

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE FUNDENTE NATURAL POR
RESÍDUO DE ROCHA ORNAMENTAL EM MASSA CERÂMICA PARA
PISO VITRIFICADO

ANTONIO JOSÉ DE SOUZA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO DE 2008

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE FUNDENTE NATURAL POR
RESÍDUO DE ROCHA ORNAMENTAL EM MASSA CERÂMICA PARA
PISO VITRIFICADO

ANTONIO JOSÉ DE SOUZA

“Dissertação de Mestrado
apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologia da Universidade Estadual do
Norte Fluminense, como parte das
exigências para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia e Ciência dos
Materiais”.

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO DE 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

38/2008

Souza, Antonio José de

Estudo da substituição de fundente natural por resíduo de rocha ornamental em massa cerâmica para piso vitrificado / Antonio José de Souza. – Campos dos Goytacazes, 2008.

x, 71f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente

Bibliografia: f. 66-71

1. Fundente natural 2. Resíduo de rocha ornamental 3. Piso vitrificado 4. Reciclagem I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.14

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE FUNDENTE NATURAL POR
RESÍDUO DE ROCHA ORNAMENTAL EM MASSA CERÂMICA PARA
PISO VITRIFICADO

ANTONIO JOSÉ DE SOUZA

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 14 de Agosto de 2008.

Comissão Examinadora:

Prof.(a). Elza Maria Senra de Oliveira (D. Sc, Engenharia e Ciência dos Materiais)
CEFET - CAMPOS

Prof. Ângelus Giuseppe Pereira da Silva (Ph. D, Ciências Técnicas) UENF/CCT

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph. D, Engenharia Mecânica) UENF/CCT

Prof. José Nilson França de Holanda (D. Sc, Engenharia e Ciência dos Materiais)
Orientador – UENF/CCT

DEDICATÓRIA

Dedico este título a minha mãe Maria de Lourdes Souza, a meu pai José Antonio de Souza e meu irmão Josemar de Souza que foram os principais colaboradores e incentivadores para que hoje eu pudesse estar conquistando esse título.

A todos os familiares que me apoiaram e desejaram boa sorte.

Aos meus professores que me deram uma boa formação durante toda minha formação escolar.

A minha namorada Maria Aparecida dos Santos Matias e sua família.

A todos meus amigos e em especial aos meus amigos Fábio, Leonardo, João Éwerton, Isaac e Daniel.

Enfim dedico este título a todos vocês com muito carinho, pois vocês também fizeram parte dessa caminhada para que eu pudesse concluir mais essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar saúde, inteligência, oportunidade de poder fazer esse curso de pós-graduação, entre outras coisas.

Meus pais, Maria de Lourdes Souza e José Antonio de Souza que souberam me educar e sempre me deram apoio para estudar.

Meu irmão, Josemar de Souza que foi um dos que mais me incentivou a fazer esse curso de pós-graduação e foi também um dos principais colaboradores para essa vitória.

Meu Orientador Professor José Nilson França de Holanda (D. Sc, Engenharia e Ciência de Materiais – UENF/CCT), por me ajudar nessa caminhada e superar as dificuldades.

Ao Professor Jonas Alexandre (D. Sc, Engenharia Civil - UENF/CCT), pela aquisição do resíduo de rocha ornamental de Santo Antônio de Pádua – RJ utilizado no presente estudo.

Aos Geotécnicos: André Luís Flor Manhães, Milton Soares Pereira Júnior e Vanuzia A. dos Santos Ferreira (UENF/LECIV), pelos ensaios de composição química, análise granulométrica, plasticidade, massa específica real dos grãos.

Ao Sr. Carlos Eduardo dos Santos Teixeira (Técnico em Eletromecânica – UENF/CCT), pelo apoio com os equipamentos e ajuda em laboratório.

Ao Sr. Bruno Carlos Alves Pinheiro (M. Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF/CCT), por ceder o uso da composição da massa referência utilizada nesse trabalho.

Ao Sr. Sidnei José Gomes de Souza (D. Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais - CEFET – CAMPOS), pela ajuda em laboratório.

Ao Sr. Victor Pessanha Tamy (Aluno de graduação de Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF), pelos ensaios mecânicos.

Enfim agradeço a todos que colaboraram direta e indiretamente para que eu pudesse chegar até esse momento especial e único.

Muito obrigado!

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO
	1
CAPÍTULO 2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
	4
2.1	Piso Cerâmico do Tipo Grês Porcelanato
	4
2.1.1	Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato
	5
2.1.1.1	Caulim
	7
2.1.1.2	Feldspatos
	9
2.1.1.3	Quartzo
	9
2.1.2	Processamento de Grês Porcelanato
	10
2.1.2.1	Preparação das Matérias-Primas
	11
2.1.2.2	Preparação das Massas Cerâmicas
	12
2.1.2.3	Conformação das Peças
	13
2.1.2.4	Secagem
	16
2.1.2.5	Esmaltação
	17
2.1.2.6	Sinterização
	18
2.1.3	Desenvolvimento da Microestrutura de Grês Porcelanato
	20
2.1.4	Aplicações de Resíduos Industriais em Grês Porcelanato
	23
CAPÍTULO 3	MATERIAIS E MÉTODOS
	28
3.1	Matérias-Primas Utilizadas
	28
3.2	Caracterização Química das Matérias-Primas
	29
3.3	Formulação das Massas Cerâmicas
	30
3.4	Preparação das Massas Cerâmicas
	30
3.5	Caracterização das Massas Cerâmicas
	31
3.6	Preparação dos Corpos Cerâmicos
	32

	3.7	Propriedades Tecnológicas Após Secagem	32
	3.8	Sinterização dos Corpos Cerâmicos	33
	3.9	Propriedades Físico-Mecânicas dos Corpos Cerâmicos	34
	3.9.1	Retração Linear de Queima	34
	3.9.2	Absorção de Água	34
	3.9.3	Porosidade Aparente	34
	3.9.4	Massa Específica Aparente	35
	3.9.5	Tensão de Ruptura à Flexão	35
CAPÍTULO	4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
	4.1	Análise da Composição Química das Matérias-Primas	36
	4.2	Caracterização das Massas Cerâmicas Preparadas	37
	4.3	Propriedades Tecnológicas Após Processo de Secagem	46
	4.4	Propriedades Tecnológicas Após Processo de Sinterização	49
	4.5	Análise Visual das Tonalidades dos Corpos Cerâmicos	58
	4.6	Piso Cerâmico Vitrificado Incorporado com Resíduo de Rocha Ornamental	61
CAPÍTULO	5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	2.1	Algumas cores de grês porcelanato (Voitille, 2005).	5
Figura	2.2	Estrutura da gibsita (a), Sílica (b). O processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d). (Gardolinski <i>et al.</i> , 2003)	8
Figura	2.3	Fluxograma do Processo de Fabricação de Revestimento Cerâmico (ABC, 2007)	11
Figura	2.4	Determinação da pressão aparente de fluência (Pf) de uma massa cerâmica (Albaro, 2001)	15
Figura	2.5	Evolução das porosidades aberta, fechada e total em função da temperatura de queima. Densidade real obtida por picnometria de hélio (Arantes <i>et al.</i> , 2001)	19
Figura	2.6	Seqüência de imagens obtidas para diferentes temperaturas de queima. Escala 200 µm (Arantes <i>et al.</i> , 2001)	20
Figura	2.7	Esquema das transformações de fases que ocorrem durante a sinterização do grês porcelanato (Zanelli <i>et al.</i> , 2003).	21
Figura	2.8	Curvas ATD/TG de grês porcelanato aquecido em 1250°C (Romero <i>et al.</i> , 2005)	23
Figura	2.9	Acúmulo de rejeitos de forma aleatória em primeiro plano de fundo, de uma serraria no bairro Aeroporto, Cachoeiro do Itapemirim (Mothé Filho <i>et al.</i> , 2005)	25
Figura	2.10	Rio dos Monos com as suas margens assoreadas pelo descarte de rejeito, bairro Aeroporto, Cachoeiro de Itapemirim (Mothé Filho <i>et al.</i> , 2005)	25
Figura	2.11	Variação da resistência à flexão verde (Kumar <i>et al.</i> , 2001).	26
Figura	2.12	Variação da resistência à flexão após queima em relação ao conteúdo de cinza volante (Kumar <i>et al.</i> , 2001).	27
Figura	3.1	Fluxograma do procedimento experimental empregado.	28
Figura	4.1	Curvas de distribuição de tamanho das partículas primárias das massas cerâmicas utilizadas.	38
Figura	4.2	Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica MR.	41

Figura	4.3	Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M10.	41
Figura	4.4	Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M20.	42
Figura	4.5	Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M30.	42
Figura	4.6	Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M40.	43
Figura	4.7	Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M47,5.	43
Figura	4.8	Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MR.	44
Figura	4.9	Morfologia dos grânulos da massa cerâmica M20.	44
Figura	4.10	Morfologia dos grânulos da massa cerâmica M47,5.	45
Figura	4.11	Massa específica bulk dos corpos cerâmicos após secagem.	47
Figura	4.12	Retração linear dos corpos cerâmicos após secagem.	48
Figura	4.13	Tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos após secagem.	48
Figura	4.14	Diagrama de gresificação da massa cerâmica MR.	53
Figura	4.15	Diagrama de gresificação da massa cerâmica M10.	53
Figura	4.16	Diagrama de gresificação da massa cerâmica M20.	54
Figura	4.17	Diagrama de gresificação da massa cerâmica M30.	54
Figura	4.18	Diagrama de gresificação da massa cerâmica M40.	55
Figura	4.19	Diagrama de gresificação da massa cerâmica M47,5.	55
Figura	4.20	Massa específica aparente em função da adição de resíduo e temperatura de sinterização.	56
Figura	4.21	Porosidade aparente em função da adição de resíduo e temperatura de sinterização.	56
Figura	4.22	Tensão de ruptura à flexão em função da adição de resíduo e temperatura de sinterização.	57
Figura	4.23	Tonalidades das cores dos corpos cerâmicos após secagem.	58
Figura	4.24	Tonalidades das cores dos corpos cerâmicos sinterizados em 1250 °C incorporados com resíduo de rocha ornamental.	59

- Figura 4.25 Tonalidades das cores dos corpos cerâmicos de MR 60 sinterizados entre 1190 - 1250 °C.
- Figura 4.26 Tonalidades das cores dos corpos cerâmicos de M47,5 60 sinterizados entre 1190 - 1250 °C.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Especificações para o grês porcelanato segundo a norma Internacional ISO 13006	5
Tabela 3.1	Composição das massas cerâmicas (% em peso)	29
Tabela 3.2	Composição das massas cerâmicas (% em peso)	30
Tabela 4.1	Composição química das matérias-primas (% em peso)	36
Tabela 4.2	Dados granulométricos e massa específica real dos grãos	39
Tabela 4.3	Limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas	40
Tabela 4.4	Valores de algumas características das massas cerâmicas preparadas	45
Tabela 4.5	Propriedades tecnológicas após secagem	47
Tabela 4.6	Propriedades físico-mecânicas das peças cerâmicas sinterizadas	51
Tabela 4.7	Tipos de pisos cerâmicos obtidos para as massas cerâmicas preparadas	62

Resumo de dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE FUNDENTE NATURAL POR RESÍDUO DE ROCHA ORNAMENTAL EM MASSA CERÂMICA PARA PISO VITRIFICADO

Antonio José de Souza

14 de Agosto de 2008

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda.

A indústria de revestimentos cerâmicos Brasileira tem apresentado um rápido crescimento nos últimos anos, principalmente a produção de pisos cerâmicos vitrificados de alta qualidade (grês e grês porcelanato). Estes pisos têm como características baixa absorção de água e alta resistência mecânica. As formulações de pisos vitrificados absorvem quantidades apreciáveis de materiais fundentes naturais, principalmente feldspatos. Por outro lado, a região Noroeste Fluminense gera enormes quantidades de resíduos de rochas ornamentais ricos em óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O). Portanto, esses resíduos podem ser uma excelente alternativa para substituição parcial ou total do material fundente natural nas formulações de pisos vitrificados.

Neste trabalho foram formuladas seis composições para piso vitrificado com incorporação de até 47,5 % de resíduo de rocha ornamental. As massas cerâmicas foram preparadas pelo processo via seca, microgranuladas e caracterizadas. As peças cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial em 50 MPa, secadas em 110 °C durante 24 h e queimadas entre 1190 – 1250 °C, utilizando-se um ciclo de queima rápida (< 60 min.) O comportamento de densificação durante o processo de queima foi acompanhado através da retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão.

Os resultados mostraram que a substituição do feldspato sódico (albita) por resíduo de rocha ornamental nas massas cerâmicas tende a melhorar a qualidade do piso cerâmico. As especificações para grês e grês porcelanato em termos de absorção de água e resistência mecânica foram atingidas para diversas temperaturas e formulações.

Abstract of dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining Master's degree in Materials Engineering and Science

STUDY OF THE SUBSTITUTION OF NATURAL FLUX MATERIAL BY ORNAMENTAL ROCK WASTE IN CERAMIC PASTE FOR VITRIFIED FLOOR TILE

Antonio José de Souza

August 14th, 2008

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda.

The Brazilian ceramic tiles industry has presented a rapid growth in years recent, mainly the production of vitrified floor tiles of high quality (stoneware and porcelain stoneware). These floor tiles have as main characteristics low water absorption and high mechanical strength. The formulations for vitrified floor tiles absorb appreciable amounts of natural flux materials mainly feldspars. On the other hand, the Fluminense northwest region generates huge amounts of ornamental rock wastes rich in alkaline oxides (K_2O and Na_2O). Therefore, these wastes can be an excellent alternative for partial or total substitution of natural flux material in the formulations of vitrified floor tiles.

In this work were formulated six ceramic pastes for vitrified floor tile incorporated with up to 47.5 wt. % of ornamental rock waste. The ceramic pastes were prepared via dry process and characterized. The ceramic pieces were compacted by uniaxial pressing at 50 MPa, dried at 110 °C for 24 h, and fired between 1190 – 1250 °C using a fast firing cycle (approximately 60 min.). The densification behavior of the ceramic pieces during firing process was accompanied through linear retraction, water absorption, apparent porosity, and apparent specific mass and flexural strength.

The results showed that the substitution of sodic feldspar (albita) by ornamental rock waste tends to improve the quality of vitrified floor tiles. In addition, the specifications of stoneware and porcelain stoneware have been achieved for various temperatures and formulations.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Toda atividade humana de um modo geral e a atividade industrial em particular, têm algum impacto no ambiente, seja positivo ou negativo e na sua maioria infelizmente é negativo. As atividades industriais precisam evoluir continuamente para satisfazerem as exigências de mercado, mas se deparam com dificuldades ambientais tais como: (a) a indústria alimenta-se de recursos não renováveis que irão se esgotar mais cedo ou mais tarde; e (b) produzem quantidades cada vez maior de resíduos que não são aproveitados e que são depositados na natureza sem nenhuma preocupação com o meio ambiente (Segadães *et al.*, 2005).

Os resíduos de rochas ornamentais em forma de lamas após serem submetidas a processo de secagem, são transformados num material não biodegradável na forma de pó fino. Estes resíduos são ricos em óxidos como SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 , NaO e CaO (Segadães *et al.*, 2005). Estes óxidos são encontrados nas matérias-primas convencionais utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos diversos para construção civil.

A indústria de revestimento cerâmico vem crescendo a cada ano no Brasil. Um dos produtos de revestimento que tem apresentado grande crescimento é o grês porcelanato. Portanto uma solução interessante para o reaproveitamento de resíduos sólidos é, por exemplo, a incorporação em massas cerâmicas para piso vitrificado do tipo grês porcelanato. Entre as características técnicas do grês porcelanato se destaca a resistência ao desgaste, além de baixos teores de absorção de água, alta resistência mecânica, resistência a ataque químico, alta dureza superficial, resistência ao congelamento e, também permite polimento da peça sem alterações consideráveis em suas propriedades mecânicas (Oliveira, 1998). O grês porcelanato possui características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra de São Tomé, entre outras. O grês porcelanato destaca-se das rochas nos seguintes aspectos (Heck, 1996):

- I) Possui maior resistência química, o que o torna adequado para ser usado em laboratório e indústrias.
- II) Maior resistência a manchas e maior facilidade de limpeza por ser impermeável.
- III) Maior resistência à abrasão (desgaste).
- IV) Uniformidade de cores entre as peças.

V) Possui maior resistência mecânica, além de ser menos espesso e mais leve, tornando-se assim mais fácil de ser assentado.

Para efeitos de decoração, quanto mais branca for a massa melhor para que não haja interferência da cor da massa com os pigmentos. Para que isso ocorra, a seleção das matérias-primas que compõem as massas cerâmicas deve seguir critérios básicos, evitando-se comprometimento das propriedades do grês porcelanato. As propriedades dependem da composição química e mineralógica das matérias-primas empregadas.

As massas cerâmicas triaxiais usadas na fabricação de pisos cerâmicos vitrificados são basicamente constituídos por caulim/material fundente/quartzo. Os fundentes naturais mais utilizados na fabricação de revestimentos cerâmicos são os feldspatos potássico e sódico (Sánchez, 2003). Dependendo do tipo de piso vitrificado, a massa cerâmica triaxial pode conter até cerca de 50 % de feldspato. A indústria de revestimento cerâmico no Brasil vem crescendo nos últimos anos, resultando no uso cada vez maior de feldspatos, contribuindo para o aumento do custo desta importante matéria-prima. Isto tem levado à busca de materiais fundentes alternativos aos feldspatos, visando a sua substituição parcial ou total na composição da massa cerâmica triaxial.

Os resíduos de rochas ornamentais são ricos em óxidos alcalinos (K_2O , Na_2O). Isto torna esses resíduos uma excelente alternativa para substituir o material fundente natural (feldspato) em massas cerâmicas triaxiais, como é o caso do revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato. Ressalta-se, ainda, que a reutilização desse resíduo em revestimentos cerâmicos pode contribuir para o desenvolvimento sócio-econômico e ambiental do país.

O objetivo principal da presente dissertação de Mestrado é estudar a viabilidade da substituição do material fundente natural (geralmente feldspato sódico), normalmente utilizado em massas cerâmicas triaxiais, para fabricação de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato por resíduo de rocha ornamental da região de Santo Antônio de Pádua – RJ (Noroeste Fluminense).

Destacam-se como justificativas da presente Dissertação de Mestrado, os seguintes pontos:

I) A área de revestimentos cerâmicos pode ser a solução tecnológica mais adequada para inertização definitiva de resíduo sólido de rocha ornamental em forma de pó fino, sem causar qualquer outro tipo de poluição. Os pisos cerâmicos

vitrificadas tais como grês e grês porcelanato contêm alta quantidade de vidro, o qual proporcionará uma condição favorável para inertização do resíduo. Isto é importante devido ao fato de que resíduo de rocha ornamental pode ser classificado do ponto de vista ambiental de acordo com a normalização como sendo classe II – não inerte (Manhães e Holanda, 2008).

II) O Brasil é grande produtor de rochas ornamentais. Assim sendo, são geradas enormes quantidades de resíduo poluente em várias regiões do País. Portanto, o desenvolvimento de uma tecnologia alternativa para reciclagem deste tipo de resíduo é altamente benéfico para o setor de rochas ornamentais, que é conhecido como um grande poluidor do meio ambiente.

Os tópicos estudados nesta dissertação são apresentados na seguinte ordem:

- No capítulo 2 têm-se uma revisão bibliográfica sucinta sobre piso gresificado do tipo grês porcelanato, resíduos de rochas ornamentais e seu emprego em revestimento cerâmico.
- No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados nos experimentos realizados.
- No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos envolvidos neste trabalho.
- No capítulo 5 são apresentadas as conclusões relativas a presente dissertação de mestrado, bem como sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Piso Cerâmico do Tipo Grês Porcelanato

O termo grês na terminologia cerâmica se refere a um material compacto, constituído por várias fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea. Já o termo porcelanato deriva da porcelana, um material nobre apreciado a séculos (Oliveira, 1998).

Pode-se definir “grês porcelanato” como um revestimento cerâmico impermeável, vitrificado, de cor branca após a queima ou colorida artificialmente e feito a partir de uma mistura de caulim (ou argilas cauliníticas), quartzo e feldspato. Essa definição deve ser compatível com a classificação ISO padrão para revestimentos cerâmicos, que define a qualificação de totalmente vitrificado como tendo a absorção de água abaixo de 0,5 % (Sánchez, 2003).

A massa utilizada na fabricação de grês porcelanato contém de 30-50 % em peso de caulim e/ou argilas cauliníticas, uma proporção similar de feldspato sódico e/ou potássico e de 5-15 % de quartzo. Esta massa contém baixo teor de óxido de ferro, pois se busca fabricar um produto final o mais branco possível, para diminuir a quantidade de pigmento usado se desejar mudar sua cor original. Para melhorar algumas propriedades ou facilitar o processamento da composição, podem ser adicionadas outras matérias-primas, tais como: areia, talco, bentonita, carbonatos alcalinos-terrosos, dentre outros (Sanchez *et al.*, 2001).

Algumas importantes características técnicas que se destacam no grês porcelanato são: elevada resistência à abrasão, resistência ao gelo, a ácidos e alcalinos, impermeabilidade, facilidade de manutenção, amplas possibilidades de composições, apresentando baixa porosidade e baixa absorção de água ($\leq 0,5\%$). Em função de sua baixa absorção de água, este tipo de revestimento cerâmico está classificado no grupo B Ia, segundo a Norma Internacional ISO 13006. As especificações para o grês porcelanato são dadas na Tabela 2.1 (Heck, 1996)

Tabela 2.1 Especificações para o grês porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006 (Heck,1996).

Características Técnicas	Variações aceitáveis da Norma ISO 13006
Largura e Comprimento (%)	± 0.5
Espessura (%)	± 5.0
Retitude de Lados (%)	± 0.5
Ortogonalidade (%)	± 0.6
Planalidade (%)	± 0.5
Absorção de Água (%)	≤ 0.5
Resistência à flexão (N/mm ²)	≥ 35

O grês porcelanato é um produto de revestimento que combina alta técnica com características estéticas, o que o torna adequado para ambientes de alto tráfego como escolas, hospitais, shopping-center, aeroportos, supermercados, indústrias e câmaras frigoríficas, dentre outras. Devido a sua beleza e versatilidade na combinação de cores, é especialmente indicado para ambientes residenciais onde o efeito estético é um requisito importante (Heck, 1996).

A Figura 2.1 apresenta os porcelanatos produzidos pela empresa de revestimentos Colortil, e características de seu material:

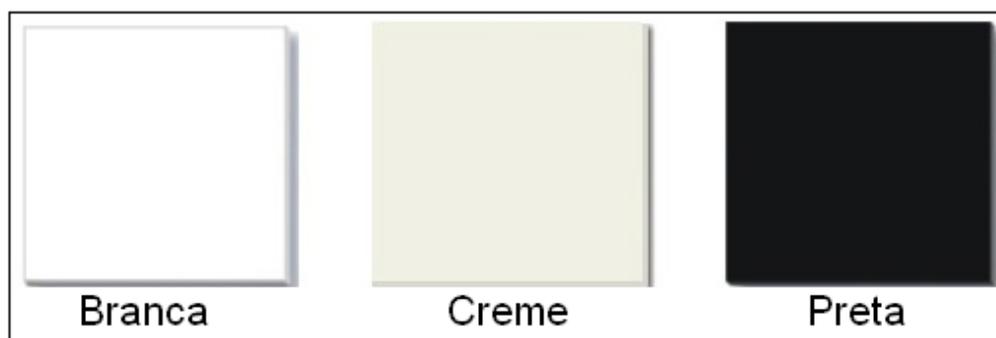


Figura 2.1 - Algumas cores de porcelanato esmaltado (Voitille, 2005).

2.1.1 - Matérias-primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato

O termo matérias-primas refere-se a todos os materiais incorporados ao produto no processo de fabricação. Na elaboração de corpos cerâmicos, também denominados de biscoitos ou suportes, são utilizadas massas cerâmicas que podem ser classificadas em massas simples (ou naturais), quando se utiliza uma só

matéria-prima e massas cerâmicas compostas (ou artificiais) quando ocorre à mistura de diversas matérias-primas na massa (Motta *et al.*, 2002).

Em geral as matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. As duas exercem importantes funções ao longo do processo produtivo. As matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto que as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico (Motta *et al.*, 1998).

Matérias-primas consideradas plásticas são aquelas que conferem características importantes na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como: plasticidade (trabalhabilidade) e resistência mecânica a cru. Além disso, na etapa de processamento térmico (sinterização) conferem características como estrutura e cor (Motta *et al.*, 2002). Plasticidade de uma matéria-prima cerâmica é definida como a capacidade desse material de mudar sua forma por ação de uma força externa e de reter posteriormente a nova forma alcançada quando esta força é eliminada (Santos, 1989).

As matérias-primas não plásticas são aquelas que atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem. Enquanto que na fase do processamento térmico, elas desempenham o papel mais importante, controlando as deformações e a sinterização. Os materiais não plásticos são classificados ainda como inertes, principalmente por causa de seu papel na fase de queima (Motta *et al.*, 2002).

O grês porcelanato é produzido em um ciclo de queima rápido em temperaturas relativamente baixas. Devido à formação de fase vítrea é possível obter um corpo cerâmico com baixa porosidade. Esse tipo de revestimento oferece infinitas possibilidades para a obtenção do produto final com as características desejadas. Uma das mais acessíveis e econômicas combinações é a baseada no sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$, sendo M_2O um óxido alcalino fundente. Na prática prefere-se, a incorporação de feldspatos sódicos por sua baixa temperatura de fusão (Sánchez, 2003).

Em geral as composições de grês porcelanato são obtidas com base em um coeficiente de 1:1 (material plástico (caulim e/ou argilas cauliníticas); materiais não plásticos (principalmente feldspatos e quartzo) (Sanchez, 2003).

Na busca de formação de misturas eutéticas com baixa temperatura de fusão, podem ainda ser adicionados a uma composição de grês porcelanato alguns

compostos de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) como talco, calcita, dolomita, volastonita, e até mesmo bentonita (Sanchez *et al.*, 2001; Sanchez, 2003 e Rodriguez *et al.*, 2004).

A calcita pode ser utilizada em pequenas quantidades (até 3 %) como um fundente auxiliar, no sentido de minimizar o problema de trincas em corpos vítreos e semivítreos.

A incorporação de talco em uma composição de grês porcelanato deve ser feita quando se deseja aumentar a fusibilidade e reduzir a absorção de água (Rodriguez *et al.*, 2004).

Também são encontrados na literatura trabalhos que tratam da substituição parcial ou total do feldspato fundente tradicional usado em composições de grês porcelanato, por outros tipos de fundentes como, por exemplo, a nefelina-sienito (Espósito *et al.*, 2005).

As matérias-primas devem apresentar baixo teor de óxido de ferro, já que a eficácia dos pigmentos que são adicionados à composição para colorir-la depende diretamente da brancura do produto queimado (Sanchez *et al.*, 2001). Essa composição ou mistura deve permitir o tratamento térmico a temperatura moderada (por volta de 1200 a 1250 °C), para produzir um material com uma matriz vítrea composta de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$, quartzo dissolvido parcialmente e cristais de mulita.

A seguir, será apresentada uma abordagem sobre as seguintes matérias-primas: caulim (matéria-prima argilosa plástica), feldspatos e quartzo (matérias-primas não plásticas). Essas são as matérias-primas básicas para a fabricação de grês porcelanato, além de também serem usadas no presente trabalho. O resíduo de rochas ornamental a ser utilizado será abordado mais adiante.

2.1.1.1 – Caulim

O caulim é uma argila constituída principalmente de caulinita e/ou haloisita, que queima com cor branca ou clara a 1250 °C. Pode ser adicionado ou substituir argilas plásticas, o que é importante, sobretudo por tratar-se de um material plástico de queima branca mais abundante que as argilas plásticas (Motta *et al.*, 2002).

A origem geológica dos caulins confere propriedades diferentes. Eles são geralmente constituídos por quartzo, mica moscovita e por caulinita bem cristalizada, de morfologia lamelar, baixa plasticidade e baixa resistência mecânica a cru ou

mistura de caulinita e haloisita (Persio, 1989).

A seguir são citadas algumas das características físicas do caulim encontradas na literatura (Silva, 2001):

- i) Granulometria: é mais grosseira que as dos demais tipos de argilas comuns usadas em cerâmica vermelha;
- ii) Plasticidade: menos plástica que as demais argilas comuns;
- iii) Cristalinidade: apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas.
- iv) Resistência mecânica: baixa em relação às argilas comuns;
- v) Principais aplicações: atualmente são empregadas como agente de enchimento (*filer*) no preparo do papel, como agente de cobertura (*coating*) para papel “coche”, na composição de pastas cerâmicas, etc.

A caulinita, argilomineral predominante no caulim, se apresenta com um empilhamento regular de uma folha tetraédrica de SiO_4 e de uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$), ligados entre si por um íon de oxigênio. Sua fórmula estrutural é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e sua composição é dada por: $\text{SiO}_2 = 46,54\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\%$ e $\text{H}_2\text{O} = 13,96\%$. Uma grande quantidade de caulinita na massa cerâmica é fundamental, pois, esta se decompõe em mulita, a qual contribui para o aumento da resistência mecânica do produto acabado (Abadir *et al.*, 2002).

A Figura 2.2 (Gardolinski *et al.*, 2003) mostra a estrutura cristalina da caulinita.

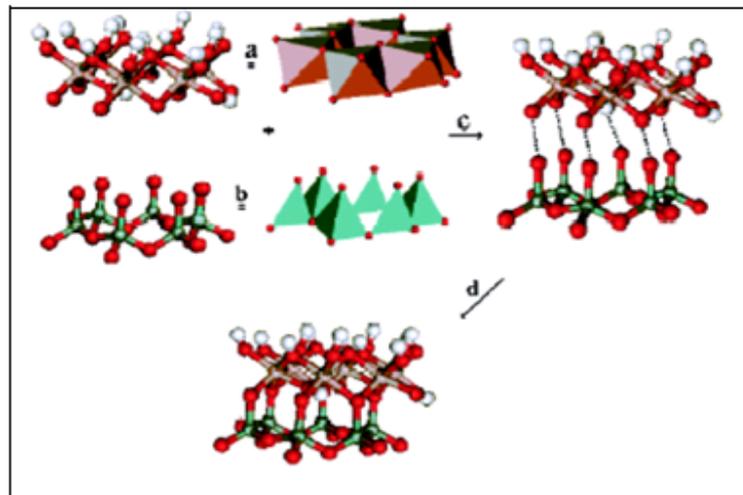


Figura 2.2 – Estrutura da gibsit (a), Sílica (b). O processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d). (Gardolinski *et al.*, 2003).

2.1.1.2 – Feldspatos

Os feldspatos são aluminossilicatos de potássio (ortoclásio ou microclina), sódio (albita) e cálcio (anortita). São constituídos de um retículo tridimensional formados por tetraedros SiO_4 com uma estrutura aberta na qual se situam os átomos de metais alcalinos Na^{4+} e K^+ e alcalino terroso Ca^{2+} (Norton, 1973).

A importância desses materiais está na capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a queima, atuando como fundentes, devido à presença de óxidos como: Na_2O , K_2O , CaO em sua composição. O líquido formado durante a queima preenche os poros e forma um esqueleto vítreo aproximando as outras fases cristalinas (Riella *et al.*, 2002). Portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação que mais contribuem para a diminuição da porosidade das peças de grês porcelanato conferindo-lhes as propriedades desejadas (Rodrigues *et al.*, 2004).

O feldspato sódico (albita) e o feldspato potássico (ortoclásio) são os fundentes mais utilizados em composições de porcelana (Chartterjee *et al.*, 2001). A albita funde de maneira congruente em aproximadamente $1120\text{ }^\circ\text{C}$. Este feldspato fundido possui viscosidade menor que o ortoclásio, que por sua vez funde de maneira incongruente a $1150\text{ }^\circ\text{C}$, formando leucita ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$) e uma fase vítrea rica em sílica (Mussolin, 1996; Borba *et al.*, 1996). Uma quantidade suficiente de feldspato é necessária para obter a fase vítrea desejada (50-60 % para composições de revestimento para piso) (Abadir *et al.*, 2002). Na prática, prefere-se mais freqüentemente, a incorporação de feldspatos sódicos por sua baixa temperatura de fusão (Sanchez, 2003).

2.1.1.3 – Quartzo

O quartzo, forma alotrópica da sílica (SiO_2) na temperatura ambiente, é um dos mais puros e abundantes minerais da crosta terrestre. Sua estrutura é constituída de um retículo tridimensional de tetraedros SiO_4 ligados numa estrutura compacta, o que está de acordo com sua elevada densidade. Os vazios abertos na sua estrutura são tão pequenos de modo que outros átomos não podem entrar, o que contribui para sua elevada pureza (Norton, 1973).

Este material apresenta restrições quanto ao seu uso industrial (Schneider, 1991) devido às transformações polimórficas apresentadas pela sílica ao longo da faixa de temperatura de processamento dos produtos cerâmicos, inclusive produtos

de cerâmica vermelha e revestimentos cerâmicos. Estas transformações alotrópicas são acompanhadas por alterações na estrutura cristalina e, conseqüentemente, na massa específica do material.

O quartzo é um material não plástico e sua presença é necessária numa massa cerâmica para grês porcelanato para diminuir as retrações de secagem e de queima (Abadir *et al.*, 2002).

A fusão do quartzo juntamente com o feldspato faz com que aumente a quantidade de silício e mantenha a viscosidade da fase vítrea elevada, reduzindo assim, a tendência do corpo a empenar ou distorcer durante a queima. O quartzo que não se dissolve na fase vítrea constitui a matriz base da fase ou das fases cristalinas presentes no material e, conseqüentemente, no produto acabado, junto a uma modesta quantidade de mulita, resultante da decomposição da caulinita (Oliveira, 1998).

O conteúdo de quartzo e tamanho das partículas de quartzo tem influência na microestrutura do grês porcelanato (Hutchings *et al.*, 2005). O aumento no conteúdo de quartzo, bem como o aumento no tamanho das partículas de quartzo, leva a um aumento na quantidade de quartzo que não se dissolve durante a queima. Isto provoca alterações microestruturais como aumento de porosidade devido à redução do grau de sinterização do corpo cerâmico, e presença de trincas. Estas últimas ocorrem principalmente durante o resfriamento devido às tensões térmicas induzidas geradas pela diferença de coeficientes de expansão térmica entre as fases presentes e também pela transformação de quartzo- β em quartzo- α que ocorre em 573 C.

Entre as diversas aplicações do quartzo, destacam-se:

- i) Utilização em massas de cerâmica branca para controlar a dilatação e ajustar a viscosidade da fase líquida durante a queima;
- ii) Fabricação de isolantes térmicos e de materiais refratários; e
- iii) Em de esmaltes (vidrados).

2.1.2 - Processamento de Grês Porcelanato

A Figura 2.3 representa o fluxograma geral de processamento de revestimentos cerâmicos por via seca e via úmida (ABC, 2007).

No processo de fabricação do grês porcelanato, em geral, adota-se a monoqueima e em alguns casos, biqueima. O controle das matérias-primas é feito

de forma acurada. Os produtos também podem ser submetidos à decoração com sais solúveis e esmaltes. Além disso, esses produtos podem ou não ser submetidos a um processo de polimento superficial (ABC, 2007).

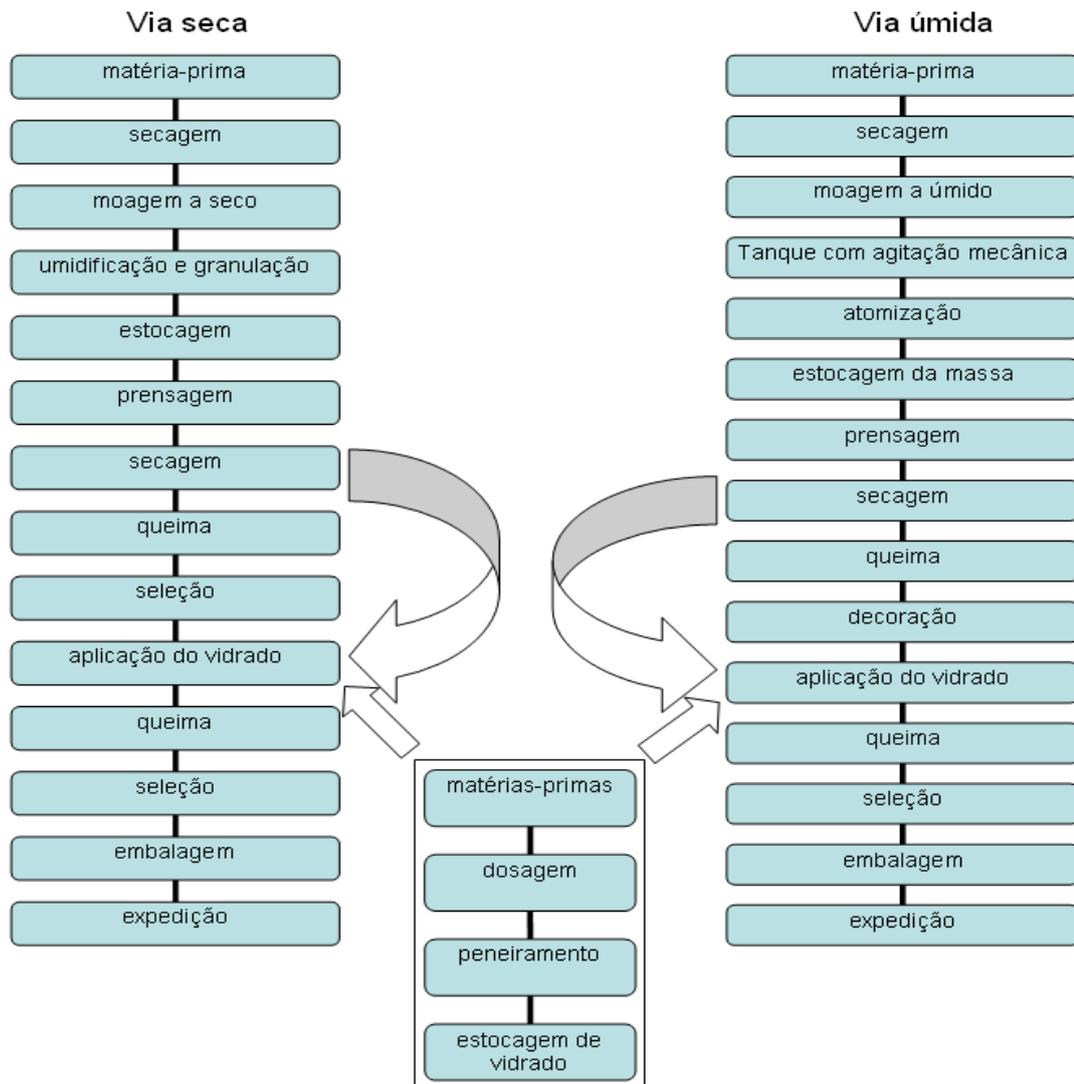


Figura 2.3 – Fluxograma do Processo de Fabricação de Revestimento Cerâmico (ABC, 2007).

2.1.2.1 – Preparação das Matérias-primas

Após a mineração, as matérias-primas devem passar por tratamentos preliminares, isto é, devem ser beneficiadas. Nestes tratamentos as matérias-primas são desagregadas ou moídas, classificadas de acordo com a granulometria e muitas vezes também purificadas. Para estes tratamentos preliminares utilizam-se: moinhos de vários tipos como moinhos de impacto e moinhos de martelos para ajuste de granulometria (cominuição). São utilizadas também peneiras no sentido de classificação granulométrica das partículas e, também, no sentido de purificação,

eliminando impurezas como quartzo, mica e matéria orgânica. O processo de separação magnética para remover ferro ou minerais de ferro encontrados nas matérias-primas, pois estes interferem na cor do produto final (ABC, 2007).

2.1.2.2 – Preparação das Massas Cerâmicas

A preparação da massa cerâmica é considerada uma das etapas mais importantes do processo de fabricação de produtos cerâmicos.

Na fabricação de revestimentos cerâmicos a preparação da massa cerâmica pode ser feita por via seca ou via úmida. Em ambos os processos são realizados uma etapa de moagem que tem por objetivo a cominuição e a homogeneização das matérias-primas. O grau de moagem pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a queima e favorecer, portanto, a formação de novos compostos de modo relativamente intenso (Lolli *et al.*, 2000).

No processo de preparação de massa cerâmica por via úmida, as matérias-primas são moídas e homogeneizadas em moinhos de bolas em meio aquoso com defloculantes, e granuladas em “*Spray dryer*” (atomizador) (Nasseti e Palmonari, 1997).

O processo via úmida também possui desvantagens como: alto custo de equipamentos, alto consumo de energia devido à necessidade de evaporação de água de moagem para obter pós com conteúdo de umidade adequado para prensagem e impacto ambiental.

O processo via seca compreende as etapas de moagem fina das matérias-primas e granulação do pó obtido (Nasseti e Palmonari, 1997). As vantagens do processo via seca em relação ao via úmida são (Lolli *et al.*, 2000):

- i) Menores custos energéticos, sobretudo de energia térmica;
- ii) Eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos;
- iii) Menores custos de manutenção; e
- iv) Menor impacto ambiental;

Algumas desvantagens tecnológicas do processo via seca são: i) não se consegue alcançar a mesma finura da moagem a úmida. Assim, a área superficial específica alcançada no processo via seca é menor do que aquela alcançada no processo via úmida; ii) o processo via seca não é eficiente na remoção de impurezas de grande tamanho que podem estar presentes na mistura.

O processo de fabricação do grês porcelanato se dá por via úmida, em geral

monoqueima (Barba *et al.*, 2002). Entretanto, o Centro Cerâmico de Bologna (Itália) tem realizado estudos procurando aperfeiçoar cada vez mais a aplicação do processo via seca seguido de granulação de pós na preparação de massas cerâmicas para a produção de grês porcelanato (Nasseti e Timellini, 1991).

A LB Officine Meccaniche – Itália desenvolveu um sistema de moagem via seca, que permitiu preencher algumas lacunas tecnológicas presentes nos sistemas a seco tradicionais. Os fatores que determinaram o melhoramento na tecnologia de preparação de massas cerâmicas via seca foram: i) o uso de um moinho de elevada eficiência dotado de rolos moedores pressionáveis, de um secador de matérias-primas na entrada do moinho e de um separador granulométrico; e ii) a eventual granulação de pós finamente moídos, através de um granulador de ação aglomerante por umidificação. Com esse tipo de moinho foi possível alcançar granulometrias menores que as obtidas com os sistemas tradicionais, comparáveis com aquelas provenientes dos moinhos cilíndricos a úmido, além de apresentar uma elevada produtividade (Lolli *et al.*, 2000).

Com relação ao impacto ambiental, o processo de granulação via seca também apresenta vantagens em relação ao via úmida, tais como (Lolli *et al.*, 2000):

- I) Redução das emissões quentes dos processos de secagem dos pós, associada à redução do consumo energético, reduzindo as emissões de gás carbônico na atmosfera; e
- II) Possibilidade de reciclar em certa medida a cal no granulador como matéria-prima secundária, o que não é possível no processo via úmida, pois bloqueia a ação dos defloculantes.

2.1.2.3 – Conformação das Peças

Neste trabalho será considerado o método de conformação por prensagem. Este procedimento de conformação é o mais utilizado pela indústria cerâmica devido a 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 (Albero, 2000).

Na indústria de revestimentos cerâmicos, a técnica de conformação mais usada é a prensagem uniaxial. O processo de prensagem uniaxial do corpo de prova é feito através da compactação do pó por meio de uma matriz rígida por aplicação de pressão na direção axial. É utilizada para conformar peças que não apresentam

relevo superficial na direção uniaxial (movimento de punção superior). Se a espessura da peça que se deseja obter for pequena e sua geometria for simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido. Entretanto, se a peça for espessa e contiver geometria complexa, é indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos (movimento de punções inferior e superior), ou então terá que ser utilizada um molde que já possua a forma desejada para a peça (Albero, 2000).

Durante a etapa de compactação ocorre a redução de volume, reduzindo a porosidade, resultando na microestrutura da peça a verde. A redução de volume se dá através de três mecanismos, são eles:

- I) O deslocamento e reordenação dos grânulos;
- II) Deformação plástica dos grânulos; e
- III) Deformação e reordenamento das partículas primárias que compõem os grânulos buscando um maior empacotamento.

Os dois primeiros mecanismos referem-se à redução da porosidade intergranular. Já o terceiro mecanismo refere-se à redução da porosidade intragranular (Arantes *et al.*, 2001).

O ciclo de prensagem normalmente empregado na conformação de revestimento cerâmico é constituído pelas seguintes etapas (Albaro, 2001):

- I) Preenchimento do molde;
- II) Ciclo de primeira prensagem;
- III) Período de densificação;
- IV) Ciclo de segunda prensagem; e
- V) Extração da peça.

A microestrutura final da peça depende do comportamento mecânico dos grânulos e das características técnicas das partículas (forma, tamanho e distribuição) que formam os grânulos. As características das partículas influem nos grânulos, exercendo um efeito marcante na evolução da compacidade como na estrutura da peça acabada (Albaro, 2001). Já as características dos grânulos, tais como natureza, proporção de ligantes e plastificantes, conteúdo em umidade, estrutura (ocos ou maciços), e compacidade, exercem influência sobre o comportamento mecânico do aglomerado, tais como dureza e resistência mecânica, afetando também o processo de compactação da massa (Albaro, 2001).

O parâmetro mais utilizado para caracterizar o comportamento mecânico dos grânulos é a pressão aparente de fluência dos grânulos (ou aglomerados), que é

definido como sendo o valor da pressão em que aglomerados começam a se romper ou deformar plasticamente, durante a compactação. Este parâmetro é determinado a partir da variação da compacidade da massa em função da pressão de prensagem. Ao representar a compacidade em função do logaritmo da pressão, obtêm-se duas regiões lineares distintas. A Figura 2.4 (Albaro, 2001) demonstra a compacidade em função do logaritmo da pressão, obtendo duas regiões lineares distintas. A interseção do prolongamento destes dois segmentos de reta determina a fluência.

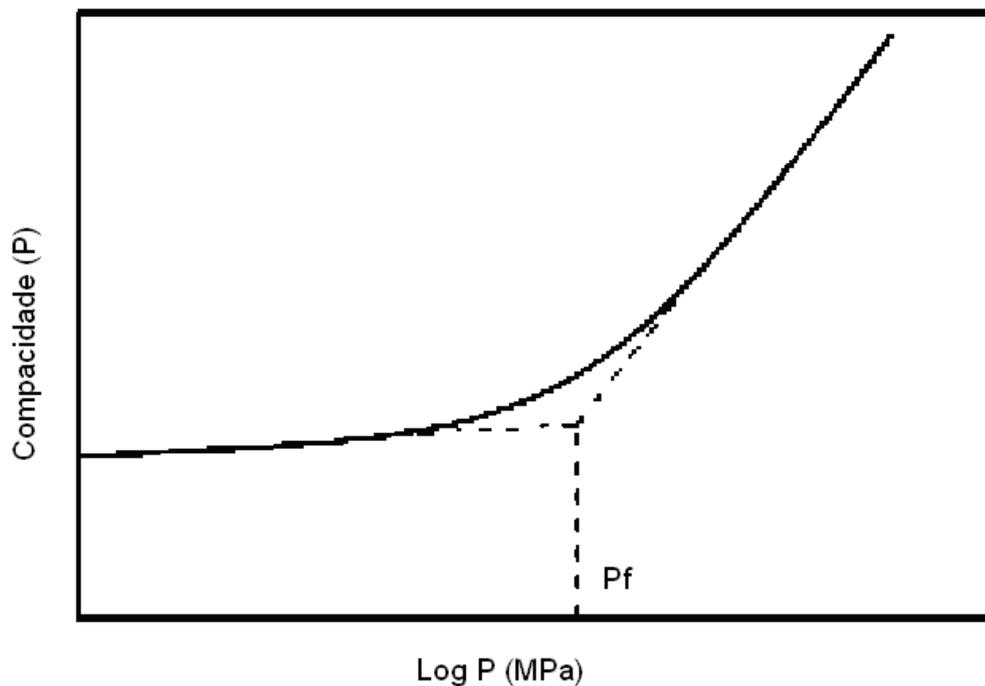


Figura 2.4 – Determinação da pressão aparente de fluência (Pf) de uma massa cerâmica (Albaro, 2001).

É importante ressaltar que a etapa de preenchimento da matriz é muito importante na operação de prensagem, pois, a homogeneidade e compactação da massa irão depender, sobretudo, de um preenchimento eficiente e uniforme, obtido somente a partir de uma massa de boa fluidez; podendo assim obter uma peça sem defeitos dimensionais (Arantes *et al.*, 2001).

As relações entre as características dos grânulos e a pressão de fluência permitem compreender a influência que elas exercem sobre a fase de compactação. Além disso, promovem o entendimento dos mecanismos de consolidação dos pós durante a compactação.

2.1.2.4 - Secagem

A secagem é muito importante na fabricação de produtos cerâmicos, pois nesta operação ocorre a eliminação de água livre, o que faz com que o corpo adquira resistência mecânica para a queima, evitando assim problemas de trincas e contrações. Nesta etapa ocorrem defeitos de secagem na peça que são perceptíveis somente após a queima. O entendimento dos mecanismos envolvidos na secagem permite uma melhor compreensão dos defeitos e a forma como evitá-los. O objetivo da secagem é a eliminação da água, utilizada na etapa de conformação. A eliminação da água ocorre por evaporação através do aporte de calor, efetuado mediante uma corrente de ar.

Na produção industrial a secagem deve ser feita o mais rápido possível, mas é necessária uma programação, pois, uma secagem demasiadamente rápida causa diferentes retrações na peça, podendo produzir trincas no produto final.

A secagem é feita através do movimento do ar, que tem duas finalidades, que são: fornecer calor à peça cerâmica como compensação para o resfriamento por evaporação e eliminar o vapor de água formado.

A água evaporada de uma peça cerâmica pela secagem origina-se, principalmente, do interior da peça através de canais finos intercomunicados. Essa água se localiza entre as partículas e com a evaporação essas partículas vão se aproximando até que se toquem, não havendo mais perda de volume, ou seja, retração da peça. A partir daí, a água removida provém dos poros. A retração provocada pela secagem varia de acordo com a plasticidade da massa, pois será necessária maior quantidade de água para torná-la plástica. A plasticidade por sua vez está relacionada com a granulometria da argila usada, sendo que quanto mais fina for a argila, maior será a plasticidade e a retração (Norton, 1973).

Para se evitar defeitos como trincas e empenamentos causados pela retração das peças, é comum adicionar matérias-primas não plásticas à argila. A retração de secagem pode também ser reduzida pela moldagem sob alta pressão, de forma que as películas de água podem ser reduzidas a uma menor espessura. Uma das vantagens da prensagem via seca sobre a prensagem via úmida é que, as peças produzidas via seca têm um valor desprezível de retração de secagem (Norton, 1973).

Para se evitar defeitos como trincas e empenamentos causados pela retração das peças, é comum adicionar matérias-primas não plásticas à argila. Em geral a

secagem é feita em modernos secadores pelo movimento de ar quente sobre a peça ou por calor radiante. Em último caso, é possível secagem de peças de espessura muito fina.

As variáveis do ar que influenciam na secagem de revestimentos cerâmicos são (ITC, 2007):

- I) Umidade absoluta;
- II) Temperatura;
- III) Velocidade linear; e
- IV) Direção.

A natureza do sólido, a conformação e o conteúdo de umidade são fatores que influenciam diretamente na microestrutura da peça cerâmica.

Para que a secagem seja uniforme as peças cerâmicas devem ter: o mesmo tamanho e forma, a mesma composição, mesmas condições de conformação, mesma colocação dentro do forno e deve ser utilizado o mesmo mecanismo de transmissão de calor (ITC, 2007).

2.1.2.5 – Esmaltação

O sistema de aplicação de esmalte e as técnicas de decoração utilizadas na fabricação de revestimentos cerâmicos sofreram grande evolução nos últimos anos, devido à necessidade de lançar no mercado produtos com novos efeitos estéticos. Isto favoreceu a criação de novos sistemas de decoração permitindo a obtenção de efeitos que até pouco tempo atrás eram difíceis ou impossíveis de serem conseguidos. Segundo Berto *et al.*, (2000), a esmaltação pode ser feita por via úmida ou via seca, sendo:

- I) A aplicação de esmaltes por via úmida feita por pulverização ou cortina contínua. Ambas têm sido utilizadas para esmaltar revestimentos cerâmicos, sendo que os equipamentos usados sofrem variações ou evoluções com o passar do tempo; e
- II) A aplicação de esmaltes por via seca é utilizada para a obtenção de efeitos decorativos ou de proteção dos esmaltes.

É importante destacar que a esmaltação contribui com o aspecto higiênico, aspectos estéticos, além de facilitar a limpeza.

2.1.2.6 – Sinterização

O objetivo principal do processo de sinterização é consolidar o formato definitivo e obter as propriedades finais desejadas dos corpos cerâmicos (Melchiades *et al.*, 1996).

A sinterização do grês porcelanato ocorre em presença de fase líquida viscosa. Este é o processo de densificação que mais contribui para a baixa porosidade final das peças e confere-lhes as propriedades desejadas (Heck, 1996).

A massa cerâmica contém minerais alcalinos (ilita, feldspato, entre outros) que produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que penetre nos poros existentes, eliminando-os progressivamente por força de capilaridade. Conseqüentemente, permite eliminar os pontos de interconexão existentes entre os poros, promovendo a densificação do corpo cerâmico. A maior parte do quartzo inicial (75 % ou mais) não se dissolve devido ao ciclo de queima rápido utilizado na produção de grês porcelanato (cerca de 60 minutos). O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea onde as partículas de mulita e de quartzo ficam dispersas (Sanchez *et al.*, 2001 e Arantes *et al.*, 2001).

Durante a sinterização de grês porcelanato deve ocorrer:

- I) Formação de fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a porosidade desejada; e
- II) Gradual variação da quantidade de fase líquida e viscosidade de acordo com a temperatura de sinterização para que as alterações de retração linear, absorção de água e deformação pirolástica também o sejam.

A Figura 2.5 ilustra o comportamento característico da queima de uma massa de grês porcelanato em termos da evolução da porosidade.

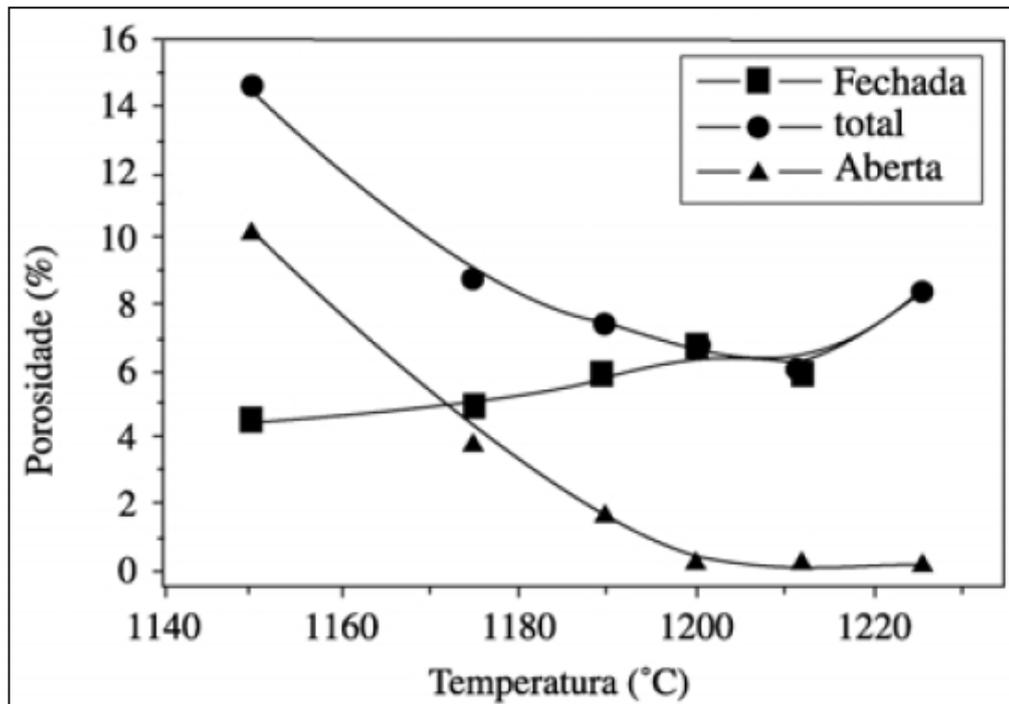


Figura 2.5 – Evolução das porosidades aberta, fechada e total em função da temperatura de queima. Densidade real obtida por picnometria de hélio (Arantes *et al.*, 2001).

Observa-se que a partir do momento em que a porosidade aberta se aproxima de zero (típica de grês porcelanato), a porosidade total passa a se relacionar diretamente com porosidade fechada. Existe um decréscimo na porosidade fechada, atingindo um valor mínimo em 1212 °C, a partir do qual, aumentando-se a temperatura, volta a aumentar a porosidade fechada. Este ponto de mínimo é o ponto ideal de queima do produto, no que diz respeito à porosidade conforme pode ser visto na Figura 2.6.

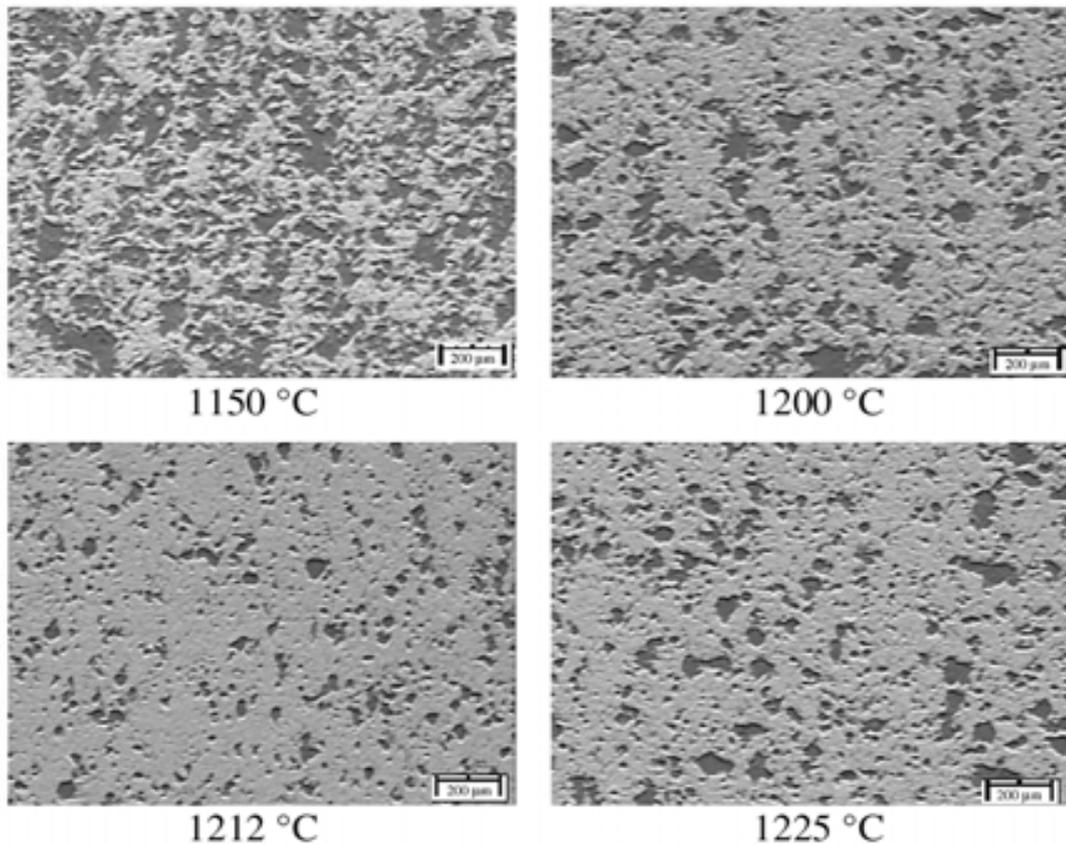


Figura 2.6 – Seqüência de imagens obtidas para diferentes temperaturas de queima. Escala 200 µm (Arantes *et al.*, 2001).

Durante o processo de sinterização de grês porcelanato diferentes mecanismos são ativos, sendo que os mais importantes são (Dondi *et al.*, 2003):

- I) Difusão superficial, responsável pela forte redução de área superficial com retração desprezível no estágio inicial;
- II) Fluxo viscoso, responsável pela ocorrência de densificação, principalmente no intervalo de 1050 °C – 1200 °C; e
- III) Crescimento de poro, contrastando a diminuição da taxa de sinterização no estágio final (> 1175 °C) e, resultando em inflação/inchamento por prolongada sinterização.

2.1.3 – Desenvolvimento da Microestrutura de Grês Porcelanato

Zanelli *et al.*, (2003) estudaram as transformações de fases durante a sinterização de peças de grês porcelanato. As massas foram formuladas nos seguintes intervalos de composição de matérias-primas: (40 a 50 %) de argilas do tipo ball clays, (30 a 40 %) de feldspatos alcalinos (ortoclásio e albita), e (10 a 15 %)

de areia quartzosa. A Figura 2.7 mostra de forma simplificada as transformações ocorridas durante a sinterização do grês porcelanato. A transformação dos minerais da argila causa a formação de fases amorfas e sucessivamente mulita. Ocorre também a fusão parcial do feldspato e do quartzo que se inicia por volta de 900 a 1000 °C (Zanelli *et al.*,2003).

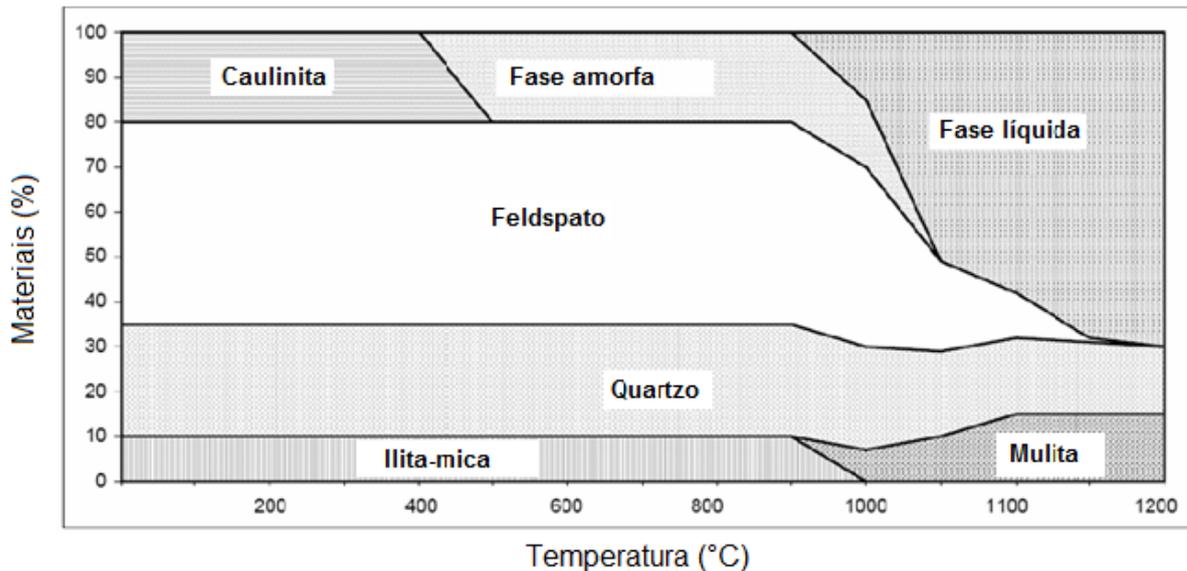


Figura 2.7 – Esquema das transformações de fases que ocorrem durante a sinterização do grês porcelanato (Zanelli *et al.*, 2003).

Nota-se que ocorrem uma série de transformações físico-químicas complexas que dependem fortemente da temperatura de sinterização. Assim sendo, as massas cerâmicas usadas na fabricação de grês porcelanato apresentam durante o processo de sinterização os seguintes fatores:

- I) Decomposição de argilominerais;
- II) Fusão parcial da composição eutética feldspatos-quartzo;
- III) Formação e solução/precipitação de mulita; e
- IV) Progressiva dissolução do quartzo na fase líquida em ausência de feldspatos.

A microestrutura do grês porcelanato é influenciada também pelo ciclo térmico. Durante a queima existem gases dispersos no interior da peça, bem como gases que são formados em razão das reações que vão ocorrendo entre os componentes de massa (oxidação de material orgânico e decomposição de minerais que devem ser eliminados para o meio externo à medida que ocorre a sinterização. A partir de certo estágio da sinterização a fase vítrea formada envolve praticamente todos os poros (concentração de gases) ainda existentes no interior do corpo cerâmico.

Esses gases são isolados dando origem à porosidade fechada do produto. Isto ocorre devido à alta tensão superficial da película da fase vítrea que envolve os poros. A partir de então, os pontos de interconexão entre os poros e o meio externo deixam de existir, os dois mecanismos passam a se confrontar diretamente. Com o avanço do fluxo de fase vítrea, ocorre um aumento da pressão do gás no interior do poro em função da diminuição do volume do mesmo. Seguindo-se o ciclo térmico, aumentando a temperatura, ocorrerá um aumento na pressão dos gases, ao mesmo tempo em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros passe a aumentar, gerando o fenômeno conhecido como inchamento de poros (Arantes *et al.*, 2001).

Os principais mecanismos que afetam a microestrutura das peças finais são o crescimento e solubilidade de gases preenchendo os poros fechados. No estágio final de sinterização os corpos de grês porcelanato tendem a se expandir, embora este fenômeno ocorra em diferentes corpos com uma taxa variável. Em algumas composições, notavelmente um crescimento de poro aparece exatamente após o máximo de densificação ter sido alcançado. Nesse passo crítico, a quantidade de porosidade residual parece depender dos efeitos de competição de diminuição da taxa de densificação contra o aumento da taxa de seu crescimento (Dondi *et al.*, 2003).

A Figura 2.8 mostra uma curva típica de ATD/TG de uma massa para grês porcelanato cuja composição consiste de 50 % de argila caulinitica, 40 % de feldspato e 10 % de areia quartzosa, durante aquecimento da temperatura ambiente até 1250 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Na curva de ATD, pode-se observar dois picos endotérmicos em 520 °C e 567 °C, respectivamente. O primeiro pico endotérmico em 520 °C corresponde à desidroxilação da argila caulinitica, Nesta reação endotérmica, a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) perde suas hidroxilas e transforma-se em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). De acordo com a literatura (Santos, 1989), esta reação se inicia em 450 °C e completa-se em 600 °C. Na curva (TG), tem-se uma única perda de massa de aproximadamente 4,5 %, a qual está correlacionada com a primeira reação endotérmica. O segundo pico endotérmico em 567 °C corresponde à transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β . Pode-se notar que esta transformação produz um pequeno efeito endotérmico na curva de ATD e ocorre sem perda de massa. Segundo a literatura (Zauberas e Riella, 2001),

esta inversão ocorre em 573 °C é reversível e acompanhada por um aumento de volume das partículas de quartzo.

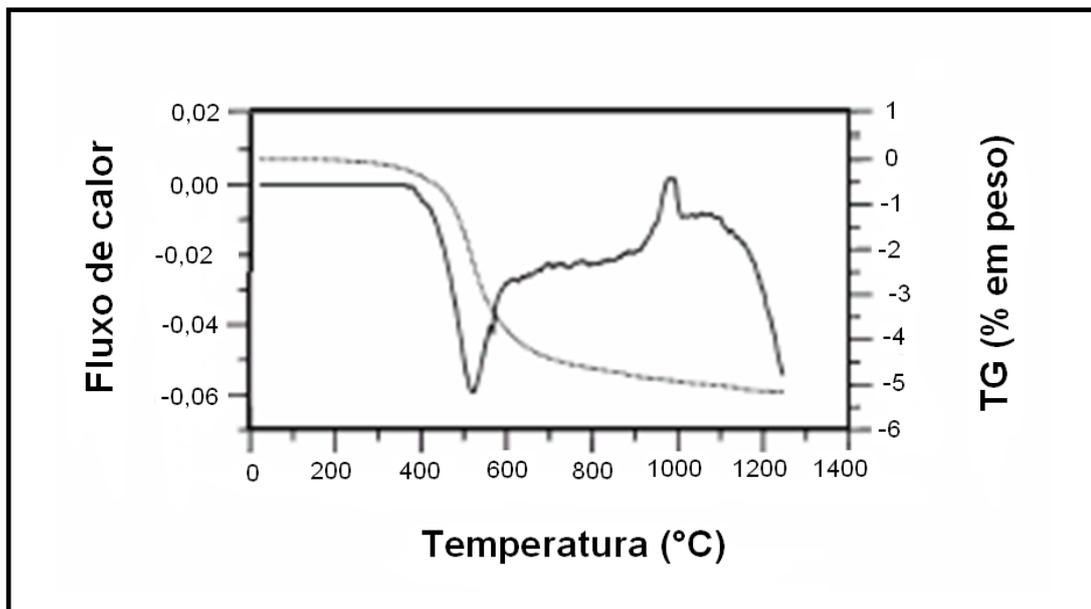


Figura 2.8 – Curvas ATD/TG de grês porcelanato aquecido em 1250°C (Romero *et al.*, 2005).

Na Figura 4.8, nota-se também um pico exotérmico em aproximadamente 984 °C. Este pico está relacionado à formação de mulita. De acordo com a curva de TG, esta reação ocorre sem perda de massa.

2.1.4 - Aplicações de Resíduos Industriais em Grês Porcelanato

A indústria de rochas ornamentais gera uma enorme quantidade de resíduos em forma de lama que quando secos transformam-se em pós finos. No Estado do Espírito Santo, que tem cerca de 600 empresas, a produção média por empresa é da ordem de 10.000 l/dia. Os rejeitos em sua grande maioria são descartados em lagoas de decantação e aterros (Mothé Filho *et al.*, 2005).

Os resíduos de rochas ornamentais produzidos no processo de corte (por exemplo, mármore e granito) estão sendo um dos fatores preocupantes para proprietários de indústrias e para a sociedade em geral, devido à quantidade crescente de lama gerada e depositada em rios e lagoas, levando provavelmente a contaminações e assoreamento dos mesmos. O mármore é uma rocha calcária metamórfica, cristalina contendo basicamente CaCO_3 (carbonato de cálcio), podendo conter também dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e os granitos são rochas ígneas, com feldspato, quartzo e mica como componentes principais. De um modo geral, os

resíduos de mármore e granito mostram um comportamento não-plástico e como a grande maioria dos produtos cerâmicos tradicionais, seus constituintes principais são expressos como óxidos tais como: sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), seguidos pela cal (CaO) e pelos óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O). Índices de óxidos de ferro podem ser significativos, mas não têm grande influência no processo cerâmico (Sagadães *et al.*, 2005).

A incorporação de resíduos de rochas ornamentais (mármore e granito) em massas cerâmicas, além de resolver um problema ambiental e não prejudicar as propriedades das peças cerâmicas diminui a temperatura de queima, reduzindo o custo de energia.

A seguir são apresentados estudos que focam a utilização de resíduos oriundos de diversos processos de fabricação em massas cerâmicas para a fabricação de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato.

Esposito *et. al.* (2004) estudaram a possibilidade da substituição de feldspato sódico por nefelina-sienito em massas cerâmicas para grês porcelanato. As massas cerâmicas foram preparadas com 5,0, 10,0 e 15,6 % em peso de nefelina-sienito. A substituição parcial do fundente natural feldspato sódico possibilitou os seguintes resultados: menor tempo de sinterização (25 a 30 min.) se comparados com o tempo gasto na sinterização de porcelanato tradicional; absorção de água inferior a 0,5 %; composição da microestrutura homogênea com pequena distribuição de tamanho de poros; melhores características mecânicas devido à microestrutura homogênea. O melhor percentual de substituição de nefelina --sienito foi de 5 % em peso, pois a sua substituição em percentuais mais elevados levou a instabilidades dimensionais não aceitáveis.

Luz *et al.* (2006) investigaram o comportamento de queima de uma mistura contendo pó de vidro na substituição do feldspato em grês porcelanato. As amostras foram preparadas com 5, 10, 15 e 20 % de vidro. Os resultados obtidos com a substituição de 5% de feldspato por vidro foi o mais satisfatório, melhorando as propriedades de retração linear, absorção de água, módulos de ruptura e Weibull. Indicando que o vidro é um bom fundente e que a substituição parcial do feldspato por resíduo de vidro pode contribuir economicamente para a produção de materiais cerâmicos de alto valor agregado como grês porcelanato.

A Figura 2.9 mostra o acúmulo de rejeitos de rochas ornamentais secos ao ar livre, provenientes de uma serraria da cidade de Cachoeiro de Itapemirim, no estado

do Espírito Santo. Já a Figura 2.10 mostra o descaso das empresas com o meio ambiente, poluindo o rio Monos com os rejeitos gerados pelo corte das rochas.



Figura 2.9 – Acúmulo de rejeitos de forma aleatória em primeiro plano de fundo, de uma serraria no bairro Aeroporto, Cachoeiro do Itapemirim (Mothé Filho *et al.*, 2005).



Figura 2.10 – Rio dos Monos com as suas margens assoreadas pelo descarte de rejeito, bairro Aeroporto, Cachoeiro de Itapemirim (Mothé Filho *et al.*, 2005).

Kumar *et al.*, (2001) investigaram o efeito de cinza volante coletada em uma usina termelétrica e produzida a partir de combustão de carvão pulverizado, nas propriedades mecânicas de grês porcelanato. Os maiores constituintes dessa cinza volante são SiO_2 , AlO_3 e Fe_2O_3 com menores constituintes tais como CaO , MgO e TiO_2 . Com isso, a cinza volante torna-se um forte material de baixo custo de alumino-silicatos. A cinza foi adicionada nas proporções de 0 % a 40 % em peso em substituição a argila caulínica.

O gráfico da Figura 2.11 (Kumar *et al.*, 2001) mostra os resultados obtidos de tensão de ruptura à flexão das peças verdes. Como pode ser observada, a tensão de ruptura à flexão das peças diminui com o aumento do conteúdo de cinza volante. Este comportamento pode ser explicado pela característica não plástica da cinza volante. Entretanto, composições com até 25 % em peso de cinza volante apresentaram resistência mecânica suficiente para manuseio. A Figura 2.12 mostra a variação da tensão de ruptura à flexão das peças queimadas com o conteúdo de cinza volante (Kumar *et al.*, 2001). A melhor tensão de ruptura a flexão foi obtida com cerca de 30 % em peso de cinza volante.

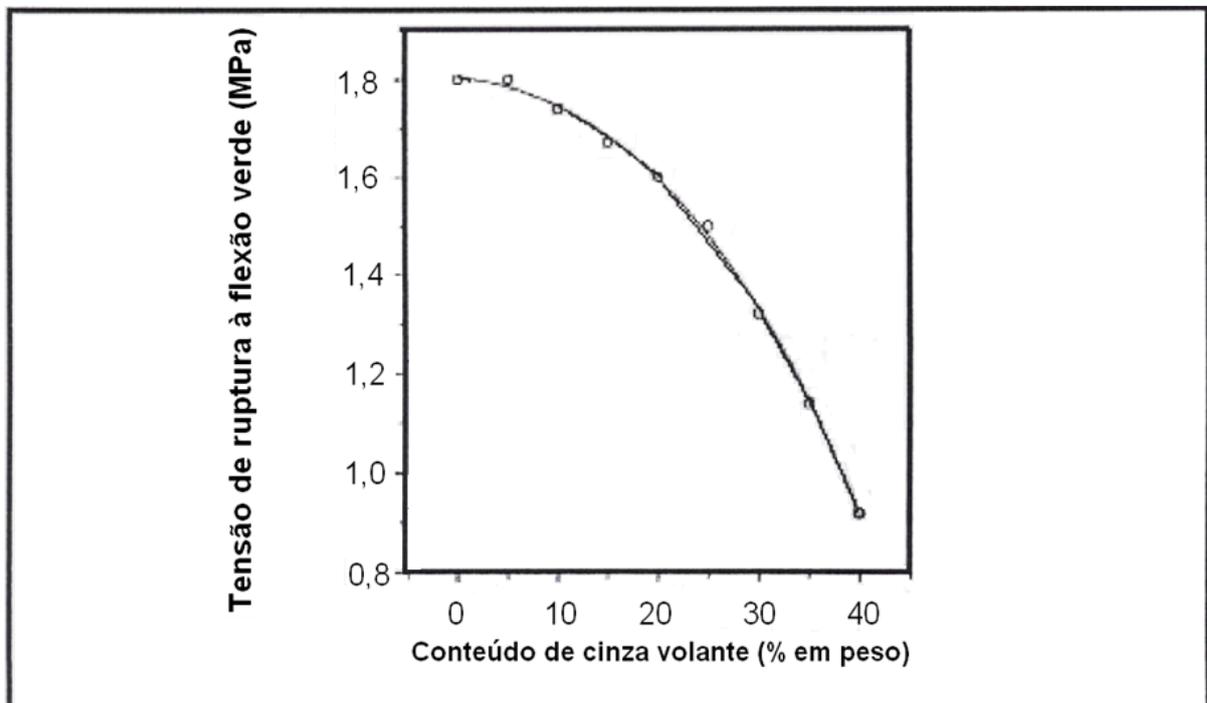


Figura 2.11 – Variação da resistência à flexão verde (Kumar *et al.*, 2001).

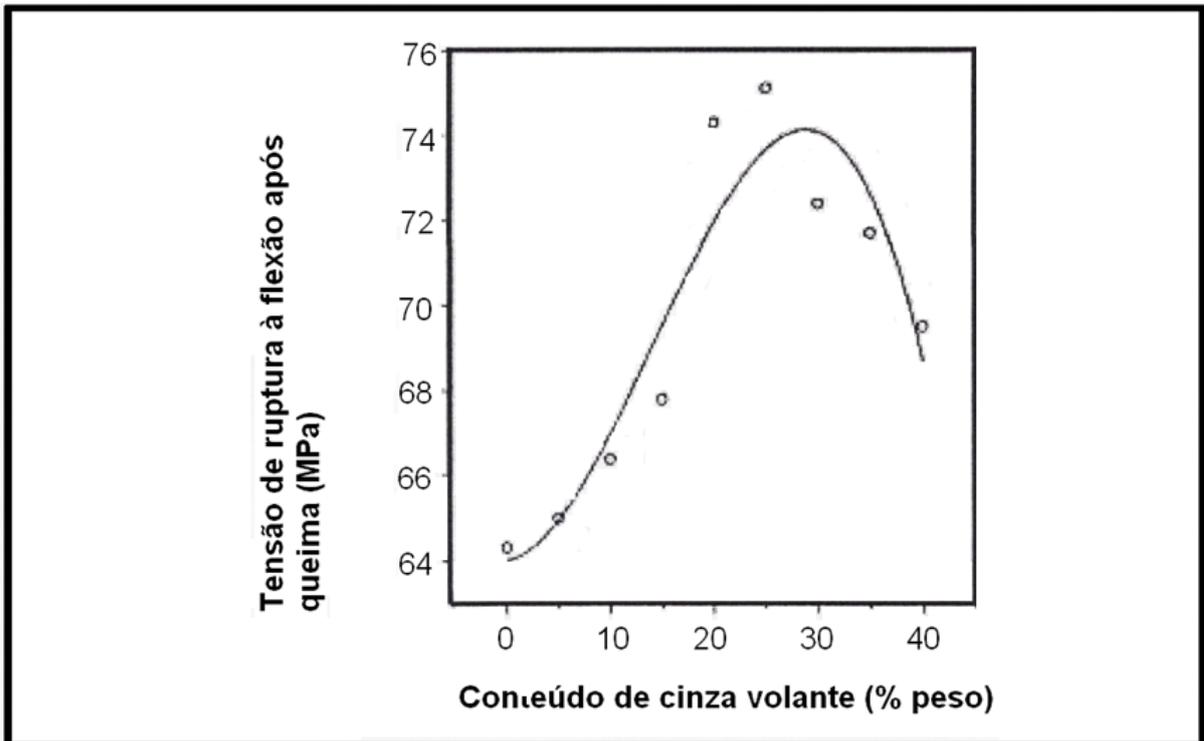


Figura 2.12 – Variação da resistência à flexão após queima em relação ao conteúdo de cinza volante (Kumar *et al.*, 2001).

Com base no exposto anteriormente, o presente trabalho de dissertação de mestrado contribuirá para agregar mais informações ao estudo da arte de incorporação de resíduos poluentes em massas cerâmicas para pisos cerâmicos. A substituição parcial ou total do material fundente natural (feldspatos) pelo resíduo de rocha ornamental também será importante do ponto de vista ambiental e de preservação dos recursos naturais. O resíduo de rochas ornamentais usado nesse trabalho é proveniente da região de Santo Antônio de Pádua, que detém um importante pólo de rochas ornamentais. No entanto, este pólo gera enormes quantidades de resíduos. Havendo grande interesse não somente técnico-científico e ambiental, mas também econômico na incorporação deste resíduo em pisos cerâmicos.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e os procedimentos experimentais empregados na execução da presente Dissertação de Mestrado. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental seguido na execução da dissertação de mestrado.



Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental empregado.

3.1 – Matérias-primas Utilizadas

O caulim, feldspato sódico (albita), quartzo e resíduo de rocha ornamental foram usados como matérias-primas nesta pesquisa. Dentre essas matérias-primas, o caulim, feldspato sódico (albita), e quartzo são usados comumente na indústria cerâmica. O resíduo de rocha ornamental foi incorporado à massa cerâmica para substituir o feldspato sódico (albita), que é um fundente natural. Isso foi possível

devido ao fato dos resíduos de rochas ornamentais serem ricos em óxidos fundentes. O resíduo de rocha ornamental usado é proveniente do processo de corte dos blocos de rochas em lâminas, na região de Santo Antônio de Pádua – RJ, para serem comercializadas. Esse corte gera uma lama, que depois de seca transforma-se em um pó fino de cor cinza que tem sido um problema para as serrarias, pois não tem nenhuma utilidade.

3.2 – Caracterização Química das Matérias-primas

As matérias-primas caulim, feldspato sódico (albita) e quartzo foram fornecidos pela ARMIL Mineração do Nordeste LTDA. A composição química destas matérias-primas, fornecida pela respectiva empresa, foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. Já a composição química do resíduo de rocha ornamental foi determinada usando um espectrômetro de raios-x de energia dispersada modelo EAX 700, marca Shimadzu.. A perda de massa por calcinação (perda ao fogo) das matérias-primas foi determinada de acordo com a seguinte expressão:

$$P.F. = \frac{M_s - M_c}{M_s} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1, M_s representa a massa, em gramas, da amostra seca a 110 °C e M_c a massa, em gramas, da amostra calcinada a 1000 °C.

A análise mineralógica qualitativa feita por difração de raios-X do caulim, albita e quartzo é dada na Tabela 3.1 (Pinheiro, 2008).

Tabela 3.1 – Análise mineralógica do caulim, albita e quartzo usados (Pinheiro, 2008).

Matérias-Primas	Fases Cristalinas			
	Caulinita	Quartzo	Albita	Mica
Caulim	X	X		X
Albita			X	
Quartzo		X		

3.3 – Formulação das Massas Cerâmicas

No presente trabalho foi usada uma massa cerâmica típica para piso cerâmico vitrificado do tipo triaxial, consistindo de uma mistura de caulim, feldspato sódico e quartzo. Essa massa que se constitui na massa de referência da presente dissertação de mestrado foi previamente formulada por Pinheiro (2008), a qual consiste de 40 % de caulim, 47,5 % de albita e 12,5 % de quartzo, própria para grês ou grês porcelanato, dependendo da temperatura de queima. As demais massas foram formuladas a partir da substituição gradual do fundente natural, no caso o feldspato sódico (albita), pelo resíduo de rocha ornamental conforme mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição das massas cerâmicas (% em peso).

Massa Cerâmica	Caulim	Albita	Resíduo	Quartzo
MR	40	47,5	0	12,5
M10	40	37,5	10	12,5
M20	40	27,5	20	12,5
M30	40	17,5	30	12,5
M40	40	7,5	40	12,5
M47,5	40	0	47,5	12,5

3.4 – Preparação das Massas Cerâmicas

As massas cerâmicas foram preparadas pelo processo via seca. Inicialmente as matérias-primas foram secas em estufa até obtenção de umidade inferior a 0,5 %.

As matérias-primas foram moídas a seco, separadamente, utilizando-se um moinho de bolas, marca Gardelin, modelo 1A MB5, até que as matérias-primas atingissem uma granulometria que passasse em peneira 325 mesh (45 µm ABNT). Em seguida, foram pesadas conforme a formulação desejada e submetidas a um processo de mistura/homogeneização e granulação. O processo de mistura foi feito usando um misturador cilíndrico durante 30 min. Após processo de mistura, as massas cerâmicas foram umidificadas com adição de aproximadamente 7 % de água e granuladas manualmente em uma peneira de abertura de 40 mesh (420 µm ABNT). Em seguida, as massas cerâmicas passaram por um agitador mecânico e foram classificadas por peneiramento, para o intervalo de tamanho de grânulos de

212 μm (65 mesh) $\leq \Phi \leq$ 412 μm (35 mesh). As massas cerâmicas foram armazenadas em sacos plásticos e colocadas em dessecador durante 24 horas para garantir uma boa homogeneização da umidade.

3.5 - Caracterização das Massas Cerâmicas

As seguintes características físicas das massas cerâmicas foram determinadas: distribuição de tamanho das partículas primárias, distribuição de tamanho de grânulos, limite de liquidez, limite de plasticidade, massa específica aparente dos grânulos, massa específica vibrada (ρ_p), índice de Hausner (IH) e a morfologia dos grânulos. A distribuição de tamanho de partículas primárias foi feito segundo a norma NBR 7181-84 (ABNT, 1997a). Até o tamanho de partícula de 200 mesh (75 μm – ABNT), as amostras foram classificadas por peneiramento. Para tamanhos inferiores a 200 mesh a classificação foi feita por sedimentação. A distribuição de tamanho de grânulos foi feita por peneiramento. Os limites de Atterberg e a plasticidade das massas cerâmicas foram determinados conforme as normas NBR 6459-84 (liquidez) (ABNT, 1997c) e NBR 7180-84 (plasticidade) (ABNT, 1997d).

A massa específica aparente dos grânulos é definida como a razão entre a massa de grânulos (M_p), em gramas, que ocupa o volume aparente (V_0), em cm^3 , de um recipiente cilíndrico de volume conhecido (proveta). O índice de Hausner é definido como a razão entre a massa específica vibrada dos grânulos (ρ_v) e a massa específica aparente dos grânulos (ρ_p). A massa específica vibrada foi obtida mediante a vibração de um recipiente de volume conhecido ocupado pelos grânulos após vibração em agitador mecânico em 20 Hz durante 15 minutos.

A forma e a textura dos grânulos (morfologia) foram observadas num microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo DSM 962, utilizando-se uma voltagem de aceleração de elétrons de 15 kV. As amostras foram colocadas em porta-amostra, aderidas por uma fita dupla face de carbono. Este conjunto foi submetido à secagem em estufa por um período de duas horas a 60 °C, e então recoberto por uma fina camada condutora de ouro.

A determinação do percentual de resíduo em peneira de 63 μm , foi realizada submetendo 50 g de cada massa cerâmica a um peneiramento por via úmida. O material retido em peneira foi seco em estufa a 110 °C por 24 horas e pesado. Para o cálculo deste parâmetro foi utilizada a seguinte expressão:

$$R = \frac{M_R}{M_I} \cdot 100$$

(3.2)

Onde R representa o resíduo a 63 μm (%), M_R representa a massa, em gramas, retida na peneira e M_I representa a massa inicial da amostra em gramas.

3.6 – Preparação dos Corpos Cerâmicos

A preparação dos corpos cerâmicos foi feita a partir da conformação por prensagem uniaxial em matriz de aço inoxidável retangular, em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa, modelo PHMA, capacidade máxima de 30 toneladas. Os corpos-de-prova utilizados consistiram de barras retangulares de dimensões de aproximadamente 11,5 x 2,54 cm^2 , com espessura inferior a 7,5 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 50 MPa (Abadir *et al.*, 2002).

3.7 – Propriedades Tecnológicas Após a Secagem

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa na temperatura de 110 $^{\circ}\text{C}$ durante 24h. Após a etapa de secagem, foi determinada a retração linear de secagem (RL_S) dos corpos cerâmicos, de acordo com a norma MB-305 (ABNT) pela seguinte expressão:

$$RL_S = \frac{L_U - L_S}{L_U} \cdot 100$$

(3.3)

Onde L_U representa o comprimento do corpo cerâmico úmido e L_S o comprimento do corpo cerâmico seco. As medidas foram realizadas com auxílio de um paquímetro digital ($\pm 0,01$ mm).

A determinação da massa específica *bulk* dos corpos cerâmicos após secagem (ρ_S) foi obtida de acordo com a seguinte expressão:

$$\rho_S = \frac{M_S}{V_S}$$

(3.4)

Onde M_S representa a massa, em gramas, dos corpos cerâmicos secos e V_S é o volume, em cm^3 , dos corpos cerâmicos secos.

A tensão de ruptura à flexão (σ_s) dos corpos cerâmicos após a secagem (ensaio de carregamento em três pontos) foi determinada com o auxílio de uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5582, com velocidade de carregamento de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A tensão de ruptura, em MPa, foi determinada de acordo com a expressão:

$$\sigma_s = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.5)$$

Onde P representa a carga aplicada (N), L representa a distância entre os cutelos de apoio (mm), b representa a largura dos corpos cerâmicos (mm) e d a espessura dos corpos cerâmicos (mm).

3.8 – Sinterização dos Corpos Cerâmicos

A etapa de queima dos corpos cerâmicos prensados foi realizada em forno de queima rápida, marca MAITEC, modelo FSQC-1300/3, em atmosfera oxidante nas temperaturas de 1190 até 1250 °C em intervalos de 20 °C. O ciclo de queima rápida, com aproximadamente 60 minutos de duração, foi dado por:

Etapa de Aquecimento

- Da temperatura ambiente até 500 °C foi usada uma taxa de aquecimento de $70 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- De 500 °C até 600 °C, com taxa de aquecimento de $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- De 600 °C até a temperatura máxima foi usada uma taxa de aquecimento de $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Patamar de temperatura máxima de queima de 6 min.

Etapa de Resfriamento

- Máxima temperatura de queima até 600 °C, com taxa de resfriamento de $120 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- De 600 °C até 100 °C, com taxa de resfriamento de $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.9 – Propriedades Físico-Mecânicas dos Corpos Cerâmicos

3.9.1 – Retração Linear de Queima

A retração linear de queima (RL_q) foi determinada segundo a norma MB-305 (ABNT), de acordo com a seguinte expressão:

$$RL_q = \frac{L_S - L_q}{L_S} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Onde L_S representa o comprimento do corpo cerâmico seco e L_q é o comprimento do corpo cerâmico queimado.

3.9.2 – Absorção de Água

A absorção de água foi medida de acordo com a norma C 373-72 (ASTM, 1989). O procedimento consistiu em: secagem dos corpos cerâmicos em estufa a 110°C por um período suficiente para a obtenção de peso constante, resfriamento em dessecador, pesagem dos corpos cerâmicos secos e imersão num recipiente contendo água destilada. A água foi aquecida e foi mantida em ebulição pelo período de duas horas. Após eliminação do excesso de água superficial com um pano umedecido, os corpos cerâmicos foram pesados, e a absorção de água (AA) determinada pela seguinte expressão:

$$AA = \frac{M_U - M_S}{M_S} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Onde M_U representa a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água e M_S representa a massa (g) dos corpos cerâmicos secos.

3.9.3 – Porosidade Aparente

A porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos queimados foi determinada de acordo com a norma C373-88 (ASTM), de acordo com a expressão a seguir:

$$PA = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_i} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Onde M_u representa a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água e M_s representa a massa (g) dos corpos cerâmicos secos e M_i representa a massa (g) do corpo cerâmico imerso em água, que foi medida pelo método da balança hidrostática.

3.9.4 – Massa Específica Aparente

Esta propriedade dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com a norma C373-88 (ASTM, 1994), conforme a expressão abaixo:

$$MEA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Onde M_u representa a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água, M_s representa a massa (g) dos corpos cerâmicos secos e M_i representa a massa (g) do corpo cerâmico imerso em água.

3.9.5 – Tensão de Ruptura à Flexão

A tensão de ruptura à flexão (ensaio de carregamento em três pontos) dos corpos cerâmicos queimados foi determinada de acordo com a norma C674-77 (ASTM, 1989), utilizando-se uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5582 numa taxa de carregamento de $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. A tensão de ruptura à flexão foi determinada pela expressão:

$$\sigma = \frac{3 PL}{2 b d^2} \quad (3.10)$$

Onde σ representa a tensão de ruptura à flexão, em MPa, P representa a carga aplicada em N, L representa a largura entre os cutelos de apoio, em mm, b representa a largura do corpo cerâmico, em mm e d a espessura do corpo cerâmico, em mm.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análise da Composição Química das Matérias-Primas

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da composição química para as matérias-primas utilizadas no presente trabalho.

Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas (% em peso).

Matérias-Primas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P.F.
Caulim	49,07	33,74	0,22	<0,01	0,30	0,061	1,97	0,52	-	14,01
Quartzo	98,97	0,41	<0,01	0,019	<0,01	<0,01	0,18	0,13	-	0,26
Albita	69,55	18,82	0,14	0,017	0,17	0,09	1,47	9,63	-	0,32
Resíduo	66,43	17,49	3,80	0,83	2,23	-	8,50	-	0,07	0,65

Os resultados mostram que o caulim é constituído essencialmente por SiO₂ e Al₂O₃. Isto indica que o caulim é rico em caulinita (Santos, 1989). A relação SiO₂/Al₂O₃ é comumente usada para inferir o conteúdo de argilomineral que está presente em uma argila. De acordo com Souza *et al.* (2002), quanto menor for esta razão, menor será o teor de sílica livre e maior será o conteúdo de argilominerais presentes na argila. Então, deve-se esperar uma maior plasticidade da argila. A relação SiO₂/Al₂O₃ na amostra de caulim é da ordem de 1,45. A caulinita pura (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) apresenta valor para a relação SiO₂/Al₂O₃ da ordem de 1,18. A diferença observada na relação SiO₂/Al₂O₃ está fundamentalmente relacionada à presença de impurezas como mica moscovita e sílica livre, geralmente presentes nos caulins pegmatíticos provenientes da região nordeste do Brasil (Pinheiro et al., 2008).

O conteúdo de SiO₂ presente no caulim é devido aos materiais de silicato (caulinita e mica moscovita) e à sílica livre (quartzo). A alumina (Al₂O₃) detectada no caulim está associada aos materiais de silicato (Santos, 1989). O alto conteúdo de perda ao fogo do caulim é proveniente principalmente da eliminação da água de hidroxilas dos argilominerais. Verifica-se que as quantidades de óxido de ferro (Fe₂O₃) e óxido de titânio (TiO₂) são baixas. Isto indica claramente que o caulim usado é um material de queima branca.

Os conteúdos de óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) obtidos na amostra de caulim são relativamente baixos. Estes óxidos estão fundamentalmente associados à presença da mica moscovita, cuja composição nominal pode ser dada por:

$(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si_{3,1}Al_{0,9})O_{10}(OH)_2$ (Santos, 1989). Deve-se ressaltar que esses óxidos são considerados agentes fundentes. Portanto, eles são fundamentais para a vitrificação de materiais de porcelanas e outros produtos cerâmicos como, por exemplo, pisos vitrificados objeto da presente dissertação de mestrado. Os conteúdos de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) também são baixos. Eles geralmente estão associados à presença de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), carbonato de magnésio ($MgCO_3$) ou carbonato duplo de cálcio e magnésio ($CaMg(CO_3)_2$).

Os resultados da análise química indicam que o quartzo usado neste trabalho é relativamente puro (98,97 %), sendo constituído quase que completamente de SiO_2 . A baixa perda ao fogo está relacionada à perda de água fisicamente adsorvida na superfície das partículas do quartzo.

O feldspato sódico (albita) utilizado neste trabalho é constituído principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O . O óxido de sódio (Na_2O) é um dos elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida. A viscosidade desta fase líquida é uma função da proporção entre os óxidos formadores (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos modificadores de rede (Na_2O e K_2O), sendo influenciada também pela proporção entre Na_2O e K_2O . Enquanto o K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é responsável por menores valores de viscosidade (Riella et. al., 2002). A baixa perda ao fogo está relacionada à perda de água fisicamente adsorvida na superfície das partículas de albita.

A amostra de resíduo de rocha ornamental é constituída basicamente por SiO_2 (66,43 %), Al_2O_3 (17,49 %) e K_2O (8,50 %), além de quantidades menores de óxidos de ferro, titânio, cálcio e manganês. O conteúdo elevado de K_2O indica claramente que o resíduo usado neste trabalho é proveniente do corte de rochas graníticas (Dana, 1978). De forma que este resíduo de rocha ornamental pode ser um potencial substituto do fundente natural (feldspatos sódico e potássico) utilizado nas formulações cerâmicas para fabricação de pisos cerâmicos vitrificados como grês e grês porcelanato. As presenças de Fe_2O_3 e CaO na amostra do resíduo podem estar provavelmente relacionados a granalha e a lama aquosa usados como abrasivo e lubrificante durante o processo de corte das rochas ornamentais.

4.2 – Caracterização das Massas Cerâmicas Preparadas

As curvas de distribuição de tamanho das partículas primárias das massas cerâmicas preparadas obtidas pela combinação das técnicas de peneiramento e

sedimentação são apresentadas na Figura 4.1. Nota-se claramente que as massas cerâmicas apresentam comportamento granulométrico muito similar. Para melhor compreensão, os valores de tamanho de partícula das massas cerâmicas estão resumidos na Tabela 4.2.

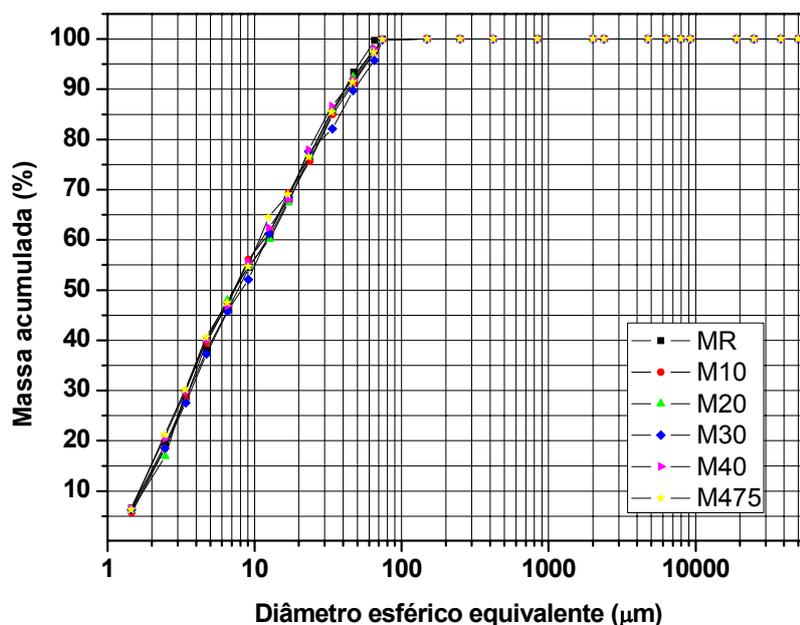


Figura 4.1 – Curvas de distribuição de tamanho das partículas primárias das massas cerâmicas utilizadas.

Verifica-se que as massas cerâmicas apresentam pequenas, mas importantes alterações nas faixas de tamanho de interesse com a substituição da albita pelo resíduo de rocha ornamental. As massas cerâmicas apresentam conteúdo de partículas com tamanho inferior a $2\ \mu\text{m}$ na faixa de 12 a 14,70 %, entre $2 \leq x \leq 63\ \mu\text{m}$ na faixa de 81,73 a 86,15 %, além de um baixo percentual de partículas acima de $63\ \mu\text{m}$ da ordem de 1,25 a 5 %. Isto mostra que as massas cerâmicas possuem um bom nível de cominuição. Isto é importante porque quanto mais fina for a granulometria das matérias-primas, maior será a reatividade das partículas durante o processo de sinterização. Além disso, a fina granulometria pode favorecer as reações de formação de novas fases cristalinas e melhorar as propriedades físicas e mecânicas do produto sinterizado. Ressalta-se, no entanto, que um percentual muito alto de partículas finas pode dificultar a compactabilidade das massas cerâmicas

devido ao excessivo atrito entre as partículas e, também, entre as partículas e a parede da matriz de compactação.

Na Tabela 4.2 estão apresentados também os valores da massa específica real dos grãos (MER) das massas cerâmicas obtidos via picnometria de líquido. Os valores de massa específica real refletem a composição mineralógica das massas cerâmicas. Em geral a introdução do resíduo de rocha ornamental provoca um pequeno aumento no valor da massa específica real das massas cerâmicas.

Tabela 4.2 – Dados granulométricos e massa específica real dos grãos.

Massa Cerâmica	Tamanho de Partículas (%)			MER (g/cm ³)
	< 2 µm	2 ≤ x ≤ 63 µm	> 63 µm	
MR	13,40	85,17	1,43	2,57
M10	12,60	86,15	1,25	2,58
M20	12,00	86,00	2,00	2,57
M30	13,10	81,90	5,00	2,59
M40	14,40	83,10	2,50	2,61
M47,5	14,70	81,73	3,57	2,59

Na Tabela 4.3 são apresentados os limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas estudadas. Nota-se que o resíduo de rocha ornamental provocou uma tendência de diminuição gradual da plasticidade das massas cerâmicas. Isto se deve ao fato de que o resíduo de rocha ornamental conter apreciável quantidade de partículas de quartzo livre (Moreira et al., 2008). Isto é corroborado pela fração > 63 µm das massas cerâmicas (Tabela 4.2). Verifica-se que a substituição da albita pelo resíduo de rocha ornamental tende a aumentar o conteúdo da fração > 63 µm, resultando em menor plasticidade das massas cerâmicas. No entanto, os valores obtidos de índice plasticidade das massas cerâmicas estão dentro da faixa adequada para produção de piso cerâmico vitrificado (ABNT, 1984).

Tabela 4.3 – Limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas.

Massa Cerâmica	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
MR	33,4	17,9	15,5
M10	33,0	17,9	15,1
M20	32,8	18,5	14,3
M30	32,8	18,5	14,3
M40	31,9	17,9	14,0
M47,5	31,9	17,9	14,0

As Figuras 4.2 – 4.7 mostram os gráficos de distribuição de tamanho de grânulos para as massas cerâmicas após processo de granulação via seca. Isto é importante uma vez que as massas granuladas aumentam a compacidade das massas cerâmicas e, conseqüentemente, proporcionam um aumento da massa específica a verde das peças cerâmicas. Além do mais, provoca o efeito benéfico de diminuir a retração linear de queima (Nasseti et al., 1992). Os resultados mostram que as massas cerâmicas apresentaram pequenas, mas importantes diferenças no comportamento da distribuição de tamanho de grânulos. No entanto, as massas cerâmicas granuladas encontram-se num intervalo intermediário de tamanho de grânulos que são apropriados para fabricação de piso cerâmico vitrificado (Nasseti et al., 1992). Verifica-se que a maior concentração dos grânulos encontra-se nos seguintes intervalos: MR (105 – 150 μm), M10 (150-250 μm), M20 (150-250 μm), M30 (150-250 μm), M40 (105 – 150 μm) e M47,5 (150-250 μm).

As Figuras 4.8 – 4.10 apresentam a morfologia dos grânulos das massas cerâmicas MR, M20 e M47,5, respectivamente, obtidas via microscopia eletrônica de varredura. Os grânulos são formados a partir da umidificação das partículas que se aglomeram em torno de um núcleo. A principal causa da aglomeração é a coesão entre as camadas de umidade que encobre as partículas. Assim, os grânulos são compostos de partículas primárias ligadas entre si por meio de forças superficiais (Van der Waals ou eletrostáticas entre partículas, ou ainda forças de capilaridade devido à presença de líquido dentro do grânulo (Sampaio et al., 2007).

Pode-se observar que os grânulos formados via granulação a seco apresentam morfologia irregular.

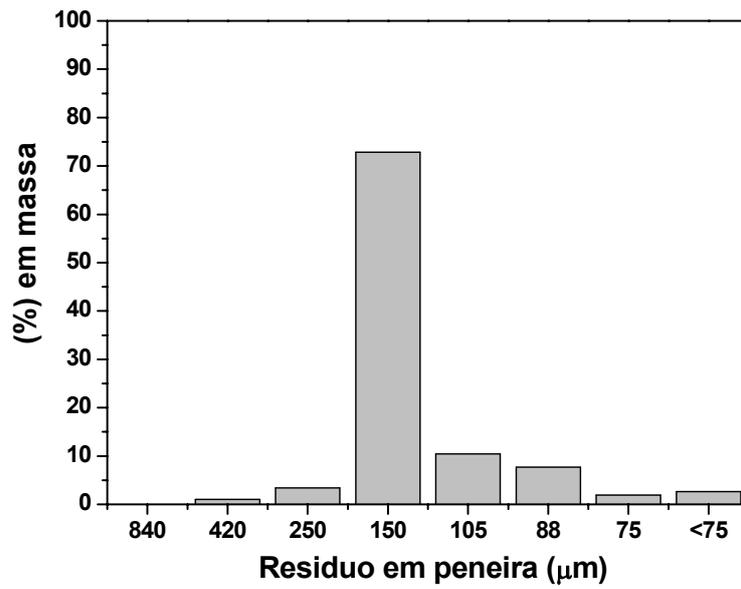


Figura 4.2 - Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica MR.

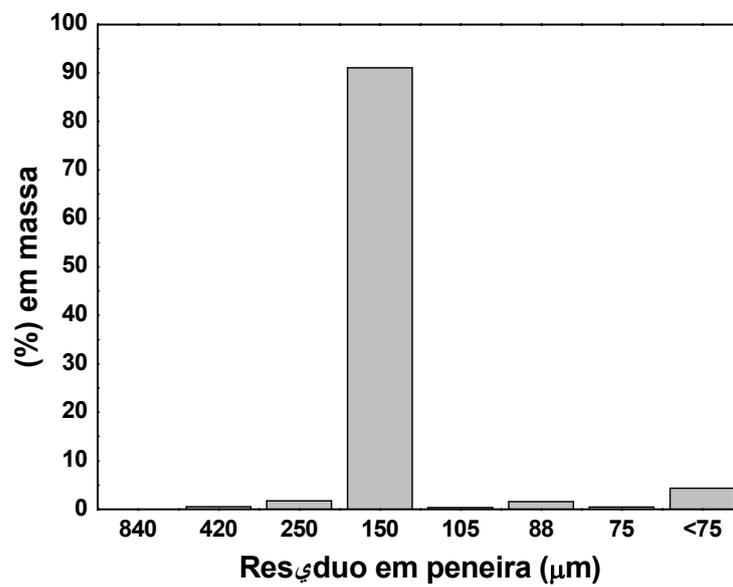


Figura 4.3 - Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M10.

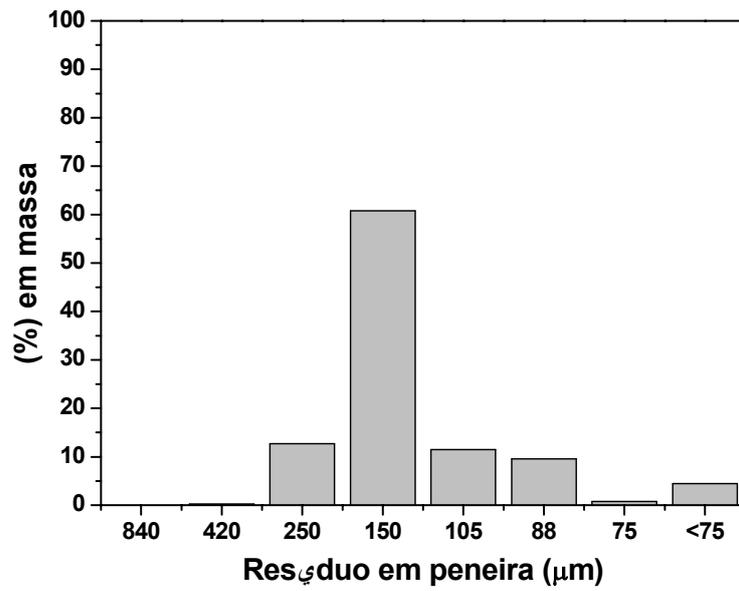


Figura 4.4 - Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M20.

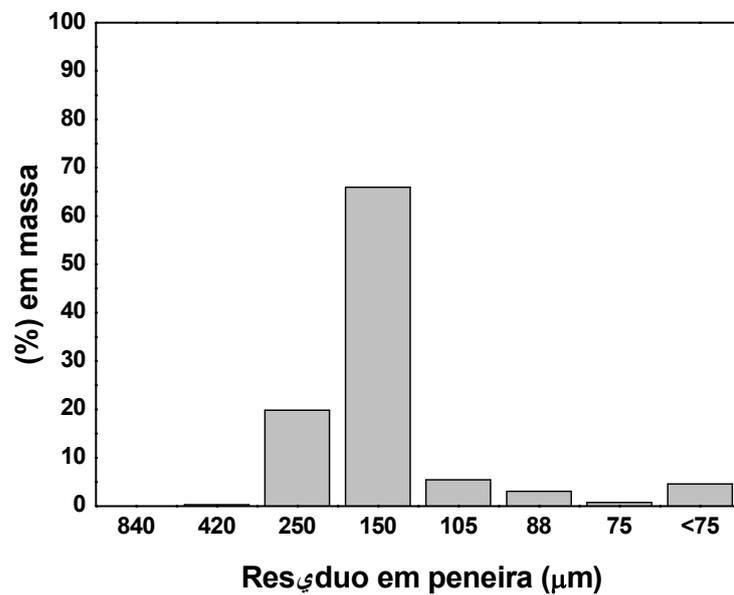


Figura 4.5 - Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M30.

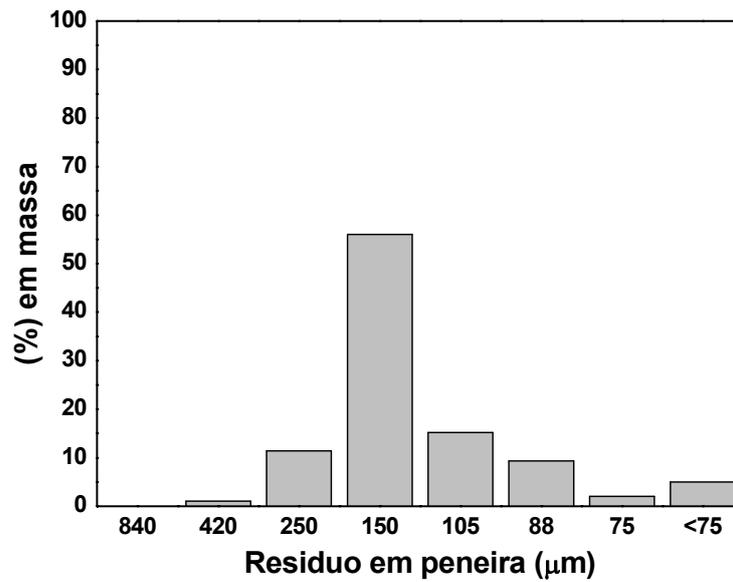


Figura 4.6 – Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M40.

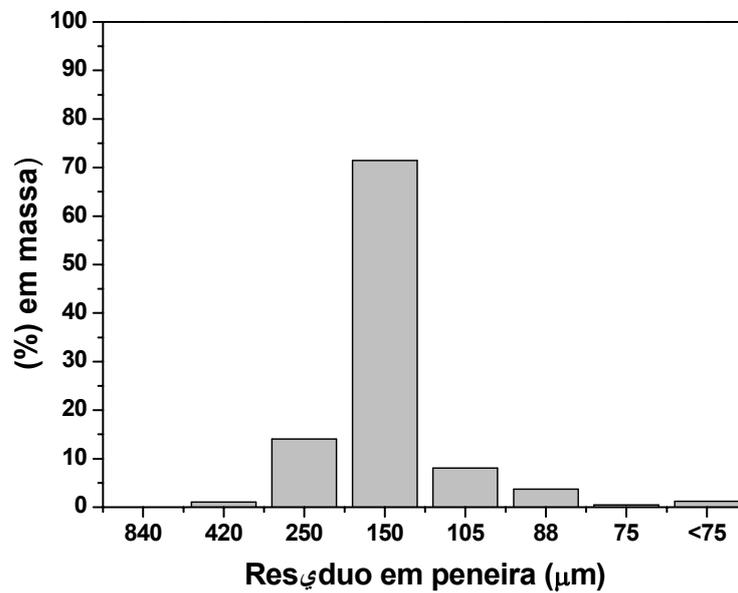


Figura 4.7 - Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica M47,5.

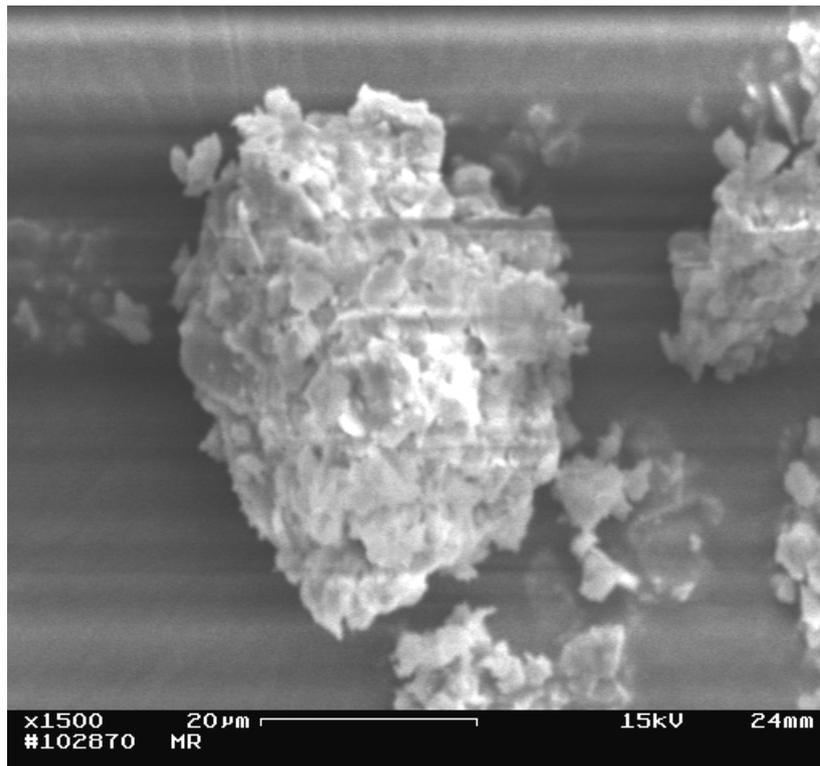


Figura 4.8 – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MR.

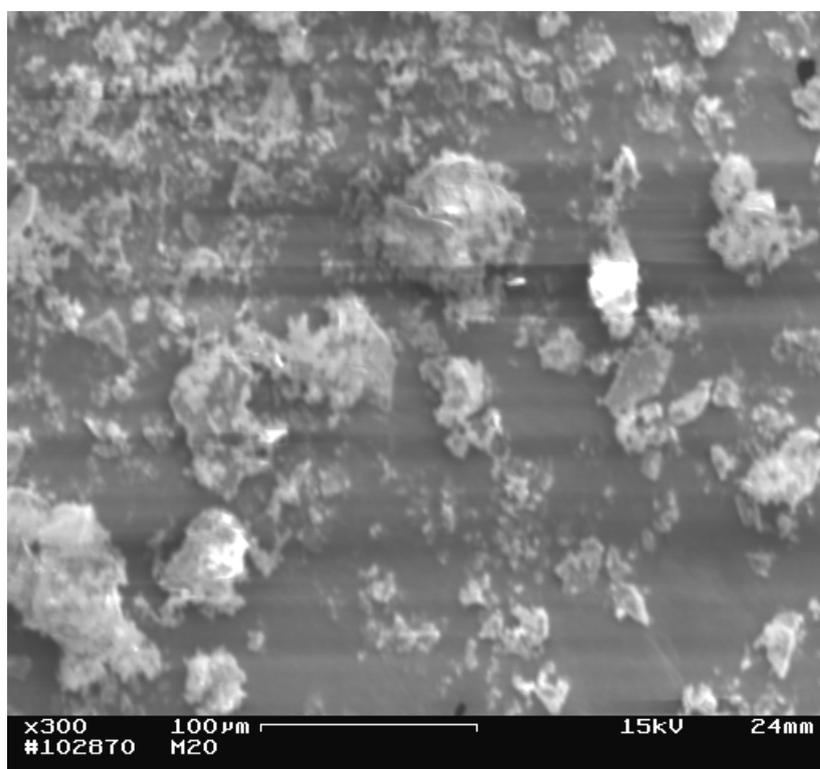


Figura 4.9 – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica M20.

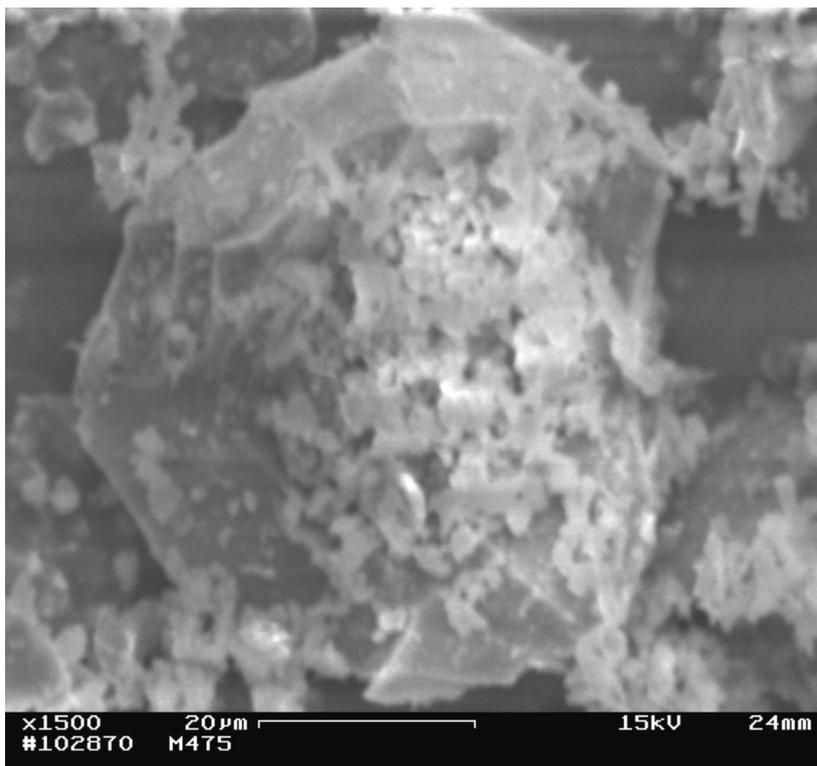


Figura 4.10 – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica M47,5.

A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos para a massa específica aparente dos grânulos (MEAG), massa específica vibrada (MEV), índice de Hausner (IH) e resíduo de peneira (R) das massas cerâmicas preparadas.

Tabela 4.4 - Valores de algumas características das massas cerâmicas preparadas.

Massa Cerâmica	Características dos Pós			
	MEAG (g/cm ³)	MEV (g/cm ³)	IH	R (%)
MR	0,386	0,419	1,086	0,72
M10	0,434	0,440	1,037	0,46
M20	0,422	0,438	1,037	1,08
M30	0,414	0,422	1,019	0,78
M40	0,410	0,418	1,019	1,30
M47,5	0,408	0,411	1,007	1,06

O índice de Hausner que corresponde à relação entre MEV / MEAG está fundamentalmente relacionado à escoabilidade do pó granulado (Vari, 2004). Quanto maior a escoabilidade mais facilmente as partículas tendem a se mover. Os resultados indicam que todas as massas cerâmicas apresentaram valores de IH

próximos de 1. Isto indica que as massas granuladas por meio do processo via seca apresentam uma boa fluidez. Os resultados também mostram que o efeito do resíduo de rocha ornamental foi o de diminuir o valor do IH.

Na Tabela 4.4 são dados também os valores de resíduo em peneira de 63 μm (250 mesh, ABNT) das massas cerâmicas. Os resultados mostram que as massas cerâmicas apresentam baixo resíduo de peneira (0,46 – 1,30 %). Isto confirma o bom nível de cominuição (Fig. 4.1) das massas cerâmicas. Em geral se observa uma leve tendência de aumento do resíduo de peneira com a incorporação do resíduo de rocha ornamental. Ressalta-se também que os valores obtidos de resíduo de peneira ($> 63 \mu\text{m}$) das massas cerâmicas estão dentro da faixa apropriada para fabricação de piso cerâmico vitrificado (ABNT, 1984).

4.3 – Propriedades Tecnológicas Após Processo de Secagem

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos para massa específica “bulk” (MEB), retração linear de secagem (RLs) e tensão de ruptura à flexão (σ_s) dos corpos cerâmicos secos. Para cálculo das propriedades após secagem foram utilizados cinco corpos de prova de cada composição. No sentido de propiciar melhor visualização dessas propriedades tecnológicas foram construídos os gráficos mostrados nas Figuras 4.11 – 4.13.

Pode-se observar que os valores da massa específica bulk dos corpos cerâmicos após secagem praticamente não são alterados com a variação da composição das massas cerâmicas preparadas. Ressalta-se ainda que os valores de MEB obtidos (1,83 – 1,87 g/cm^3) são próximos dos valores recomendados para fabricação de piso cerâmico vitrificado ($> 1,90 \text{ g}/\text{cm}^2$) (ITC, 2003). Os valores de retração linear de secagem estão compreendidos dentro da faixa adequada para piso cerâmico vitrificado ($< 0,3 \%$) (ITC, 2003). Isto é importante uma vez que contribui para evitar trincas, fissuras e empenamentos nos corpos cerâmicos.

Já os valores de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos secos estão compreendidos na faixa de 0,22 – 0,29 MPa. Estes valores são inferiores aos recomendados para fabricação de piso cerâmico vitrificado ($> 1 \text{ MPa}$) (Dondi, 2003). Isso ocorreu devido à baixa umidade dos corpos de prova, causada pela demora para realização do teste de tensão de ruptura à flexão, por problemas técnicos no aparelho. Verifica-se ainda uma leve tendência de diminuição da tensão de ruptura com a incorporação do resíduo de rocha ornamental.

Tabela 4.5 – Propriedades tecnológicas após secagem.

Massa Cerâmica	MEB (g/cm ³)	RLs (%)	σ_s (MPa)
MR	1,86	0,15	0,24
M10	1,87	0,17	0,29
M20	1,83	0,17	0,24
M30	1,85	0,17	0,24
M40	1,84	0,21	0,22
M47,5	1,85	0,20	0,29

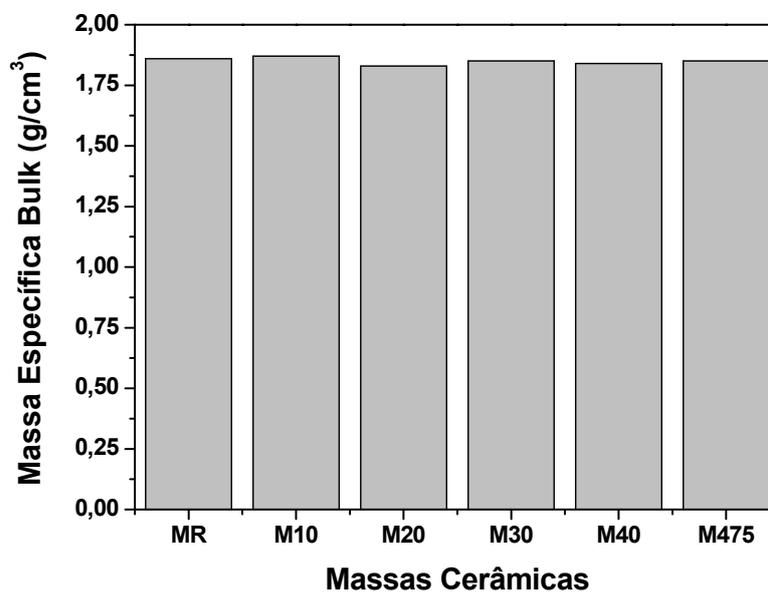


Figura 4.11 – Massa específica “bulk” dos corpos cerâmicos após secagem.

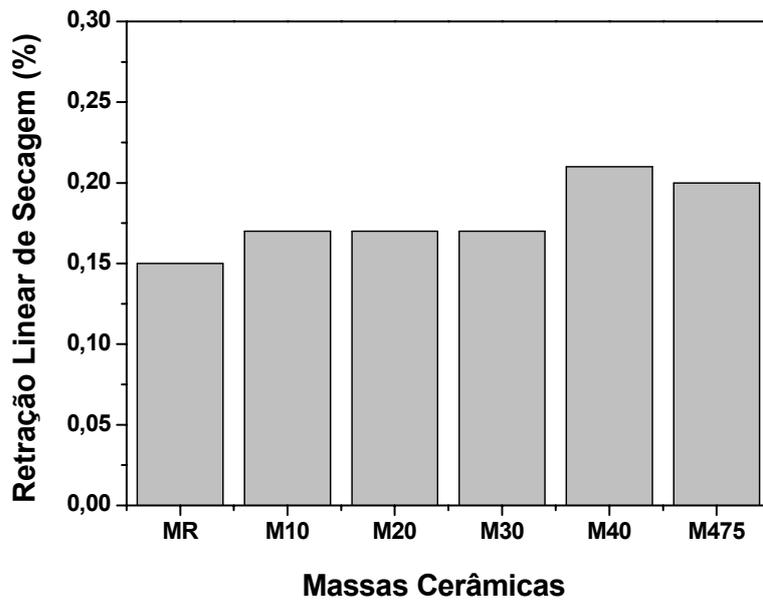


Figura 4.12 – Retração linear dos corpos cerâmicos após secagem.

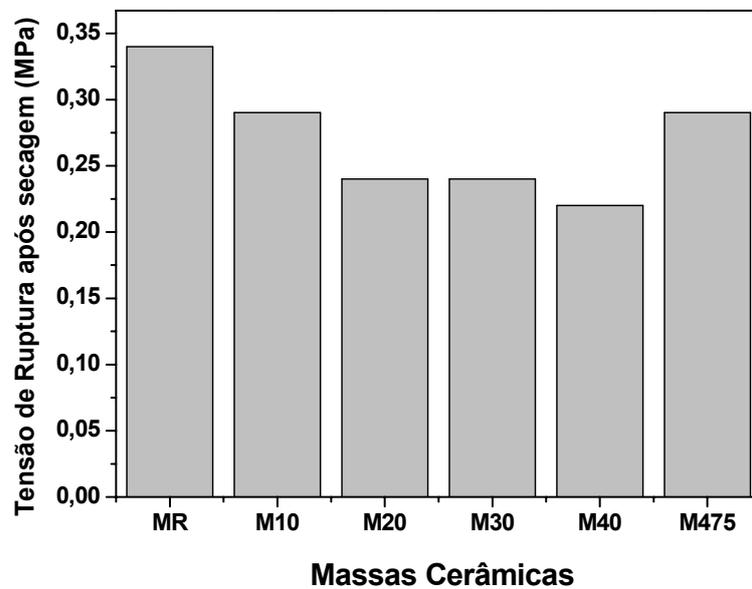


Figura 4.13 – Tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos após secagem.

4.4 – Propriedades Tecnológicas Após Processo de Sinterização

As seguintes propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos sinterizados foram determinadas: Retração linear de queima (RL_q), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA) e tensão de ruptura à flexão (σ_q). Estas propriedades são importantes para se acompanhar o comportamento de densificação dos corpos cerâmicos. Nos ensaios citados acima foram utilizados cinco corpos de prova de cada composição em cada temperatura de sinterização e foi calculada a média e o desvio padrão.

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados obtidos para as propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos após sinterização nas temperaturas entre 1190 – 1250 °C, e com incorporação de resíduo de rocha ornamental entre 0 e 47,5 % em peso. Pode-se notar que as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos são influenciadas tanto pela composição da massa, quanto pela temperatura de sinterização. Isto pode ser melhor visualizado nos gráficos das Figuras 4.14 – 4.22.

Nas Figuras 4.14 – 4.19 são apresentados os diagramas de gresificação para as massas cerâmicas preparadas no presente trabalho. Estes diagramas são importantes para auxiliar na avaliação dos efeitos da temperatura de sinterização e do resíduo de rocha ornamental nas diferentes massas cerâmicas estudadas.

Na Figura 4.14 se pode observar claramente o efeito significativo da temperatura de sinterização sobre a retração linear e absorção de água dos corpos cerâmicos da massa de referência (MR). A retração linear dos corpos cerâmicos variou de 5,03 a 6,99 %. Estes valores são importantes uma vez que se encontram dentro da faixa ótima de retração linear (Dondi, 2003) para fabricação de piso cerâmico vitrificado de alta qualidade. O efeito da temperatura de sinterização foi o de aumentar o grau de sinterização dos corpos cerâmicos. Os resultados também mostram que a absorção de água, que está relacionada ao nível de porosidade aberta dos corpos cerâmicos, é fortemente alterada com a temperatura de queima. O efeito da temperatura de sinterização foi o de reduzir a porosidade aberta dos corpos cerâmicos. Isto ocorreu devido à formação de grande quantidade de líquido, que tende a permear e preencher a porosidade aberta das peças cerâmicas por meio de forças de capilaridade. Após resfriamento, o líquido se transforma em vidro.

Na Figura 4.15 observa-se que a massa cerâmica M10 possui maior retração de queima se comparada com a massa MR. Isto se deve a substituição de parte da albita ser substituída por resíduo de rocha ornamental. O resíduo de rocha possui

em sua composição química um alto teor de K_2O (8,50 % em peso) atuando como fundente. A utilização deste resíduo faz com que aumente a formação de fase líquida que irá preencher progressivamente os poros abertos, e conseqüentemente, irá ocorrer um aumento da densidade aumentando a retração linear de queima a medida que se aumenta a temperatura de sinterização das peças.

Nas Figuras 4.16-4.19 são mostrados os diagramas de gresificação para as massas cerâmicas M20, M30, M40 e M47,5. Pode-se observar que com aumento no percentual de resíduo de rocha ornamental, a retração linear de queima é aumentada significativamente enquanto que a absorção de água diminui aproximando-se de zero. Na temperatura de 1190 °C está ocorrendo um aumento na formação de fase líquida, provocado pelo alto teor de K_2O presente no resíduo utilizado como fundente. Esse aumento da fase líquida irá preencher os poros abertos da peça. A medida que a temperatura é aumentada, a viscosidade da fase líquida diminui, facilitando sua propagação no interior da peça cerâmica. Entre 1230 a 1250 °C foram obtidos os melhores valores de absorção de água 0,50 – 0,01 %, estando dentro da faixa de pisos de alta qualidade como grês porcelanato. A retração linear variou de 7,45 – 9,58 % que também está dentro da faixa aceitável para grês porcelanato. Dessa forma, pode-se afirmar que, de acordo com as curvas de gresificação, as massas cerâmicas elaboradas no presente trabalho apresentam boa estabilidade dimensional.

Na Figura 4.20 é mostrada a influência do tipo de massa cerâmica e da temperatura de sinterização sobre a massa específica aparente dos corpos cerâmicos obtidos. Comparando-se as massas MR, M10, M20, e M30, observa-se que a massa M30 apresentou maiores valores de massa específica aparente, seguida de M20, M10 e MR em todas as temperaturas. Isto está relacionado com o aumento da formação de fase líquida, devido o aumento da adição de resíduo formar composições eutéicas. Já as massas M40 e M47,5 mantiveram o mesmo valor de massa específica aparente ($2,45 \text{ g/cm}^3$) que a massa M30 a 1230 °C. Na temperatura máxima de sinterização de 1250 °C as massas M20, M30, M40 e M47,5 tiveram uma ligeira baixa de massa específica aparente em relação a 1230 °C, em conseqüência da baixa viscosidade da fase líquida em altas temperaturas promover a formação de porosidade fechada.

Tabela 4.6 – Propriedades físico-mecânicas das peças cerâmicas sinterizadas.

Amostras	Retração Linear de Queima (%)			
	1190 °C	1210 °C	1230 °C	1250 °C
MR	5,03 ± 0,16	5,70 ± 0,09	6,06 ± 0,06	6,99 ± 0,08
M10	5,76 ± 0,10	6,42 ± 0,10	7,48 ± 0,17	7,89 ± 0,20
M20	7,45 ± 0,16	8,34 ± 0,08	8,86 ± 0,26	9,01 ± 0,22
M30	7,86 ± 0,13	8,72 ± 0,11	9,06 ± 0,12	8,99 ± 0,11
M40	8,42 ± 0,16	9,22 ± 0,13	9,58 ± 0,24	8,90 ± 0,12
M47,5	8,65 ± 0,18	9,48 ± 0,15	9,58 ± 0,07	8,71 ± 0,15
Amostras	Absorção de Água (%)			
	1190 °C	1210 °C	1230 °C	1250 °C
MR	7,78 ± 0,53	6,47 ± 0,21	4,54 ± 0,17	3,39 ± 0,42
M10	6,59 ± 0,38	4,80 ± 0,39	2,46 ± 0,23	2,06 ± 0,25
M20	3,25 ± 0,30	1,51 ± 0,12	0,50 ± 0,22	0,13 ± 0,08
M30	2,73 ± 0,22	0,86 ± 0,15	0,19 ± 0,05	0,01 ± 0,01
M40	2,35 ± 0,36	0,60 ± 0,29	0,17 ± 0,06	0,01 ± 0,01
M47,5	1,58 ± 0,31	0,34 ± 0,09	0,07 ± 0,05	0,01 ± 0,01
Amostras	Massa Específica Aparente (g/cm ³)			
	1190 °C	1210 °C	1230 °C	1250 °C
MR	2,15 ± 0,04	2,18 ± 0,03	2,24 ± 0,01	2,29 ± 0,04
M10	2,17 ± 0,01	2,23 ± 0,01	2,30 ± 0,07	2,36 ± 0,02
M20	2,29 ± 0,01	2,37 ± 0,01	2,42 ± 0,01	2,41 ± 0,01
M30	2,34 ± 0,02	2,42 ± 0,01	2,45 ± 0,01	2,43 ± 0,01
M40	2,36 ± 0,02	2,44 ± 0,01	2,45 ± 0,01	2,39 ± 0,01
M47,5	2,40 ± 0,02	2,45 ± 0,02	2,45 ± 0,01	2,37 ± 0,02
Amostras	Porosidade Aparente (%)			
	1190 °C	1210 °C	1230 °C	1250 °C
MR	14,66 ± 2,85	14,05 ± 0,39	10,16 ± 0,36	7,75 ± 0,86
M10	14,36 ± 0,74	11,05 ± 0,63	5,38 ± 0,61	4,88 ± 0,63
M20	7,20 ± 0,94	3,59 ± 0,28	1,23 ± 0,54	0,34 ± 0,19
M30	6,38 ± 0,48	2,09 ± 0,35	0,47 ± 0,12	0,03 ± 0,04
M40	5,59 ± 0,81	1,67 ± 0,50	0,42 ± 0,14	0,01 ± 0,03
M47,5	3,79 ± 0,71	0,84 ± 0,20	0,17 ± 0,12	0,03 ± 0,04
Amostras	Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)			
	1190 °C	1210 °C	1230 °C	1250 °C
MR	31,82 ± 2,24	29,42 ± 1,15	38,40 ± 3,16	33,63 ± 3,90
M10	33,86 ± 4,98	38,16 ± 0,83	46,39 ± 4,58	37,90 ± 0,73
M20	39,15 ± 3,80	40,14 ± 3,72	50,71 ± 3,66	55,78 ± 8,97
M30	39,22 ± 5,11	47,12 ± 6,69	47,49 ± 3,95	60,51 ± 3,17
M40	48,40 ± 4,71	47,35 ± 4,10	66,82 ± 7,44	57,39 ± 5,18
M47,5	48,72 ± 3,25	53,58 ± 7,94	67,18 ± 2,58	53,85 ± 3,73

Na Figura 4.21 pode ser observado o comportamento da porosidade aparente em função da temperatura de sinterização e do tipo de massa cerâmica. Comparando as massas cerâmicas MR, M10, M20, M30, M40 e M47,5 (com teores crescentes de resíduo de rocha ornamental). Pode ser observado que à medida que se aumenta o percentual de resíduo de rocha ornamental, a porosidade aparente diminui. Isto ocorre para todas as temperaturas de sinterização e atinge valores próximos à zero na temperatura de 1230 e 1250 °C. Nota-se que tanto a influência do tipo de massa formulada, quanto à influência da temperatura de sinterização, assemelham-se ao comportamento para a absorção de água. As duas propriedades estão diretamente ligadas com a viscosidade da fase líquida. Se a fase líquida for muito viscosa ela irá preencher os poros de forma lenta e não ocorre o aprisionamento de gases, caso contrário irá ocorrer aprisionamento de gases podendo causar expansão dos gases em altas temperaturas de sinterização, aumentando a porosidade.

Na Figura 4.22 é mostrada a influência do tipo de massa e da temperatura de sinterização sobre a tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos obtidos. Pode ser observado que os valores desta importante propriedade aumentaram à medida que foi aumentado o percentual de resíduo incorporado à massa cerâmica de referência MR (variando de 31,82 a 48,72 MPa). Com o aumento da temperatura de sinterização para 1210 °C, os valores de tensão de ruptura à flexão aumentaram ainda mais (variando de 29,52 a 53,58 MPa), devido a maior formação de fase líquida que resulta numa maior densificação dos corpos cerâmicos. Nas temperaturas de 1230 e 1250 °C ocorreram oscilações nos valores de tensão de ruptura à flexão, devido o resíduo de rocha ornamental ser rico em sílica livre e, também, por se tratar de um ciclo de queima rápido (< 60 min). Isto faz com que as partículas de quartzo remanescentes se tornassem concentradoras de tensões, resultando na diminuição da resistência mecânica. Apesar destas variações, todas as massas cerâmicas obtiveram resultados satisfatórios sendo classificadas quanto a esta propriedade segundo a norma NBR 13818 como grês porcelanato, grês ou semi-grês, dependendo da temperatura de queima e teor de resíduo adicionado.

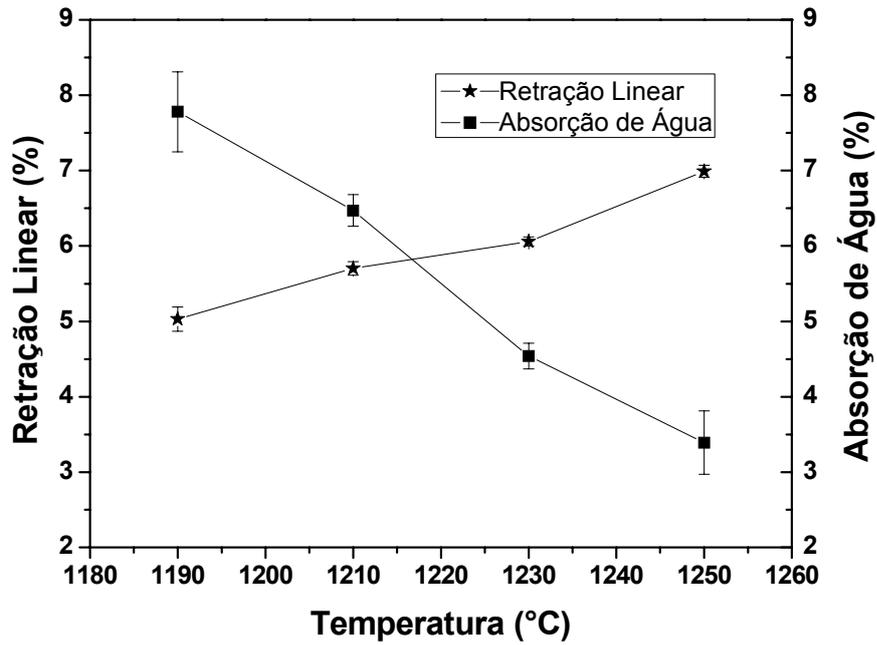


Figura 4.14 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MR.

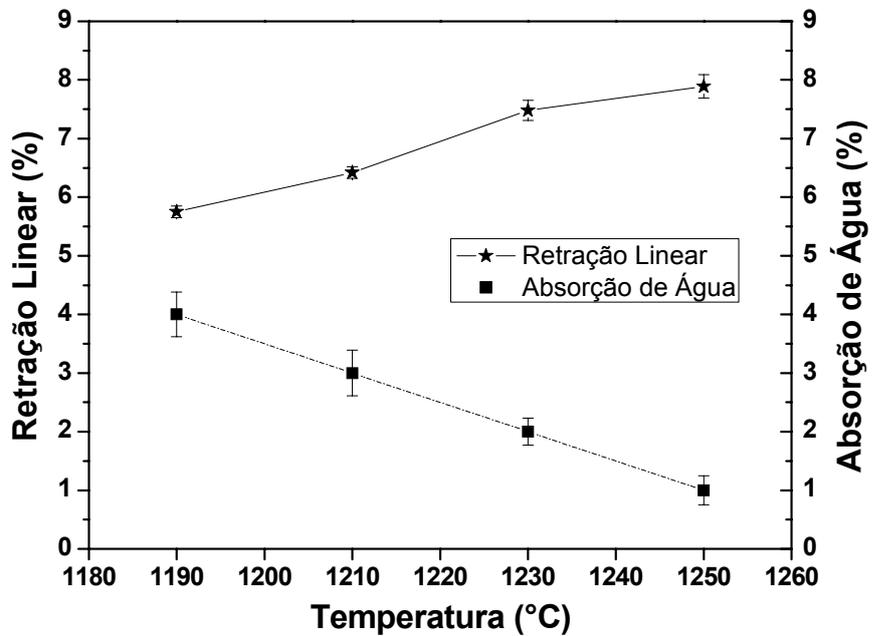


Figura 4.15 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica M10.

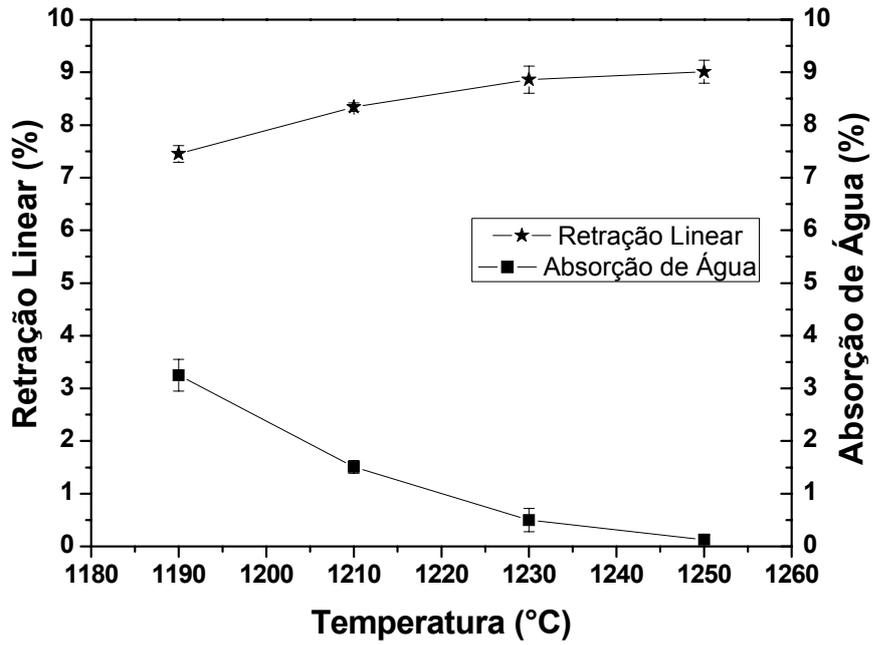


Figura 4.16 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica M20.

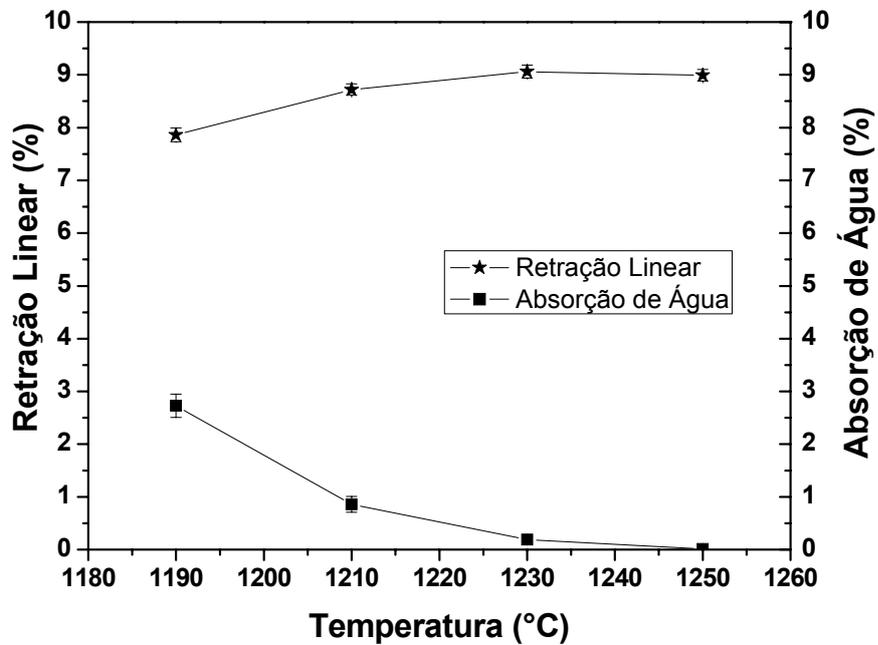


Figura 4.17 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica M30.

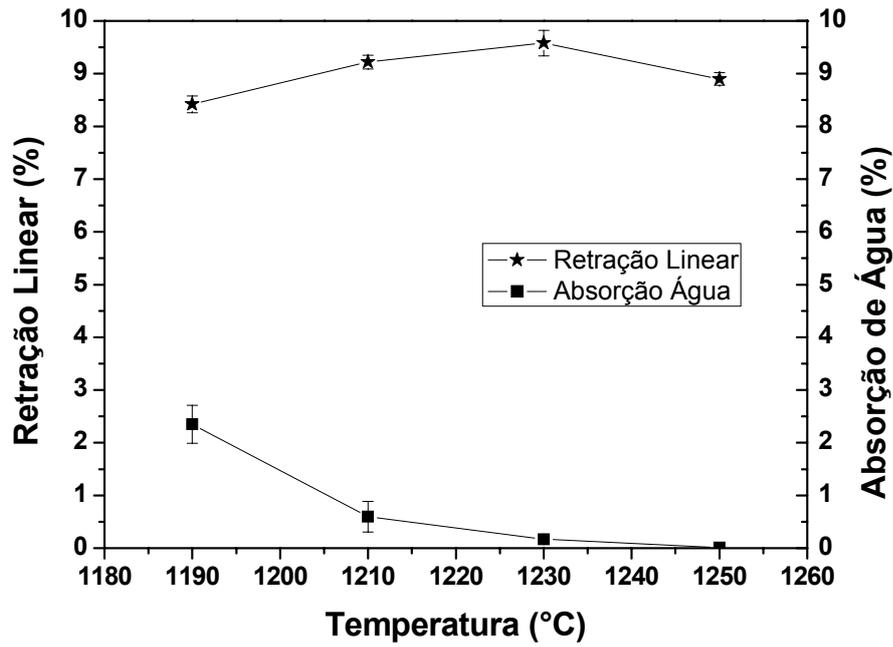


Figura 4.18 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica M40.

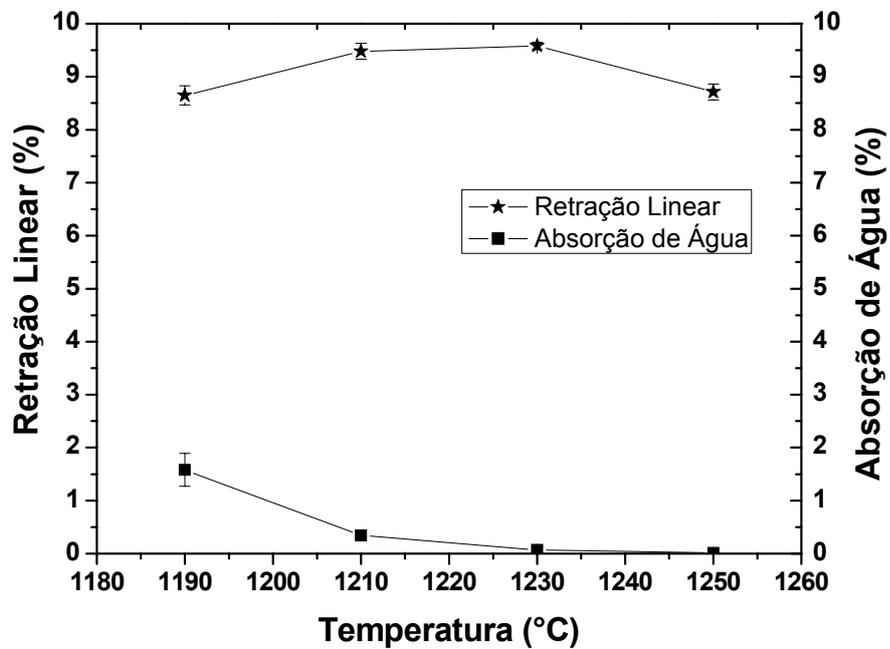


Figura 4.19 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica M47,5.

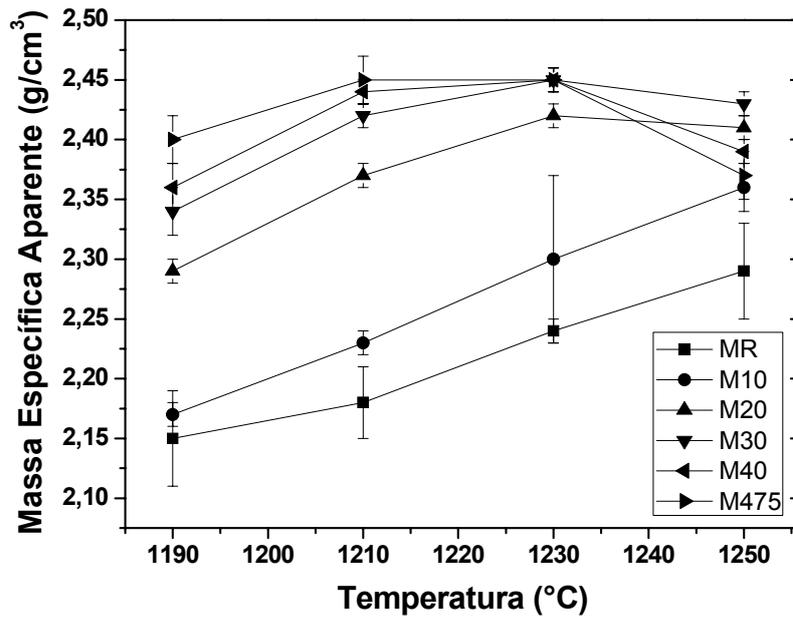


Figura 4.20 – Massa específica aparente em função da adição de resíduo e temperatura de sinterização.

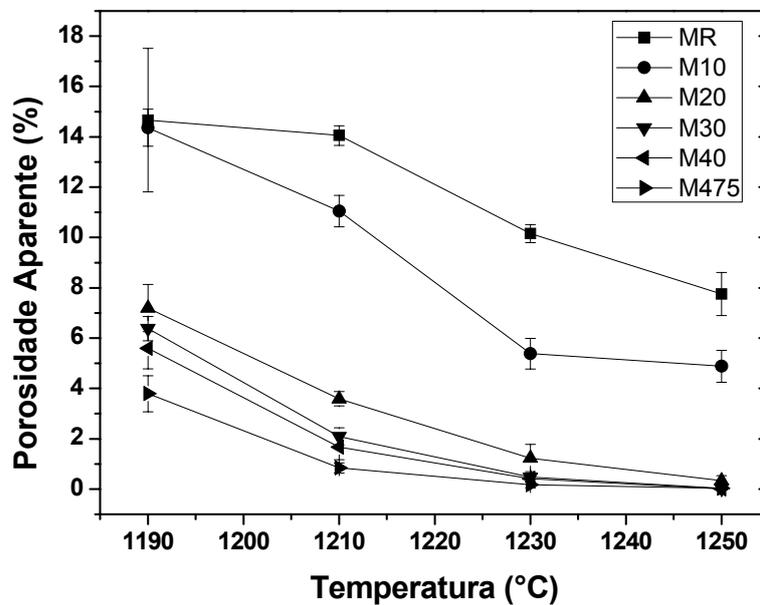


Figura 4.21 - Porosidade aparente em função da adição de resíduo e temperatura de sinterização.

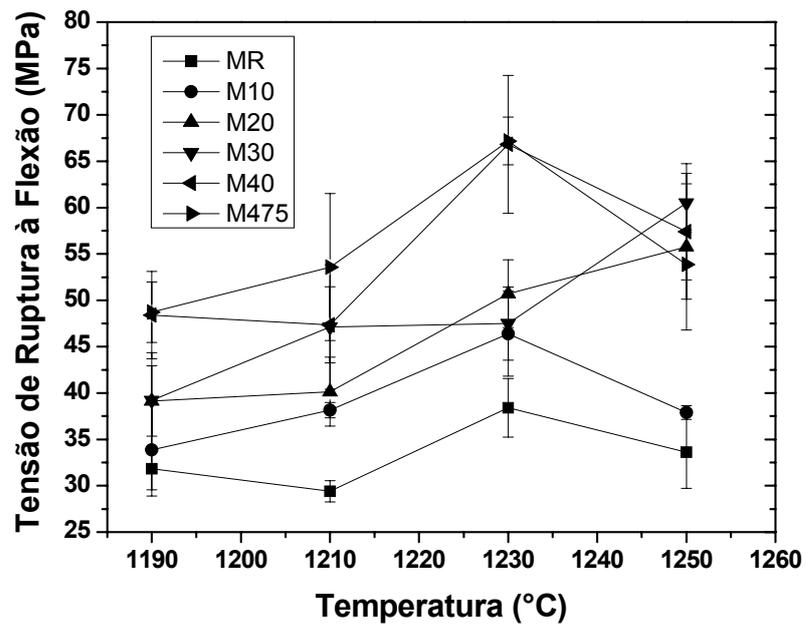


Figura 4.22 – Tensão de ruptura à flexão em função da adição de resíduo e temperatura de sinterização.

4.5 – Análise Visual das Tonalidades dos Corpos Cerâmicos

No presente trabalho foi estudado a viabilidade da substituição do feldspato sódico (albita) por resíduo produzido no corte de rocha ornamental em massa cerâmica para piso cerâmico vitrificado. Uma característica importante dos corpos cerâmicos (biscoitos) é a cor após processo de sinterização. Isto é particularmente importante pelo fato de que geralmente os corpos cerâmicos são submetidos a processo de esmaltação. Neste trabalho foi usado um resíduo proveniente do corte de rochas ornamentais da região Noroeste Fluminense (Santo Antônio de Pádua-RJ). O resíduo foi coletado na empresa fornecedora na forma natura, ou seja, na forma de uma lama. Após processo de secagem, o resíduo foi transformado num pó fino de cor cinza.

Na Figura 4.23 são apresentados os padrões de tonalidades das cores dos corpos cerâmicos após processo de secagem em 110 °C, para todas as massas cerâmicas estudadas. Nesta figura é observado que a massa cerâmica de referência (MR) isenta de resíduo apresenta uma tonalidade clara. Trata-se de uma massa cerâmica para piso vitrificado tipicamente de queima clara. Pode-se observar também que a substituição da albita pelo resíduo de rocha ornamental tende a alterar a tonalidade dos corpos cerâmicos. Isto é particularmente mais acentuado a partir da massa cerâmica M30. Verifica-se o escurecimento da tonalidade com o incremento do resíduo. Isto se deve a substituição da albita que é branca pelo resíduo que é cinza.

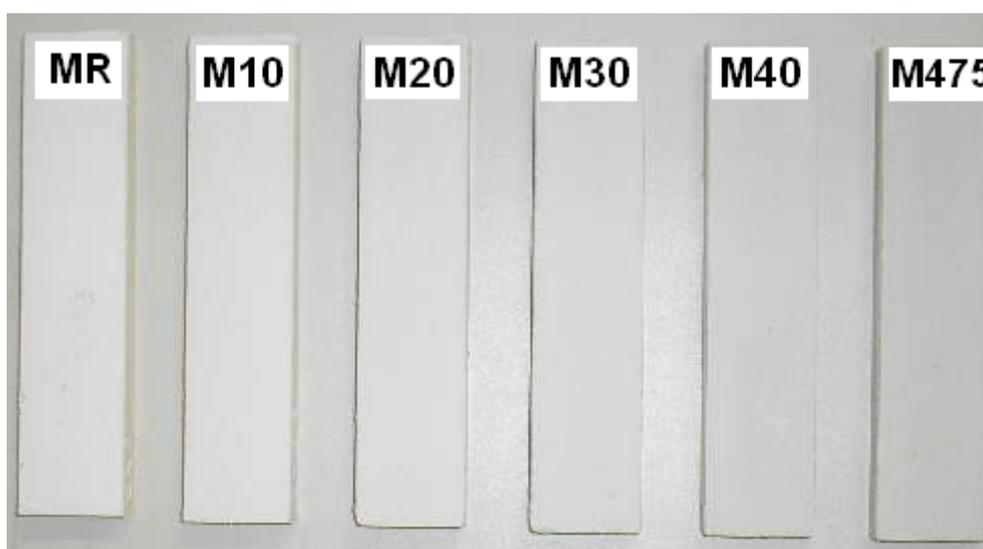


Figura 4.23 – Tonalidades das cores dos corpos cerâmicos após secagem.

Na Figura 4.24 são apresentados os padrões de tonalidades das cores dos corpos cerâmicos após processo de sinterização em 1250 °C, para todas as massas cerâmicas estudadas. Nota-se claramente o efeito da adição do resíduo na tonalidade dos corpos cerâmicos. Quanto mais resíduo é adicionado, maior é o escurecimento dos corpos cerâmicos. Isto se deve a composição química do resíduo. De acordo com a Tabela 4.1, o resíduo de rocha ornamental contém mais óxido de ferro e óxido de cálcio do que a albita. A presença do óxido de ferro certamente influenciou a tonalidade dos corpos cerâmicos. Por outro lado, o óxido de cálcio que é um material altamente reativo em composições de piso vitrificado, tende a acentuar o efeito cromóforo do óxido de ferro.

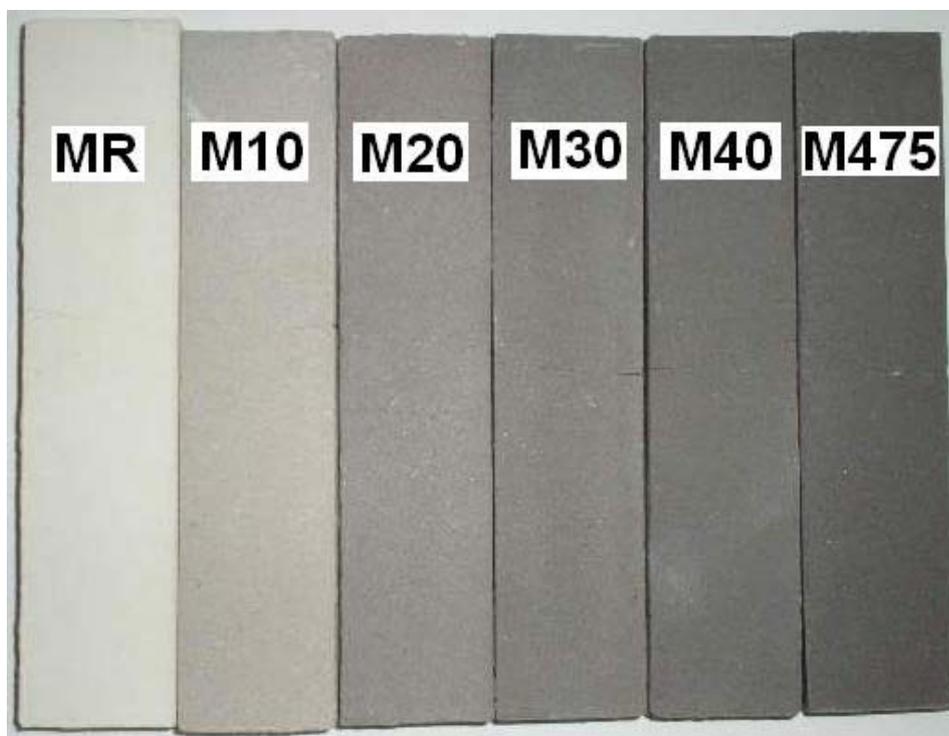


Figura 4.24 - Tonalidades das cores dos corpos cerâmicos sinterizados em 1250 °C incorporados com resíduo de rocha ornamental.

Na Figura 4.25 são apresentados os padrões de tonalidades das cores dos corpos cerâmicos após processo de sinterização entre 1190 – 1250 °C para massa cerâmica de referência. Pode-se observar que com a mudança na temperatura máxima de queima praticamente não há mudanças nas tonalidades das peças cerâmicas. Isto se deve ao fato de que as matérias-primas utilizadas possuem baixo teor de óxido de ferro, resultando numa queima na cor clara.

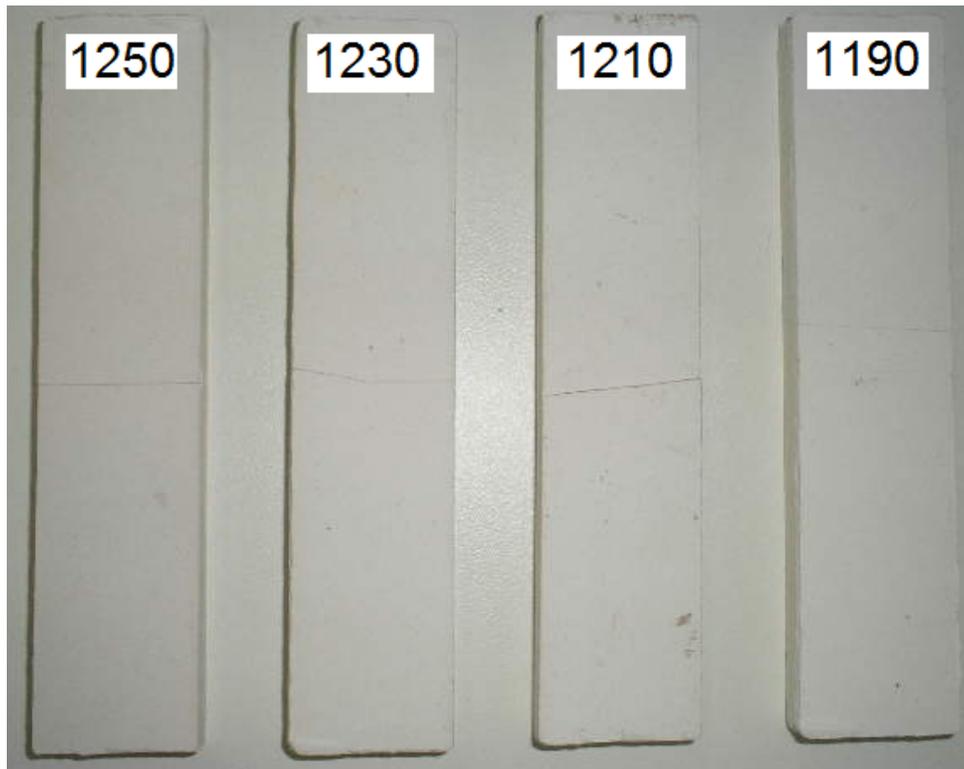


Figura 4.25 - Tonalidades das cores dos corpos cerâmicos de MR sinterizados entre 1190 - 1250 °C.

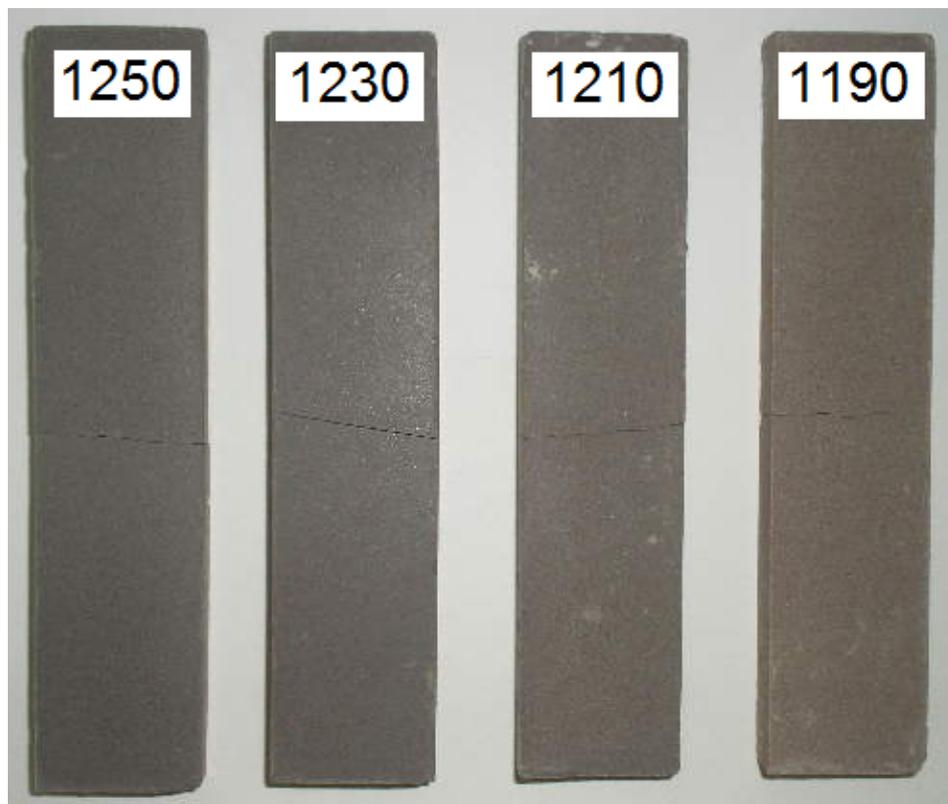


Figura 4.26 - Tonalidades das cores dos corpos cerâmicos de M47,5 sinterizados entre 1190 - 1250 °C.

Na Figura 4.26 são apresentados os padrões de tonalidades das cores dos corpos cerâmicos após processo de sinterização entre 1190 - 1250 °C, para a massa cerâmica M47,5 (substituição total da albita por resíduo de rocha ornamental). Pode-se observar que a substituição da albita por resíduo de rocha ornamental trouxe pequenas mudanças nas tonalidades das peças cerâmicas com a variação da temperatura de queima. Verifica-se uma tendência de maior escurecimento dos corpos cerâmicos. Isto provavelmente deve estar relacionado à presença de óxido de ferro no resíduo de rocha ornamental.

4.6 - Piso cerâmico vitrificado incorporado com resíduo de rocha ornamental

Com base nos resultados apresentados anteriormente, pode-se avaliar a viabilidade do uso das massas cerâmicas estudadas para fabricação de piso cerâmico vitrificado. Neste contexto serão usadas duas propriedades normalmente utilizadas em normas técnicas para classificação de pisos cerâmicos: absorção de água (AA) e tensão de ruptura à flexão (σ). Ainda, será usada a retração linear após sinterização, que embora não seja uma propriedade usada em normas técnicas para classificação de pisos cerâmicos, é uma propriedade importante relacionada à estabilidade dimensional dos corpos cerâmicos.

Os revestimentos cerâmicos vitrificados para pisos fabricados por prensagem de acordo com a norma NBR 13818 (ABNT, 1997) podem ser classificados como: Grês Porcelanato – grupo BIa ($AA \leq 0,5 \%$; $\sigma \geq 35$ MPa); Grês - grupo BIb ($0,5 \% \leq AA \leq 3,0 \%$; $\sigma \geq 27$ MPa); Semi-Grês – grupo BIIa ($3,0\% \leq AA \leq 6,0 \%$; $\sigma \geq 27$ MPa); e Semi-Poroso grupo BIIb ($6,0 \% \leq AA \leq 10,0 \%$; $\sigma \geq 22$ MPa). Já a retração linear dos corpos cerâmicos deve preferencialmente estar compreendida entre 5 – 9 % (Dondi, 2003).

Na Tabela 4.7 são apresentados os possíveis tipos de pisos vitrificados em termos da composição da massa cerâmica e da temperatura de sinterização. Ressalta-se que de um modo geral todos os corpos cerâmicos sinterizados apresentaram boa estabilidade dimensional com valores de retração linear dentro da faixa recomendada para pisos vitrificados.

Tabela 4.7 – Tipos de pisos cerâmicos obtidos para as massas cerâmicas preparadas.

Massa Cerâmica	1190 °C	1210 °C	1230 °C	1250 °C
MR	BIIb	BIIb	BIIa	BIIb
M10	BIIb	BIIa	BIIb	BIIb
M20	BIIa	BIIb	BIIa	BIIa
M30	BIIb	BIIb	BIIa	BIIa
M40	BIIb	BIIb	BIIa	BIIa
M47,5	BIIb	BIIa	BIIa	BIIa

Verifica-se que a massa cerâmica de referência (MR) atinge as seguintes especificações de pisos em função da temperatura de sinterização: BIIb (1190 – 1210 °C), BIIa (1230 °C) e BIIb (1250 °C). Nota-se claramente o efeito da adição do resíduo de rocha ornamental sobre o tipo de piso cerâmico. À medida que o resíduo de rocha ornamental substitui a albita na formulação da massa cerâmica, são obtidos pisos de maior qualidade em temperaturas mais baixas. Na massa cerâmica M10 é possível obter piso BIIb – grês numa temperatura mais baixa (1230 °C) em relação a massa de referência MR. Nas massas cerâmicas M20, M30 e M40 são alcançadas as especificações de grês porcelanato – BIIa entre 1230 – 1250 °C. A massa M47,5 foi a que obteve melhor resultado. Comparando com as demais massas pode-se verificar que foi possível obter piso BIIa – grês porcelanato a 1210 °C, o que só era possível a partir de 1230 °C. A diminuição da temperatura máxima de sinterização das peças vitrificadas traz uma importante economia para a indústria, pois um dos maiores custos do produto final acabado está relacionado ao gasto de energia elétrica durante o processo de sinterização dos pisos vitrificadas.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos nos diversos experimentos realizados neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

O resíduo de rocha ornamental proveniente do município de Santo Antônio de Pádua – RJ usado neste trabalho se mostrou efetivo na substituição parcial ou total de feldspato sódico (albita) na formulação de massas cerâmicas para fabricação de piso cerâmico vitrificado. O resíduo de rocha ornamental é rico em K_2O indicando se tratar de um resíduo de rocha granítica.

As massas cerâmicas preparadas pelo processo via seca apresentaram bom grau de cominuição com a maioria das partículas primárias com tamanho inferior a $63\ \mu\text{m}$, favorecendo a reatividade entre as partículas. A adição do resíduo de rocha ornamental diminuiu a plasticidade das massas cerâmicas ($IP = 15,50 - 14,0\ \%$). Além disso, as massas cerâmicas granuladas possuem uma boa escoabilidade ($IH \rightarrow 1$), onde a maioria dos grânulos apresentarem tamanho de grânulo entre $105 - 250\ \mu\text{m}$.

As peças cerâmicas que foram formuladas com substituição parcial ou total de albita por resíduo de rocha ornamental (massas M10, M20, M30, M40 e M47,5) sinterizaram melhor que as peças cerâmica formuladas sem a incorporação de resíduo de rocha ornamental (massa MR).

O resíduo de rocha ornamental apresentou efeito significativo na densificação e propriedades físico-mecânicas das peças cerâmicas sinterizadas. O aumento progressivo da substituição da albita pelo resíduo de rocha ornamental na composição da massa cerâmica de referência (amostra MR, isenta de resíduo), resultou no aumento da retração linear de queima e massa específica aparente com concomitante diminuição da absorção de água. Isto indica que o resíduo de rocha ornamental usado neste trabalho pode ser considerado um excelente fundente. A resistência mecânica das peças cerâmicas seguiu o comportamento das demais propriedades e aumentou com a adição do resíduo.

Os resultados mostraram que a adição do resíduo de rocha ornamental modifica a classe do tipo de piso cerâmico vitrificado: i) a massa cerâmica de referência (MR) atinge as seguintes especificações de pisos em função da temperatura de sinterização: BIIb (1190 – 1210 °C), BIIa (1230 °C) e BIb (1250 °C); ii) a amostra M10 possibilita a obtenção de piso BIb – grês numa temperatura mais baixa (1230 °C) em relação a massa de referência MR; iii) Nas massas cerâmicas M20, M30 e M40 são alcançadas as especificações de grês porcelanato – BIa entre 1230 – 1250 °C; e iv) A massa cerâmica M47,5 possibilita a obtenção de grês porcelanato numa temperatura de sinterização ainda mais baixa (1210 °C).

A progressiva incorporação de resíduo de rocha ornamental na composição das massas cerâmicas fez com que a tonalidade da cor das peças sinterizadas muda-se de branca para diferentes tonalidades da cor cinza, tornando-as mais escuras de acordo com o percentual de resíduo incorporado.

Por último, a substituição do fundente natural (albita) por resíduo de rocha ornamental em massa cerâmica para piso vitrificado, além de melhorar a qualidade do piso cerâmico, pode ser uma excelente alternativa para resolver o problema ambiental relacionado a este abundante resíduo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade deste trabalho, algumas sugestões são apresentadas a seguir:

Caracterização mineralógica, química e física do resíduo de rocha ornamental no sentido de identificar a sua composição mineralógica.

Caracterização estrutural das amostras por microscopia ótica.

Tentar separar o óxido de ferro da composição do resíduo de rocha ornamental por purificação através de ímãs.

Verificar qual das duas matérias-primas é mais fundente: o feldspato sódico (albita) ou o resíduo de rocha ornamental. Produzir corpos de prova somente com albita e corpos de prova somente com resíduo de rocha ornamental, sinterizar e comparar as propriedades após sinterização.

Determinar a porosidade fechada dos corpos de prova. Avaliar a influência da granulometria e da viscosidade.

Análise microestrutural e de fases das peças cerâmicas sinterizadas através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, no sentido de identificar as fases formadas durante o processo de queima.

Análise ambiental em termos de ensaios químicos (lixiviação e solubilização) das peças cerâmicas, além da determinação da emissão gasosa durante o processo de queima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abadir, M. F., Sallam, E. H., Bakr, I. M. (2002) Preparation of Porcelain Tiles from Egyptian Raw Materials. *Ceramics International* 28: 303-310.

ABNT, NBR 7181-84 Solo: Análise Granulométrica (1984).

Albaro, J. L. A., Fuentea, A. B., Navarro, J. E. E., Medall, F. N. (1987) Bol. Sociedade Espanhola de Cerâmica e Vidro. (26), 31-37.

Albaro, J.L.A. (2000 a) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. *Cerâmica Industrial* 5 (5) Setembro/Outubro: 23-28.

Albaro, J.L.A. (2001 b) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte III: Variáveis do Processo de Compactação. *Cerâmica Industrial* 6, (1) Janeiro/Fevereiro: 15-23.

Albaro, J.L.A. (2001 c) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte IV: Extração da Peça e Resistência Mecânica a Verde. *Cerâmica Industrial* 6 (2) Março/Abril: 46-50.

Albaro, J.L.A. (2001 d) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. *Cerâmica Industrial* 6 (3) Maio/Junho: 26-32.

Anuário Brasileiro de Cerâmica (2007). ABC – Associação Brasileira de Cerâmica: 4-135.

Arantes, F. J. S., Galesi, D. F., Quinteiro, E., Boshi, A. O. (2001) O manchamento e a Porosidade Fechada de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial* 6 (3) Maio/Junho: 18-25.

Barba, A., Fellu, C., Garcia, J. et al. (2002) *Matérias Primas para la Fabricación*

Soportes de Baldosas Cerâmicas. 2º Ed, Castellón-Espanha, Instituto de Tecnología Cerâmica – AICE, 292p.

Berto, A. M. (2000) Adequação das Propriedades de Tintas e Esmaltes ao Sistemas de Aplicação e Técnicas Decorativas. *Cerâmica Industrial* 5 (5) Setembro/Outubro: 11-18.

Borba, C.D.G., Oliveira, A.P.N., Neto, J.B.R., Echude, E.C.F., Alarcón, O.E. (1996). *Estudo de Matérias-Primas Fundentes*. *Cerâmica Industrial* 1, 1: 34-39.

Chatterjee, A., Chitwadgi, S., Kulkarni, M., Kaviraji, A. K. (2001) Efeito da Razão entre Feldspatos Sódico e Potássico no Desenvolvimento de Fases e Microestrutura de Porcelanatos Queimados. *Cerâmica Industrial* 6, 5: 23-26.

Dana, J. D., Hurlbut, J. D. (1978) Manual de Mineralogia, Ed. Livros Técnicos e Científicos S. A., RJ, Brasil 673p.

Dondi, M. (2003) Technological characterization of clay materials: experimental methods and data interpretation. *International Ceramics Journal*, October: 55 – 59.

Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C., Tenório Cavalcante, P. M., (2003) Sintering Mechanism of Porcelain Stoneware Tiles. *Sintering 2003 – An International Conference on the Science, Technology e Applications of Sintering Pennsylvania, EUA;*

Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A., Jazayeri, S. H. (2005) The Use of Nepheline-Syenite in a Body Mix for Porcelain Stoneware Tiles. *Ceramics International*: 31:233-240.

Gardolinski, J. E., Filho, H. P. M., Whypych. F. (2003) Comportamento Térmico da Caulinita Hidratada. *Química Nova*, Vol 26, 1:30-35.

Heck, C. (1996) Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial* 01 (04/05) Agosto/Dezembro: 21-24.

Hutchings, I. M., Xu, Y., Sánchez, E., Itañez, M. J., Quereda, M. F. (2005) Porcelain Tile Microstructure: Implications Polishability. *Journal of the European Ceramic Society*. Article In Press.

ITC – Instituto de Tecnologia Cerâmica (2003) *Curso de Fabricación de Baldosas Cerâmicas por Monocción*. Rio Claro-SP, Brasil.

JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards (2000) – International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A.

Kumar, S., Singh, K. K., Ramachandran, P. (2001) Effect of Fly Ash Additions on the Mechanical and Other Properties of Porcelainised Stoneware Tiles. *Journal of Materials Science* 36: 5917-5922.

Lolli, L., Nasseti, G., Marino, L. F. B. (2000) A Preparação a Seco das Massas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 5 (2) Março/Abril: 23-27.

Luz, A. P., Ribeiro, S. (2006) Comportamento de Queima de Uma Massa Cerâmica Contendo Pó de Vidro Como Fundente Visando a Obtenção de Grês Porcelanato. *48 Congresso Brasileiro de Cerâmica*. Anais de 48 Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba-Pa, Brasil.

Manhães, J. P. V. T., Holanda, J. N. F. (2008) caracterização e classificação de resíduo sódico de pó de rocha granítica gerado na indústria de rochas ornamentais. *Química Nova*, 2008. No Prelo.

Mothé Filho, H. F., Polivanov, H., Mothé, C. G. (2005) Reciclagem de Resíduos Sólidos de Rochas ornamentais. *Anuário do Instituto de Geociências – UERJ*: Vol 28-2/2005 p. 139-151.

Motta, J. F. M., Cabral Jr, M., Tanno, L. C. (1998) Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafios ao Setor Produtivo. *Cerâmica Industrial* 3, (04/06) Julho/Dezembro: 30-38.

Motta, J. F. M, Cabral Jr, M., Tanno, L. C., Zanardo, A. (2002) As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. *Cerâmica Industrial* 7 (1) Janeiro/Fevereiro: 33-40.

Motta, J. F. M, Cabral Jr, M., Tanno, L. C., Zanardo, A., Cuchienrato, G. (2004) As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. *Cerâmica Industrial* 9, (2) Março/Abril: 33-46.

Nassetti, G., Timellini, G. (1992) Granulation of Powders for Whitebody Ceramic Tiles. *Ceramic Engineered Science Proceedings* 12:328-342.

Nassetti, G., Palmonari, C. (1997) Moagem Fina à Seco e Granulação vs. Moagem à Úmido e Atomização na Preparação de Massas de Base Vermelha para Monoqueima Rápida de Pisos Vidrados. *Cerâmica Industrial* 2 (56) Setembro/Dezembro: 11-14.

Norton, F. H. (1973) Introdução à Tecnologia Cerâmica. Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo, 325p.

Oliveira, A. P. N., (1998) Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e tecnológicos. *Cerâmica Industrial* 3 (3) Maio/Junho: 34-41.

Pinheiro B. C. A. (2008) Inertização do Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada em Massas Cerâmicas para Grês Porcelanato. Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. CCT/UENF. Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil.

Riella, H. G., Franjdlich, E. U. de C., Durazzo, M. (2002) Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 7 (3) Maio/Junho: 33-36.

Rodriguez, A. M., Piamaro, S. A., Berg, E. A., Jazayeri, S. H. (2004) Propriedades de Matérias-Primas Seleccionadas para Produção de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial* 9 (1) Janeiro/Fevereiro: 33-38.

Romero, M., Martin-Márquez, J. Rincón, J. M. (2005) Mulita Formation Kinetic from a Porcelain Stoneware Body for Tiles Production, *Journal of the European Ceramic Society*. Article in Press.

Sanchez, E., Garcia, J., Ginés F., Negre F. (1996) Aspectos a Serem Melhorados nas Características e Homogeneidade de Argilas Vermelhas Empregadas na Fabricação de Placas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 01 (03) Julho/Agosto: 13-22.

Sanchez, E. (2003) Considerações Técnicas Sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e Seus Processos de Manufatura. Parte I. *Cerâmica Industrial* 8 (2) Março/Abril: 7-16.

Sanchez, E., Orts, M. J., Garcia-Tem, J., Cantavella, V. (2001) Efeito da Composição de Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades de Produto Final. *Cerâmica Industrial* 6 (5) Setembro/Outubro:15-22.

Sanchez, E. (2003) Considerações Técnicas Sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e Seus Processos de Manufatura. Parte II. *Cerâmica Industrial* 8 (3) Maio/Junho: 17-26.

Santos, P. S (1989). *Ciências e Tecnologia das Argilas*. 2ª edição, São Paulo, Edgard Blücher. V. 01, 408 p.

Sampaio, V. G., Pinheiro, B. C. A., Holanda, J. N. F. (2007). Granulação a seco de uma massa cerâmica para grês porcelanato. *Cerâmica* 53 (2007) 295-299.

Schneider, S J. (1991). *Engineered Materials Handbook- Ceramics and Glass*. USA, ASM Internacional, V.04, 1214 p.

Segadães, A. M., Carvalho, M. A., Acchar, W. (2005) Using Marble and Granite Rejects to Enhance the Porcessing of Clay Products. *Applied Clay Science* 30 (2005) 42-52.

Silva, S. P. (2001) Balanço Mineral Brasileiro.

Vari, A (2004) Raw materials preparation and forming of ceramic tiles, Editore SALA, Modena, Italy.

Voitille, G. F. N (2005) Aplicações do Porcelanato. Universidade Federal do Paraná. <http://burle.arquit.ufpr.br/~alschmid/porcelanato.doc>

Zanelli, C., Dondi, M., Raimondo, M., Beccaluva, L., Vaccaro, C. (2003) Phase Transformations during Liquid Phase Sintering of Porcelain Stoneware Tiles a Petrological Approach. Sintering 2003 – An International Conference on the Science, Technology e Applications of Sintering Pennsylvania, EUA;

Zauberas, R. T., Riella, H. G. (2001) Defeitos de Queima causados pelo Quartzo. Cerâmica Industrial 6, 2: 40-45.