**. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 15-18 de Junho/2004, Florianópolis-SC.
- [7] SÜSS, H. V. Bleaching. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, pp.191-199, 1986.
- [8] BARATA M.S. **Concreto de Alto Desempenho no Pará**: estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim. 1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[9] WILD, S.; SABIR, B.B.; KHATIB, J.M. **Factors influencing strength development of concrete containing silica fume.** Cement and Concrete Research, New York, v. 25, n. 7, p. 1567-1580, Out. 1995.

[10] WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES, A. **Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete.** Cement and Concrete Research, New York, v. 26, n. 10, p. 1537- 1544, Out. 1996.

[11] SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de Argilas.** 3º Edição. São Paulo, 1992. Vol I. Edgar Blücher Ltda.

[12] ARANTES, F.J.S.; Galesi, D.F.; Quinteiro, E.; Boshi, A.O. **O manchamento e a porosidade fechada de grés porcelanato.** Cerâmica Industrial, v.6, 2001.

[13] BELTRÁN, V.,; FERRER, C.;BAGAN, V.; SANCHEZ, E.; GARCIA, J.; Mestre, S. **Influencia das características dos pós prensados e da temperatura de queima sobre a microestrutura porosa e resistência às manchas dos revestimentos de grés porcelanato.** Cerâmica Informação, v.2/3, 2000.

Luz, Adão B. e Lins, Fernando A. F.; **Rochas & Minerais Industriais;** CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2005.

www.britadorpedra.com.br/blog/index.php/2011/06/caulim-moinho-britador-e-caulimprocesso-de-beneficiamento-de-caulim/, acessado em 23 de Abril de 2012.

www.maps.google.com.br, acessado em 25 de agosto de 2012.

www.earth.google.com, acessado em 25 de agosto de 2012.