



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

LILIAN CAROLINA LEITE PINHEIRO

**PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
TECNOLÓGICAS DE PORCELANATO OBTIDO COM ADIÇÃO DE
REJEITO DE MINÉRIO SULFETADO DE COBRE**

MARABÁ
2013

LILIAN CAROLINA LEITE PINHEIRO

**PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
TECNOLÓGICAS DE PORCELANATO OBTIDO COM ADIÇÃO DE
REJEITO DE MINÉRIO SULFETADO DE COBRE**

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.^a Dr.^a Rosane
Maria Pessoa Betânio Oliveira.

MARABÁ
2013

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

Pinheiro, Lilian Carolina Leite

Processamento e avaliação das propriedades tecnológicas de porcelanato obtido com adição de rejeito de minério sulfetado de cobre / Lilian Carolina Leite Pinheiro ; orientadora, Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira. — 2013.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Marabá, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, 2013.

1. Cerâmica (Tecnologia). 2. Agregados (Materiais de construção). 3. Indústria mineral - Eliminação de resíduos. 4. Minérios de cobre - Reaproveitamento. I. Oliveira, Rosane Maria Pessoa Betânio, orient. II.

LILIAN CAROLINA LEITE PINHEIRO

**PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
TECNOLÓGICAS DE PORCELANATO OBTIDO COM ADIÇÃO DE
REJEITO DE MINÉRIO SULFETADO DE COBRE**

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.^a Dr.^a Rosane
Maria Pessoa Betânio Oliveira.

Data de aprovação:

Banca examinadora:

_____ - Orientador
Prof.^a Dr.^a Rosane Maria Pessoa Betânio – UFPA

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

_____ - Membro interno
Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo – UFPA

À minha família!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as bênçãos concedidas a mim, e por todas as pessoas maravilhosas que colocou em meu entorno, minha família e meus amigos;

Aos meus pais, Benet Pinheiro e Edileusa Leite, por serem TUDO em minha vida. Agradeço todo o amor, compreensão, instrução, sacrifícios... eu reconheço tudo. Obrigada por esperarem pacientemente por mim, sempre;

Aos meus irmãos, Pedro Henrique, Lucas Cristh e Saara Pinheiro, simplesmente por existirem em minha vida e por me deixarem fazer parte das suas, sou feliz por isso;

Aos meus amigos, Renata Monteiro, Patrícia Lopes, Lívia Rocha, Rayson Wilber, Otiniel Vila Nova, Valdir Gomes e Vinícius Paes Santos por todos os momentos compartilhados sempre pontuados com diversão, mesmo os mais árduos, e por todo o amparo concedido a mim. Agradeço ainda à minha querida turma, FEMAT 2007, pelos anos mais divertidos de minha vida, e que venham outros;

À Faculdade de Engenharia de Materiais, FEMAT, da Universidade Federal do Pará;

À todos que colaboraram direta ou indiretamente na preparação deste trabalho, particularmente aos meus amigos Rayson Wilber, Valdir Gomes, Renata Monteiro e Otiniel Vila Nova, e à técnica do laboratório de Materiais Cerâmicos, Tatiani da Silva;

Aos professores da banca examinadora, Prof. Dr. Elias Fagury, Prof. Dr. Adriano Rabelo, e em especial à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Rosane Maria Betânio, por todo seu suporte e paciência. Agradeço toda a orientação e carinho a mim transmitidos;

RESUMO

Da prática mineradora derivam inúmeros efeitos nocivos ao meio ambiente. No presente trabalho destaca-se a problemática da produção contínua e excessiva de rejeitos de minérios metálicos. Neste contexto, objetivando-se uma finalidade econômica para este resíduo descartado, de modo a promover o amortecimento dos impactos ambientais originados, propôs-se o estudo do reaproveitamento do rejeito de minério de cobre incorporado em formulações de porcelanato.

Para a realização da análise proposta selecionou-se uma formulação padrão de porcelanato, promovendo-se, com base nesta, a substituição parcial dos teores de argila por porcentagens de rejeito de minério de cobre equivalentes a 3, 6, 9 e 12%, avaliando-se, posteriormente, o atendimento destas às exigências normativas. Aplicou-se três temperaturas de queima para cada formulação estudada, as quais foram 1150, 1200 e 1250° C, com patamar de queima de 30 minutos. Após a sinterização, as amostras foram avaliadas quanto à porosidade aparente, absorção de água, retração linear, densidade aparente e módulo de ruptura à flexão. Os resultados indicaram conformidade com as normas referentes às propriedades tecnológicas de porcelanato.

Palavras-Chave: Porcelanato, processamento, rejeito de minério sulfetado de cobre.

ABSTRACT

Mining practice derive numerous harmful effects to the environment. In this paper highlights the problem of continuous production and excessive waste of metal ores. In this context, the objective is an economic purpose for this residue discarded, in order to promote environmental impacts arising damping, proposed to study the reuse of copper ore tailings incorporated in formulations of porcelain.

To perform the proposed analysis was selected a standard formulation of porcelain, promoting, based on this, the partial replacement of clay by percentages of copper ore tailings equivalent to 3, 6, 9 and 12%, evaluating, later, the attendance of these regulatory requirements. Was applied three firing temperatures for each formulation studied, which were 1150, 1200 and 1250°C with plateau burning of 30 minutes. After sintering, the samples were evaluated for apparent porosity, water absorption, linear shrinkage, apparent gravity, modulus of rupture. The results indicate compliance with the standards for the technological properties of porcelain.

Keywords: Porcelain, processing, reject of copper sulphide ores.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -Fluxograma de beneficiamento do minério sulfetado de Cu, da Usina de Sossego, em Canaã dos Carajás, no Pará.	25
Figura 2.2 -a) Vista de parte da mina do Sossego, em Canaã dos Carajás, no Pará. b) Lagoa de rejeitos de minério de cobre localizada na Mina do Sossego.....	26
Figura 3.1 -Fluxograma do procedimento experimental.	31
Figura 4.1 -Difratograma de raios-X da argila.	39
Figura 4.2 -Difratograma de raios-X do RMSC.....	40
Figura 4.3 -Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial do rejeito de minério sulfetado de cobre.	41
Figura 4.4 -Absorção de água das formulações sinterizadas a 1150°C, 1200°C e 1250°C.	43
Figura 4.5 -Porosidade aparente das formulações sinterizadas a 1150°C, 1200°C e 1250°C.	44
Figura 4.6 -Densidade aparente para as formulações sinterizadas a temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C.	45
Figura 4.7 -Retração linear apresentada pelas formulações sinterizadas a 1150°C, 1200°C e 1250°C.	46
Figura 4.8 -Módulo de Ruptura à Flexão.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Formulações das massas propostas.....	33
Tabela 4.1 - Análise química da argila e do rejeito de minério sulfetado de cobre ...	38
Tabela 4.2 - Propriedades tecnológicas das formulações sinterizadas a 1150, 1200 e 1250°C.	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA	Absorção de Água
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DA	Densidade Aparente
DRX	Difração de Raios-X
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DTA	Análise Térmica Diferencial
FRX	Fluorescência de Raios-X
MPa	Megapascal
MRF	Módulo de Ruptura à Flexão
NE	Norma Européia
PA	Porosidade Aparente
RMSC	Rejeito de Minério Sulfetado de Cobre
RL	Retração Linear
TG	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivos Gerais	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	PORCELANATO	18
2.2	MATÉRIAS PRIMAS	20
2.2.1	Argila	20
2.2.2	Feldspato	21
2.2.3	Caulim	21
2.2.4	Filito	22
2.3	MINÉRIO DE COBRE	22
2.3.1	Beneficiamento do cobre e geração de rejeito	23
2.3.2	Rejeito de Minério de Cobre	25
2.4	PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PORCELANATO	27
3	MATERIAIS E METODOLOGIA	31
3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	33
3.2.1	Análise Química por Fluorescência de Raios-X	33
3.2.2	Análise Mineralógica por Difração de Raios-X	33
3.2.3	Análise Térmica	33
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA	34
3.3.1	Absorção de Água	34
3.3.2	Densidade Aparente	34
3.3.3	Porosidade Aparente	35
3.3.4	Retração Linear de Queima	35
3.3.5	Módulo de Ruptura a Flexão (MRF)	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	37
4.1.1	Análise Química	37
4.1.2	Análise Mineralógica por Difração de Raios-X	39
4.1.3	Análise Térmica	41
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SINTERIZADO	42

4.2.1 Absorção de Água	42
4.2.2 Porosidade Aparente.....	43
4.2.3 Densidade Aparente	45
4.2.4 Retração Linear de Queima	46
4.2.5 Módulo de Ruptura à Flexão.....	47
5 CONCLUSÕES.....	49
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o quesito conservação ambiental situa-se como uma das prioridades no '*ranking*' de preocupações das grandes companhias. A demanda por tecnologias que otimizem processos, produtos, a reciclagem dos mesmos e que estejam em conformidade com o regime de leis ambientais tem aumentado em proporções significativas, convertendo-se em um campo de pesquisa e investimento amplamente requisitado ^[1].

À atividade mineradora pode-se atribuir a origem de elevadas parcelas de impactos ambientais, com destaque para a produção de rejeitos de minérios. O beneficiamento de minérios metálicos origina anualmente toneladas de rejeito. Neste sentido, torna-se necessária a elaboração de projetos que visem a redução do volume de resíduos oriundos do setor de extração mineral. Apresenta-se na literatura uma gama diversificada de estudos demonstrativos da possibilidade de reaproveitamento de resíduos incorporados em massas cerâmicas, com um aumento contínuo de pesquisas que estudam possibilidades de otimização que estejam em conformidade com as normas técnicas de porcelanato. Contudo, o reaproveitamento de rejeitos de minérios metálicos permanece como um tema escasso. Este trabalho teve como objetivo o estabelecimento de uma finalidade econômica para um rejeito de minério metálico, empregando-o na fabricação de novos materiais, ao viabilizar o reaproveitamento de rejeito de minério de cobre incorporado em formulações de porcelanato.

O Brasil é fonte de referência na produção de porcelanato, com um parque fabril altamente capacitado tecnologicamente, apresentando capacidade de produção e mercado consumidor em contínuo crescimento, sendo o porcelanato o produto de revestimento cerâmico mais avançado no mercado de pisos de alta qualidade, no Brasil e no exterior ^[2]. A utilização do rejeito de minério metálico sulfetado de cobre (RMSC) proposta neste trabalho propende a estar em conformidade com a atual resolução das indústrias cerâmicas relativas à obtenção de um produto final que agregue custo de produção minimizado com elevado padrão de qualidade. A inexistência de uma finalidade econômica para o rejeito faz com que este não apresente valor de mercado, de modo que a substituição parcial da argila por rejeito na formulação do porcelanato tende a subtrair, ainda que de forma aparentemente pouco expressiva, o custo de produção do material cerâmico, até

mesmo pelo tratamento simplificado que este material residual despender. A produção em escala industrial otimizará os resultados de economia alcançados, além de desobstruir as barragens de rejeito, renovando, constantemente, a capacidade de acondicionamento das lagoas, ao absorver em período ilimitado o volume contínuo de material residual lançado na mesma. Outrossim, o reaproveitamento deste rejeito promove o corte de dispêndios no quesito conservação ambiental. Por conseguinte, depreende-se como vantajoso, em diversos aspectos, o estabelecimento de uma finalidade econômica para o rejeito de minério sulfetado de cobre em formulações de porcelanato.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

- Avaliação da influência promovida pela incorporação de rejeito de minério de cobre em formulações de porcelanato, de modo a estudar a viabilização do reaproveitamento deste resíduo.
- Fornecer um recurso sustentável de forma a amenizar os impactos ambientais causados pela produção excessiva de rejeitos de minérios, ao estabelecer uma finalidade econômica para este rejeito empregando-o na fabricação de novos materiais.

1.1.2 Objetivos Específicos

Avaliar o desempenho das formulações, de acordo com o teor de rejeito de cobre inserido nas mesmas, por meio das seguintes técnicas de caracterização:

- Análise Química por Fluorescência de Raios-X ;
- Análise Mineralógica por Difração de Raios-X ;
- Análise Térmica;
- Absorção de Água ;
- Retração Linear;

- Densidade Aparente ;
- Porosidade Aparente ;
- Módulo de Ruptura a Flexão.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PORCELANATO

Tem-se como verdadeiro que a concepção do porcelanato teve sua origem com as civilizações asiáticas, em torno do ano 700 d.C. Esta tecnologia, predominantemente chinesa, passou a ser copiada de forma grosseira pela indústria europeia. Por volta de 1950, impelidas pela disseminação mundial deste material, as técnicas de fabricação alcançaram níveis de evolução expressivos, sendo os italianos responsáveis pela incorporação destes avanços na produção do porcelanato [3].

Inicialmente, as civilizações orientais introduziram a utilização do porcelanato com fins apenas decorativos, passando, posteriormente, a ser utilizados como objetivos tanto decorativos quanto funcionais pela arquitetura europeia, em virtude das propriedades apresentadas pelo produto, como a refratariedade, a qual conferia proteção ao material contra a ação do sol e à corrosividade provocada pela umidade [3].

Atualmente, o mercado de porcelanato tem exibido um crescimento progressivo, apresentando um destaque superior no setor de revestimentos a nível mundial. Esta significativa demanda se deve ao aumento das exigências do consumidor quanto às especificações referentes à correlação de qualidade e estética apresentadas pelos produtos e/ou serviços em geral. Isto conduziu ao aumento da competitividade entre fabricantes e, portanto, à busca, por parte destes, pela otimização da produção do material comercializado. Conseqüentemente, tornou-se imprescindível a concepção de uma norma técnica, de modo a definir e padronizar os parâmetros técnicos necessários, quanto à tecnologia de processamento e propriedades exigíveis, à fabricação de produtos com qualidades desejáveis [4]. A norma técnica de porcelanato vigente foi publicada pela ABNT no ano de 2007, a NBR 15.463: Placas Cerâmicas para Revestimento – Porcelanato, a qual estabelece, especificamente, as características exigíveis para a fabricação, marcação, declarações em catálogos, recebimento, inspeção, amostragem e aceitação de placas cerâmicas para revestimento do tipo porcelanato [5].

O porcelanato é compreendido no grupo de cerâmicas para revestimento, denominado anteriormente de grês porcelanato. Esta terminologia é suficiente para definir as origens e características do produto. Grês, na terminologia cerâmica, indica um material muito compacto, constituído por várias fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea. O adjetivo porcelanato tem uma raiz etimológica no termo porcelana, um material cerâmico nobre ^[6].

As características técnicas fundamentais pelas quais o porcelanato destaca-se são ^[7]:

- Baixa absorção de água;
- Elevada resistência a flexão;
- Facilidade de manutenção;
- Elevada resistência à abrasão;
- Impermeabilidade;
- Resistência a ácidos e álcalis;
- Uniformidade de cores;
- Resistência ao gelo;
- Amplas possibilidades de composições.

O porcelanato se sobressai em diversos aspectos das pedras naturais, sua principal concorrente ^[7]:

- Impermeabilidade: maior resistência a manchas (se não polido), maior facilidade de limpeza;
- Maior resistência à abrasão: recomendável para áreas de tráfego constante.
- Maior leveza, menor espessura e resistência mecânica superior: maior facilidade no transporte e manuseio;
- Maior resistência química: adequado ao uso em laboratórios e indústrias;
- Uniformidade de cores na peça e entre peças;
- Menor custo;
- Maior facilidade de assentamento.

2.2 MATÉRIAS PRIMAS

2.2.1 Argila

A argila é um material natural, de textura terrosa ou argilácea, de granulação fina com partículas de forma lamelar ou fibrosa, constituída essencialmente de argilo-minerais, podendo conter outros minerais que não são argilo-minerais (mica, quartzo, pirita, hematita, etc), matéria orgânica e outras impurezas. São resultantes da hidratação de silicatos de alumínio, ferro e magnésio. O termo argila também é usado na classificação granulométrica de partículas com tamanho inferior a $2 \mu\text{m}$ [8]. Quando em presença de água, as argilas desenvolvem propriedades de plasticidade, resistência mecânica à úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas. A adsorção de moléculas de água é permitida devido a estrutura laminada da argila [8].

Os tipos mais comuns de argilas são as cauliníticas, as esmectíticas ou montmoriloníticas e ilíticas, deferindo-se de acordo com o grupo de argilominerais que as compõe. As argilas cauliníticas são compostas basicamente por argilominerais do grupo caulinita. Apresenta cores claras de queimas, possuindo óxidos e hidróxidos de ferro e de outros elementos cromóforos. No entanto, possuem uma menor plasticidade e menor retenção de água. As esmectíticas, ou montmoriloníticas, são constituídas por argilominerais do grupo montmorilonita (compostos por alumínio, magnésio, ferro, e algumas vezes cálcio e sódio). Possui elevada plasticidade, e possui grande capacidade de retenção de água. A presença de óxidos e hidróxidos de ferro acima de certos limites propicia uma coloração vermelha ou avermelhada. Já as argilas ilíticas tem em sua composição argilominerais do grupo da ilita (que engloba neste grupo variedades micáceas constituídas por silicatos hidratados de alumínio, ferro, potássio e magnésio) [8].

Quanto as características físicas e mecânicas, as argilas apresentam plasticidade, adquirida com a presença de água; contração na secagem, mais significativa em argilas com maior plasticidade; resistência à flexão do material seco, igualmente maior em argilas com plasticidade mais elevada; resistência à flexão do material queimado, maior com o grau de vitrificação ou sinterização [8].

2.2.2 Feldspato

Os feldspatos são definidos como grupos de aluminossilicatos de potássio (feldspatos alcalinos) e de sódio e cálcio (plagioclásios), que constituem 60% da crosta terrestre e entram na composição dos principais tipos de rocha, embora sejam mais frequentes nas rochas granitóides ^[9]. Predominantemente, dão origem a caulinita e haloisita, seja por intemperismo, ou por ação hidrotermal. E no primeiro caso, para que transforme-se pela ação do intemperismo em caulinita, deve passar pela forma de mica como fase intermediária ^[10].

Durante a sinterização, o feldspato, que contém minerais alcalinos altamente fundentes, a elevadas temperaturas produz grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que, por forças de capilaridade, penetre nos poros existentes reduzindo-os gradativamente, devendo-se isto a seu elevado teor de álcalis (K_2O e Na_2O), os feldspatos potássicos ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – ortoclásio) e os sódicos ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - albita). Sendo assim, tornam-se fundamentais para a vitrificação de porcelanatos, visto que reduzem a temperatura de queima, devido ao fato de possuírem temperatura de fusão relativamente baixa, além de diminuir a porosidade do produto, de modo a alcançar-se uma redução de custo, de absorção de água e um aumento da resistência mecânica ^[11].

2.2.3 Caulim

Trata-se de uma argila de granulometria fina, de boa inércia química, geralmente de cor branca, de modo que não deve conter minerais que afetem sua cor de queima, como o Fe_2O_3 , cujo teor não pode ultrapassar 0,9% ^[12-13]. É composto fundamentalmente pelos minerais caulinita, diquita, haloisita e nacrita, sendo a caulinita, seu mineral mais comum e de maior demanda na indústria ^[12]. A caulinita é um argilomineral de composição química aproximada $Al_2(SiO_5) \cdot (OH)_4$, isto é, silicato de alumínio hidratado. A origem deste mineral é bastante variada, podendo formar-se por alteração hidrotermal de rochas vulcânicas ou por intemperismo da mica, feldspato ou vidro vulcânico ^[9]. Este mineral tem seu valor na incorporação em formulações cerâmicas de porcelanato devido sua contribuição para com a coloração branca da massa, além de atuar como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica. Isto se deve a grande

quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3) contida no mineral, o qual participa na formação vítrea do tipo silico-aluminosa quando se associa a elementos alcalinos fundentes, porém, sua constituição predominante ao final da queima é como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), sendo esta grande contribuinte para o aumento da resistência mecânica do produto final ^[12-13]. Da mesma forma que as argilas, o caulim confere plasticidade ao porcelanato, sendo fundamental, do ponto de vista composicional, para aumentar o teor de alumina e auxiliar na brancura do produto ^[14].

2.2.4 Filito

Rocha resultante do metamorfismo progressivo da ardósia, ainda em condições de baixa temperatura e pressão. O plano de foliação é bem definido e com brilho, em função do crescimento e orientação de cristais de mica (muscovita) e clorita, principalmente ^[15].

O filito apresenta granulação muito fina, intermediária entre o micaxisto e a ardósia, e estrutura de foliação. Sua mineralogia principal é de clorita, quartzo e sericita, com constituintes menores como a grafita, cloritóide, turmalina, carbonato e hematita. Possui composição química aluminosa, alumino-silicosa, carbonosa e silico-alumino-carbonática, entre outros. Tem comumente aspecto sedoso devido a sericita. Origina-se por metamorfismo dinâmico e recristalização de material argiloso ^[16].

Na indústria cerâmica, o filito pode ser empregado como fundente na fusão de massas cerâmicas, de modo a aumentar a resistência mecânica dos revestimentos, influenciando na cor da queima do produto. Algumas das propriedades deste material são a boa homogeneidade, baixa higroscopia e sinterização a baixa temperatura ^[17].

2.3 MINÉRIO DE COBRE

O nome cobre deriva do termo latino “Aes Cyprium” - metal de Cyprus, associando-se ao fato da Ilha de Cyprus (Chipre) ter sido uma das primeiras fontes do metal, posteriormente, a denominação passou a ficar conhecida como “cuprum”, palavra que deu origem ao símbolo químico Cu ^[18]. Trata-se de um metal de cor avermelhada e brilho metálico, que apresenta como características físico-químicas alta condutividade térmica e elétrica, resistência à corrosão, além de ponto de fusão

relativamente baixo, equivalente a 1083 °C, boa ductibilidade e maleabilidade. Possui propriedade não magnética e é de fácil formação de ligas com outros metais [18].

O elemento metálico cobre é relativamente raro na crosta terrestre. O cobre nativo, aquele encontrado em estado puro, normalmente associa-se a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos minerais. O minério de cobre in natura encontra-se em duas classificações geológicas: o primário ou sulfetado, que ocorre em camadas mais profundas da crosta terrestre e possui teor em cobre elevado, e o oxidado ou secundário, de ocorrência em zonas mais superficiais, e de menor teor [19].

Os principais tipos de ocorrência são do minério sulfetado, de minério oxidado ou ocorrências mistas, com presenças de sulfetos, óxidos, hidróxidos e carbonatos^[19]. As espécies minerais, contidas no grupo dos oxidados, que apresentam maior relevância econômica são a cuprita (Cu_2O , com 88,8% de Cu), e a tenorita (CuO , 79,8% de Cu); os carbonatados malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, com 57,5% de Cu) e a azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, com 55,3% Cu) e os silicatados crisocola ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com 36% de Cu). Entre os sulfetados, os de maior importância econômica são a calcopirita (CuFeS_2 , com 34,6 % de Cu), a calcocita (Cu_2S , com 79,9 % de Cu), a bornita (Cu_5FeS_4 , com 63,3% de Cu), a covellita (CuS , com 66,4% de Cu) e a enargita (Cu_3AsS_4 , com 48,3% de Cu) [18- 20].

Depois do alumínio, o cobre é o metal não ferroso mais utilizado a nível mundial, devido às excelentes propriedades de condução de eletricidade e calor que apresenta [21].

2.3.1 Beneficiamento do cobre e geração de rejeito

A mineração de cobre pode ser caracterizada como um conjunto de atividades que vão desde a prospecção e a exploração mineral, com a descoberta, qualificação, quantificação e desenvolvimento de recursos e reservas, até a lavra e a concentração de minério de cobre, objetivando a produção de concentrado de cobre, principal fonte primária para extração do metal pelo segmento da transformação mineral [22].

A extração do cobre pode ser realizada a céu aberto, de forma subterrânea ou mista, sendo a primeira o tipo mais utilizado na produção do minério de cobre. Esta permite o aproveitamento de depósitos de cobre de baixo teor, até 0,5% Cu ^[22].

O processo de enriquecimento por meios físicos e químicos do metal no minério é denominado concentração, o qual envolve etapas de britagem (primária e secundária), peneiramento, moagem e flotação. Deste processo resulta um concentrado com teor de 25 a 35% de cobre contido ^[22]. Mais especificamente, a etapa de fragmentação é o processo de redução granulométrica e de separação dos minerais de minério e da ganga. Pode-se incluir nesta as etapas de britagem. Conseqüentemente, a moagem é realizada através de moinhos de bola, de modo a diminuir mais eficientemente a granulação do material. As etapas que se seguem à estas, são as de classificação e concentração, sendo a primeira, o processo de separação de partículas por tamanho. A classificação opera, geralmente, junto às etapas de fragmentação. O processo de beneficiamento do cobre é finalizado com a etapa de concentração, onde é realizada a separação dos minerais de interesse dos que não apresentam interesse econômico, procedimento em que é gerado o rejeito do minério de cobre. Para que esta separação ocorra, os minerais de interesse não devem estar fisicamente agregados, o que torna relevantes as etapas de fragmentação e classificação, as quais realizam e monitoram essa separação, respectivamente ^[23].

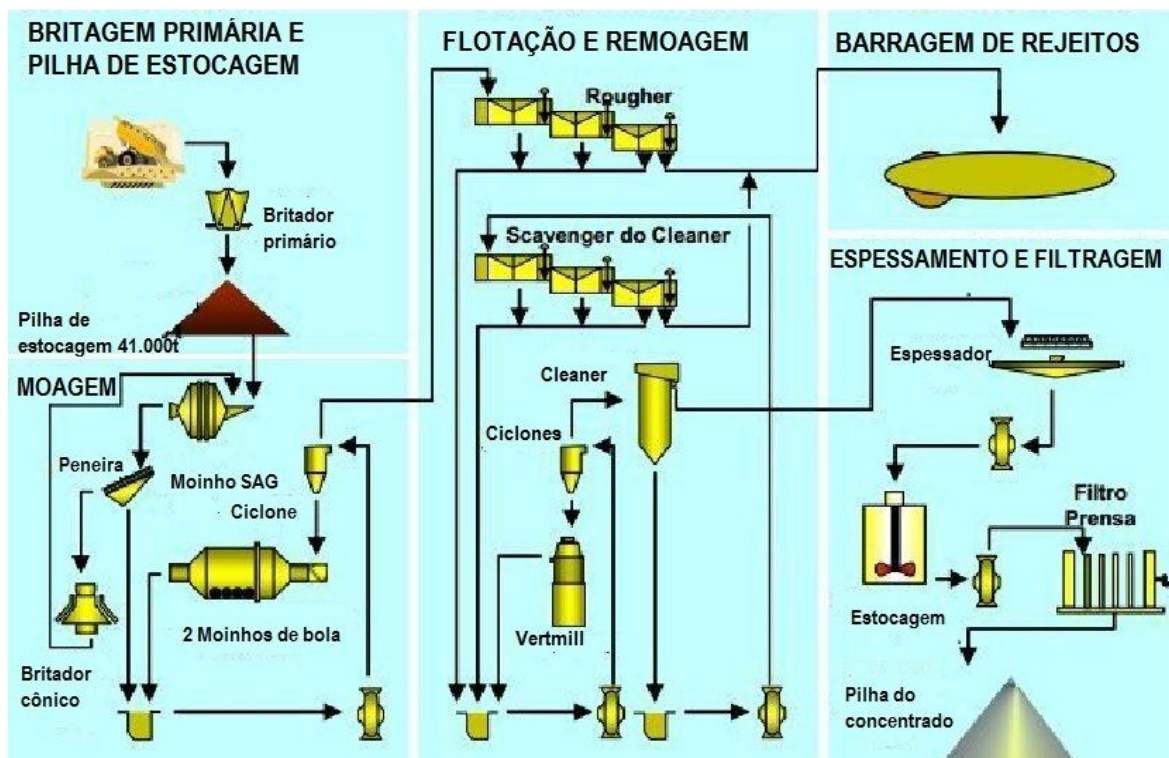
A flotação é a principal técnica de beneficiamento do minério de cobre sulfetado, a qual permite a obtenção de concentrados com elevados teores e expressivas recuperações, sendo aplicada no beneficiamento de minérios com baixo teor e granulometria fina. O processo de flotação baseia-se no comportamento físico-químico das superfícies das partículas minerais presentes numa solução aquosa. A utilização de reagentes específicos, denominados coletores, depressores e modificadores, permite a recuperação seletiva dos minerais de interesse por adsorção em bolhas de ar, onde, em meio ao ambiente aquoso, o sulfeto de cobre passa a apresentar uma tendência a aderir às bolhas introduzidas no líquido e flutuar para a superfície, enquanto que o material residual desse minério deposita-se na parte inferior. ^[23].

2.3.2 Rejeito de Minério de Cobre

As empresas mineradoras produzem anualmente toneladas de rejeito de minério, e poucos são os casos em que parte deste resíduo é empregado com finalidade econômica. O rejeito gerado no beneficiamento do minério é lançado em barragens e em pilhas, com milhares de toneladas em volume e de rochas trituradas, respectivamente.

A extração do minério de cobre acarreta impactos negativos, dentre os quais destacam-se o impacto visual, em virtude da extração e da disposição de estéril, a poluição da água e solo, decorrente de dejetos orgânicos, óleos/detergentes, metais pesados, entre outros, impacto pela poluição do ar devido a emissão de material particularizado produzido em virtude da detonação das rochas, movimentação de caminhões e máquinas, a ação dos ventos nas frentes de lavra, britagem e moagem por ocasião da etapa de beneficiamento dos minérios e, por poluentes gasosos provenientes da queima de óleos e combustíveis, entre outros inúmeros danos. Dentre estes encaixa-se a problemática da produção de rejeito de minérios ^[23].

Figura 2.1 - Fluxograma de beneficiamento do minério sulfetado de Cu, da Usina de Sossego, em Canaã dos Carajás, no Pará.



Fonte: [23].

Na Figura 2.1 estão apresentadas as etapas de beneficiamento do minério de cobre sulfetado na usina da mina do Sossego, em Canaã de Carajás. Nas minas de cobre, o rejeito gerado durante as atividades de beneficiamento é enviado para barragens e pilhas de rochas trituradas, com reduzidos teores de cobre residual. Visando a redução dos problemas advindos desta prática mineradora, este trabalho busca a viabilização do reaproveitamento do rejeito de minério sulfetado de cobre depositado na lagoa para onde são destinados estes materiais residuais sem finalidade específica. O rejeito em estudo neste trabalho provém da Mina do Sossego, da companhia Vale, situada na cidade de Canaã dos Carajás, no Pará.

A Vale colocou em operação a Mina do Sossego no ano de 2004, sendo responsável pela produção de 109 mil toneladas de cobre apenas em 2011. A barragem de rejeitos possui aproximadamente 90 milhões de toneladas de resíduo, com um teor de 0,07% de cobre. A barragem é uma grande lagoa com 20 milhões de metros cúbicos de água que recebe os resíduos gerados após o beneficiamento do minério, estando este cobre residual dissolvido e no próprio material sólido decantado no fundo da represa [25].

Figura 2.2 - a) Vista de parte da mina do Sossego, em Canaã dos Carajás, no Pará. b) Lagoa de rejeitos de minério de cobre localizada na Mina do Sossego.



Fonte: [25].



Fonte: [25].

Deu-se início à construção da mina do Sossego no ano de 2002, tendo esta sido descoberta em 1997. O empreendimento é formado por dois corpos minerais, denominados Sossego e Sequeirinho, os quais formam reservas de 244,7 milhões de toneladas de minério de cobre. O processo de extração de cobre da mina do Sossego é realizado a céu aberto, e após o processo de beneficiamento, obtém-se

um minério com 30% de concentração. O minério beneficiado é transportado por caminhão até o Armazém de Cobre, em Parauapebas, e depois segue pela Estrada de Ferro Carajás em direção ao terminal marítimo de São Luís, local onde é embarcada para comercialização nos mercados interno e externo ^[25].

2.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PORCELANATO

A fabricação industrial do porcelanato compreende diversas etapas, envolvendo inúmeras variáveis ao longo de cada uma destas. A fim de poder-se prever as características do produto final, obtendo-o com uma produção eficiente, econômica e controlada, com poucas perdas, torna-se indispensável manter demasiado controle sobre as variáveis do processo produtivo do porcelanato ^[26].

▪ **Preparação da Massa**

A concepção de um produto final de acordo com as características estabelecidas relaciona-se com diversos fatores, no que tange a formulação da massa cerâmica do porcelanato, exigências quanto a cor, características técnicas, qualidade e estabilidade das matérias-primas devem ser observadas, sendo necessária uma seleção criteriosa de acordo com suas composições químicas e mineralógicas, tendo-se em vista que as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação derivam destas. Deste modo, a etapa de seleção da matéria-prima é de significativa relevância, já que é fundamental que mantenha-se a homogeneidade do lote, atendendo-se a todas as especificações, a fim de evitar variações na tonalidade e na fundência da composição ^[14-27-28].

As matérias-primas utilizadas na formulação dos porcelanatos caracterizam-se por serem compostas, em geral, por uma porcentagem variável de (30 – 50% em peso) de caulim e/ou argilas ílítico-cauliníticas, e uma proporção similar à anterior de feldspatos sódico-potássicos ^[29]. É necessário que as matérias-primas apresentem baixo teor de óxido de ferro, já que a eficácia dos pigmentos que são adicionados à composição para colori-la depende diretamente da brancura do produto queimado. Adicionalmente, são empregados outros materiais, em menor proporção, para a melhora de determinadas propriedades do produto, ou para facilitar o

processamento da composição, como bentonita, areia, carbonatos alcalino terrosos, talco, dentre outros ^[30].

- **Moagem**

A etapa de preparação da massa é constituída normalmente por uma fase de moagem das matérias-primas em moinhos de bola, a qual é uma etapa crítica onde o controle da granulometria deve ser mantido para garantia das condições de compactação e características do produto pós-queima, já que a forma das partículas permite a obtenção de um semi-acabado prensado uniformemente. A moagem de porcelanatos é mais enérgica e envolve maior custo comparado a outros tipos de cerâmicas para revestimento, pois deve proporcionar elevada finura da massa e, conseqüentemente, elevada gresificação com valor de absorção de água praticamente nulo ^[31]. O processo de moagem realiza-se em presença de água ou não, classificando esta fase em preparação por “via úmida” ou “via seca”, sendo que na primeira, são empregados moinhos de bolas, intermitentes ou contínuos, em que são utilizados como corpos moedores esferas de material cerâmico de alta alumina ou seixos rolados que dá origem a uma suspensão aquosa das matérias-primas finamente moídas, chamada barbotina ^[32]. O processo de moagem via seca é realizado sem a presença de líquidos, apresentando vantagens sobre o método a úmido ao dispender custos relativamente baixos de implantação e de operação, além de menor consumo de energia. A principal função da moagem é reduzir as dimensões do material de modo a desenvolver superfícies específicas adequadas aos processos de secagem e queima, além da mistura e homogeneização dos vários componentes da massa ^[33].

- **Atomização**

A etapa de atomização é vinculada ao processo produtivo para a retirada da água da barbotina proveniente do ciclo de moagem, sendo, portanto, utilizada apenas em moagem via úmido, encerrando a fase final do ciclo de preparação do pó. Ao final do processo de atomização é possível obter partículas arredondadas com umidade e distribuição granulométrica adequada à prensagem. Variações no tamanho de partículas significam variações na tonalidade do produto acabado. O tempo de repouso da massa recém-atomizada não poderá ser inferior às 36h, de

forma a garantir a homogeneização da umidade, caracterizando esta como a etapa de silagem ^[34].

▪ **Conformação**

Na etapa de prensagem, além da conformação, busca-se uma redução da porosidade interna, sendo o processo de molde mais usado na indústria cerâmica para a fabricação de placas cerâmicas e revestimento, devido à maior estabilidade dimensional que se consegue no produto final, além da sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional ^[35].

A operação de prensagem é iniciada com o preenchimento da cavidade do molde com a massa cerâmica, seguido de sua compactação, onde a massa cerâmica sofre compressão entre duas superfícies, com pressão específica de compactação em geral, varia de 400 a 600 Kgf/cm² (39 a 59 MPa), requerendo para esta finalidade prensas com capacidade superior a 5.000 toneladas, alcançando-se um rearranjo e parcial deformação dos grãos, permitindo uma elevada compactação do corpo cerâmico. Finaliza-se o processo com a extração da peça, devendo-se ressaltar que a variação da densidade no corpo prensado deve ser mínima para evitar deformações e desvios na ortogonalidade ^[35].

▪ **Queima**

O processo de sinterização tem como objetivo a vitrificação da massa cerâmica, de modo a atender as exigências quanto às propriedades tecnológicas do porcelanato, como valores de absorção de água quase nulos, além de estabilidade dimensional. Nesta etapa ocorre elevada produção de fase líquida no porcelanato, promovida pelas matérias-primas que contém minerais alcalinos (ilita, feldspato, entre outros). A viscosidade do material fundido diminui com o aumento da temperatura, penetrando em porosidades, as quais são eliminadas progressivamente por forças de capilaridade ^[11].

O porcelanato queimado é constituído por uma matriz vítrea, na qual as partículas de mullita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas. O quartzo dissolve-se parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina é formada, a mullita, iniciada aos 1075°C a partir da fase metacaulinita. Entre 990°C e 1200°C ocorre a dissolução do quartzo. Quando a fase líquida torna-

se saturada com silício começa então a transformação do quartzo em cristobalita [11-36].

A aproximadamente 550°C ocorre uma reação endotérmica, a transformação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). À 573°C ocorre a transformação do quartzo α para β . Para temperaturas de cerca de 900°C a 1000°C, uma importante quantidade de fase líquida começa a se formar em torno das partículas, gerando um processo de condução por pressão capilar com os pontos de contato [37]. A pressão capilar aproxima as partículas, aumentando a retração e reduzindo a porosidade, ao mesmo tempo em que são alterados o tamanho e a forma dos poros. O aumento da temperatura aumenta a quantidade de fase líquida e reduz a porosidade. Em estágios intermediários, por volta de 1180°C, os poros começam a ser fechados e as conexões interporos são eliminadas. Em estágios avançados, acima de 1200°C, a pressão do ar contida nos poros oclusos é alta e neutraliza a pressão capilar, opondo-se à densificação, causando expansão da peça [36-37].

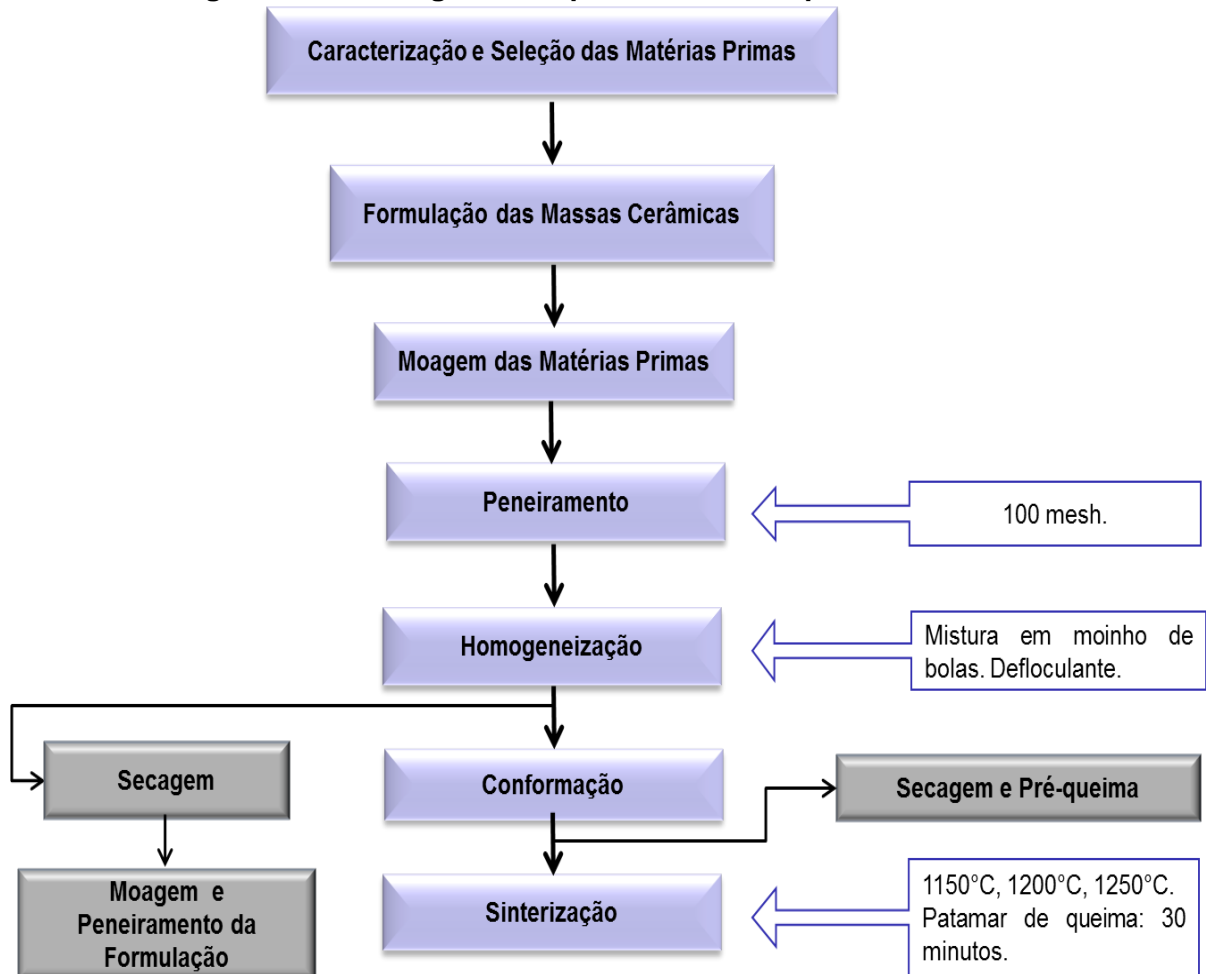
Os feldspatos desempenham nas massas de porcelanato uma função de fundentes, já que proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial que são geradas nos poros mais finos, fato que gera contração da peça e, portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação, contribuindo majoritariamente para a densificação das peças e, conseqüentemente, para as propriedades desejadas do porcelanato. Como os caulins são ricos em alumina, durante a queima, pode fazer parte da reação de vitrificação formando vidros silico-aluminosos, ou formar mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) com formato de agulhas, as quais atuam como esqueleto do corpo contribuindo para o aumento da resistência mecânica [38-39].

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 descreve o procedimento experimental adotado.

Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte : Autor.

As matérias-primas que compuseram as formulações de porcelanato propostas foram: argila, oriunda de São Bento, no Tocantins, feldspato, caulim, filito, rejeito de minério sulfetado de cobre, proveniente da mina do Sossego, em Canaã dos Carajás, Pará. Composto, ainda, a formulação, adicionou-se, 1 ml de silicato de sódio, na função de defloculante.

A preparação da massa cerâmica foi encetada com a secagem da matéria-prima em estufa a 100°C, seguida de seu peneiramento em malha de 100 mesh, de

modo a garantir a uniformidade da granulometria. Realizou-se, conseqüentemente, a homogeneização das formulações por meio de moagem via úmida em moinho de bolas, por um período de 1 hora. Posteriormente à esta homogeneização, a mistura foi reservada para sedimentação e, após 48 horas, transferida para secagem em estufa a 100°C, durante 24 horas, de modo a promover uma retirada de água mais eficiente da barbotina. A massa seca foi macerada em almofariz, e novamente peneirada em malha de 100 mesh, para que pudesse passar sequencialmente para a etapa de prensagem. Nesta etapa, cada formulação recebeu 8% de umidade anteriormente à sua compactação. Confeccionou-se um total de 18 corpos de prova para cada formulação, com dimensões de 60 x 20 x 5 mm, sendo a prensagem efetuada em prensa uniaxial manual, com força de compactação de 60 MPa.

Seguinte à confecção dos corpos de prova, efetuou-se a transferência destes para uma estufa, por 24 horas, à uma temperatura de 100°C, de modo a promover a redução da umidade incorporada à massa, e posteriormente, submetidos à pré-queima em forno mufla MA 385/3, da Marconi, para retirada de materiais orgânicos, a uma temperatura de 300°C.

A etapa de queima foi realizada conseqüentemente à pré-queima das barras. Nesta, as amostras são sinterizadas em forno INTI, modelo FE 1500, em temperaturas de 1150, 1200 e 1250 °C, com patamar de queima de 30 minutos e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Por fim, pode-se caracterizar as amostras sinterizadas por meio dos ensaios físicos referentes à determinação da absorção de água, retração linear de queima, densidade aparente e porosidade aparente, além do ensaio mecânico, ao determinar-se sua resistência através do ensaio de ruptura à flexão a três pontos, fragmentando-se as barras de porcelanato na máquina universal de ensaios Emic, modelo DL10000.

A Tabela 3.1 apresenta as porcentagens de matérias primas utilizadas nas formulações propostas, equivalentes à incorporação de 3, 6, 9 e 12% de RMSC, com substituição parcial da argila.

Tabela 3.1 - Formulações das massas propostas.

Matérias-primas	F1	F2	F3	F4
	Composições em peso (%)			
Argila	32	29	26	23
Feldspato	45	45	45	45
Caulim	17	17	17	17
Filito	3	3	3	3
RMSC	3	6	9	12

Fonte: Autor.

As formulações encontram-se indicadas na tabela por F1, F2, F3 e F4, referentes às porcentagens de 3, 6, 9 e 12, respectivamente. As modificações foram efetuadas com base em uma formulação padrão de porcelanato, utilizada industrialmente.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

3.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios-X

Ensaio realizado no Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Águas Produzidas e Resíduos da UFRN, através da Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX), utilizando espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-700 Rayny Instrument, em atmosfera à vácuo.

3.2.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios X foram adquiridos das amostras calcinadas em diferentes temperaturas. As medidas foram registradas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação monocromática de CuK α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) em um intervalo de variação angular 2θ entre 10° e 90° , velocidade de varredura 2° min^{-1} e passo $0,02^\circ$. As fases cristalinas foram identificadas usando o banco de dados do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD).

3.2.3 Análise Térmica

Neste trabalho, curvas TG/DTA foram obtidas utilizando uma termobalança da Shimadzu TG/DTA-60H sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura entre

28 e 1200 °C a uma razão de aquecimento de 20°C min⁻¹. A quantidade de massa utilizada neste estudo foi em torno de 15 mg.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

3.3.1 Absorção de Água

O ensaio de absorção de água (AA) determina a porcentagem de água que uma placa cerâmica tem capacidade de absorver quando em contato com umidade. Um corpo de prova com elevada compactidade apresenta baixos valores de absorção de água, devido à reduzida presença de porosidade em sua estrutura.

A realização deste ensaio se dá de modo que os corpos de prova, previamente sinterizados e pesados, sejam submetidos a um processo de imersão em um recipiente com água por um período equivalente à 24 horas, conforme descrito na norma da ABNT, NBR 13818. Sequencialmente, tendo-se transcorrido o período exigido por norma, afere-se novamente o peso das amostras, devendo-se obter o valor da absorção de água por meio da razão entre a diferença de massa do produto úmido e seco, em relação à massa inicial dos corpos de prova.

Conforme a norma NBR 13818/1997, a absorção de água é determinada através da equação 1.

$$AA (\%) = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

Ps = peso do corpo de prova seco

Pu = peso do corpo de prova úmido

3.3.2 Densidade Aparente

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 imersas em água em temperatura ambiente, por um período de 24 horas, são retiradas ao concluir-se a etapa de imergência, absorvendo-se com um pano úmido o excesso de água, de modo que este não absorva a umidade dos corpos-de-

prova. Em seguida, o procedimento de pesagem para definição de seu peso úmido é realizado de forma imediata. Por fim, efetua-se a pesagem das amostras imersas em água, a fim de aferir-se seu peso imerso. A última etapa consiste em aplicar a equação 2:

$$DEA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{Ps}{Pu - Pi} \quad (2)$$

Onde:

Ps = peso do corpo de prova seco

Pu = peso do corpo de prova úmido

Pi = peso do corpo de prova imerso

3.3.3 Porosidade Aparente

Através deste procedimento, regulamentado pela norma ISO 10545 parte 3 – 1995, determina-se a relação entre o volume de poros abertos do corpo-de-prova e o volume aparente do mesmo. Utilizando-se o método anterior de imersão das amostras em água, afere-se, posteriormente, a diferença entre peso úmido e peso seco, onde o resultado obtido é dividido pela diferença entre o peso úmido e o imerso, por meio da equação 3.

$$PA(\%) = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \times (100) \quad (3)$$

Onde:

Ps = peso do corpo de prova seco

Pu = peso do corpo de prova úmido

Pi = peso do corpo de prova imerso

3.3.4 Retração Linear de Queima

O método de determinação da retração linear baseia-se na variação dimensional, onde realiza-se a medição do comprimento das amostras, antes e após

a queima, com o auxílio de um paquímetro digital com precisão de $\pm 0,01\text{mm}$. Os valores aferidos são calculados na equação 4, de acordo com a norma ABNT, NBR 13818.

$$RL (\%) = \frac{(L_0 - L_f)}{L_f} \times (100) \quad (4)$$

Onde :

L_0 = comprimento do corpo-de-prova (mm)

L_f = comprimento final (mm)

3.3.5 Módulo de Ruptura a Flexão (MRF)

Determinou-se a resistência mecânica dos corpos-de-prova prensados através do ensaio de ruptura a flexão em 3 pontos, com o auxílio de uma máquina de ensaios universal da Shimadzu. O MRF foi obtido aplicando-se a equação 5.

$$MRF(MPa) = \frac{3 PL}{2bh^2} \quad (5)$$

Sendo que :

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das práticas realizadas nas matérias-primas e nos produtos finais obtidos após sinterização.

A caracterização química e mineralógica do material foi realizada por meio de análise química e difração de raios-X. Efetuando-se a caracterização física através de ensaios de absorção de água, retração linear de queima, densidade aparente, porosidade aparente e ruptura à flexão em 3 pontos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A caracterização das matérias primas foi realizada exclusivamente na argila e no rejeito de minério sulfetado de cobre, visto que efetua-se uma substituição parcial da argila pelo rejeito ao incorporar este nas formulações de porcelanato, tornando-os objetos de estudo principais neste trabalho. A análise térmica foi realizada apenas no RMSC.

4.1.1 Análise Química

Inicialmente, realizou-se a caracterização através da fluorescência de raios-X nas amostras de argila e RMSC. A análise química permitiu identificar e quantificar os óxidos presentes no material.

A Tabela 4.1 apresenta o resultado da análise química da argila e do RMSC.

Tabela 4.1 - Análise química da argila e do rejeito de minério sulfetado de cobre.

Óxidos Presentes	Amostra	
	Argila	RMSC
SiO₂	57,72	44,49
Al₂O₃	35,16	11,19
Fe₂O₃	2,88	23,05
K₂O	2,60	0,87
TiO₂	1,50	-
CaO	-	9,46
MgO	-	5,34
P₂O₅	-	3,52
SO₃	-	1,70
V₂O₅	0,06	0,15
MnO	0,07	0,007
CuO	-	0,04

Fonte: Autor.

Os resultados obtidos na análise química da argila utilizada nas formulações indicam um teor de óxido de ferro reduzido, imediatamente evidenciado pela coloração clara apresentada pela mesma. Contudo, ao tratar-se de um constituinte de formulação de porcelanato, para a qual exige-se um teor mínimo de ferro em sua composição, visto que este influencia de forma negativa na coloração do produto final, este valor, ainda que pequeno (2,88%), torna-se significativo, sobretudo, ao considerar-se sua associação posterior com o rejeito na massa cerâmica do porcelanato, já que este apresenta coloração mais escura, por apresentar um teor de Fe₂O₃ bastante expressivo (23,05%), o que indica, antecipadamente, a inviabilização da produção de um porcelanato com cor de queima clara. A hematita 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 ^[14].

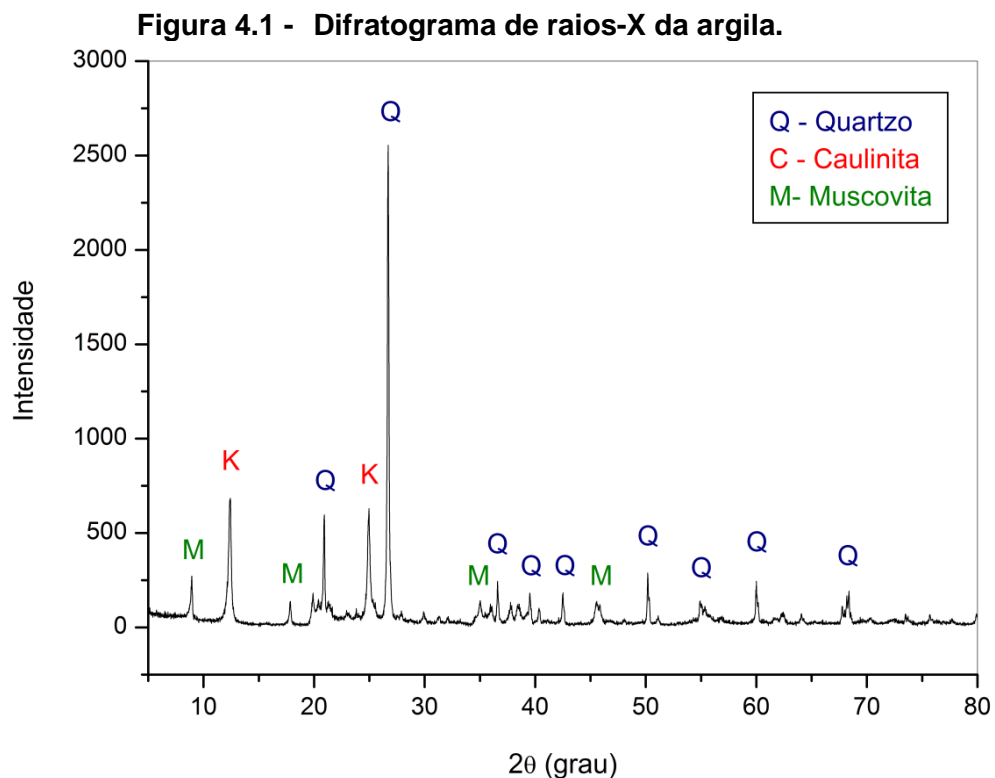
Concernente a argila, o teor de Fe₂O₃ deve delimitar-se abaixo de 3% para que esta apresente cor clara, entretanto, esta proporcionalidade na razão direta entre a cor de queima e quantidade de óxido de ferro pode ser anulada ao ocorrer combinações dos compostos de ferro com outros componentes da argila ^[2]. O titânio

pode, igualmente, originar variações na coloração do produto, ao apresentar-se em teores superiores a 1% [40]. O K_2O tem efeito fundente abaixo de $1100^\circ C$, este possui dificuldade em cristalizar, e tende a permanecer no corpo queimado em fases vítreas, quando em conjunto com óxidos de ferro, estes reforçam sua ação fundente.

Diferentemente da argila, o rejeito apresenta superior teor de óxidos fundentes, tais como CaO (9,46%) e MgO (5,34%). O teor de cobre residual é baixo, equivalente a 0,04%, porquanto que o processo de beneficiamento deste é eficaz na recuperação do metal, o que torna conveniente a incorporação desse material a formulações de porcelanato.

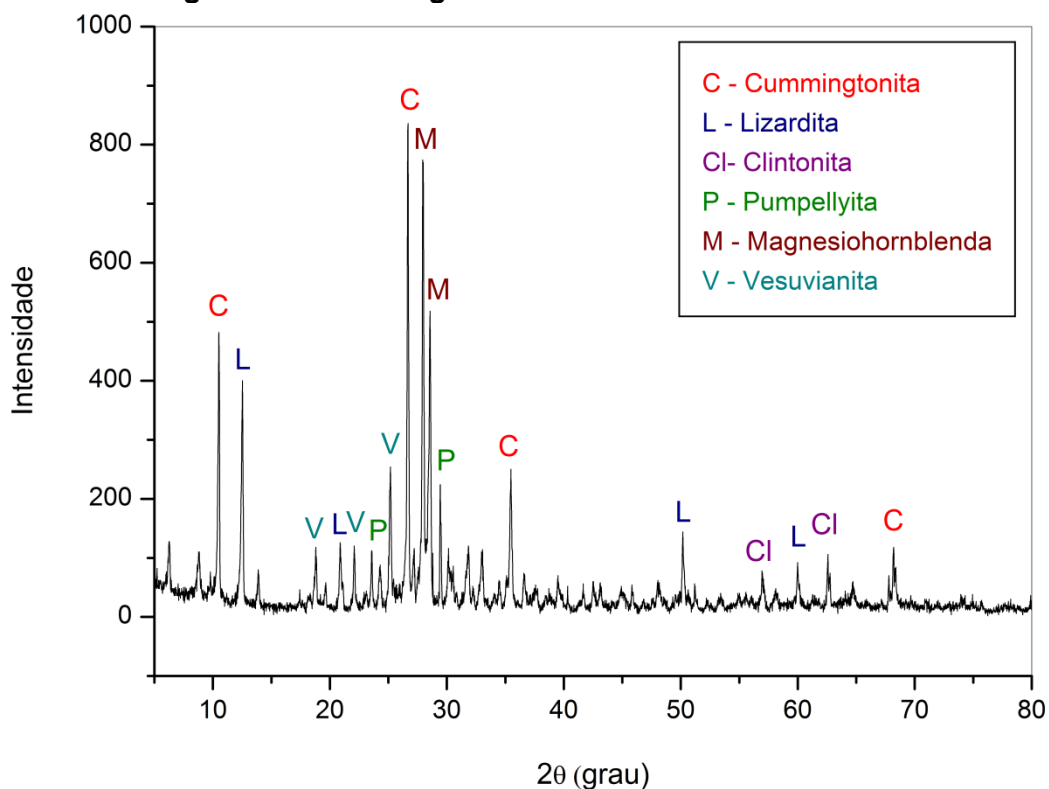
O SiO_2 apresenta-se em valores substancialmente elevados em ambas as matérias primas, com o equivalente a 57,72% na argila e 44,49% no rejeito de minério sulfetado de cobre. O SiO_2 contribui para o aumento da resistência mecânica da massa, pois combinado com o CaO pode formar silicatos de cálcio, além de diminuir a retração da massa [41]. O Al_2O_3 apresenta-se em elevada quantidade na argila, um total de 35,16%, enquanto que no rejeito este comparece em menor teor (11,19%).

4.1.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios-X



Fonte: Autor.

Figura 4.2 - Difratograma de raios-X do RMSC.



Fonte: Autor.

As Figuras 4.1 e 4.2 correspondem aos difratogramas de raios-X da argila e do rejeito de minério de cobre, respectivamente.

Através do difratograma de raios-X da argila, apresentado na Figura 4.1, verifica-se que esta é composta ricamente da fase mineralógica quartzo (SiO_2), compreendendo ainda as fases de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e muscovita ($\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$) em menores proporções.

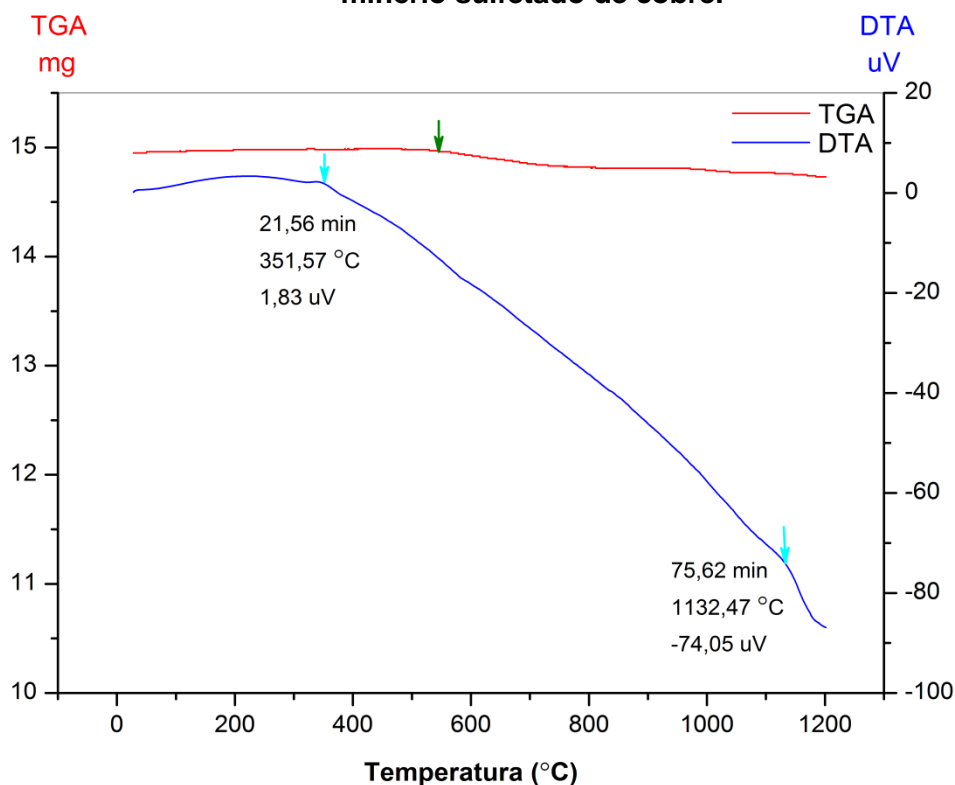
O difratograma do rejeito de minério de cobre, representado na Figura 4.2, evidencia a presença de várias fases na composição deste resíduo. De acordo com os picos distintos de difração, verifica-se a presença de:

- Cummingtonita ($\text{Fe}_{2.558} \text{Mg}_{4.344} \text{Ca}_{0.086} \text{Al}_{0.012}(\text{Si}_8\text{O}_{22.012}(\text{OH})_2)$)
- Lizardita ($(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)
- Clintonita ($\text{Ca}(\text{Mg}_{2.16} \text{Al}_{.7} \text{Fe}_{12})(\text{Si}_{1.32} \text{Al}_{2.68})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
- Pumpellyita ($\text{Ca}_4\text{Al}_4(\text{AlMg}_{.6}\text{Fe}_{.4}) \text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$)
- Magnesiohornblenda ($\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)
- Vesuvianita ($\text{Ca}_{19}(\text{Fe}_{1.8} \text{Mg}_{1.7} \text{Al}_{1.2})\text{Al}_8(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{O}_3\text{OH})_{10}$.

4.1.3 Análise Térmica

A análise térmica foi realizada restritamente no rejeito de minério sulfetado de cobre, de modo a obter-se informações quanto as suas variações de energia e perda de massa, fornecidas pelas curvas de TGA (análise termogravimétrica) e DTA (análise térmica diferencial), respectivamente. Estas informações convêm como indicadores das possíveis reações e transformações das fases presentes em sua composição.

Figura 4.3 - Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial do rejeito de minério sulfetado de cobre.



Fonte : Autor.

A Figura 4.3 corresponde ao resultado de análise térmica do RMSC, e apresenta o comportamento das curvas térmicas DTA e TGA da amostra, sendo um gráfico sem a presença de picos acentuados.

A DTA apresenta pequenos picos exotérmicos em 351,57°C e 1132,47°C, nos parâmetros utilizados neste trabalho, que poderiam ser evidenciados através de uma técnica de difração de raios-X *in situ*.

A TG indica que a perda de massa neste rejeito não é significativa, mantendo-se o rejeito com massa constante em largos intervalos de tempo. É possível

observar uma perda de massa de 0,022% no RMSC, referente a remoção de água da estrutura do material.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SINTERIZADO

Tabela 4.2 - Propriedades tecnológicas das formulações sinterizadas a 1150, 1200 e 1250°C.

<i>Temp. (°C)</i>	<i>Formulação</i>	<i>AA</i>	<i>DA</i>	<i>PA</i>	<i>RL</i>	<i>MRF</i>
		(%)	(g/cm ³)	(%)	(%)	(MPa)
1150°C	F1	1,28	2,43	3,13	6,30	28,52
	F2	1,74	2,40	4,15	6,28	36,70
	F3	1,94	2,37	4,74	6,35	41,65
	F4	2,148	2,40	5,15	6,15	30,48
1200°C	F1	0,71	2,44	3,15	6,90	30,94
	F2	0,45	2,42	1,41	6,80	41,10
	F3	0,28	2,44	0,69	6,85	64,77
	F4	0,28	2,39	0,69	4,21	42,50
1250°C	F1	0,43	2,06	0,89	2,20	20,36
	F2	1,02	1,90	1,92	0,96	29,97
	F3	1,00	1,90	1,90	1,57	33,80
	F4	1,01	1,77	1,80	-0,67	25,70

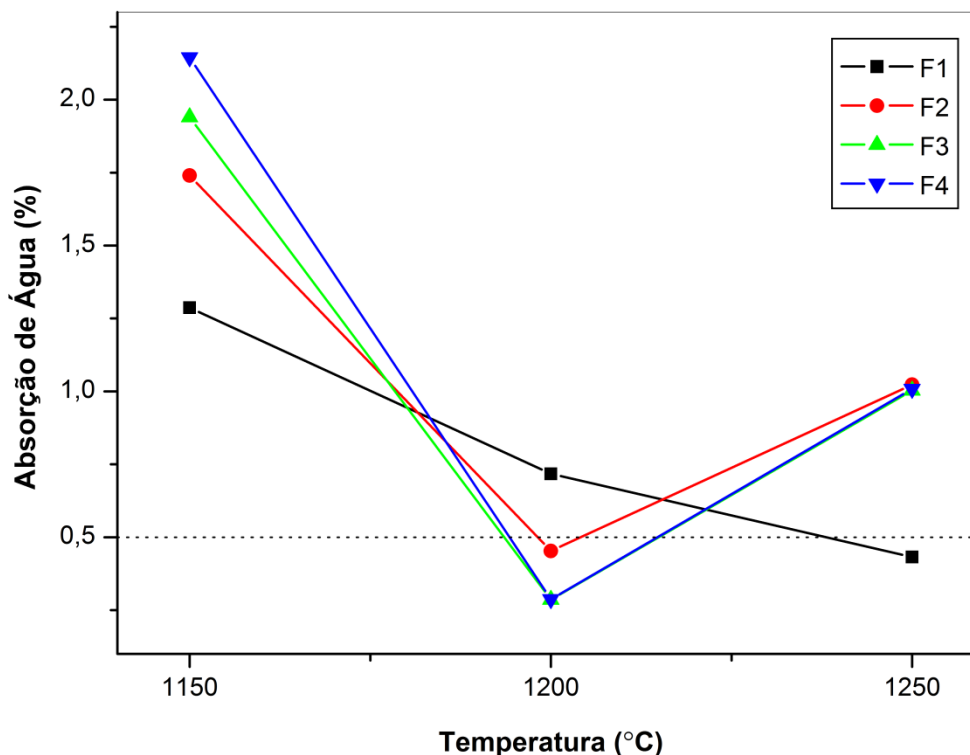
Fonte: Autor.

As propriedades tecnológicas pós queima das amostras foram determinadas por meio de determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade específica aparente, retração térmica linear e módulo de ruptura a flexão em 3 pontos. A Tabela 4.2 apresenta os valores obtidos nestas caracterizações para as formulações F1, F2, F3 e F4, nas temperaturas de queima de 1150°C, 1200°C e 1250°C.

4.2.1 Absorção de Água

A eficiência dos componentes fundentes que compõem a massa do porcelanato aumenta a medida que a temperatura eleva-se gradualmente. A fase líquida gerada colabora com a diminuição da absorção de água, visto que por forças de capilaridade esta fase vítrea elimina porosidades.

Figura 4.4 - Absorção de água das formulações sinterizadas a 1150°C, 1200°C e 1250°C.



Fonte: Autor.

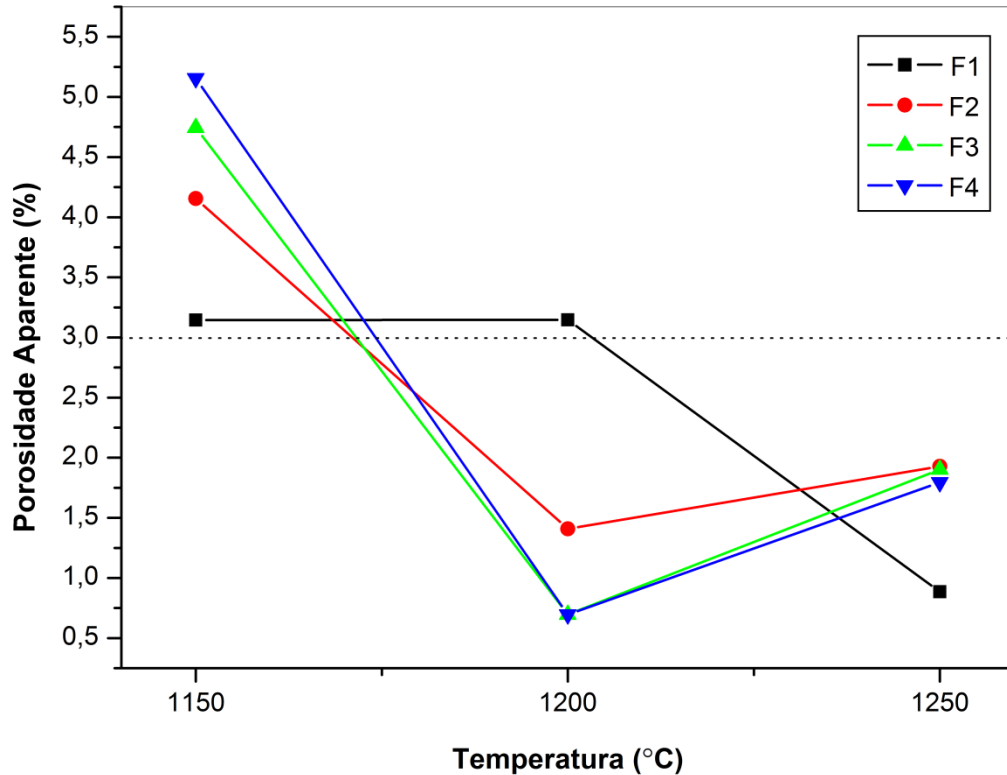
Conforme o gráfico da Figura 4.4 denota, a sinterização a 1150°C foi a que se mostrou mais ineficaz na formação de fluxo viscoso, apresentando os maiores valores de absorção para todas as formulações. A 1200°C os resultados obtidos demonstraram-se de acordo com o estabelecido por norma em todas as amostras sinterizadas nesta temperatura, excetuando-se apenas os corpos-de-prova com incorporação de 3% de rejeito (F1). As formulações F2, F3 e F4 queimadas a esta temperatura mantiveram-se dentro das abrangências do valor limite de absorção, conforme solicitado pela norma da ABNT, NBR 15463, a qual exige valores entre 0,1 e 0,5% de AA para porcelanatos. A 1250°C apenas a F1 exibiu valor de absorção correlato com o acordado por norma, com as formulações F2, F3 e F4 apresentando desempenho negativo nesta faixa de temperatura.

4.2.2 Porosidade Aparente

Compreende-se a porosidade aparente como função direta da absorção de água, ao apresentar proporcionalidade à quantidade de poros existentes, de modo

que denota-se que uma maior porosidade influi em uma igualmente elevada absorção de água.

Figura 4.5 - Porosidade aparente das formulações sinterizadas a 1150°C, 1200°C e 1250°C.



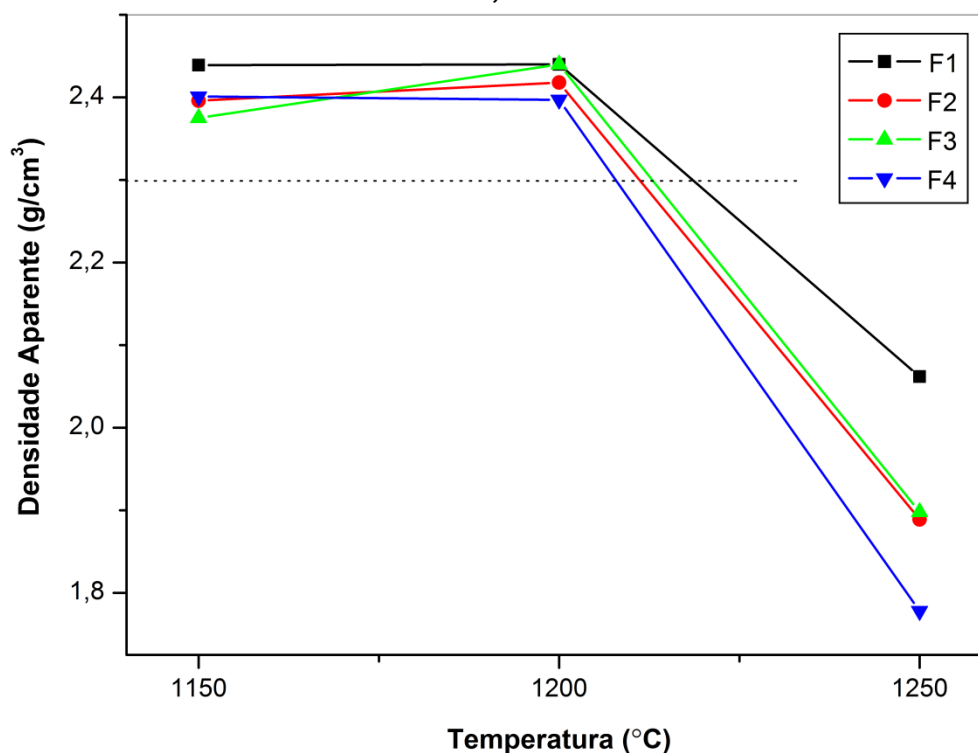
Fonte: Autor.

De acordo com os resultados demonstrados na Figura 4.5, a porosidade aparente das formulações propostas apresentou-se reduzida apenas em temperaturas acima de 1150°C, caracterizando esta, instantâneamente, como insuficiente para a sinterização do porcelanato. A norma europeia EN 87 estipula para os porcelanatos um limite de porosidade aparente abaixo de 3%. Verifica-se que as formulações F1, F2, F3 e F4 sinterizadas a 1150°C conservam porosidade acima do mínimo estabelecido pela norma, dependendo-se desta elevada porosidade, a pouca formação de fase vítrea nesta faixa de temperatura. À temperatura de 1200°C, a porosidade apresentou-se abaixo do mínimo exigido em todas as formulações, com exceção da F1, denotando uma quantidade ideal de fase vítrea nesta temperatura. Outrossim, as quatro formulações com temperatura de queima de 1250°C encontram-se inseridas no limite de porosidade permitido pela norma.

4.2.3 Densidade Aparente

A norma EN 87 : 1992, determina para a classificação de porcelanatos uma densidade aparente $\geq 2,30 \text{ g/cm}^3$.

Figura 4.6 - Densidade aparente para as formulações sinterizadas a temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C.



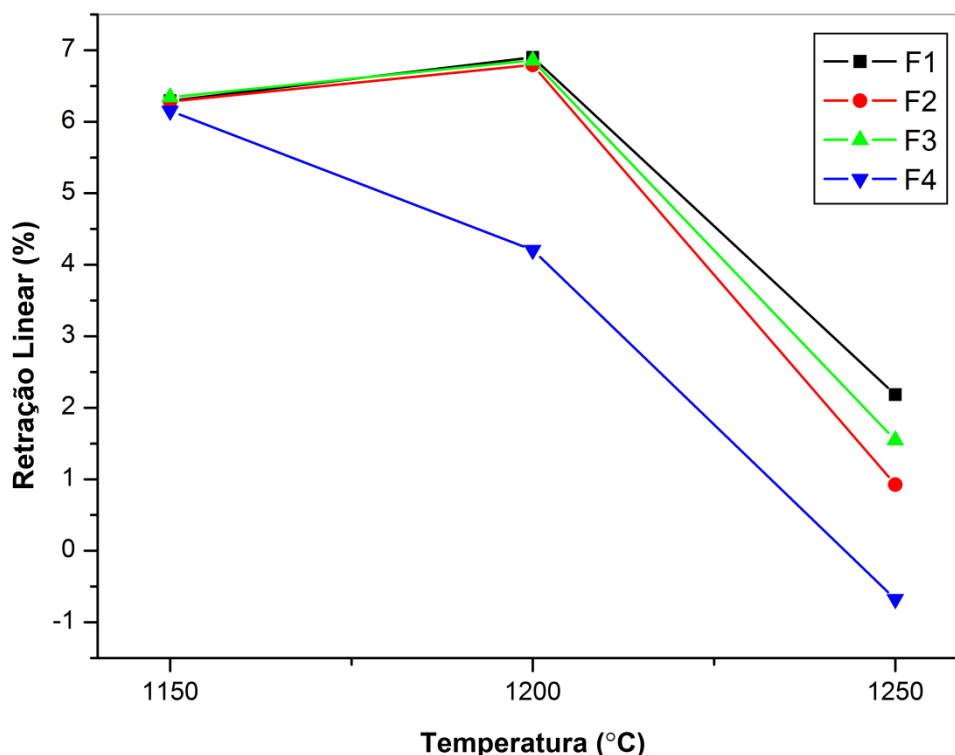
Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 4.6, todas as formulações (F1, F2, F3, F4), referentes a incorporação de 3, 6, 9 e 12% de RMSC, apresentaram valores de densidade adequados nas temperaturas de 1150°C e 1200°C, superando o valor mínimo exigido por norma. O resultados aduzidos no gráfico evidenciam uma redução da densidade com o aumento da temperatura, inferindo-se que as amostras apresentam densidade máxima na temperatura de 1200°C, havendo posteriormente um elevado decaimento desta propriedade, a 1250°C, o que pode caracterizar-se como uma sobrequeima do produto, a qual é responsável pelo aprisionamento de gases no interior do material, gerando assim porosidade.

4.2.4 Retração Linear de Queima

Verifica-se através da Figura 4.7, que as formulações sinterizadas a temperaturas de 1150°C e 1200°C apresentam uma retração acima de 6%, excetuando-se a F4 sinterizada a 1200°C, a qual exibe retração equivalente a 4,21%.

Figura 4.7 - Retração linear apresentada pelas formulações sinterizadas a 1150°C, 1200°C e 1250°C.



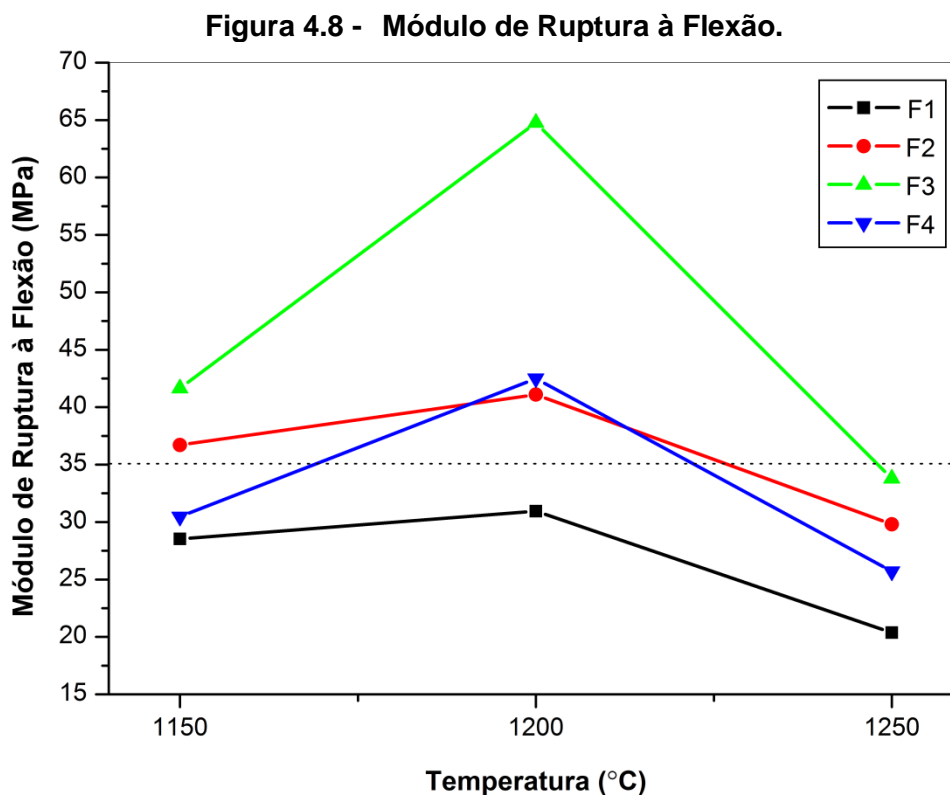
Fonte : Autor.

Os corpos de prova referentes a F4 exibem retração máxima na menor temperatura de sinterização, 1150 °C, verificando-se, posteriormente a esta temperatura, indícios de uma expansão térmica, o que é ratificado e evidenciado no gráfico pelo decaimento acentuado da porcentagem de retração, na queima a 1250°C, para um valor abaixo de zero na escala, caracterizando-se assim, a expansão. Nesse caso, em específico, é possível que a quantidade de rejeito incorporado na formulação tenha influenciado a propriedade de retração, visto que a F4, referente a incorporação de 12% de rejeito, é a única que apresenta comportamento diferenciado das outras. O rejeito, como eficiente agente fundente, combinado às outras matérias-primas constituintes da massa formulada,

empregadas com a mesma finalidade, como o feldspato e o filito, produziram fase vítrea em excesso nesta temperatura, a qual tem tendência a expandir, o que pode ser confirmado pelo aspecto dos corpos-de-prova sinterizados, os quais apresentaram, ainda, bolhas superficiais e aparente fundência excedente. A elevada fundência apresentada pelo rejeito, o qual encontra-se em maior quantidade na F4, combinada a temperatura elevada de sinterização, ocasiona a super queima do produto, embasando os resultados negativos obtidos.

Observa-se esta diminuição significativa da retração na temperatura de 1250°C, para todas as formulações, sendo possível identificar uma expansão de todas as amostras sinterizadas a essa temperatura. Este fator fundamenta a sobrequeima, a qual demonstra-se responsável pela diminuição da retração e consequente expansão térmica, devido aos poros formados com o aprisionamento de gases gerados no interior do produto.

4.2.5 Módulo de Ruptura à Flexão



Fonte : Autor.

No ensaio de flexão em 3 pontos, várias formulações apresentaram compatibilidade com o limite de resistência estabelecido pela norma da ABNT, NBR

15463, a qual exige valores ≥ 35 MPa para a classificação do porcelanato. A formulação F3, com temperatura de sinterização de 1200 °C, apresenta o maior valor de MRF, equivalente a 64,77 MPa. Enquanto que, as amostras com incorporação de 3% de resíduo em sua massa (F1), mantiveram-se com valores de resistência abaixo do especificado na norma em todas as temperaturas de queima.

5 CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que :

- As formulações F2, F3 e F4, referentes a incorporação de 6, 9 e 12% de RMSC, sinterizadas a 1200°C, demonstraram-se de acordo com os limites estipulados por norma, apresentando resultados satisfatórios para todas as propriedades tecnológicas determinadas, e atingindo desta forma os objetivos propostos neste trabalho, ao comprovar o potencial do RMSC como matéria prima viável na produção do porcelanato;
- A formação de fase vítrea não é suficiente na queima a 1150°C, o que pode ser percebido nos resultados obtidos na determinação da absorção de água, porosidade aparente e retração linear, visto que estes não abrangem os valores determinados por norma. Não obstante, ainda que alguns resultados insiram-se nos limites normativos, como verificado nas caracterizações quanto a densidade aparente e módulo de ruptura à flexão, estes revelam-se inferiores aos obtidos na queima à 1200°C.
- A temperatura de sinterização de 1250°C não demonstrou-se apropriada para a sinterização do porcelanato, tendo sido a que apresentou pior desempenho na queima dos corpos de prova. Nesta temperatura, ocorre um excesso de formação de fase vítrea, a qual apresenta uma tendência a expansão quando submetida a elevadas temperaturas. Observou-se ainda que, de acordo com o aumento da temperatura, a partir de 1200°C, ocorre uma degradação das propriedades do porcelanato, o que pode indicar a ocorrência de uma sobrequeima proporcionada pela temperatura elevada, promovendo o desenvolvimento e aumento da porosidade, e influenciando negativamente as caracterizações físicas das formulações.
- A caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) apresenta-se em grande teor nas massas formuladas, advinda das matérias-primas básicas constituintes das

formulações. Esta, através de diversas reações, forma a fase mulita, a qual é responsável por promover o aumento da resistência dos corpos sinterizados.

- O rejeito de minério sulfetado de cobre mostrou-se um excelente fundente ao ser incorporado em massas cerâmicas para a produção de porcelanato, influenciando, satisfatoriamente, o aumento da resistência do material, assim como as propriedades de absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente, tendo sido possível a produção de porcelanato padronizado de acordo com normas vigentes.
- Apenas a formulação F1, com o menor teor de RMSC, apresentou coloração clara, havendo uma progressão na tonalidade das amostras sinterizadas de acordo com o aumento da porcentagem de rejeito incorporado nas formulações, isto devido ao elevado teor de Fe_2O_3 contido no material residual, principalmente, o que determinou a cor de queima do produto final. No entanto, a indústria de porcelanato produz este material com ampla gama de tonalidades, viabilizando a utilização desse material residual em produtos de coloração mais escura.
- Ainda que as porcentagens propostas de rejeito incorporado na formulação sejam pequenas, no caso de uma implementação da adição deste rejeito nas formulações de porcelanato em nível industrial, a produção em larga escala deste produto tornaria o reaproveitamento deste resíduo substancial.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar a substituição parcial do feldspato, o principal fundente da massa cerâmica, visando-se redução mais substancial do custo de produção;
- Estudar a viabilidade da utilização de componentes clareadores na formulação, de modo a alterar positivamente a coloração de queima do produto final.
- Avaliar a influência promovida pelo RMSC em maiores porcentagens nas massas porcelânicas.
- Realizar análise através da difração de raios-X *in situ* no rejeito de minério sulfetado de cobre.

REFERÊNCIAS

- [1] ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica. História da Cerâmica. Disponível em: <<http://www.anafacer.org.br>>. Acesso em: 18/02/2013.
- [2] ARAÚJO, P. A. S.; DUTRA, R. P. S.; NASCIMENTO, R. M.; FORMIGA, F. L.; MACEDO, D. A.; ANDRADE, J. C. C. **Estudo de matérias-primas para formulação de massa cerâmica para porcelanato**. Salvador: V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, v. 1, 2008.
- [3] ARAÚJO, P. A. S. **Caracterização de Matérias Primas Regionais e Desenvolvimento de Formulações de Massas Cerâmicas para Porcelanato**. Dissertação de Mestrado. Natal: UFRN, 2009.
- [4] MELO, M. M.; PINHEIRO, A. S.; NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; DUTRA, R. P. S.; MELO, M. A. F. **Análise microestrutural de misturas cerâmicas de grês porcelanato com adição de chamote de telhas cerâmicas**. Natal: UFRN, 2009.
- [5] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Placas Cerâmicas para Revestimento – Porcelanato. NBR 15.463:2007.
- [6] BAUCIA, J. A.; KOSHIMIZU, L.; GIBERTONI, C; MORELLI, M. R. **Estudo da utilização de fundentes alternativos ao feldspato em composições de porcelanato**. Cerâmica Industrial (56), 2010.
- [7] HECK, C. **Grês Porcelanato**. Cerâmica Industrial, 01 (04/05), 1996.
- [8] MME - Ministério de Minas e Energia. **Argilas brancas e vermelhas**. Governo Federal.
- [9] SUGUIO, K. **Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998.
- [10] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1,2. Ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 1989. 408 p.
- [11] ORTS, T. M. J. **Sinterización de piezas de pavimento grésificado**. Castellón: Universitat de València, 1991.
- [12] MODESTO, C.; BRISTOT, V; MENEGALI, G.; BRIDA, M; MAZZUCO, MAZZUCO, A. BORBA, G; VIRTUOSO, J.; GASTALDON, M; OLIVEIRA, A. P. N. **Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos industriais**. Cerâmica Industrial, v.8, n.4. 14-18, 2003.
- [13] ABCERAM – Associação Brasileira de Cerâmica. **Brasil**, 2008. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 25/03/2013.

- [14] RODRIGUEZ, A. M.; PIANARO, S. A.; BERG, E. A. T.; SANTOS, A. H. **Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato**. Cerâmica Industrial, 9, 2004.
- [15] SGARBI, G. N. C. **Petrografia Macroscópica das Rochas Ígneas, Sedimentares e Metamórficas**. 1º edição, 2007. Editora : UFMG.
- [16] MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná. Disponível em : <<http://www.mineropar.pr.gov.br>. Acesso em: 15/03/2013.
- [17] Mineração Itaipava. Disponível em: <<http://www.mineracaoitapeva.com.br>. Acesso em : 15/03/2013.
- [18] RODRIGUES, A. F. S.; HEIDER, M.; FONSECA, D. S. **Economia Mineral do Brasil – Cobre**. DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2009.
- [19] ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. S.; GANDRA, G. T. **O Cobre Brasileiro em Ascensão no Cenário Mundial**, 2009.
- [20] CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica. Vol. III.- Materiais de Construção Mecânica**. 2º Ed: São Paulo, 1986.
- [21] BRAGA, A. L. C.; RAUL, N. C.; PAIVA, R. S.; SILVIO, B. Estudo do comportamento da recuperação metalúrgica do cobre oxidado da mina do Sossego, de Canaã dos Carajás, submetido à lixiviação com H₂SO₄.
- [22] RIBEIRO, J. A. S. DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Informe Mineral**, 2012.
- [23] Cobre Wordpress. **Cobre, tratamento e beneficiamento**. Disponível em: <<http://902cobre.wordpress.com>. Acesso em : 13/02/2013.
- [24] BERGERMAN, M; DELBONI, H. **Estudo de variabilidade e otimização do circuito de moagem SAG da Usina do Sossego**. Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.
- [25] VASCONCELOS, Y. **Bactérias mineradoras- Extração de Minérios**. Revista Fapesp, 2012.
- [26] ZAUBERAS, R. T. ; DEUS, F. P. ; CARVALHO, M. P. ; BRUNO, R. S. S.; BOSCHI, A. O. **Processamento x propriedades de grês porcelânico**. Cerâmica Industrial, São Carlos, v. 8, n. 3, p. 13-16, 2003.
- [27] RIELLA. H.G; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, M. **Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas**. Cerâmica Industrial, 7 (3), 2002.
- [28] BIFFI, G. **Il gres porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche d'impiego**. Faenza Editrice, 1997.

- [29] SANCHEZ, E.; ORTS, M. J.; GARCÍA-TEN, J; CANTAVELLA, V. **Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final.** Cerâmica Industrial, 6 (5), 2001.
- [30] SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling.** Progress in Materials Science, v. 46, n. p. 1 -184, 2001.
- [31] TASKIRAN, M. U.; DEMIRKOL, N.; CAPOGLU, A. **Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelained stoneware.** Ceramics International, v. 32, n. p. 325-330, 2006.
- [32] RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. **Moagem em moinhos de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo.** Cerâmica Industrial, São Carlo, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.
- [33] LORENZI, V. **Reaproveitamento do resíduo sólido proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria cerâmica de grês porcelanato.**
- [34] BARBOSA, D. S. **Controle do tamanho final de porcelanatos: Modelagem e simulação das etapas de prensagem e secagem.** Florianópolis: UFSC, 2011.
- [35] SANTOS, P. F.; CALADO, C. R. **Reaproveitamento do resíduo proveniente do polimento do porcelanato na produção de novos produtos cerâmicos.** Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte.
- [36] ALBERO, J. L. A.; PORCAR, V. B.; FUENTES, A.B.; NAVARRO, J.E.E.; BENLLOCH, A. E; MEDALL, F. N. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámico.**
- [37] ROMERO, M. ; MARQUEZ, J. M. RICÓN, J. M. **Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production.** European Ceramic Society, v. 26, n. p. 1647-1652, 2006.
- [38] IQBAL, Y. **On the glassy phase in tri-axial porcelain bodies.** Journal of Pakistan Materials Society, v. 2, n. 2, p. 62-71, 2008.
- [39] ROSSO J. C, CUNHA E. DE S. R, A; **Características Técnicas e Polimento de Porcelanatos;** Cerâmica Industrial V.10, n.4.p 11 – 13, 2005.
- [40] ARAÚJO, P. A. S. **Caracterização de matérias primas regionais e desenvolvimento de formulação de massas cerâmicas para porcelanato.** Natal: UFRN, 2009.
- [41] REED, J. S. **Principles of ceramics processing.** 2. Ed. New York: John Wiley % Sons, 1995.

- [42] VIEIRA, H.; BROW, R.K.; MARTINELLI, J. R. **Reaproveitamento da lama vermelha como matéria-prima na produção de vidros visando o confinamento de rejeitos nucleares.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais. Missouri University of Science and Technology – Department of Materials Science and Technology