

**DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL E DE FASES DE PISO
CERÂMICO VITRIFICADO INCORPORADO COM RESÍDUO BORRA
DE PETRÓLEO ENCAPSULADA**

ANTONIO JOSÉ DE SOUZA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
NOVEMBRO DE 2012**

**DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL E DE FASES DE PISO
CERÂMICO VITRIFICADO INCORPORADO COM RESÍDUO BORRA
DE PETRÓLEO ENCAPSULADA**

ANTONIO JOSÉ DE SOUZA

“Tese de Doutorado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para a obtenção do Título de Doutor (D Sc.) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
NOVEMBRO DE 2012**

**DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL E DE FASES DE PISO
CERÂMICO VITRIFICADO INCORPORADO COM RESÍDUO BORRA
DE PETRÓLEO ENCAPSULADA**

ANTONIO JOSÉ DE SOUZA

“Tese de Doutorado apresentada ao corpo docente do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências necessárias para a obtenção do Título de Doutor (D. Sc.) em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 26 de Novembro de 2012.

Comissão Examinadora:

Prof. Sidnei José Gomes Sousa (D. Sc, Engenharia e Ciência dos Materiais)
FAETEC - CAMPOS

Prof. Roberto da Trindade Faria Júnior (D. Sc., Física) UENF/LCFIS

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 de Doutorado a minha mãe Maria de Lourdes Souza, a meu pai José Antonio de Souza (em memória) 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 (tios, tias, primos e primas) que me apoiaram e torceram por mim.

Aos meus professores (em especial a minha Prof.^(a) e madrinha Adelaide Santoro Oliveira) que me deram uma boa formação durante toda minha vida escolar.

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

A todos meus amigos pelos momentos de alegria que passamos juntos, comemorando cada etapa que era superada.

Enfim, dedico este Título a todos vocês com muito carinho, pois vocês também fazem parte dessa vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar saúde, inteligência, oportunidade e força pra que eu pudesse superar os obstáculos encontrados durante essa caminhada e poder concluir o Doutorado.

Aos meus pais, Maria de Lourdes Souza e José Antonio de Souza (em memória) que souberam me educar e sempre me deram apoio e oportunidade de estudar.

Ao meu irmão, Josemar de Souza (D. Sc, Engenharia e Ciência de Materiais – UENF/CCT) que é um dos que mais me incentivou e me deu força pra fazer esse curso de pós-graduação estando presente em todos os momentos de dificuldades.

Ao meu Orientador Professor José Nilson França de Holanda (D. Sc, Engenharia e Ciência de Materiais – UENF/CCT), por me orientar e me ajudar a superar as dificuldades durante essa caminhada.

Ao ao Professor Erval Ramos Paes Júnior (D. Sc, Engenharia Mecânica e de Materiais - UENF/CCT), por operar o microscópio Confocal.

Aos Geotécnicos: Milton Soares Pereira Júnior e Vanúzia A. dos Santos Ferreira (UENF/LECIV) por deixarem usar o laboratório pelo qual são responsáveis.

Ao Sr. Rômulo Leite Loiola (Técnico em Eletromecânica – UENF/LAMAV), por operar a INSTRON nos testes de resistência mecânica.

Ao Sr. Bruno Carlos Alves Pinheiro (D. Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF/CCT), pela ajuda com ensaios de análise térmica.

Ao Sr. Sidnei José Gomes de Souza (D. Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais - FAETEC – CAMPOS), pela ajuda com ensaios de análise térmica.

Ao Sr. Noil Gomes de Freitas (Técnico em Eletrotécnica – UENF/CBB), pela microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Ângelus Giusepe (Ph D. em Ciência dos Materiais CCT/UENF) e Prof.^(a) Ana Lucia D.Sc. em Ciência dos Materiais CCT/UENF) pela ajuda técnica e com material para microscopia eletrônica de varredura.

Enfim agradeço a todos que colaboraram direta e indiretamente para que eu pudesse concluir a presente Tese de Doutorado.

Muito obrigado!

ÍNDICE GERAL

Índice de Tabelas	III
Índice de Figuras	IV
CAPÍTULO 1 – Introdução	1
1.1 – Considerações iniciais	1
1.2 – Objetivos e justificativas	2
CAPÍTULO 4 – Revisão bibliográfica	4
2.1 – Piso vitrificado do tipo grês porcelanato	4
2.1.1 – Matérias-primas empregadas na fabricação de piso vitrificado do tipo grês porcelanato	5
2.1.1.1 – Caulim	7
2.1.1.2 – Feldspatos	8
2.1.1.3 – Quartzo	11
2.1.2 - Processamento de grês porcelanato	13
2.1.2.1 – Preparação das matérias-primas	14
2.1.2.2 – Preparação das massas cerâmicas	15
2.1.2.3 – Conformação das peças	17
2.1.2.4 – Secagem	19
2.1.2.5 – Sinterização	21
2.1.3 – Desenvolvimento da microestrutura de piso vitrificado	23
2.1.4 – Aplicações de resíduos industriais em grês porcelanato	28
2.1.5 – Reciclagem de resíduos oleosos em materiais cerâmicos	31
CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos	42
3.1 – Matérias-primas	42
3.2 – Beneficiamento das matérias-primas	42
3.3 – Caracterização das matérias-primas	42
3.3.1 – Caracterização química das matérias-primas	43
3.3.2 – Caracterização mineralógica das matérias-primas	43
3.4 – Formulação das massas cerâmicas	44
3.4.1 – Formulação das massas cerâmicas pelo método matemático	44
3.4.2 – Formulação das massas cerâmicas pelo método geométrico	46

3.5 – Preparação das massas cerâmicas	47
3.6 – Preparação dos corpos cerâmicos	48
3.7 – Processo de secagem	49
3.8 – Sinterização dos corpos cerâmicos	50
3.9 – Avaliação das propriedades físicas dos corpos cerâmicos	50
3.9.1 – Retração linear de queima	51
3.9.2 – Absorção de água	51
3.9.3 – Porosidade aparente	52
3.9.4 – Massa específica aparente	52
3.9.5 – Tensão de ruptura à flexão	52
3.10 – Desenvolvimento microestrutural e de fases	53
3.11 – Análise de fases e evolução microestrutural	53
CAPÍTULO 4 – Resultados e discussão	55
4.1 – Caracterização das matérias-primas	55
4.1.1 – Caracterização química das matérias-primas	55
4.1.2 – Caracterização mineralógica das matérias-primas	56
4.1.3 – Caracterização física das matérias-primas	58
4.2 – Formulação das massas cerâmicas para piso vitrificado	59
4.3 – Propriedades físicas dos pisos cerâmicos	62
4.4 – Evolução de fases durante a queima	71
4.4.1 – Análises térmicas	71
4.4.2 – Análise de fases via difração de raios-X	78
4.5 – Análise microestrutural dos pisos cerâmicos vitrificados	93
CAPÍTULO 5 – Conclusões e sugestões	111
5.1 – Conclusões	111
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	113
CAPÍTULO 6 – Referências bibliográficas	114

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Especificações para o grês porcelanato segundo a norma Internacional ISO 13006	5
Tabela 2.2 – Análise química dos feldspatos sódico e potássico por fluorescência de raios-X	9
Tabela 2.3 – Composições de grês porcelanato com quantidades variadas de feldspatos sódico e potássico	10
Tabela 2.4 – Propriedades dos corpos cerâmicos sinterizados com diferentes percentuais de feldspatos sódico e potássico	10
Tabela 2.5 – Formulações das massas cerâmicas utilizadas	13
Tabela 2.6 – Composição química da argila utilizada e principais características da borra de petróleo oleosa bruta	32
Tabela 2.7 – Limite de Atterberg das massas utilizadas	32
Tabela 2.8 – Composição e granulometria das massas cerâmicas preparadas	33
Tabela 2.9 – Composição química do resíduo oleoso tratado com bentonita e da argila	38
Tabela 2.10 – Tipos de pisos cerâmicos obtidos para as massas cerâmicas preparadas	39
Tabela 3.1 – Composição das massas cerâmicas ternária e quaternárias	48
Tabela 3.2 – Composição das massas cerâmicas binárias	53
Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas cerâmicas utilizadas (% em peso)	55
Tabela 4.2 – Distribuição do tamanho de partículas (% em peso), índice de plasticidade e densidade real das matérias-primas	58
Tabela 4.3 – Óxidos majoritários para o sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ (% em peso)	60
Tabela 4.4 – Fases presentes nos componentes unários e misturas binárias determinadas por DRX	91
Tabela 4.5 – Fases presentes nas misturas ternárias e quaternárias determinadas por DRX	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – A estrutura cristalina da caulinita	8
Figura 2.2 – Transformações polimórficas do quartzo	12
Figura 2.3 – Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico	14
Figura 2.4 – Sistema de automação industrial	15
Figura 2.5 – Determinação da pressão aparente de fluência de uma massa cerâmica	19
Figura 2.6 – Comportamento característico de queima de uma massa de grês porcelanato em termos da evolução da porosidade	22
Figura 2.7 – Sequência de imagens obtidas para diferentes temperaturas de queima	23
Figura 2.8 – Esquema de transformações de fases que ocorrem durante a sinterização do grês porcelanato	24
Figura 2.9 – Micrografia obtida por MEV da seção transversal da uma peça de revestimento cerâmico vitrificado	26
Figura 2.10 – Micrografias obtidas por MEV formadas em diferentes temperaturas de sinterização	27
Figura 2.11 – Curva típica ATD/TG de uma massa de grês porcelanato	28
Figura 2.12 – Variação da resistência à flexão verde	30
Figura 2.13 – Variação da resistência à flexão após queima em relação ao conteúdo de cinza volante	31
Figura 2.14 – Difratogramas de raios-X da argila pura e da argila com 20 % de resíduo em diferentes temperaturas de sinterização	34
Figura 2.15 – Superfície de fratura da argila pura e com 20 % de resíduo sinterizadas a 950 °C.	36
Figura 2.16 – Micrografia da superfície de fratura da massa sem resíduo	38
Figura 2.17 – Micrografia da superfície de fratura da massa com 10 % de resíduo	39
Figura 3.1 – Difratograma triaxial hipotético para as formulações	46
Figura 3.2 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	47
Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X das matérias-primas utilizadas	57
Figura 4.2 – Diagrama ternário do sistema $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ para as massas	61

formuladas

Figura 4.3 – Localização das composições das massas cerâmicas formuladas no sistema ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$	62
Figura 4.4 – Curva de gresificação da massa cerâmica MR	63
Figura 4.5 – Curva de gresificação da massa cerâmica M2,5	65
Figura 4.6 – Curva de gresificação da massa cerâmica M5	66
Figura 4.7 – Curva de gresificação da massa cerâmica M7,5	67
Figura 4.8 – Massa específica aparente em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada e temperatura de sinterização	70
Figura 4.9 – Porosidade aparente em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada e temperatura de sinterização	70
Figura 4.10 – Curva de análise térmica (ATD) do caulim e do resíduo borra de petróleo encapsulado	71
Figura 4.11 – Curvas de análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada do resíduo borra de petróleo encapsulada	73
Figura 4.12 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) das massas (MR; M2,5; M5)	74
Figura 4.13 – Evoluções térmica gravimétrica (TGA) e térmica gravimétrica derivada (DrTGA) das massas cerâmicas MR; M2,5 e M5	76
Figura 4.14 – Difrações de raios-X da albita sinterizada de 600-1250 °C	79
Figura 4.15 – Difrações de raios-X do caulim sinterizado de 600-1250 °C	80
Figura 4.16 – Difrações de raios-X do quartzo sinterizado de 600-1250 °C	80
Figura 4.17 – Difrações de raios-X do resíduo borra de petróleo encapsulada sinterizada de 600-1250 °C	81
Figura 4.18 – Difrações de raios-X de AQ sinterizados de 600-1250 °C	81
Figura 4.19 – Difrações de raios-X de AR sinterizados de 600-1250 °C	82
Figura 4.20 – Difrações de raios-X de AC sinterizados de 600-1250 °C	82
Figura 4.21 – Difrações de raios-X de CQ sinterizados de 600-1250 °C	83
Figura 4.22 – Difrações de raios-X de CR sinterizados de 600-1250 °C	83
Figura 4.23 – Difrações de raios-X de QR sinterizados de 600-1250 °C	84
Figura 4.24 – Difrações de raios-X de MR sinterizada de 600-1250 °C	87
Figura 4.25 – Difrações de raios-X de M2,5 sinterizada de 600-1250 °C	87
Figura 4.26 – Difrações de raios-X de M5 sinterizada de 600-1250 °C	88
Figura 4.27 – Difrações de raios-X de M7,5 sinterizada de 600-1250 °C	88

Figura 4.28 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova da massa MR sinterizados a: a)=1000, b)=1200, c)=1230 e d)=1250 °C	94
Figura 4.29 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova da massa M2,5 sinterizados a: a)=1000, b)=1200, c)=1230 e d)=1250 °C	95
Figura 4.30 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova da massa M7,5 sinterizados a: a)=1000, b)=1200, c)=1230 e d)=1250 °C	96
Figura 4.31 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova das massas MR; M2,5 e M7,5 sinterizados a 1250 °C: a)=MR; b)=M2,5 e c)=M7,5	97
Figura 4.32 – Micrografias interferencial diferencial (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1200 °C, lixados e polidos sem ataque químico a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5	98
Figura 4.33 – Micrografia interferencial diferencial (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1230 °C, lixados e polidos sem ataque químico a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5	99
Figura 4.34 – Micrografia interferencial diferencial (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1250 °C, lixados e polidos sem ataque químico a)=MR; b)=M2,5 e c)=M7,5	100
Figura 4.35 – Micrografias campo claro (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1200 °C, lixados e polidos e atacados com HF 40% por 5 min: a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5	101
Figura 4.36 – Micrografias campo claro (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1230 °C, lixados e polidos e atacados com HF 40% por 5 min: a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5	102
Figura 4.37 – Micrografias campo claro (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1250 °C, lixados e polidos e atacados com HF 40% por 5 min.: a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5	103
Figura 4.38 – Micrografia (Confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova MR em a) e M2,5 em b) sinterizados a 1000 °C:	104
Figura 4.39 – Micrografia (Confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova MR sinterizados a: a)=1200; b)=1230 e c)=1250 °C	105
Figura 4.40 - Micrografia (Confocal) da superfície de fratura e superfície de	106

fratura em 3D dos corpos de prova M2,5 sinterizados a: a)=1200; b)=1230 e c)=1250 °C

Figura 4.41 - Micrografia (Confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova M7,5 sinterizados a: a)=1200; b)=1230 e c)=1250 °C 107

Figura 4.42 - Micrografia (Confocal) da superfície de fratura dos corpos de prova MR, M2,5 e M7,5 sinterizados a 1200 °C 108

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

**DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL E DE FASES DE PISO CERÂMICO
VITRIFICADO INCORPORADO COM RESÍDUO BORRA DE PETRÓLEO
ENCAPSULADA**

Antonio José de Souza

26 de Novembro de 2012

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

A indústria de extração de petróleo brasileira encontra-se em grande expansão com grande destaque na economia nacional. No entanto, as atividades de extração de petróleo geram enormes quantidades de resíduos oleosos poluentes. Trabalhos reportados na literatura têm mostrado a possibilidade de reuso deste abundante resíduo em materiais cerâmicos para construção civil. Por outro lado, existe uma lacuna na literatura sobre o efeito deste resíduo na microestrutura sinterizada de pisos cerâmicos de alta qualidade. Este trabalho é voltado para o desenvolvimento microestrutural e de fases de pisos cerâmicos incorporados com resíduo borra de petróleo encapsulado. Peças cerâmicas foram preparadas e submetidas à caracterização física (retração linear, absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente). A análise microestrutural das peças sinterizadas foi feita via difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, microscopia confocal e análise térmica. Foram determinadas a interação existente entre o resíduo e as demais matérias-primas, a evolução de fases, as propriedades físicas e microestrutura sinterizadas. Os resultados experimentais mostraram que a substituição parcial de caulim com resíduo de petróleo até 7,5 % influencia fortemente a evolução de fases e microestrutura sinterizada de piso cerâmico vitrificado.

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

MICROSTRUCTURAL AND PHASE DEVELOPMENT OF VITRIFIED FLOOR TILE INCORPORATED WITH ENCAPSULATED PETROLEUM WASTE

Antonio José de Souza

November 26th, 2012

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

In Brazil the oil extraction industry is in large expansion with major highlight in the national economy. However, the activities of oil extraction generates huge amounts of oily sludge waste pollutants. Works reported in the literature have shown the possibility of reuse of this abundant waste in the production of ceramic materials for civil construction. On the other hand, the effect of encapsulated petroleum waste in the phase evolution and sintered microstructure of vitrified floor tiles has been poorly investigated. This work is focused on the phases and microstructural evaluation of vitrified ceramic tiles incorporated with encapsulated petroleum waste. Ceramic pieces were prepared and subjected to physical characterization (linear shrinkage, water absorption, apparent density, and apparent porosity). The microstructural and phases analysis of sintered tile bodies was done via X-ray diffraction, scanning electron microscopy, optical microscopy, confocal microscopy, and thermal analysis. The correlation between the petroleum waste and other raw materials, phase evolution, physical properties, and sintered microstructure have been determined. The experimental results showed that the partial substitution of kaolin with petroleum waste, in the range up to 7.5 wt.%, strongly influences the phase evolution and sintered microstructure of vitrified floor tiles.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações iniciais

Nos últimos anos a indústria de extração de petróleo Brasileira tem apresentado grande crescimento, particularmente a Bacia de Campos. Esta Bacia localizada principalmente no Norte do estado do Rio de Janeiro tem mais de 100 mil quilômetros quadrados e se estende até o estado do Espírito Santo. Em seu extenso campo petrolífero estão em operação cerca de 40 plataformas fixas e móveis. A bacia de Campos é responsável por cerca de 82 % da produção de petróleo nacional. Recentemente o Brasil alcançou auto-suficiência na produção de petróleo. Atualmente a produção diária é de cerca de 1.940.000 de barris de óleo cru por dia. Ressalta-se, ainda, a descoberta recente de enormes campos de petróleo na camada pré-sal, que em futuro próximo tornará o Brasil um dos maiores produtores de petróleo do mundo (Petrobrás, 2012)

A intensiva atividade de produção de petróleo tem dado grande contribuição à economia nacional gerando riquezas e desenvolvimento social. Esta atividade, no entanto, gera enormes quantidades de resíduos oleosos, durante as etapas de produção, processamento, transporte e refino de petróleo. Esses resíduos podem causar conseqüências negativas à segurança do meio ambiente e das pessoas. A disposição destes resíduos tem sido feita durante muitos anos através de métodos tradicionais de armazenagem em lagos, lagoas, diques e biodegradação (landfarming) (Amaral *et al.*, 1990). O resíduo oleoso bruto é considerado perigoso de acordo com as normas ambientais brasileiras. Este resíduo tem sido também misturado com bentonita (Santos *et al.*, 2001) para formação de um pó granular, passando a denominar-se de resíduo borra de petróleo encapsulada (RBPE).

A busca por tratamentos eficazes que possam ser implementados a um custo acessível é um problema de difícil solução dentro do programa de gerenciamento de resíduos da indústria petrolífera. Os métodos mais empregados no tratamento desses resíduos são: Incineração; co-processamento; landfarming; compostagem; reatores biológicos; incorporação em indústrias cerâmicas; aterros industriais; e a solidificação/estabilização como pré-tratamento antes da disposição em aterros industriais (OLIVEIRA, 2003).

Do ponto de vista ambiental o RBPE é classificado como não inerte (resíduos que podem ter propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade, ou solubilidade em água). O RBPE tem sido testado em aterro sanitário. Esta opção de disposição, entretanto, tem se tornado pouco atrativa pelos altos custos e uma legislação ambiental muito restritiva.

O RBPE tem sido também incorporado em massas argilosas para fabricação de cerâmica vermelha (Santos *et al.*, 2008). Em geral têm sido obtidas peças cerâmicas com boas propriedades tecnológicas e dentro da faixa adequada para aplicação em cerâmica vermelha. No entanto, a inertização completa do RBPE só é alcançada numa temperatura de queima relativamente alta para fabricação de tijolos, blocos cerâmicos e telhas. Este fato leva a necessidade de desenvolvimento de novas pesquisas sobre a incorporação de RBPE no campo da cerâmica.

Neste contexto as massas cerâmicas para piso gresificado são queimadas na faixa de 1160 °C a 1240 °C com formação de grande quantidade de fase vítrea (Barba *et al.*, 2002). Isto propicia uma condição de estrutura vitrificada do corpo cerâmico altamente favorável para inertizar metais pesados e substâncias tóxicas do que a cerâmica vermelha.

A presente tese de Doutorado tem como foco e ineditismo a avaliação do desenvolvimento microestrutural e de fases de pisos cerâmicos vitrificados incorporados com RBPE, proveniente da Bacia de Campos, em diferentes temperaturas de sinterização.

1.2 – Objetivos e Justificativas

O objetivo geral desta tese de doutorado é estudar a evolução microestrutural e de fases da massa cerâmica para piso vitrificado incorporada com RBPE durante o processo de queima.

São objetivos específicos deste trabalho:

- a) Formulação, preparação e caracterização da massa cerâmica incorporada com RBPE gerado na bacia de Campos dos Goytacazes - RJ.
- b) Preparação dos corpos cerâmicos usando um ciclo de queima rápido.
- c) Caracterização físico-mecânica dos corpos cerâmicos.
- d) Análise de fases dos corpos cerâmicos queimados.
- e) Análise microestrutural dos corpos cerâmicos queimados.

O problema delineado anteriormente justificaria, por si, a tese de doutorado proposta. Isto decorre do fato de que é de grande interesse científico e prático o entendimento da interação entre os componentes RBPE e da matriz cerâmica, que levem à completa inertização do RBPE. O efeito do RBPE na microestrutura sinterizada é crucial para o entendimento da densificação e controle das propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos. Além disso, A reciclagem de resíduos poluentes é imprescindível e constitui-se num dos grandes desafios da sociedade moderna no século XXI, por suas repercussões econômicas, sociais e ambientais.

Após a introdução e a descrição dos objetivos e justificativas, a presente tese de Doutorado traz em seu Capítulo 2 a revisão bibliográfica, a qual apresenta a definição, as especificações de norma, aplicações, as principais matérias-primas empregadas na fabricação de pisos cerâmicos vitrificados, o processo de fabricação, a secagem, a sinterização dos corpos cerâmicos, desenvolvimento microestrutural de piso vitrificado, aplicações de diversos tipos de resíduos em piso cerâmico cerâmico do tipo grês porcelanato e reciclagem de resíduos oleosos em materiais cerâmicos.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica deste trabalho. No Capítulo 3 esta tese apresenta os materiais e métodos de análise utilizados para a realização deste trabalho. Encerrado o capítulo 3, a presente tese de Doutorado passa a tratar, no Capítulo 4, dos resultados obtidos e da discussão desses resultados. O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Por fim o Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas utilizadas na presente tese de Doutorado.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Piso Vitrificado 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/mm²)	≥ 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).

2.1.1 - Matérias-primas Empregadas na Fabricação de Piso Vitrificado do tipo 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 eutéicas 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 as 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 (*filler*) 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 2.1 (Gardolinski *et al.*, 2003) mostra a estrutura cristalina da caulinita.

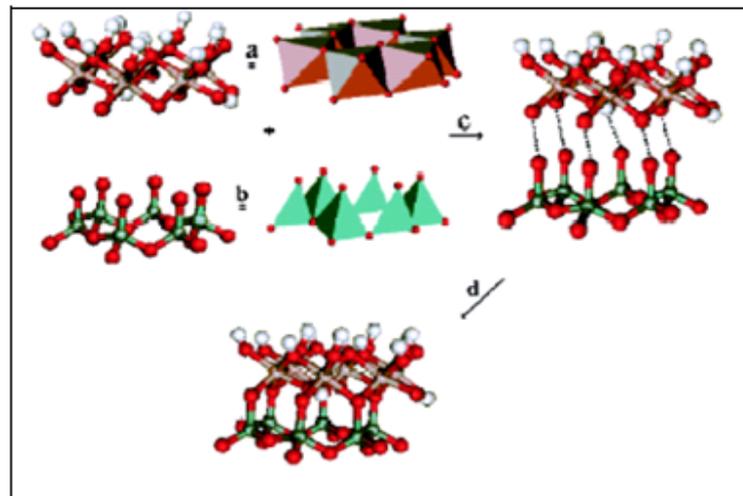


Figura 2.1 – Estrutura da gibsita (a), Sílica (b). O processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d). (Gardolinski *et al.*, 2003).

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 formado 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 porcelanato. Chatterjee *et al.*, (2001), estudaram o efeito nas propriedades finais de porcelanatos com diferentes percentuais (em massa) de feldspato sódico e potássico. Nesse estudo foram feitas análise química por fluorescência de raios-X (Tabela 2.2) dos dois tipos de feldspatos e formulações de sete diferentes composições de porcelanato como mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.2 – Análise química dos feldspatos sódico e potássico por fluorescência de raios-X (Chatterjee et al., 2001).

Compostos	Feldspato Sódico	Feldspato Potássico
SiO₂	67,74	68,2
Al₂O₃	20,84	19,15
Fe₂O₃	0,17	0,21
TiO₂	0,08	0,002
CaO	0,53	0,5
MgO	0,01	0,01
MnO₂	0,005	0,009
K₂O	0,62	6,38
NaO	9,5	4,8
Cloro	0,05	0,1
Enxofre	0,001	0,002
P.F. (% 1000 °C)	0,35	0,5

Tabela 2.3 – Composições de grês porcelanato (% em massa) com quantidades variadas de feldspatos sódico e potássico. (Chatterjee et al., 2001).

Matéria-Prima	C1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7
Argila Plástica	40	40	40	40	40	40	40
Feldspato Sódico	0	10,8	21,6	27	32,4	43,2	54
Feldspato Potássico	54	43,2	32,4	27	21,6	10,8	0
Quartzo	6	6	6	6	6	6	6

A Tabela 2.4 apresentada a seguir mostra as propriedades físico-mecânicas das amostras sinterizadas a 1190° C em um ciclo de queima de 68 minutos em forno a rolo.

Tabela 2.4 – Propriedades dos corpos cerâmicos sinterizados com diferentes percentuais de feldspatos sódico e potássico (Chatterjee et al., 2001).

Prop.	C. 1	C. 2	C 3	C. 4	C5	C6	C. 7
R.L. %	6,25	6,41	6,30	6,24	6,58	6,21	6,09
A.A. %	1,67	0,62	0,28	0,28	0,25	0,33	0,28
TRF (N/mm²)	37,20	41,02	51,59	48,69	45,81	48,81	48,69
Fases Crist.	Ortoclásio, anortita (sódico)	Ortoclásio, albita	Haloisita, muscov.	Haloisita, muscov.	Haloisita, quartzo, muscov. clintonita	Albita, anortita (sódio)	Albita, anort. (sódio)
Expans. Térmica em 500 °C (%)	0,425	0,430	0,419	0,424	0,409	0,410	0,409

Com a análise dos resultados eles observaram que os melhores resultados foram obtidos em massas com maior percentual (em peso) de feldspato sódico. As amostras apresentaram menor retração linear, uma alta tensão de ruptura à flexão e absorção de água baixa.

A albita funde de maneira congruente em aproximadamente 1120 °C. Este

feldspato fundido possui viscosidade menor que o ortoclásio, que por sua vez funde de maneira incongruente a 1150 °C, formando leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) 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 parcial do quartzo juntamente com o feldspato faz com que aumente a quantidade de silício e mantém 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).

A Figura 2.2 mostra as transformações polimórficas sofridas pelo quartzo durante a sinterização.

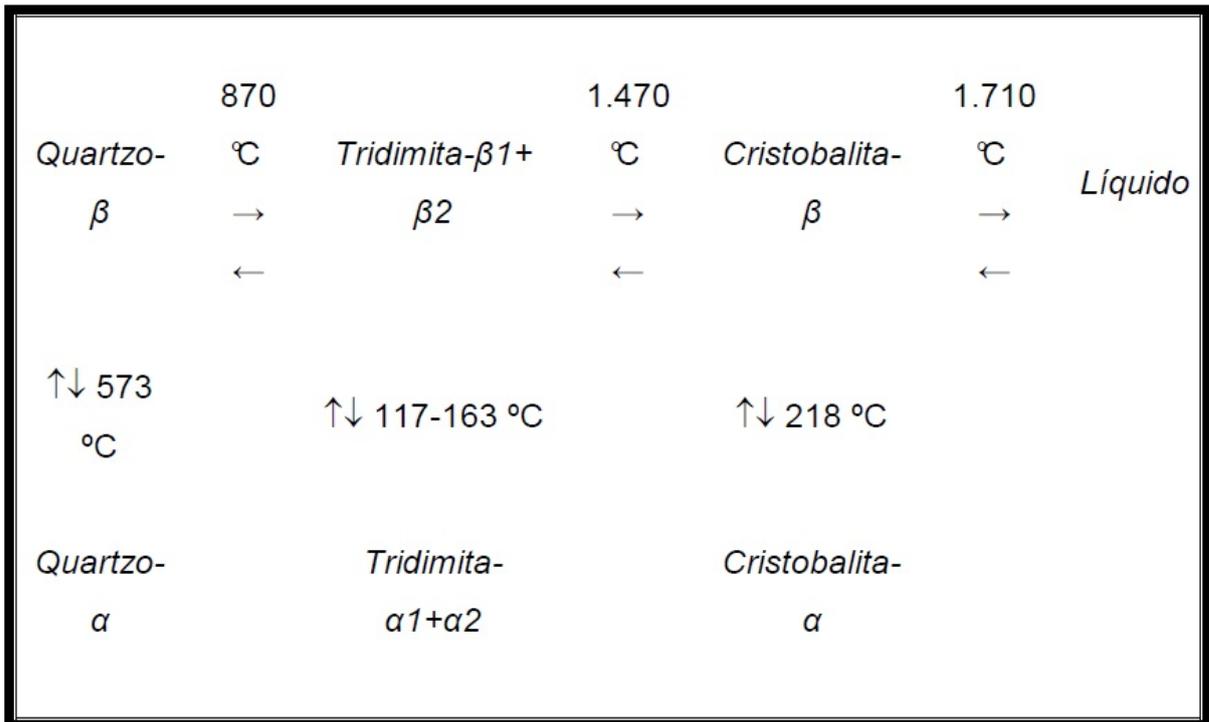


Figura 2.2 – Transformações polimórficas do quartzo (Barba et al., 2002).

Podemos visualizar na Figura 2.2 as transformações polimórficas do quartzo durante a sinterização. Com o aumento da temperatura de sinterização o quartzo que inicialmente, à temperatura ambiente, se encontrava na forma de quartzo- α transforma-se em quartzo- β a 573 °C. A Figura também nos mostra a formação de uma nova fase cristalina, a cristobalita, essa transformação ocorre por volta de 1200 °C (Barba et al., 2002).

Siva et al., (2004) estudaram a influência de quartzo na deformação piropiástica de porcelanas. As massas cerâmicas (P1, P2, P3, P4 e P5) foram preparadas conforme mostrado na Tabela 2.5. As massas cerâmicas foram secadas em estufa a 110 °C, em seguida foi adicionado 6,5 % de água para serem prensadas em prensa hidráulica a 45 MPa. As amostras foram secadas em estufa e depois sinterizadas em temperaturas de 1150 - 1280 °C com intervalos de 10 °C. Foi obtido os seguintes valores de deformação piropiástica (mm) para as amostras sinterizadas: P1=2,58; P2=5,42; P3=5,61; P4=3,33 e P5=3,75. Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o quartzo em excesso em porcelanas gera um aumento na deformação piropiástica das peças e inibe a formação de mulita secundária.

Tabela 2.5 – Formulações das massas cerâmicas utilizadas (Silva et al., 2004).

Formulação	Percentual de Matéria - prima (%)					
	Feldspato Li	Feldspato K	Caulim #200	Argila	Caulim Bruto	Quartzo #325
P1	50	-	30	20	-	-
P2	50	-	5	20	-	25
P3	-	50	5	20	-	25
P4	-	50	30	20	-	-
P5	50	-	-	20	30	-

Hutchings *et al.*, (2005) estudaram o conteúdo e tamanho das partículas de quartzo em influência na microestrutura do grês porcelanato. 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) 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).

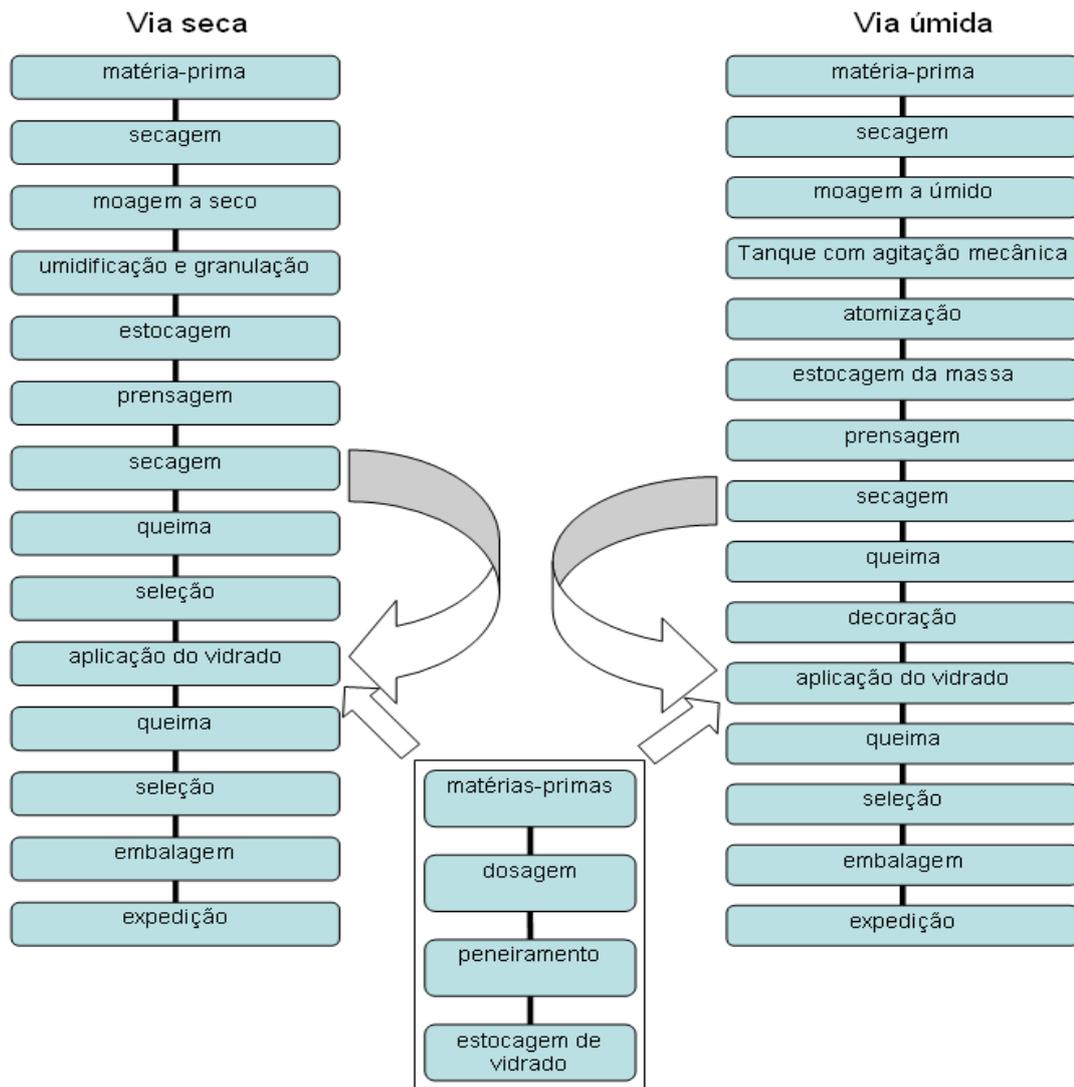


Figura 2.3 – Fluxograma do Processo de Fabricação de Revestimento Cerâmico (ABC, 2007).

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 realizadas 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) (Nassetti e Palmonari, 1997).

A Figura 2.4 apresenta o processo de atomização utilizado pela indústria cerâmica.

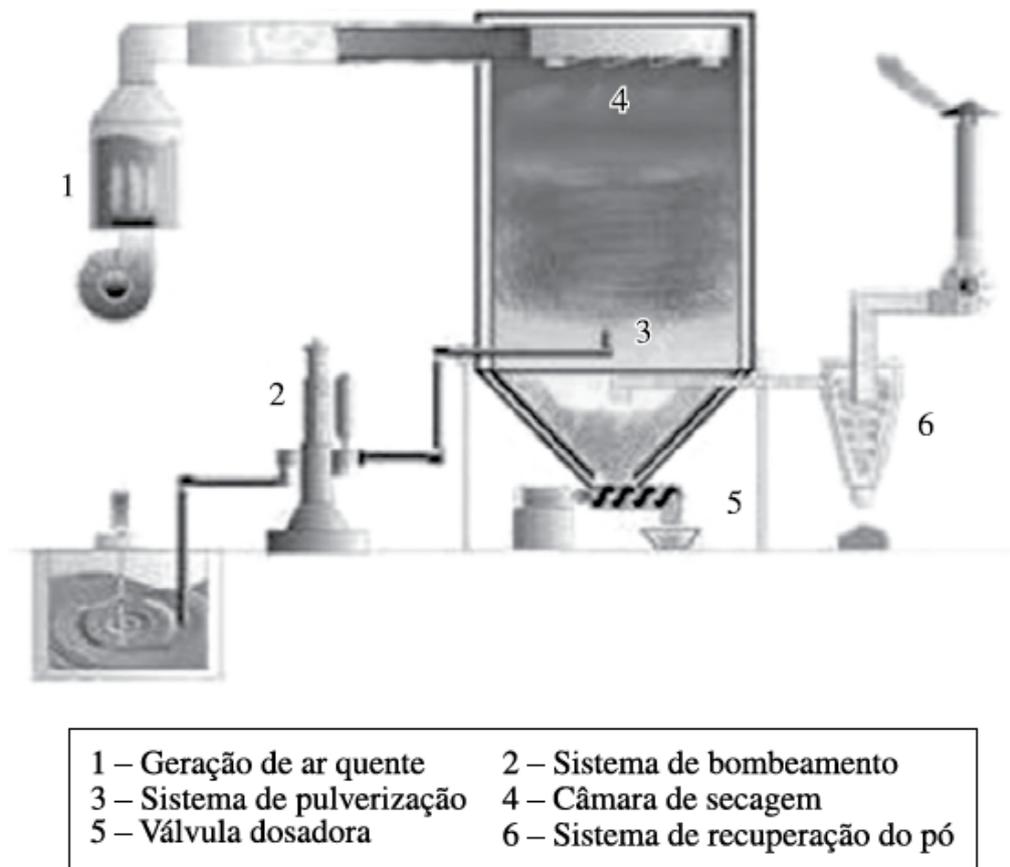


Figura 2.4 – Processo de atomização industrial (Tassi *et al.*, 2010).

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.

Paula et al., (1997), estudaram o efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimentos cerâmicos e concluíram que:

- I) Para uma determinada massa cerâmica, o teor de umidade e a pressão de compactação determinam a densidade da peça seca.
- II) As peças com uma mesma densidade podem ser obtidas através de várias combinações de umidade e pressão de compactação.
- III) As características módulo de ruptura a flexão das peças secas e queimadas, absorção de água e retração linear de queima variam linearmente com a densidade da peça seca.
- IV) O controle da densidade da peça seca é um dos principais parâmetros de controle de processo de fabricação de revestimentos cerâmicos.

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 2.5 (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.

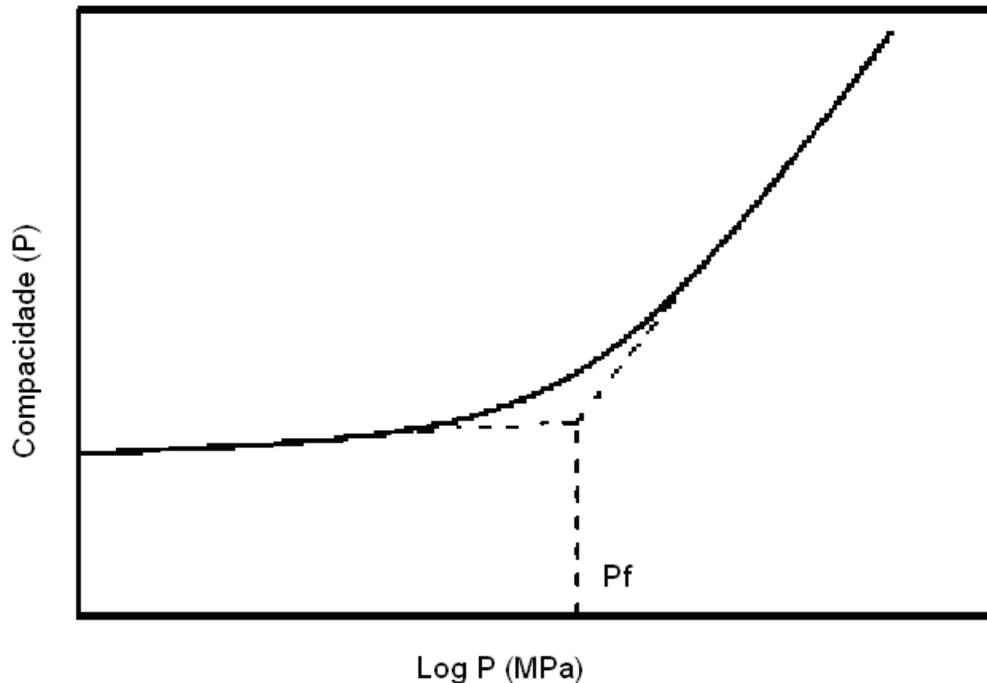


Figura 2.5 – Determinação da pressão aparente de fluência (Pf) de uma massa cerâmica (Albaro, 2001).

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 menor a granulometria da 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).

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 – 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 2.6 ilustra o comportamento característico da queima de uma massa de grês porcelanato em termos da evolução da porosidade.

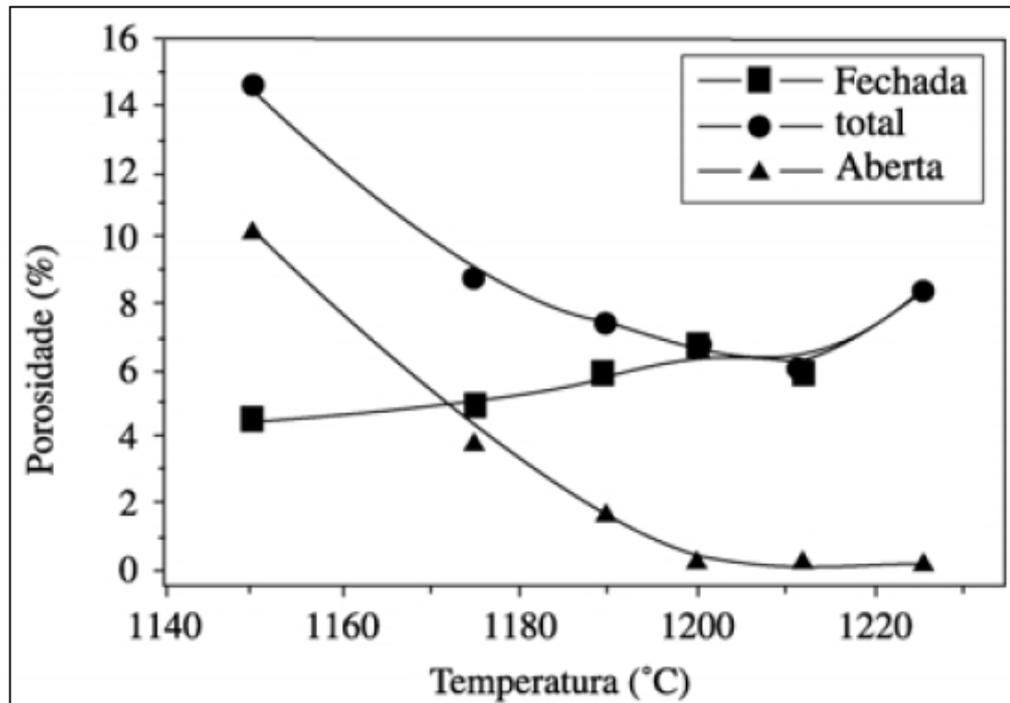


Figura 2.6 – Evolução das porosidades aberta, fechada e total em função da temperatura de queima. Densidade real obtida por picnometria de hélio (Arantes *et al.*, 2001).

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 2.7.

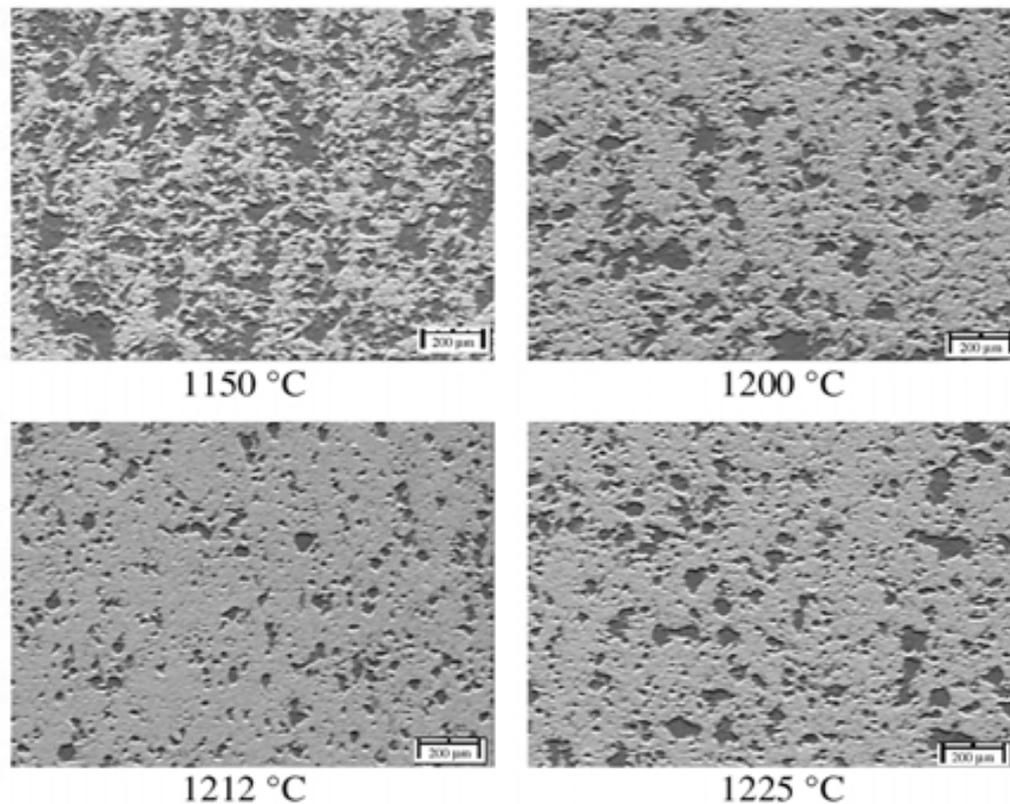


Figura 2.7 – Sequência de imagens obtidas para diferentes temperaturas de queima. Escala 200 µm (Arantes *et al.*, 2001).

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;
- III) Crescimento de poro (inchamento), contrastando a diminuição da taxa de sinterização no estágio final (> 1175 °C) e, resultando em inflação/inchamento por prolongada sinterização; e
- IV) Reações que levam ao aparecimento de novas fases.

2.1.3 – Desenvolvimento da Microestrutura de Piso Vitrificado

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

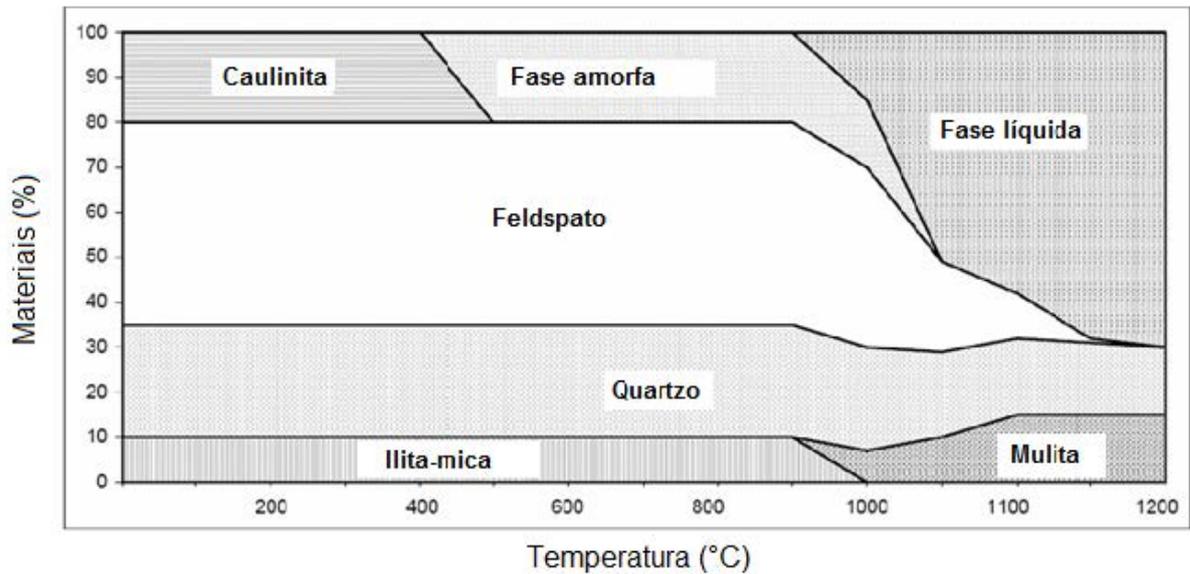


Figura 2.8 – Esquema das transformações de fases que ocorrem durante a sinterização do grês porcelanato (Zanelli *et al.*, 2003).

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.

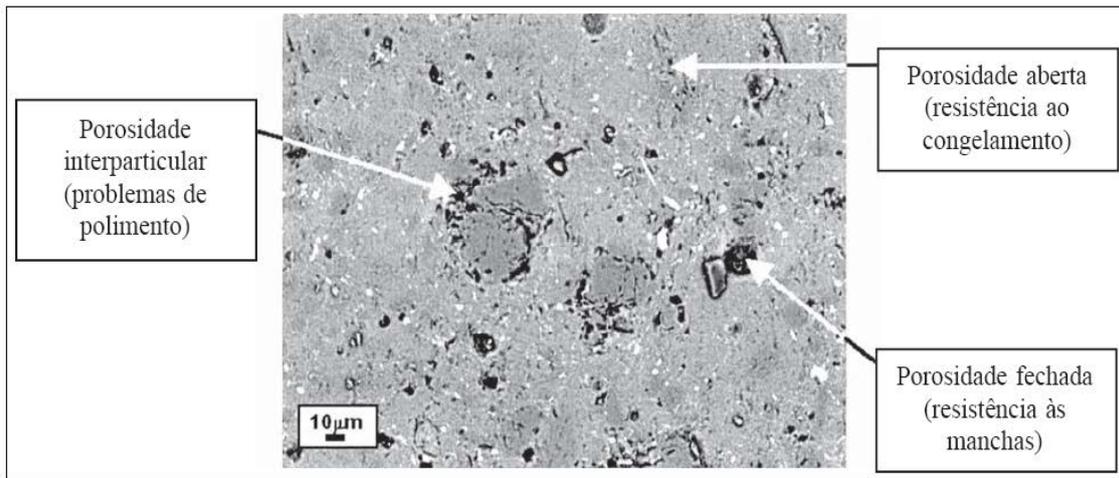
A microestrutura do grês porcelanato é influenciada também pelo ciclo térmico. Durante a queima existem gases dispersos no interior da peça, bem como gases que são formados em razão das reações que vão ocorrendo entre os componentes de massa (oxidação de material orgânico e decomposição de minerais que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

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).

As massas para grês são elaboradas com alto conteúdo em argilas e baixos conteúdos em feldspatos. O quartzo é adicionado como material não plástico. A queima é realizada em forno convencional de rolos, com temperatura máxima ao redor de 1150 °C em ciclo de 35 – 45 minutos. Resultando em materiais cerâmicos formados por mulita, quartzo, feldspatos residuais e vidro. Devido a sua porosidade o grês não deve ser empregado em regiões de clima frio (em regiões externas), já que apresenta deficiência na resistência ao congelamento (Sánchez-Muñoz, 2002).

A porosidade é um resultado indesejável do processo de gresificação de massas cerâmicas que afetam negativamente as propriedades físicas e químicas dos materiais cerâmicos. A Figura 2.9 apresenta uma micrografia obtida por MEV da seção transversal de uma peça de revestimento cerâmico vitrificado que ilustra os três tipos fundamentais de porosidade: aberta, fechada e interparticular.



A Figura 2.9 – Aspecto dos três tipos de porosidade (porosidade aberta, fechada e interparticular) de revestimento cerâmicos observado por MEV (Sánchez-Muñoz, 2002).

A porosidade aberta é formada por espaços irregulares intercomunicados, que em seção aparecem como poros irregulares, normalmente com tamanhos inferiores a 5 µm. Sua extensão é diretamente relacionada com a resistência ao congelamento, que é uma característica distinta entre os materiais de grês e grês porcelanato. Esta pode ser avaliada mediante medidas de absorção de água ou de porosimetria de mercúrio.

A porosidade fechada em espaços de forma esférica cujo tamanho em seção é normalmente superior a 10 µm. Nos suportes polidos, a porosidade fechada está exposta na superfície, e sua abundância é responsável pela resistência às manchas, já que nestes buracos se alojam partículas sólidas de modo irreversível.

A porosidade interparticular tem aspecto irregular e se localiza nos contornos entre os grãos residuais e a matriz vítrea. Sua importância está não só em perda de resistência mecânica dos suportes, mas também em deficiências nas superfícies quando são polidas. Isto é devido a esta porosidade, que causa deficiência na aderência dos grãos do material que separa a superfície com facilidade durante o processo de abrasão.

Na Fig. 2.10 são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) formadas em diferentes temperaturas de sinterização. Este estudo permite observar como ocorre o processo de gresificação em pisos cerâmicos.

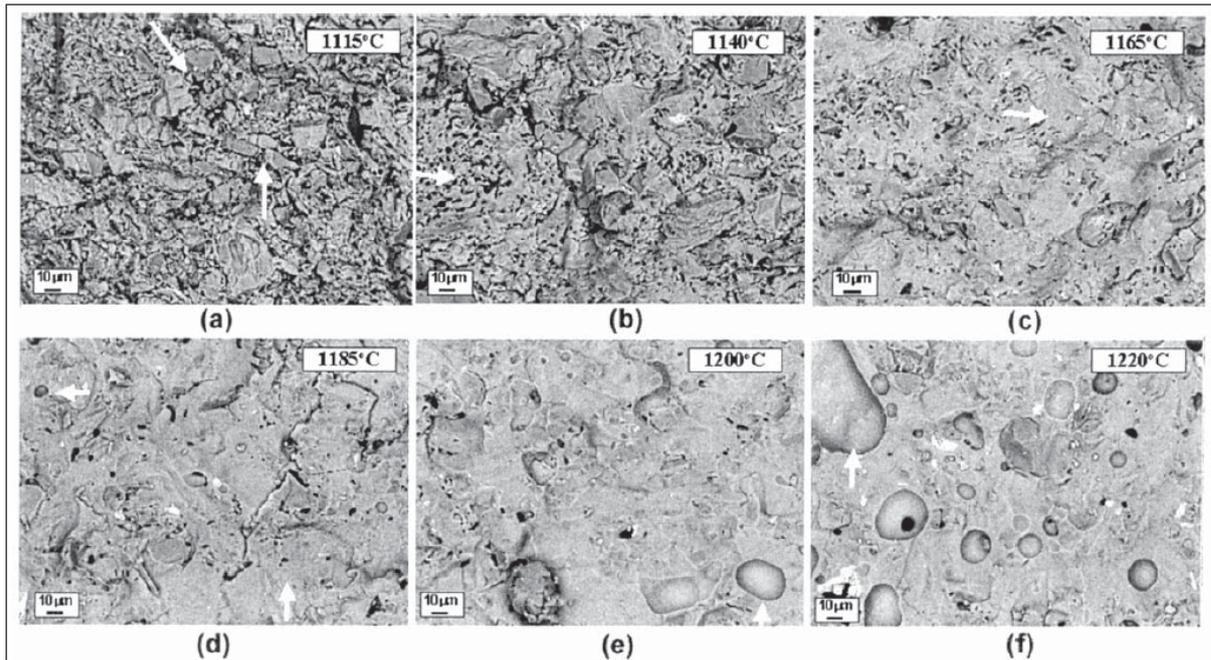


Figura 2.10 - Evolução microestrutural de piso cerâmico gresificado por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas temperaturas a) 1115 °C, b) 1140 °C, c) 1165 °C, d) 1185 °C, e) 1200 °C, f) 1220 °C. As setas indicam os diferentes tipos de porosidade, mencionados no texto (Sánchez-Muñoz, 2002).

A Figura 2.11 mostra uma curva típica de ATD/TG de uma massa para grês porcelanato cuja composição consiste de 50 % de argila caulínica, 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 caulínica. 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.

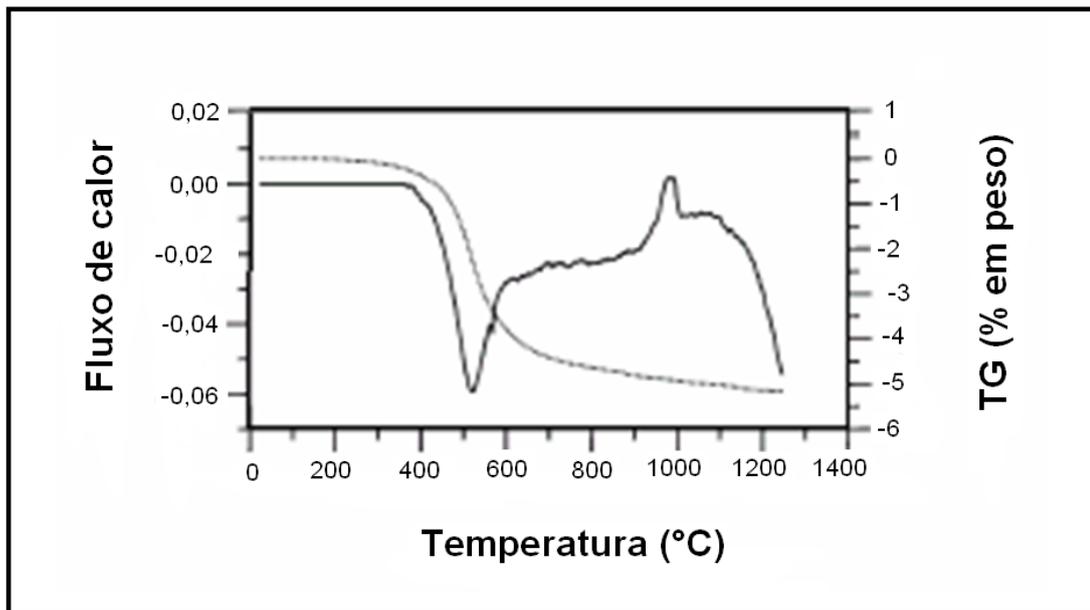


Figura 2.11 – Curvas ATD/TG de grês porcelanato aquecido em 1250°C (Romero *et al.*, 2005).

Na Figura 2.9, 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 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.

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 2.12 (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 2.13 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.

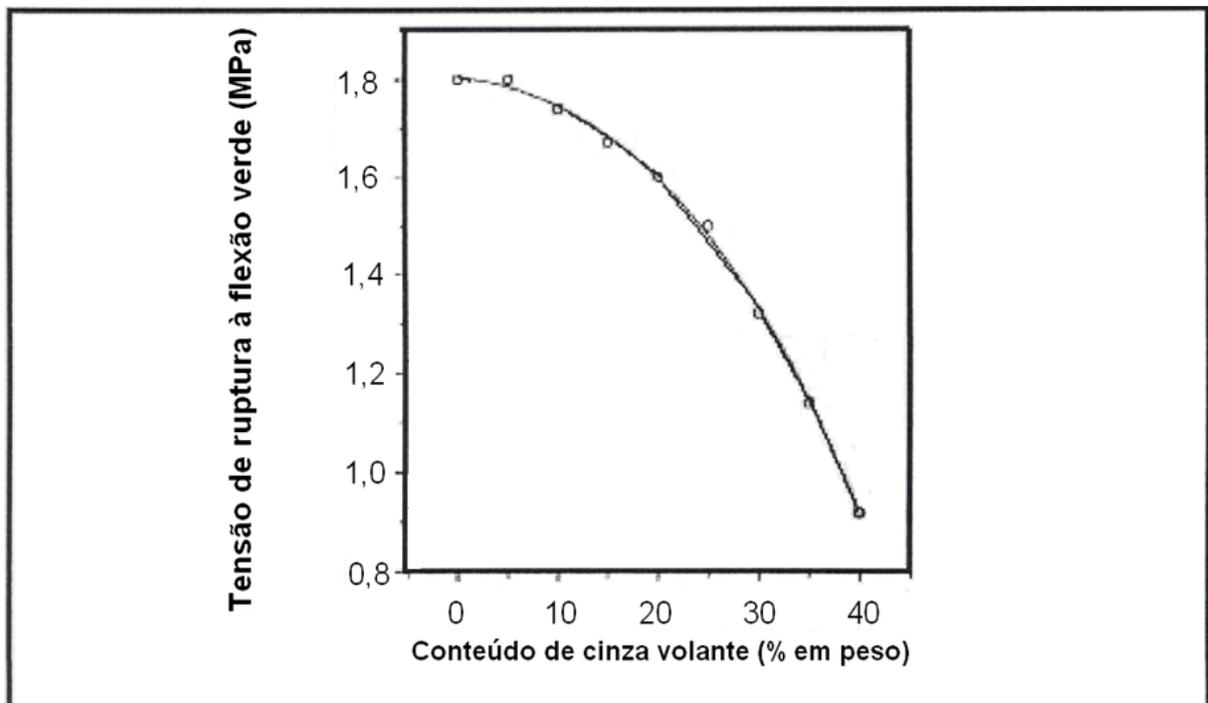


Figura 2.12 – Variação da resistência à flexão verde (Kumar *et al.*, 2001).

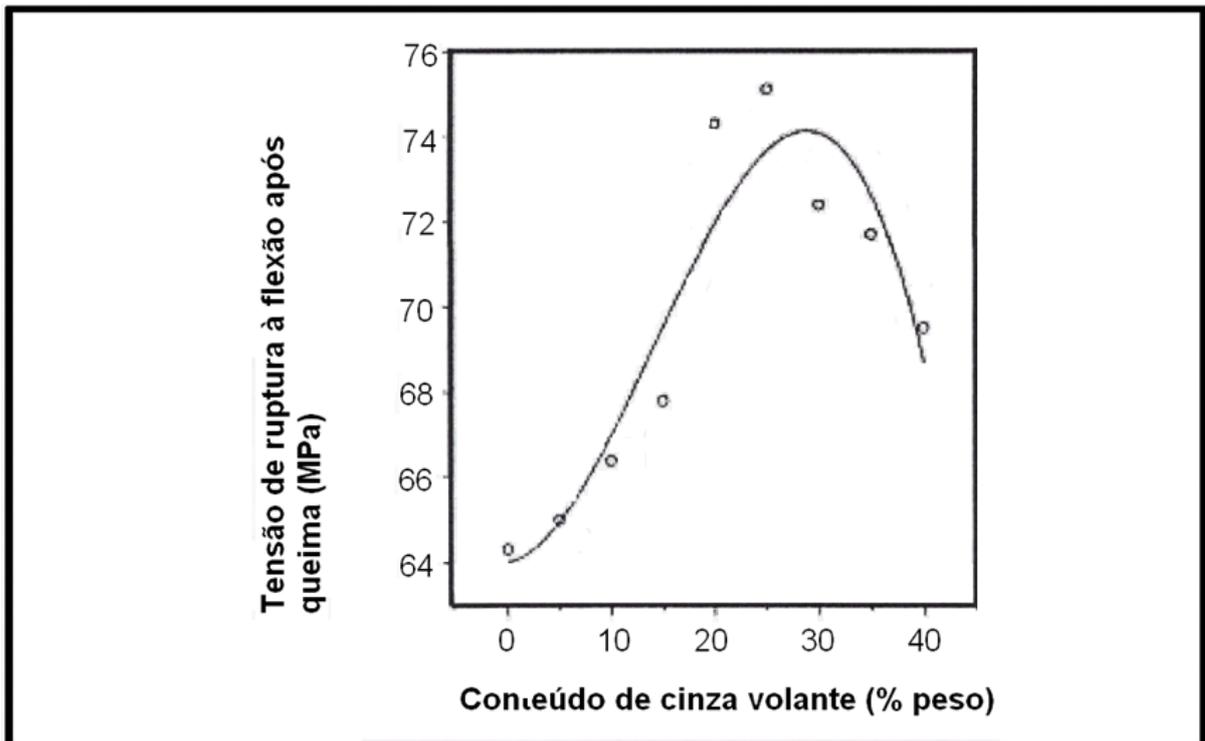


Figura 2.13 – Variação da resistência à flexão após queima em relação ao conteúdo de cinza volante (Kumar *et al.*, 2001).

2.1.5. - Reciclagem de resíduos oleosos em materiais cerâmicos

Existem vários estudos que tratam da incorporação de resíduos oleosos em materiais cerâmicos, aqui neste item serão abordados alguns destes trabalhos:

Santos *et al.*, (2002) realizaram a caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua aplicação em cerâmica estrutural. Os materiais utilizados no presente trabalho foram: argila vermelha e borra de petróleo encapsulada. A argila é proveniente da região de Campos dos Goytacazes-RJ normalmente utilizada pelas Cerâmicas para fabricação de tijolos. Já a borra de petróleo encapsulada é oriunda da Bacia de Campos-RJ e foi fornecida pela Petrobras. A argila usada apresenta a caulinita como argilomineral predominante, além de pequenas quantidades de ilita/mica, quartzo e gibsita como pode ser visto na Tabela 2.6. (A) assim como as principais características da borra de petróleo oleosa bruta (B).

Tabelas 2.6 Composição química da argila utilizada (A) e principais características da borra de petróleo oleosa bruta (B) (Santos, 2002).

Compostos		(% em Peso)	Compos. Típica (% em Peso)	
SiO₂		42,73	Sólidos	62,02
Al₂O₃		32,40	Água	21,90
Fe₂O₃		8,61	Óleo	16,07
TiO₂		1,32	Enxofre	1,46
MnO		0,03	Outras Características	
MgO		0,77	Tipos de Sólidos: argila, sílica e óxidos	
CaO		0,11	Poder Calorífico: 2,078 kcal/kg	
K₂O		1,24	Aspécto: Líquido viscoso escuro	
Na₂O		0,32	Produção: 80 ton/mês	
P.F.		12,47		
A			B	

As massas foram preparadas com os seguintes percentuais de borra de petróleo: 0, 5, 10, 15 e 20% em peso. As massas foram caracterizadas por difração de raios X, massas específica real do grãos e limites de consistência de Atterberg (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 – Limite de Atterberg das massas utilizadas (Santos, 2002).

Limites de Consistência de Atterberg			
Amostra	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
A0	69	25	44
A5	64	28	36
A10	62	27	35
A15	56	26	30
A20	53	24	29

Os corpos de prova obtidos por prensagem uniaxial em 24 MPa numa matriz retangular (11,50 x 2,25 cm²), foram posteriormente secos em estufa (110 °C por 24 h). A queima foi realizada em temperaturas de 850 até 1100 °C e mantidos na temperatura máxima por 2 horas. posteriormente secos em estufa (110 °C por 24 h). A queima foi realizada em temperaturas de 850 até 1100 °C até a temperatura

final de patamar a taxa foi de 10 °C/min. Os corpos de prova foram mantidos na temperatura máxima o tempo necessário e depois o forno foi desligado para que fossem resfriados. Após queima foram determinadas: retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão em carregamento de três pontos.

Os resultados experimentais mostraram que as massas cerâmicas contendo resíduo borra de petróleo são constituídas de caulinita, illita/mica, com predominância de caulinita. Os limites de Atterberg das massas estudadas são considerados apropriados para moldagem por extrusão. Observou-se que à medida que se adiciona borra a massa argilosa pura ocorre diminuição dos limites de consistência de Atterberg devido à diminuição da fração argila. As propriedades física e mecânica são afetadas tanto pela adição de resíduo, quanto pela temperatura de queima principalmente acima de 1000 °C. A borra apresenta potencial para ser utilizada como constituinte de massas argilosas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha.

Souza e Holanda (2003) fizeram um estudo sobre o comportamento de sinterização de massas argilosas contendo borra de petróleo (da Bacia de Campos – RJ) que gera grande quantidade (> 80 ton / mês) na etapa de extração de óleo cru nas plataformas marítimas de produção. Esse resíduo borra de petróleo é classificado com Classe II – não inerte. Buscando-se estudar o comportamento de sinterização foi adicionado a uma argila caulínica o resíduo borra de petróleo nos seguintes percentuais em peso: 0, 5, 10 e 20 %. As massas foram preparadas com granulometria de (~ 60 µm) conforme mostra a Tabela 4.8.

Tabela 2.8 – Composição e granulometria das massas cerâmicas preparadas (% em peso) (Souza e Holanda 2003).

Amostras	Argila	Resíduo	Fração argila ($< 2 \mu\text{m}$)	Silte ($2 \leq x \leq 60 \mu\text{m}$)	Areia ($60 \leq x \leq 2000 \mu\text{m}$)
A1	100	0	57	36,4	6,6
A2	95	5	56	37,2	6,8
A3	90	10	55	38,5	7,5
A4	85	15	50	38,5	11,5
A5	80	20	47	39,1	13,9

As massas cerâmicas preparadas foram preparadas por prensagem uniaxial sob 25 MPa numa matriz cilíndrica ($\phi = 10$ mm). As amostras compactadas (10×10 mm²), foram secadas em estufa a (110 °C por 24 h). A sinterização foi feita em temperaturas entre 750 °C e 1150 °C. em forno elétrico tipo mufla com microprocessador, sendo as amostras mantidas na temperatura final por 60 min. Após sinterização foram analisados os seguintes parâmetros: retração linear, absorção de água, massa específica aparente e resistência a compressão. A evolução na formação de fases cristalinas nos corpos cerâmicos durante a queima foi acompanhada por DRX (Figura 2.14). A microestrutura sinterizada foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

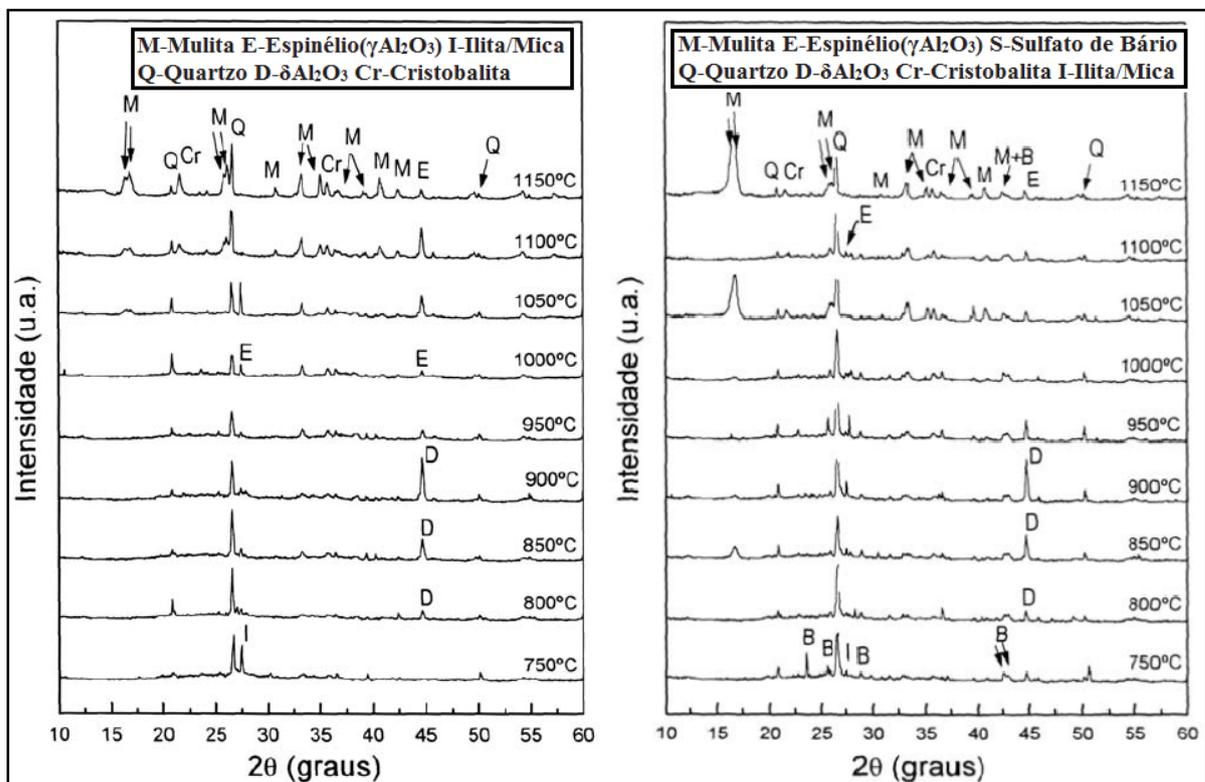


Figura 2.14 – Difratomogramas de raios-X da argila pura (esquerda) e da argila com 20 % em peso de resíduo (direita) em diferentes temperaturas de sinterização (Souza e Holanda, 2003).

Os difratogramas da massa argilosa pura apresentam picos característicos de quartzo e um pico característico de ilita/mica. A ausência de picos característicos da caulinita confirma a sua transformação para metacaulinita amorfa, ocorrida de 450 – 600 °C. Por volta de 950 °C aparece um pico com pequena intensidade de mulita primária é do espinélio δ -Al₂O₃ proveniente da metacaulinita. A ilita/mica está

presente até 950 °C, a partir desta temperatura, o pico presente na posição $2\theta = 27,5^\circ$ correspondente ao espinélio $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. A ilita/mica, diferente da caulinita, não sofre reações com perda de estrutura cristalina até aproximadamente 950 °C. Nesta temperatura, ilita cede K e, quando presente, Mg para auxiliar como fundentes na formação de fase vítrea. Segundo Khalil et al. (1996), em torno desta temperatura a decomposição da ilita é acompanhada de liberação de H_2O no estado gasoso, causando um ligeiro aumento da porosidade e retardando a densificação. A gibsita já não aparece no difratograma a partir de 750 °C, ela se decompõe perdendo água de cristalização para formar uma alumina de transição metaestável. Também no difratograma da argila pura um pico da $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ na faixa de temperatura entre 850 - 950 °C, provavelmente surge da decomposição da gibsita.

Os difratogramas da argila incorporada com 20 % em peso de resíduo de borra de petróleo apresentam comportamento semelhante aos da massa argilosa pura. Porém, fica clara a presença de picos de sulfato de bário em toda a faixa de temperatura de sinterização empregada.

Os corpos cerâmicos sinterizados (de 750 – 950 °C) apresentaram baixos valores de absorção de água (2,94 – 0,92 %) e altos valores de retração linear (28,51 – 22,34%).

Acima de 950 °C, ocorreu uma variação significativa nos valores de retração linear (2,34 – 9,02 %) e valores de absorção de água (24,66 – 14,31 %). Isto está relacionado ao início da vitrificação e a recristalização de fases cerâmicas de alta temperatura tais como mulita e $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na massa argilosa pura essa faixa de temperatura é governada por um mecanismo de fluxo viscoso. A retração linear de queima diminuiu em toda a faixa de temperatura de sinterização. Isto está relacionado à composição das massas cerâmicas estudadas. À medida que se aumenta o percentual de resíduo adicionado, aumenta-se também a concentração de materiais não plásticos tais como quartzo e barita. Estes minerais não sofrem as mesmas reações físico-químicas e transformações de fase da caulinita durante a sinterização, diminuindo assim a retração linear de queima das peças sinterizadas.

A adição de resíduo à massa argilosa não provocou variações muito significativas nos valores de MEA. Porém, os corpos cerâmicos contendo maior percentual de resíduo incorporado apresentaram menores valores de MEA, principalmente acima de 1000 °C.

A resistência à compressão aumenta significativamente acima de 1000 °C, devido à formação de fase vítrea, que quando resfriado tende a unir as partículas do corpo sinterizado. Entretanto entre 750 – 950 °C, ocorreu uma pequena diminuição nos valores de resistência à compressão. Para temperaturas entre 950 – 1050 °C, a queda nos valores de resistência à compressão foi mais expressiva. Isto está relacionado à microestrutura do corpo sinterizado e à incorporação de partículas de materiais não plásticos.

A Figura 2.15 mostra que a superfície de fratura do corpo cerâmico fabricado em 950 °C com a massa argilosa pura apresentou estrutura similar àquela dos corpos contendo resíduo, exceto pela presença de partículas de barita.

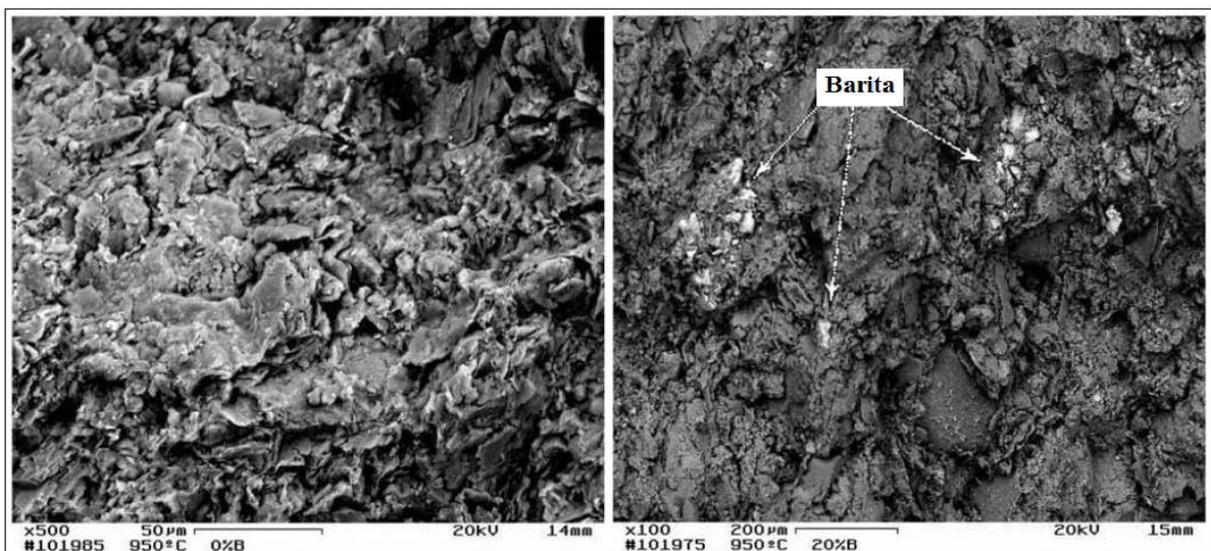


Figura 2.15 – Superfície de fratura das amostras sinterizadas durante uma hora: argila sem resíduo (à esquerda) e argila com 20 % em peso de resíduo (a direita) (Souza e Holanda, 2003).

As partículas grandes de barita são fracamente soldadas na matriz sinterizada e por apresentarem características de dilatação/contração diferentes da matriz argilosa, podem estar favorecendo a formação de defeitos como trincas, diminuindo a resistência mecânica do corpo sinterizado. Já na faixa de temperatura de 750 – 950 °C, a presença de partículas não plásticas proporcionou um ligeiro aumento da resistência à compressão. Isto está relacionado à textura grosseira dominada pela fraca soldagem dos grãos que é responsável pelo comportamento da resistência à compressão nesta faixa de temperatura. Para temperaturas de sinterização acima de 950 °C, as partículas de materiais não plásticos tendem a enfraquecer a microestrutura, resultando em valores mais baixos de resistência à compressão.

Neste caso as partículas de quartzo e barita atuam como sítios de iniciação de fratura.

Com os experimentos realizados concluíram que a sinterização de corpos cerâmicos à base de argila contendo resíduo borra de petróleo é um processo complexo, no qual a densificação ocorre simultaneamente com a formação de fases cristalinas e vítrea. Entre as temperaturas de 750 – 950 °C, quase não houve influência do resíduo na sinterização, mas em temperaturas acima de 950 °C a sinterização é governada por um mecanismo viscoso. A densificação é intensificada devido à recristalização de novas fases a partir da metacaulinita juntamente com o início da vitrificação. A diminuição da resistência mecânica dos corpos cerâmicos com a adição do resíduo está relacionada à introdução de trincas e porosidade no corpo cerâmico, devido à fratura das partículas de barita e quartzo, funcionando assim com concentradores de tensão na estrutura do corpo cerâmico.

Teixeira et al., (2006) estudaram a incorporação de resíduo oleoso proveniente do setor petrolífero em uma massa de cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes. As matérias primas foram secadas a 110 °C e desagregadas e peneiradas em 20 mesh para preparação das composições. Foram preparadas cinco composições com os seguintes percentuais de resíduo oleoso: 0, 1, 3, 5, e 10 % em peso. Corpos de prova retangulares (11,43 x 2,54 x 10,0 cm) foram obtidos por prensagem uniaxial a 20 MPa com 8 % de umidade sendo, em seguida, secos em estufa a 110 °C. A queima foi realizada na temperatura de 900 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min e 120 minutos de tempo de permanência na temperatura de patamar. Foi realizado o ensaio mecânico para determinação da tensão de ruptura à flexão (3 pontos). A composição química do resíduo e da argila foi obtida por fluorescência de raios-X, com é mostrado na Tabela 2.9.

A microestrutura das composições foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada com sistema de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). As Figuras 2.16 e 2.17 apresentam as micrografias da superfície de fratura da cerâmica sem resíduo e com incorporação de 10 % de resíduo queimada a 900 °C.

Tabela 2.9 - Composição química do resíduo oleoso tratado com bentonita e da argila (% em peso).

Compostos	Resíduo Oleoso	Argila
SiO ₂	40	42,73
Al ₂ O ₃	6,56	32,40
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	6,10	1,32
Fe ₂ O ₃	7,33	8,61
SiO ₃	11,50	-
BaO	10,11	-
CaO	5,55	0,11
TiO ₂	0,35	1,32
K ₂ O	1,54	1,24
Na ₂ O	1,10	0,32
MgO	0,71	0,77
Cr ₂ O ₃	0,14	-
CuO	0,20	-
ZnO	0,16	-
SrO	1,04	-
MnO ₂	0,1	-
Cl	< 0,01	-
NiO	<0,03	-
PF	-	12,47

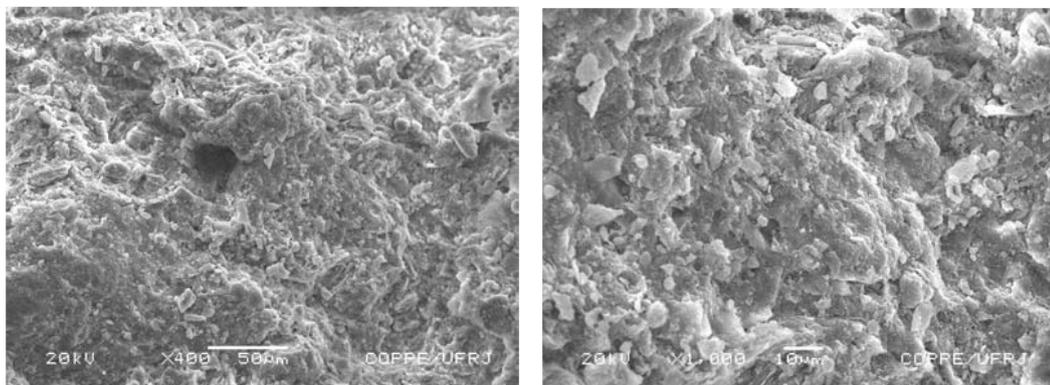


Figura 2.16 – Micrografia da superfície de fratura da massa sem resíduo (Teixeira et al., 2006).

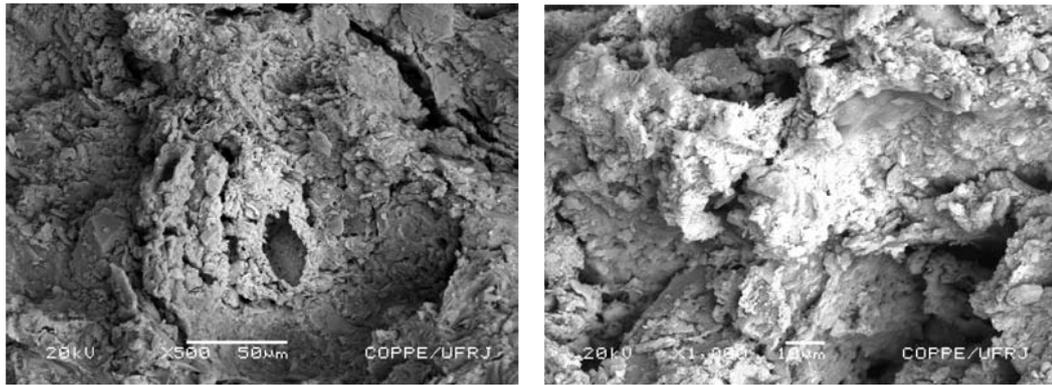


Figura 2.17 – Micrografia da superfície de fratura da massa com 10 % de resíduo (Teixeira et al., 2006).

Os resultados indicaram que a adição do resíduo oleoso do setor petrolífero nas propriedades físicas e mecânicas de uma massa argilosa queimada a 900 °C, possibilitou um incremento na resistência mecânica (isto foi atribuído ao poder calorífico do resíduo que contribuiu para efetivar as reações de sinterização) embora as micrografias tenham mostrado o aparecimento de porosidade nas peças queimadas, proveniente da combustão de hidrocarbonetos do resíduo.

Pinheiro et al., (2008) estudaram a possibilidade de usar o resíduo de petróleo como uma matéria-prima alternativa na fabricação de revestimentos cerâmicos. Foram preparadas massas cerâmicas típicas de grês porcelanato (contendo: caulim feldspato sódico, quartzo) e foi estudada a substituição parcial do caulim por resíduo borra de petróleo nos seguintes percentuais: 0; 1,25; 2,5 e 5 % em peso. As massas cerâmicas foram prensadas em 50 MPa com 7 % de umidade, os corpos cerâmicos retangulares obtidos tiveram dimensões de (11,5 x 2,54 x 0,75 cm³) e foram sinterizados em 1200 - 1250 °C em um ciclo de queima rápido (<60 minutos). A Tabela 2.10 apresenta os tipos de pisos cerâmicos obtidos para as massas cerâmicas preparadas.

Tabela 2.10 - Tipos de pisos cerâmicos obtidos para as massas cerâmicas preparadas (Pinheiro, 2008).

Massas Cerâmicas	1200 °C	1210 °C	1220 °C	1230 °C	1240 °C	1250 °C
MB	B1b	B1b	B1b	B1b	B1a	B1a
MBI	B1b	B1b	B1b	B1b	B1a	B1a
MBII	B1b	B1b	B1b	B1b	B1a	B1a
MBII	B1b	B1b	B1b	B1a	B11a	B11a

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). A retração linear após sinterização deve preferencialmente estar compreendida entre 5 – 9 % (Dondi, 2003).

De acordo com a Tabela 2.10, as massas MB, MBI e MBII atingem a especificação de BIb nas temperaturas entre 1200 – 1230 °C e BIa (1240 - 1250 °C). Para a massa MBIII foi obtido piso BIa – grês, a temperatura de 1230 °C, podendo-se notar claramente a influência da incorporação do RBPE na temperatura de sinterização e no tipo de piso cerâmico obtido, em comparação a MB. No entanto, nas temperaturas de 1240 e 1250 °C, são obtidos pisos de menor qualidade – BIIa – semi-grês. De modo geral os corpos cerâmicos sinterizados apresentaram boa estabilidade dimensional com valores de retração linear dentro da faixa recomendada para pisos vitrificados. Exceto os corpos cerâmicos referentes à massa MBIII sinterizados em 1240 e em 1250 °C, os quais apresentaram valores de retração linear de 3,57 e 2,40 %.

Com os resultados obtidos concluíram que é possível e viável o uso (incorporação) do RBPE em piso cerâmico vitrificado sem causar danos ao meio ambiente e cumprindo as normas exigidas.

Com base no exposto anteriormente, o presente trabalho contribuirá para agregar mais informações ao estudo da incorporação RBPE em massas cerâmicas para piso vitrificado. Em particular, o presente trabalho tem como objetivo dar continuidade ao trabalho realizado por Pinheiro, (2008) tendo como ineditismo a avaliação microestrutural e de fases de pisos cerâmicos vitrificados incorporados com RBPE, pois existe uma lacuna na literatura a respeito. A substituição parcial do caulim pelo resíduo de borra de petróleo encapsulada em piso cerâmico vitrificado é importante do ponto de vista ambiental e de preservação dos recursos naturais. O resíduo borra de petróleo encapsulado usado nesse trabalho é proveniente da Bacia de Campos - RJ, que é responsável por mais de 80 % cento da produção nacional de petróleo, gerando assim enormes quantidades de resíduo diariamente. Há um grande interesse não somente técnico-científico e ambiental, mas também

econômico no estudo microestrutural e de fases de piso cerâmico vitrificado incorporado com RBPE, visto que é o método mais seguro e de baixo custo para a inertização do resíduo e sem alteração no processo de produção dos pisos cerâmicos vitrificados.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Matérias-Primas

Na presente Tese foram utilizados caulim, feldspato sódico (albita), quartzo e o resíduo borra de petróleo encapsulada. O caulim, o feldspato sódico (albita) e o quartzo são matérias-primas comerciais usadas na indústria cerâmica. Essas matérias-primas foram fornecidas pela ARMIL Mineração do Nordeste LTDA, localizada no município de Parelhas – RN.

O RBPE é proveniente do processo de extração de petróleo da Bacia de Campos, localizada no Norte do estado do Rio de Janeiro. Ele foi fornecido pela Petrobrás. O tratamento do resíduo oleoso até o seu encapsulamento, que consiste nas etapas de mistura e homogeneização com bentonita oleofílica seguido de secagem, foi realizado pela Petrobras. O resíduo tratado se denomina de resíduo borra de petróleo encapsulada e apresenta a forma de um pó granular.

3.2 – Beneficiamento das matérias-primas

O caulim, feldspato sódico (albita) e o quartzo foram fornecidos na forma de um pó fino. O resíduo borra de petróleo encapsulada foi inicialmente secado ao ar livre por um período de três dias. Após esse processo de secagem, o resíduo borra de petróleo encapsulada foi cominuído mecanicamente em moinho de bolas de aço marca Pavitest (UENF – LECIV), capacidade máxima de 14 kg, e frequência de rotação de 30 rpm, até atingir uma granulometria passante em peneira 325 mesh (45 µm ABNT). As matérias-primas caulim, feldspato sódico (albita) e quartzo foram moídas por um período de 3 h em moinho convencional (moinho de bolas de porcelana), marca Gardelim, tipo 1A MB5 (≈ 65 rpm), até atingirem granulometria passante em peneira 325 mesh (45 µm ABNT). Em seguida todas as matérias-primas foram submetidas a um processo de secagem em estufa a 110 °C por um período de 24 horas e peneiradas em peneira 325 mesh (45 µm ABNT).

3.3 – Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram submetidas a diversos tipos de caracterizações tais

como mineralógica, química e física. Estas caracterizações são descritas em seguida.

3.3.1 – Caracterização química das matérias-primas

As composições químicas das matérias-primas caulim, feldspato sódico (albita) e quartzo foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, sendo fornecida pela ARMIL Mineração do Nordeste LTDA. A composição química do resíduo borra de petróleo encapsulada foi determinada por fluorescência de raios-X. Juntamente com a composição química, foi determinada também a perda ao fogo (PF) das matérias-primas através da seguinte expressão:

$$PF = \frac{M_C - M_S}{M_S} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde M_C é a massa (g) da amostra calcinada a 1000 °C, M_S é a massa (g) da amostra seca a 110 °C durante 24 h.

Estas análises são de fundamental importância na etapa de formulação das massas cerâmicas em termos de óxidos principais.

3.3.2 – Caracterização mineralógica das matérias-primas

Análise mineralógica qualitativa das matérias-primas foi feita por difração de raios-X. Os experimentos foram realizados em um difratômetro, marca Shimadzu, modelo XRD - 7000, utilizando-se radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,5706 \text{ \AA}$), sob ângulo 2θ de 10 até 80 °, com passo de 0,05 °. A identificação das fases cristalinas presentes será feita através de comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar basal e da intensidade relativa dos picos de difração com fichas padrão JCPDS.

Foram realizados os seguintes ensaios de análises térmicas: i) para o caulim foi realizado o ensaio de análise térmica diferencial (ATD) em um analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT-2960, sob atmosfera de ar da temperatura ambiente até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min; ii) para o resíduo borra de petróleo encapsulada foram realizados os ensaios de análise térmica diferencial (ATD), termogravimétrico (TG) derivado (TGD) em um analisador térmico simultâneo, detector DTA 50, sob atmosfera de ar da temperatura ambiente

até aproximadamente 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4 – Formulação das massas cerâmicas

O objetivo desta Tese de doutorado foi estudar o desenvolvimento microestrutural de revestimento cerâmico para piso de alta qualidade incorporado com resíduo borra de petróleo encapsulada. Dentre os vários tipos de pisos cerâmicos, o grês porcelanato tem se destacado no mercado mundial como o piso de mais alta qualidade técnica. Neste contexto, para efeito de formulação das massas cerâmicas incorporadas, neste trabalho, optou-se pela utilização dos critérios específicos para se formular massa cerâmica de grês porcelanato. Tais critérios são (ITC, 2003):

- a) Moderada densidade aparente a seco: $> 1,9 \text{ g/cm}^3$
- b) Baixa expansão após prensagem da massa e baixa retração após secagem:
 - Expansão após prensagem: $< 1,0 \%$
 - Retração após secagem: $< 0,3 \%$
- c) Moderada resistência mecânica a seco: $> 2,0 \text{ MPa}$
- d) Fundência adequada nas temperaturas de trabalho.
- e) Moderada viscosidade da fase vítrea.

Neste trabalho foi usada uma composição triaxial típica (caulim-feldspato-quartzo) para revestimento do tipo grês porcelanato (Bla). Essa composição consiste de 40 % de caulim, 47,5 % de feldspato sódico (albita) e 12,5 % de quartzo. Esta composição é considerada a massa cerâmica de referência. O resíduo borra de petróleo encapsulada foi incorporado a essa massa cerâmica de referência em substituição ao caulim nas seguintes proporções: 0 %, 2,5 %, e 5 % e 7,5 %. As formulações foram feitas combinando-se métodos matemático e geométrico para formulação de massas para materiais cerâmicos (Morelli, 2000).

3.4.1 – Formulação das massas cerâmicas pelo método matemático

Considerando o sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$, primeiramente, os dados de composição química das matérias-primas foram aproximados a 100 % como se houvesse somente os óxidos de interesse ou majoritários SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O . Em

seguida, a partir de sistemas lineares de equações semelhantes ao sistema de equações mostrado abaixo foi possível calcular os percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O nas misturas finais.

Óxidos Principais	Caulim	Albita	Quartzo	Borra de Petróleo	Massa Cerâmica
% SiO_2 =	$A1 \times \alpha$	$+ B1 \times \beta$	$+ C1 \times \gamma$	$+ D1 \times \delta$	= R%
% Al_2O_3 =	$A2 \times \alpha$	$+ B2 \times \beta$	$+ C2 \times \gamma$	$+ D2 \times \delta$	= S%
% Na_2O =	$A3 \times \alpha$	$+ B3 \times \beta$	$+ C3 \times \gamma$	$+ D3 \times \delta$	= T%

onde A1, A2, e A3 são, respectivamente, os percentuais dos óxidos de interesse SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O presentes no caulim. B1, B2 e B3 os percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O presentes no feldspato sódico (albita). C1, C2 e C3 os percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O presentes no quartzo. D1, D2 e D3 os percentuais SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O no resíduo borra de petróleo encapsulada. Os percentuais R, S e T % representam a composição química desejada e α , β , γ e δ são as proporções das matérias-primas que foram utilizadas no presente trabalho. Como se trabalha com um sistema ternário, o número máximo de matérias-primas que permite uma solução única é três. Para um número de matérias-primas maior, o número de soluções é infinito (Morelli, 2000).

Diante disso para resolver tais sistemas de formulação foi considerado no lugar de duas matérias-primas, neste caso, caulim e o resíduo borra de petróleo encapsulada, misturas das mesmas em uma proporção fixa de 40 %. Assim, o problema se resumiu em obter a composição final a partir das matérias-primas quartzo, feldspato sódico (albita) e uma mistura (caulim + borra de petróleo encapsulada). O sistema de equações que representa essa etapa é mostrado a seguir (Pinheiro, 2009).

Óxidos Principais	Albita	Quartzo	Caulim + Borra de Petróleo	Massa Cerâmica
% SiO_2 =	$+ B1 \times \beta$	$+ C1 \times \gamma$	$+ M1 \times \theta$	= R%
% Al_2O_3 =	$+ B2 \times \beta$	$+ C2 \times \gamma$	$+ M2 \times \theta$	= S%
% Na_2O =	$+ B3 \times \beta$	$+ C3 \times \gamma$	$+ M3 \times \theta$	= T%

onde M1, M2 e M3 são os percentuais dos óxidos de interesse SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O na mistura que contém as matérias-primas caulim e o resíduo borra de petróleo encapsulada e θ é a proporção dessa mistura.

De forma que o problema se resumiu em obter a composição desejada a partir de um sistema composto de três equações e três incógnitas. Então, pôde-se obter a composição desejada a partir de feldspato sódico, quartzo e uma mistura (caulim + borra de petróleo encapsulada).

3.4.2 – Formulação das massas cerâmicas pelo método geométrico

Primeiramente foram colocados os pontos referentes às matérias-primas caulim, feldspato sódico (albita), quartzo e o resíduo borra de petróleo encapsulada, expressas em termos dos seus óxidos principais ou majoritários (SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O), no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, para o qual a fase ou composição desejada se situa. O diagrama de equilíbrio de fases que foi utilizado está representado de forma hipotética na Figura 3.1 (Morelli, 2000).

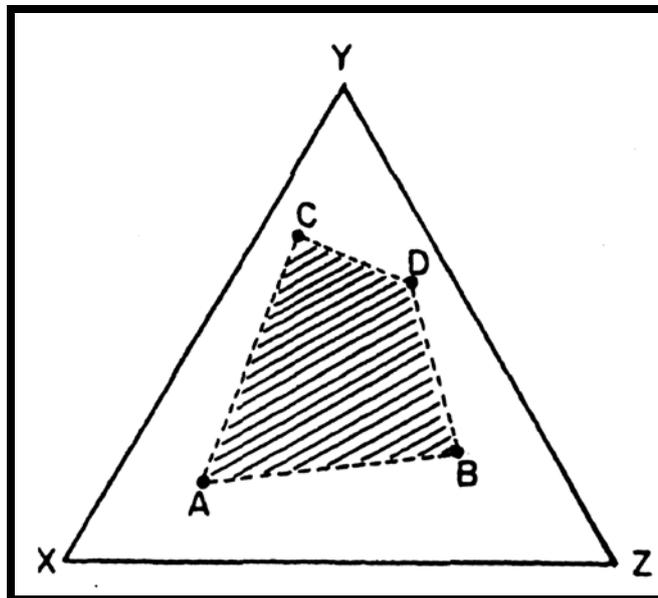


Figura 3.1 - Diagrama Triaxial hipotético para as Formulações (Morelli, 2000).

Os pontos A, B, C e D marcados no diagrama da Figura 3.1, representam as quatro matérias-primas que foram utilizadas. Os pontos X, Y e Z representam os óxidos majoritários ou principais das matérias-primas mencionados anteriormente. Assim, com o auxílio da Figura 3.1, pode-se verificar se necessariamente as composições que foram formuladas na presente Tese de doutorado estão contidas

no quadrilátero ABCD formado pelas matérias-primas caulim, feldspato sódico (albita), quartzo e o resíduo borra de petróleo encapsulada. Pois, um ponto fora do quadrilátero ABCD mesmo que seja constituído pelos óxidos principais significa que não existe uma combinação para se atingir o ponto da composição final desejada.

Em seguida, após verificação e de posse dos percentuais dos óxidos principais das massas cerâmicas (composições finais), foram localizados esses valores num diagrama ternário esquemático do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, o qual foi construído baseado no diagrama mostrado na Figura 3.2. Com isso, pôde ser feita uma previsão de quais as fases presentes e em equilíbrio no produto final.

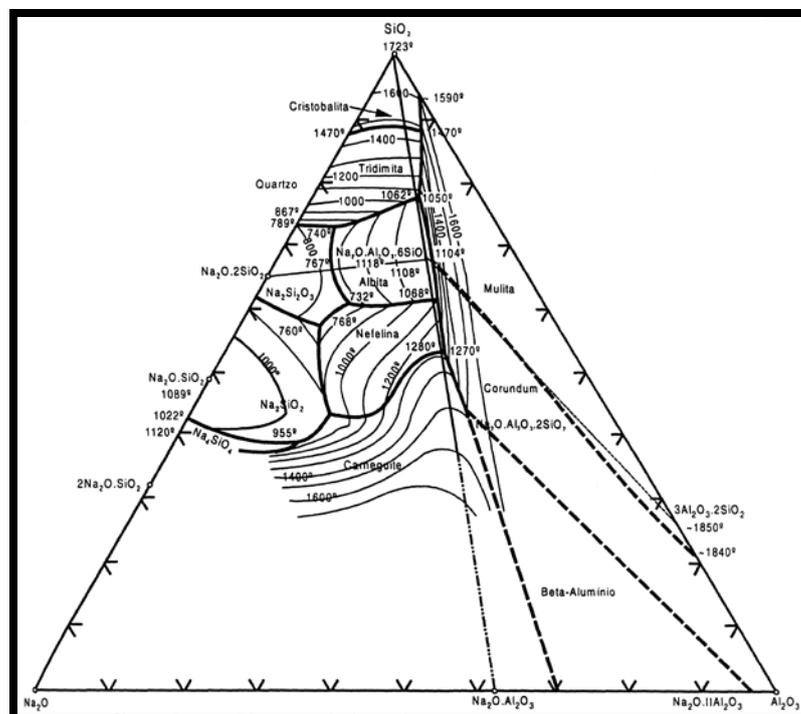


Figura 3.2 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Alper, 1995).

3.5 – 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.

Foi preparada uma massa típica de grês porcelanato na sua forma pura, ou seja, sem adição de resíduo, a qual foi chamada de massa referência (MR), bem como massas com diferentes percentuais de resíduo borra de petróleo encapsulada em substituição ao caulim utilizado. A Tabela 3.1 apresenta as massas cerâmicas preparadas.

Tabela 3.1 – Composição das massas cerâmicas ternária e quaternárias.

Massas Cerâmicas	Caulim (% em peso)	Albita (% em peso)	Quartzo (% em peso)	Resíduo (% em peso)
MR	40,0	47,5	12,5	0
M2,5	39,0	47,5	12,5	1,0
M5	38,0	47,5	12,5	2,0
M7,5	37,0	47,5	12,5	3,0

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 cilíndrica, em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa, modelo PHMA, capacidade máxima de 30 ton. Os corpos-de-prova obtidos tiveram formato de pastilhas circulares com dimensões de aproximadamente 26 mm de diâmetro, com espessura inferior a 7,0 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 50 MPa.

Para teste de tensão de ruptura à flexão foram preparados também corpos cerâmicos 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 – Processo de Secagem

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa na temperatura de 110 °C durante 24 h. 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:

$$RL_s = \frac{L_U - L_S}{L_U} \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde L_U é o comprimento do corpo cerâmico úmido e L_S é o comprimento do corpo cerâmico seco. As medidas foram realizadas com auxílio de um paquímetro digital da marca Mitutoyo, com precisão de $\pm 0,01$ mm.

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

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.3)$$

onde M_s é a massa, em gramas, dos corpos cerâmicos secos e V_s é o volume, em cm^3 , dos corpos cerâmicos secos. As dimensões dos corpos-de-prova para a determinação do volume também foram medidas com um paquímetro digital da marca Mitutoyo, com precisão de $\pm 0,01$ mm.

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 calculada de acordo com a expressão:

$$\sigma_s = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.4)$$

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

3.8 – Sinterização dos corpos cerâmicos

A etapa de sinterização dos corpos cerâmicos prensados foi realizada em forno de queima rápida, marca MAITEC, modelo FSQC-1300/3, em atmosfera oxidante nas temperaturas de 600 até 1250 °C em intervalos variados. As etapas do ciclo de queima rápido utilizado, com aproximadamente 60 minutos de duração frio-a-frio, são::

Etapa de Aquecimento

- Temperatura ambiente até 500 °C, com taxa de aquecimento de 70 °C.min⁻¹.
- 500 °C até 600 °C, com taxa de aquecimento de 25 °C.min⁻¹.
- 600 °C até a temperatura máxima com taxa de aquecimento de 50 °C. 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 °C.min⁻¹.
- 600 °C até 100 °C, com taxa de resfriamento de 25 °C.min⁻¹.

3.9 – Avaliação das propriedades físicas dos corpos cerâmicos

Neste trabalho os corpos cerâmicos sinterizados foram avaliados através das seguintes propriedades físico-mecânicas: retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão. Além

do mais, serão obtidos diagramas de gresificação (absorção de água e retração linear em função da temperatura de sinterização).

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:

$$RL_q = \frac{L_s - L_q}{L_s} \cdot 100 \quad (3.5)$$

onde L_s é o comprimento do corpo cerâmico seco e L_q é o comprimento do corpo cerâmico sinterizado.

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 imersos num recipiente contendo água. A água foi aquecida e 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) foi determinada pela seguinte expressão:

$$AA = \frac{M_U - M_S}{M_S} \cdot 100 \quad (3.6)$$

onde M_U é a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água e M_S é 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:

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

onde M_i é a massa (g) do corpo cerâmico imerso em água, que foi medida pelo método da balança hidrostática. Os outros parâmetros foram descritos no item anterior.

3.9.4 – Massa específica aparente

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

$$\rho_{ap} = \frac{M_{Si}}{V_{Si}} \quad (3.8)$$

onde M_{Si} (em g) é a massa do corpo cerâmico após sinterização e V_{Si} (em cm^3) é o volume do corpo cerâmico determinado a partir do produto das suas dimensões após sinterização.

3.9.5 – Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão (ensaio de carregamento em três pontos) dos corpos cerâmicos sinterizados 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 calculada pela expressão:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.9)$$

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

3.10 – Desenvolvimento microestrutural e de fases

Para estudar as interações entre as matérias-primas, foram ainda preparadas seis diferentes misturas binárias (Tabela 3.2). Essas misturas foram queimadas em diferentes temperaturas.

Tabela 3.2 – Composição das massas cerâmicas binárias (% em peso) onde CQ= Caulim com Quatzo, CA=Caulim com Albita, CR=Caulim com Resíduo, QA=Quartzo com Albita, QR=Quartzo com resíduo e AR=Albita com resíduo.

Matérias-primas	CQ	CA	CR	QA	QR	AR
Caulim	76,19	47,71	92,5	–	–	–
Quartzo	23,81	–	–	20,83	80,65	–
Albita	–	54,29	–	79,27	–	94,06
Resíduo	–	–	7,5	–	19,35	5,94

Foi realizada a análise de fases qualitativa das amostras sinterizadas em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD – 7000, utilizando-se radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,5706 \text{ \AA}$).

O desenvolvimento microestrutural dos corpos de prova foi feito usando MEV (microscopia eletrônica de varredura), modelo SSX – 550 e microscópio confocal modelo 3D Measuring Laser Microscope OLS 4000 onde foi observada a superfície de fratura. Foi realizada também a análise de fases após as amostras serem lixadas, polidas e atacadas quimicamente com HF para amostras sinterizadas acima de 1000 °C.

3.11 – Análise de fases e evolução microestrutural

Os experimentos de difração de raios-X das amostras sinterizadas seguiram o

mesmo procedimento descrito no item 3.3.2, sendo que o objetivo agora foi identificar as fases cristalinas presentes remanescentes e as novas fases que foram formadas durante a etapa de sinterização. As propriedades físicas e mecânicas das peças sinterizadas possuem uma forte correlação com a microestrutura final das peças. Assim sendo, foi feito um acompanhamento da evolução da microestrutura dos corpos cerâmicos sinterizados, nas diversas temperaturas de queima, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SSX - 550. As superfícies de fratura (ensaio de flexão em carregamento de três pontos) das amostras sinterizadas foram observadas no microscópio eletrônico de varredura citado anteriormente utilizando uma voltagem de aceleração de elétrons da ordem de 15 kV. As amostras foram colocadas em porta-amostra, aderidas por uma fita de dupla face de carbono. Este conjunto foi submetido à secagem em estufa a 60°C por um período de duas horas e então recoberto por uma fina camada condutora de paládio para evitar efeitos de carregamento das peças.

As superfícies de fratura metalizadas com paládio também foram observadas em um microscópio confocal modelo 3D Measuring Laser Microscope OLS 4000. Estas análises permitiram uma observação da morfologia da superfície de fratura, tamanho e distribuição de poros, presença de trincas e bolhas de gás, bem como as fases formadas.

A microscopia óptica (MO) foi utilizada para obter imagens ampliadas (micrografias) da amostra e distinguir detalhes da estrutura através de um microscópio marca ZEISS, modelo NEOPHOT - 32.

Para estas análises as amostras foram lixadas com lixas de grana em ordem crescente (180, 220, 300, 400 e 600 mesh) e polidas com pasta de alumina (1 e 0.30 µm). As amostras lixadas e polidas foram atacadas quimicamente com HF. O ataque foi feito por imersão das amostras em solução de ácido fluorídrico 40 % durante 5 minutos para remoção da fase vítrea superficial.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização das matérias-primas utilizadas

4.1.1 – Caracterização química das matérias-primas

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados de composição química para as matérias-primas utilizadas nas formulações das massas cerâmicas para piso cerâmico vitrificado.

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

Óxidos	Caulim	Feldspato Sódico	Quartzo	Resíduo Borra de Petróleo
SiO ₂	49,14	69,55	98,98	41,74
Al ₂ O ₃	33,76	18,82	0,41	10,93
Fe ₂ O ₃	0,23	0,14	<0,01	7,63
TiO ₂	< 0,01	0,017	0,019	0,52
CaO	0,30	0,17	<0,01	7,76
MgO	0,061	0,09	<0,01	5,87
K ₂ O	1,97	1,47	0,18	0,95
Na ₂ O	0,52	9,63	0,13	0,44
BaO	-	-	-	5,00
MnO	-	-	-	0,03
SrO	-	-	-	0,29
P ₂ O ₅	-	-	-	0,09
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,46	-	-	3,82
P.F.	14,01	0,32	0,26	18,75

P.F.= perda ao fogo

O caulim é constituído essencialmente por SiO₂ e Al₂O₃, correspondendo a 82,9 %. Isto significa que o caulim é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O). De fato, a relação SiO₂/Al₂O₃ é da ordem de 1,46 e é próxima daquele da caulinita teórica (1,18) (Abadir et. al., 2002). O valor de perda ao fogo do caulim (14,01 %) também se aproxima do valor para a caulinita teórica (13,96 %). A amostra de caulim apresenta ainda baixo teor de óxidos colorantes tais como Fe₂O₃ e TiO₂. Isto significa que após queima o caulim apresenta uma tonalidade de cor clara (ou branca).

O feldspato sódico (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂) utilizado neste trabalho é constituído principalmente por SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O, correspondendo a cerca de 98 % em peso.

Em particular, o óxido de sódio (Na_2O) é muito importante nas formulações de piso cerâmico vitrificado por ser um material fundente. Por essa razão, ele é considerado um dos compostos mais eficientes para promover a formação de fase líquida e consequente densificação de materiais de piso cerâmico (Riella et.al., 2002).

O quartzo (SiO_2) utilizado neste trabalho apresenta elevada pureza da ordem de 98,98 % em peso. Como esperado, o quartzo apresenta baixa perda ao fogo.

O resíduo borra de petróleo encapsulada utilizada neste trabalho é constituído principalmente dos seguintes óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO e BaO . Foram identificados ainda pequenos teores de SrO , P_2O_5 , TiO_2 , K_2O , Na_2O e MnO . A borra de petróleo encapsulada apresenta perda ao fogo relativamente alta da ordem de 18,74 % em peso. Esta perda ao fogo pode estar associada às presenças de compostos orgânicos (ou microorganismos) fossilizados e hidrocarbonetos (óleo cru), decomposição de carbonato, decomposição de sulfato e desidroxilação de argilominerais.

4.1.2 - Caracterização mineralógica das matérias-primas

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X das matérias-primas utilizadas nas formulações cerâmicas estudadas.

O caulim (Fig. 4.1a) é constituído principalmente de caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como observado pelos picos intensos e bem definidos. Além disso, a amostra de caulim contém quartzo (SiO_2) e mica moscovita ($(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}, \text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) como minerais acessórios. Estes resultados estão de acordo com os dados de composição química (Tabela 4.1).

O difratograma de raios-X do quartzo (Fig. 4.1b) é constituído essencialmente de picos de difração característicos de quartzo (SiO_2). Já o feldspato sódio (Fig. 4.1c) é constituído principalmente de picos de difração característicos de albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e quartzo (SiO_2) como mineral acessório.

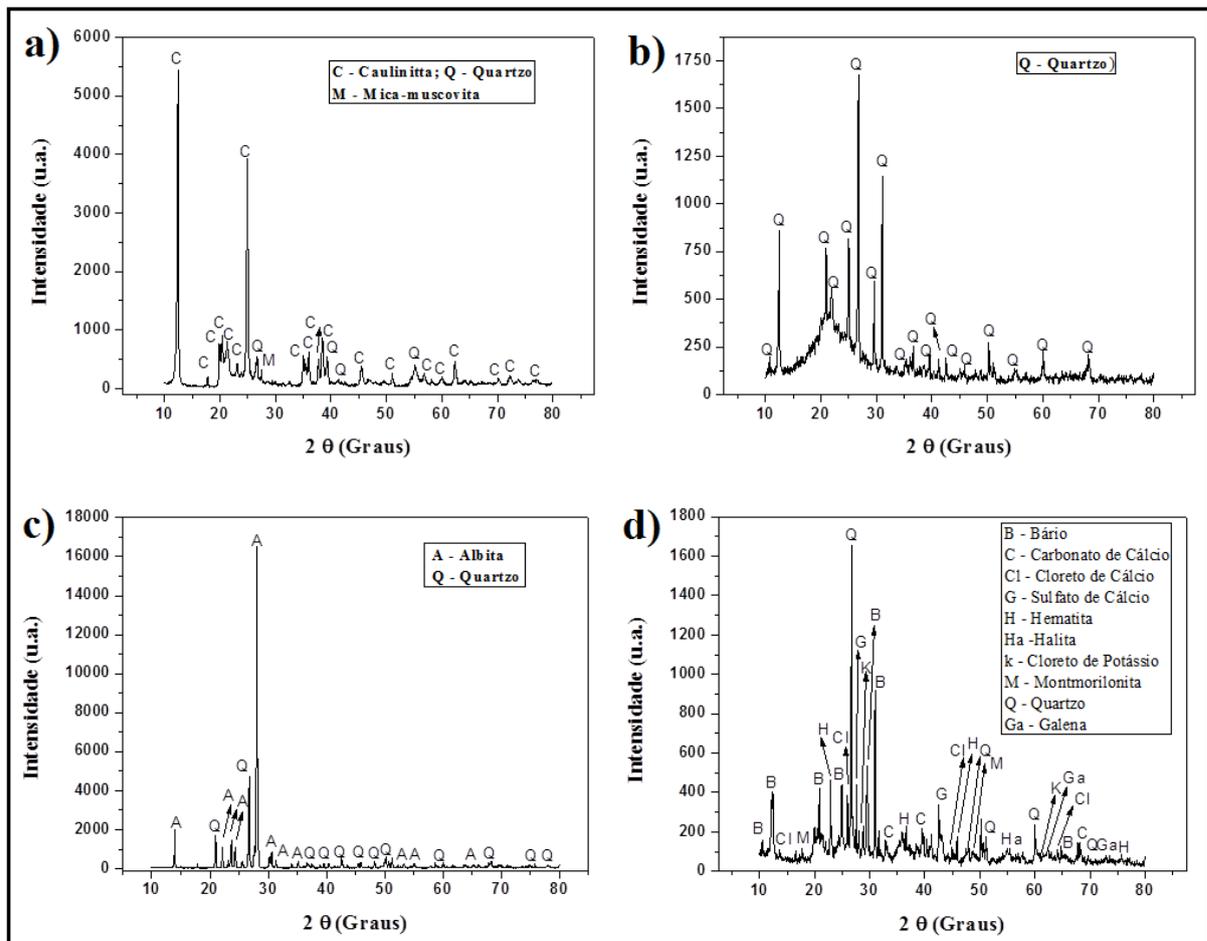


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios-X das matérias-primas utilizadas neste trabalho: (a) caulim; (b) quartzo; (c) feldspato sódico; e (d) resíduo borra de petróleo.

O difratograma de raios-X do resíduo borra de petróleo encapsulada, como mostrado na Fig. 4.1d, indica que o resíduo é constituído de uma mistura complexa das seguintes fases cristalinas: barita (sulfato de bário, BaSO_4), quartzo (SiO_2), carbonato de cálcio (CaCO_3), cloreto de cálcio (CaCl_2), sulfato de cálcio, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hematita (Fe_2O_3), galena (sulfeto de chumbo, PbS), cloreto de potássio (KCl), halita (NaCl) e montmorilonita. A presença de quartzo evidencia que o teor de SiO_2 encontra-se em sua maior parte na forma de quartzo livre. A presença de barita (sulfato de bário) explica a presença de óxido de bário. A presença do argilomineral montmorilonita no resíduo borra de petróleo encapsulada está associada à bentonita, e explica as presenças de Al_2O_3 e MgO . As presenças de carbonato de cálcio (CaCO_3) e sulfato de cálcio está associada ao CaO . A hematita justifica o óxido de ferro presente no resíduo borra de petróleo. A presença de sulfeto de chumbo (PbS) na borra de petróleo encapsulada se deve ao fato de que

materiais como o PbS são tipicamente encontrados em solos marinhos (Chinamud Handbook, 1998). Já os compostos (CaCl_2 , NaCl e KCl) identificados estão associados aos fluidos de perfuração como salmouras (Schaffel, 2002).

4.1.3 – Caracterização física das matérias-primas

A Tabela 4.2 apresenta os dados de distribuição de tamanho de partículas, índice de plasticidade e massa específica real das matérias-primas utilizadas.

Tabela 4.2 - Distribuição de tamanho de partículas (% em peso), índice de plasticidade e densidade real das matérias-primas.

Matéria - Prima	Tamanho de Partícula (%)			IP (%)	pr (g/cm^3)
	< 2 μm	2 < \emptyset < 60 μm	60 < \emptyset < 200 μm		
Caulim	22,90	73,90	3,10	18,2	2,57
Resíduo	9,60	73,60	16,80	5,7	2,63
Albita	12,00	83,00	5,00	NP	2,62
Quartzo	5,00	89,00	6,00	NP	2,66

IP – Índice de plasticidade; pr – Densidade real; NP – Não plástico.

De acordo com a Tabela 4.2, as matérias-primas utilizadas apresentam larga distribuição de tamanho de partículas. A amostra de caulim é rico em partículas inferiores a 2 μm (fração argila), particularmente de caulinita (ver Fig. 4.1a). O resíduo borra de petróleo encapsulada apresenta uma granulometria mais grosseira do que a do caulim. A razão para isto pode estar relacionada principalmente à maior quantidade de partículas de quartzo livre presente no resíduo. Os dados de índice de plasticidade corroboram os dados granulométricos. Pode-se observar ainda que as matérias-primas apresentam

elevado percentual de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 60 μm . Isto indica que foi obtido um bom nível de cominuição das matérias-primas utilizadas, o qual favorece a reatividade entre as partículas durante o processo de queima. De acordo com Lolli, *et al.* (2000), a segregação de componentes tais como materiais plásticos e materiais não plásticos, não ocorre se a granulometria das matérias-primas é reduzida a valores inferiores à faixa de 50 - 60 μm . Já os valores de massa específica real reflete as fases mineralógicas presentes em cada matéria-prima.

4.2 – Formulação das Massas Cerâmicas para Piso Vitrificado

No presente trabalho são estudadas quatro massas cerâmicas denominadas MR, M2,5, M5 e M7,5, visando o seu emprego em pisos cerâmicos vitrificados de baixa absorção de água. A massa cerâmica MR é considerada a massa cerâmica de referência ou massa cerâmica padrão para fins de comparação. Para a formulação das massas cerâmicas foi utilizada uma combinação dos métodos matemático e geométrico de formulação de materiais cerâmicos (Morelli, 2000).

Para efeito da formulação das massas cerâmicas, os óxidos majoritários e de maior interesse são SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O . De forma que o diagrama de equilíbrio de fases de maior interesse é o do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$. Destaca-se que, os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 são os principais componentes da estrutura cristalina dos argilominerais e, também, fazem parte das fases formadas durante o processo de queima do corpo cerâmico. O Na_2O é um dos principais responsáveis pela formação de fase líquida e densificação da estrutura do material de revestimento cerâmico durante a queima.

As seguintes etapas foram adotadas para a formulação das massas cerâmicas pelo método matemático:

1) Os dados de composição química das matérias-primas individuais apresentados nas Tabelas 4.1 foram aproximados a 100 % como se houvessem somente os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O . Assim, a Tabela 4.3 apresenta a composição química das matérias-primas (% em peso), em termos dos óxidos principais, para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$.

2) As composições químicas das massas cerâmicas foram calculadas através dos sistemas lineares de equação apresentadas nas Equações 4.1 – 4.12.

A Tabela 4.3 apresenta os óxidos majoritários para o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ com percentual em peso para as matérias-primas utilizadas no presente trabalho.

**Tabela 4.3 – Óxidos majoritários para o sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$
(% em peso).**

Óxido	Caulim	Quartzo	Albita	RBPE
SiO_2	58,91	99,46	70,97	78,60
Al_2O_3	40,47	0,41	19,20	20,58
Na_2O	0,62	0,13	9,23	0,82
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

$$\begin{array}{r} \text{Caulim} \\ \% \text{SiO}_2 = 58,91 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 69,70\% \end{array} \quad (4.1)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 40,47 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 25,36\% \end{array} \quad (4.2)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,62 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,94\% \end{array} \quad (4.3)$$

$$\begin{array}{r} \text{Caulim + Borra} \\ \% \text{SiO}_2 = 59,40 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 69,90\% \end{array} \quad (4.4)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 39,97 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 25,16\% \end{array} \quad (4.5)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,63 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,94\% \end{array} \quad (4.6)$$

$$\begin{array}{r} \text{Caulim + Borra} \\ \% \text{SiO}_2 = 59,89 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 70,10\% \end{array} \quad (4.7)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 39,48 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 24,96\% \end{array} \quad (4.8)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,63 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,94\% \end{array} \quad (4.9)$$

$$\begin{array}{r} \text{Caulim + Borra} \\ \% \text{SiO}_2 = 60,39 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 70,30\% \end{array} \quad (4.10)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 38,98 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 24,76\% \end{array} \quad (4.11)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,63 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,94\% \end{array} \quad (4.12)$$

Na Figura 4.2 estão localizadas as composições formuladas no presente trabalho no diagrama ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$. Verifica-se que as massas cerâmicas formuladas localizam-se no interior da figura geométrica formada pela união, por linhas retas, dos pontos que representam as matérias-primas utilizadas. Isto significa que de acordo com os métodos de formulação das massas utilizadas neste trabalho, as composições finais desejadas serão atingidas (Morelli, 2000). É importante deixar claro que um ponto localizado nas regiões circunvizinhas à demarcada pelas matérias-primas (caulim, RBPE, quartzo e feldspato sódico) mostrada na Figura 4.2, mesmo que seja constituída pelos óxidos de interesse, significa que não existe uma combinação para se atingir a composição final desejada.

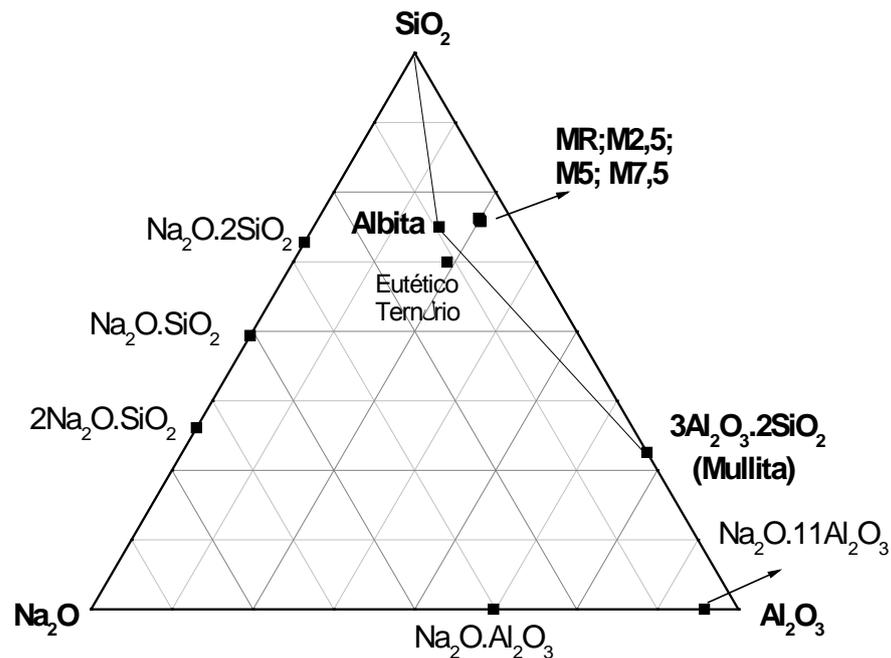


Figura 4.3 – Localização das composições das massas cerâmicas formuladas no sistema ternário SiO₂ – Al₂O₃ – Na₂O.

De acordo com a Figura 4.3, observa-se que existirão em equilíbrio as fases da sílica (SiO₂), albita (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂) e mullita (3Al₂O₃.2SiO₂), pois as composições finais das massas cerâmicas estão situadas no triângulo de coexistência das fases mencionadas em equilíbrio à temperatura ambiente.

4.3 - Propriedades Físicas dos Pisos Cerâmicos

As seguintes propriedades físicas dos pisos cerâmicos sinterizados foram determinadas: retração linear de queima (RL_q), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA) e porosidade aparente (PA). Estas propriedades são importantes para se acompanhar o comportamento de densificação dos corpos cerâmicos.

Nas Figuras 4.4 – 4.7 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 RBPE nas diferentes massas cerâmicas estudadas. Isto permite avaliar se

determinada massa cerâmica é sensível a variações de temperatura e condições de processamento.

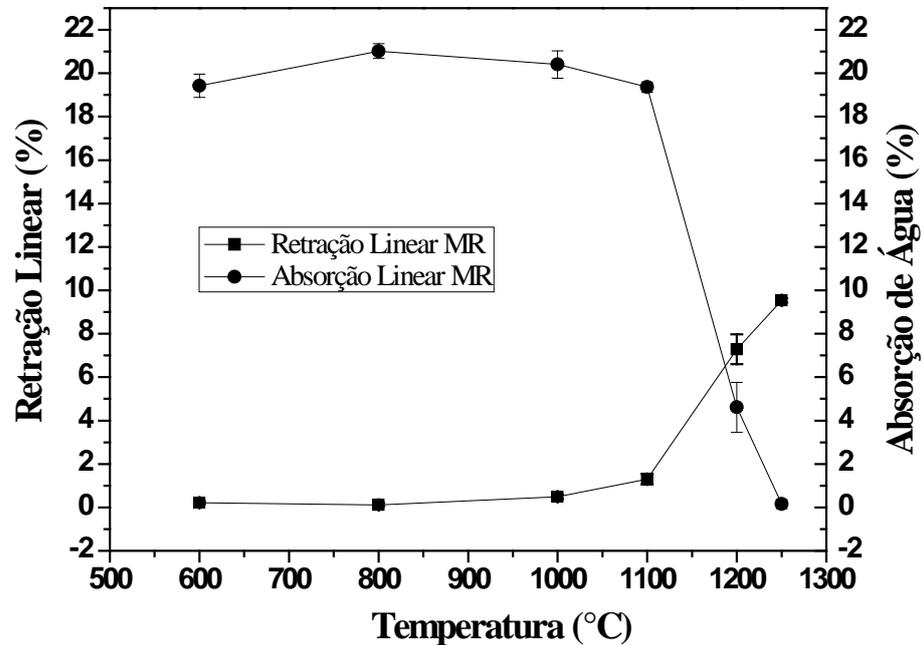


Figura 4.4 – Curva de gresificação para a massa cerâmica MR.

Verifica-se que a absorção de água, que está relacionada ao nível de porosidade aberta dos corpos cerâmicos, é fortemente influenciada pela temperatura de queima, principalmente acima de 1100 °C. 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 fase líquida, 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 4.4 pode-se notar que o diagrama de gresificação obtido para a massa cerâmica MR apresenta um perfil típico de piso vitrificado de alta qualidade como, por exemplo, grês porcelanato. Verifica-se também que à medida que se aumenta a temperatura de sinterização ocorre aumento da retração linear (que variou 0,11 em 800 °C a 9,53 em 1250 °C %) com concomitante diminuição da absorção de água (que variou 21,02 em 800 °C a 0,15 em 1250° C). Este comportamento está fundamentalmente relacionado à maior formação de fase líquida. Esta fase líquida é originada principalmente da fusão das partículas de feldspato sódico, que é o principal responsável pela formação de fase líquida. Esta

fase líquida preenche os poros abertos reduzindo gradativamente o volume de poros do corpo cerâmico promovendo assim a redução nos valores de absorção de água. Além disso, esta fase líquida envolve, aproxima e rearranja as partículas sólidas promovendo também a retração da estrutura, que é refletida no aumento dos valores de retração linear.

Pode-se notar também que a partir de aproximadamente 1250 °C a massa cerâmica MR alcança, em termos de absorção de água, a especificação para grês porcelanato ($AA \leq 0,5 \%$) (Norma NBR 13818). Em relação aos valores de retração linear é importante destacar que se procura trabalhar comercialmente com valores de 5 a 7 % para peças cerâmicas de grês porcelanato consideradas de alta qualidade técnica e, entre 7 a 9 % para peças cerâmicas de grês porcelanato consideradas de boa qualidade (Dondi, 2003). Assim, os valores de retração linear para a massa cerâmica MR se encontram dentro do intervalo de produção industrial classificado como sendo de boa qualidade.

A Figura 4.5 exibe o diagrama de gresificação obtido para a massa cerâmica M2,5. Pode-se observar que os valores de retração linear 0,28 a 800 °C a 9,21 em 1250 °C e absorção de água de 20,22 em 1000 °C a 0,22 em 1250 °C apresentam pouca variação em relação à massa MR, levando em consideração que foi incorporado 2,5 % em peso de resíduo nessa massa cerâmica. Por outro lado, os valores de retração linear de queima tendem a diminuir com o conteúdo de RBPE se comparado com a massa MR. À razão para isto pode estar relacionada, principalmente, com a introdução de partículas de sulfato de bário (barita) e de quartzo presentes no resíduo borra de petróleo encapsulada. Esses materiais apresentam um comportamento não plástico e diminuem o conteúdo de caulim nas massas cerâmicas, contribuindo para a diminuição da retração linear.

Os valores de absorção de água diminuem com o aumento da temperatura de sinterização, alcançando um valor mínimo de 0,22 % em 1250 °C. Este comportamento pode ser atribuído à maior formação de fase líquida, devido à alta temperatura de sinterização. Com a maior formação de fase líquida ocorre o preenchimento dos poros abertos causando a diminuição do volume da peça cerâmica e da porosidade aberta das peças cerâmicas. Os valores de retração linear das peças cerâmicas aumentam à medida que se aumenta a temperatura de sinterização.

A massa cerâmica M2,5 atinge em 1250 °C, em termos de absorção de água, a especificação para revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato (NBR 13818) com absorção inferior a 0,5 % de água.

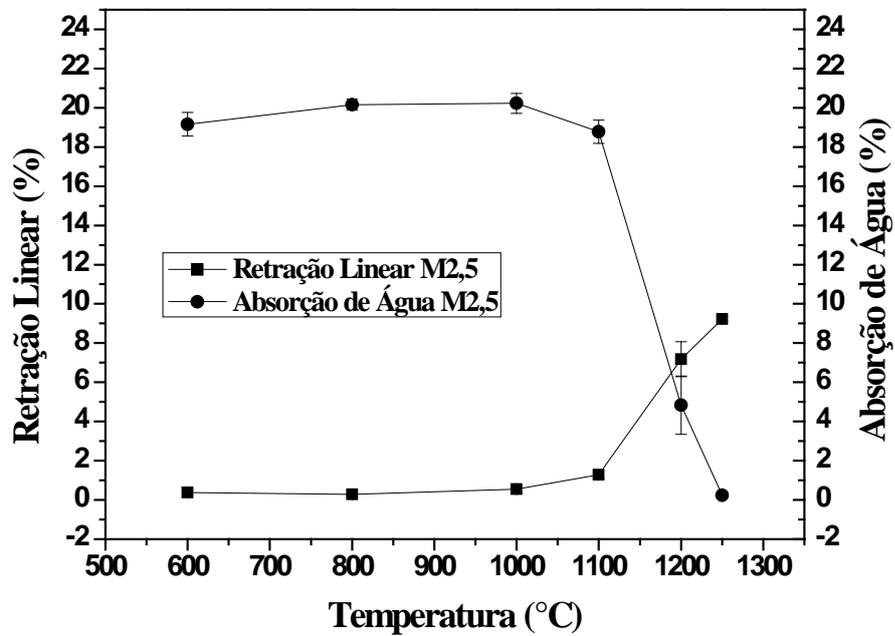


Figura 4.5 – Curva de gresificação para a massa cerâmica M2,5.

A Figura 4.6 apresenta o diagrama de gresificação obtido para a massa cerâmica M5.

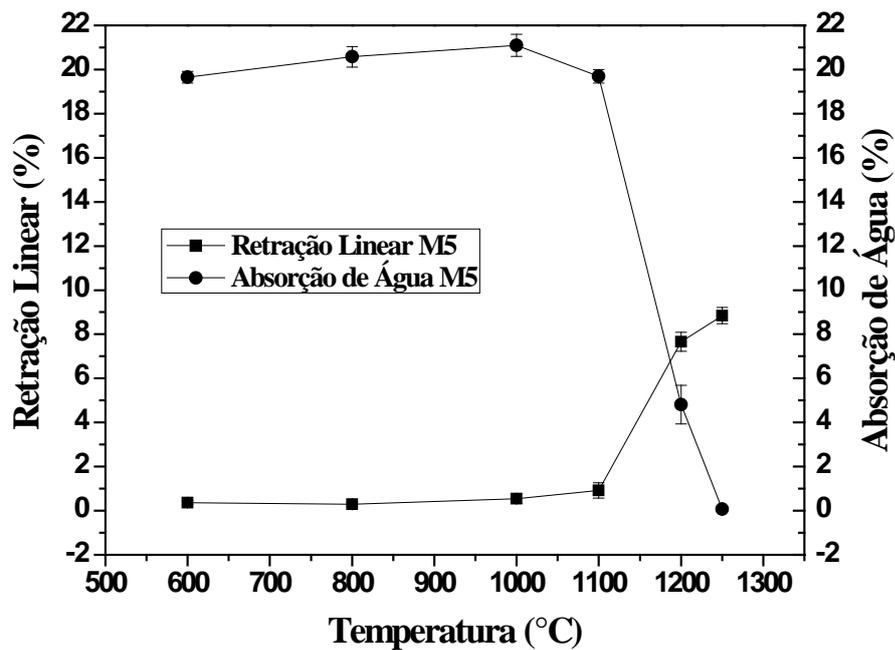


Figura 4.6 – Curva de gresificação para a massa cerâmica M5.

Na Figura 4.6 pode ser observado que a absorção de água apresenta uma redução significativa com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores de retração linear de queima apresentam uma notável redução com o aumento do conteúdo de RBPE com as massas MR e M2,5. Este comportamento também pode estar relacionado, principalmente, com a introdução de partículas de sulfato de bário (barita) e de quartzo presentes no resíduo borra de petróleo encapsulada.

Os valores de absorção de absorção de água diminuem com o aumento da temperatura de sinterização (atingindo valor mínimo de 0,07 %). Este comportamento também pode ser atribuído à maior formação de fase líquida com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores de retração linear apresentam pouca variação até por volta de 1100 °C. A partir dessa temperatura de sinterização a retração linear das peças cerâmicas sofre um aumento significativo chegando a atingir 8,84 % a 1250 °C. Este comportamento está diretamente relacionado com a densificação do corpo cerâmico.

Em termos da absorção de água, a massa cerâmica M5 alcança as especificações para revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato em 1250 °C, tendo comportamento parecido com as massas MR e M2,5.

Na faixa de temperatura onde se tem a especificação em termos de absorção de água para revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato, os valores de retração linear se encontram dentro dos limites de utilização comercial. Em 1250 °C a retração linear apresenta um valor médio de 8,84 %, estando, portanto, dentro do intervalo classificado como de boa qualidade.

A Figura 4.7 exibe o diagrama de gresificação da massa cerâmica M7,5.

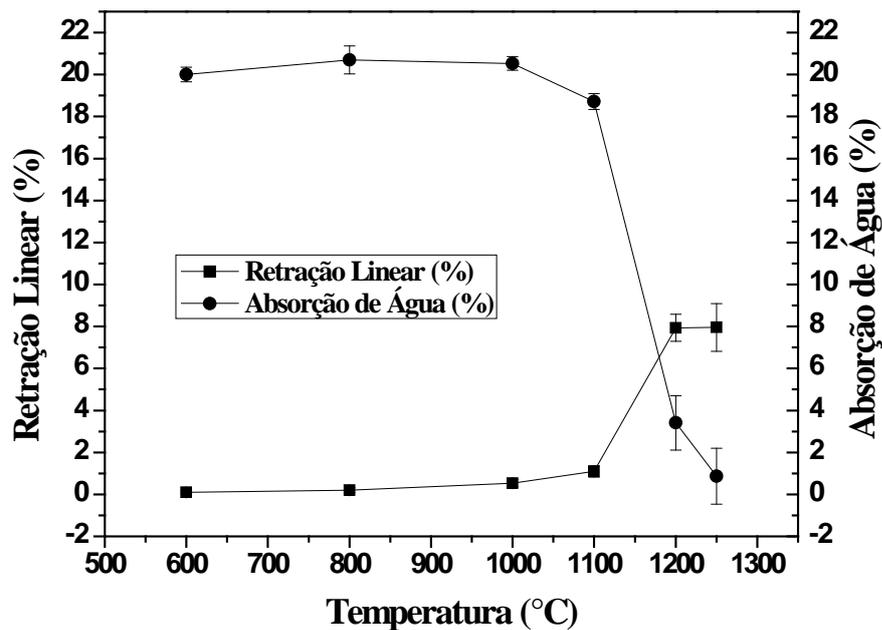


Figura 4.7 – Curva de gresificação para a massa cerâmica M7,5.

Na Figura 4.7 pode-se observar um comportamento diferente das demais massas cerâmicas. Essa diferença se deve principalmente ao maior teor de resíduo borra de petróleo encapsulada adicionado a esta massa.

Nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 pode-se observar um aumento nos valores de absorção de água de MR para M2,5 passando de 0,15 para 0,22 a 1250 °C. Na massa M5 o valor atingido foi de 0,07 a 1250 °C estando todas dentro da qualificação de grês porcelanato. Porém, para a massa M7,5 o valor de absorção de água a 1250 °C foi de 0,86 estando portanto fora dos padrões exigidos pela norma (NBR 13818) para grês porcelanato. A absorção de água máxima permitida é de 0,5 %. Com esse valor de absorção de água a massa M7,5 a 1250 °C é classificada com sendo grês (Grês - grupo BIb ($0,5 \% \leq AA \leq 3,0 \%$)).

A retração linear de queima da massa M7,5 é a menor apresentada dentre as massas estudadas, apresentando valor de 7,95 % %. Isso ocorre devido à massa conter maior percentual de RBPE em substituição ao caulim. O RBPE é um material não plástico que em substituição parcial ao caulim (rico em argilomineral caulinita) faz com que a massa fique menos plástica, retraindo menos durante a sinterização.

Devido ainda à maior incorporação de RBPE ocorre uma maior formação de bolhas de gás e, conseqüentemente, maior porosidade fechada. Essa maior formação de porosidade fechada também contribui para a diminuição da retração linear. Essa maior evolução de gases pode estar relacionada com o mecanismo de sinterização conhecido como crescimento de poro. O RBPE contém óleo em sua constituição e durante a sinterização em altas temperatura, esse óleo é queimado e gera maior quantidade de gases que ficam aprisionados no interior do corpo cerâmico. O processo de sinterização é governado por diferentes mecanismos de sinterização. De acordo com a literatura (Dondi et al., 2003), os mecanismos de sinterização ativos na sinterização de massas cerâmicas para grês porcelanato são: difusão superficial, fluxo viscoso e crescimento de poros. Este último mecanismo está associado ao fenômeno conhecido como inchamento de poros. Esse fenômeno causa a diminuição da taxa de sinterização, o que pode resultar em inchamento ou expansão do corpo cerâmico (devido à queima do óleo contido no RBPE). Além disso, esse fenômeno também provoca o aumento do diâmetro dos poros.

A maior geração de bolhas de gás, ou seja, a maior evolução de gases, devido ao maior conteúdo de resíduo adicionado, provoca o aumento da porosidade fechada e, também, da porosidade aberta das peças cerâmicas. Isso contribui para a diminuição da retração linear e para o aumento dos valores de absorção de água. Pode-se observar que esta massa cerâmica sofre uma mudança significativa no comportamento de sinterização.

Na Figura 4.8 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 podemos observar que a massa específica aparente aumenta com o aumento da temperatura de sinterização para MR, M2,5 e M5 devido à maior formação de fase líquida no interior da peça cerâmica. A única exceção ocorre na massa M7,5 onde a massa específica aparente aumenta juntamente com a temperatura de 1200 °C (assumindo o valor de 2,24 g/cm³) e tem uma pequena queda a 1250 °C (com valor de 2,16 g/cm³) devido a

formação de bolhas de gás a essa temperatura e ao fenômeno de inchamento dos poros.

Podemos notar ainda que as massas cerâmicas tiveram poucas mudanças nos valores da massa específica aparente em função da incorporação de resíduo borra de petróleo encapsulada, sendo que o maior valor obtido foi para a massa de referência (com valor de $2,36 \text{ g/cm}^3$ a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$) e o menor valor obtido foi na massa M7,5 (com valor de $2,16 \text{ g/cm}^3$ a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$). Esses resultados nos mostram que essa propriedade dos corpos cerâmicos foi pouco modificada com a incorporação de resíduo borra de petróleo nas massas cerâmicas, mesmo para as massas com maior percentual de incorporação.

Na Figura 4.9 pode ser observado o comportamento da porosidade aparente em função da temperatura de sinterização e percentual de RBPE incorporado à massa cerâmica. Comparando as massas cerâmicas podemos visualizar que entre as massas MR e M2,5 houve um pequeno aumento nos valores de porosidade aparente a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. (0,35 % para MR e 0,44 % para M2,5). Com a massa M5 ocorre uma queda no percentual de porosidade aparente a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ em relação à MR e M2,5 atingindo o valor de 0,17 % devido a maior densificação da peça com a adição de resíduo borra de petróleo. Aumentando-se o conteúdo de resíduo na massa cerâmica, nota-se uma tendência de aumento da porosidade aparente, sendo 5 % seu valor limite. O comportamento da porosidade aparente segue o mesmo comportamento da absorção de água.

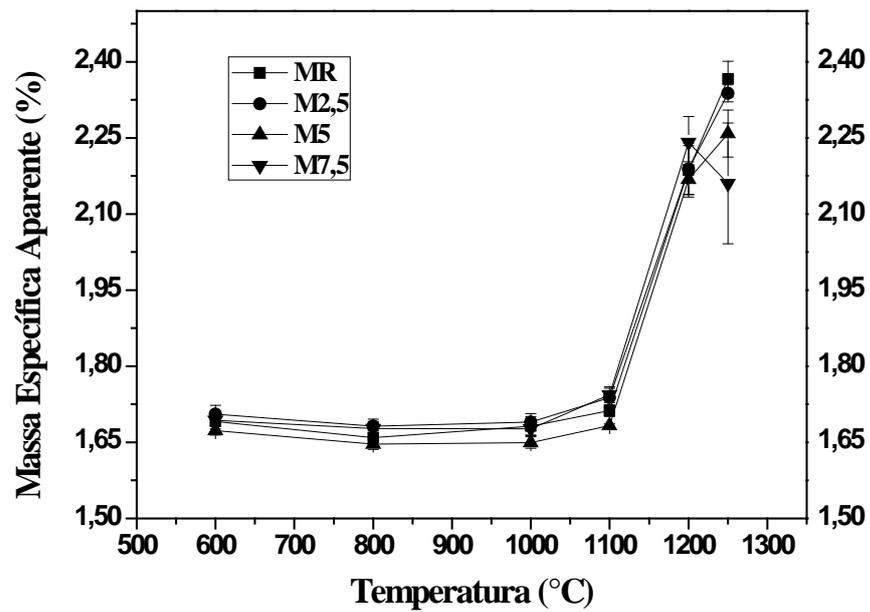


Figura 4.8 - Massa específica aparente em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada e temperatura de sinterização.

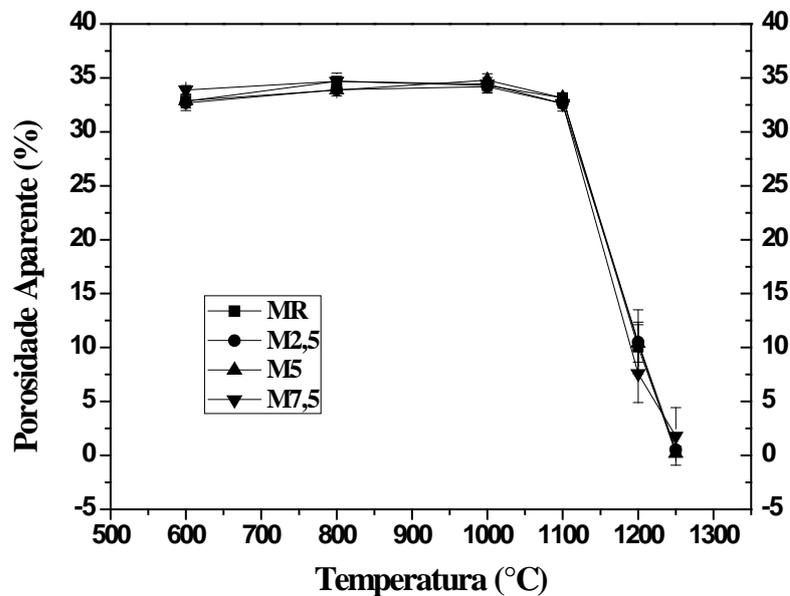


Figura 4.9 - Porosidade aparente em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada e temperatura de sinterização.

4.4 – Evolução de Fases Durante a Queima

4.4.1 – Análises Térmicas

A Figura 4.10 mostra a curva de análise térmica diferencial (ATD) do caulim e do resíduo borra de petróleo encapsulado usados neste trabalho.

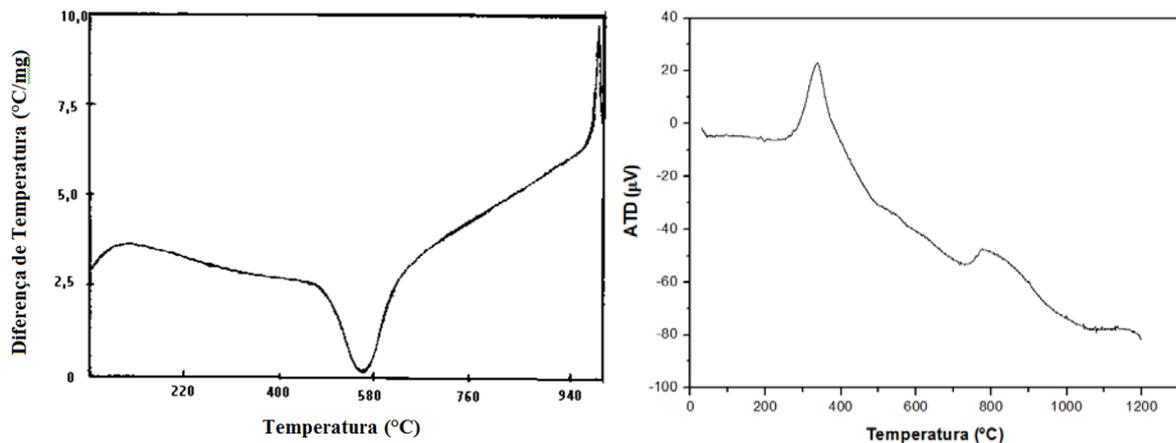
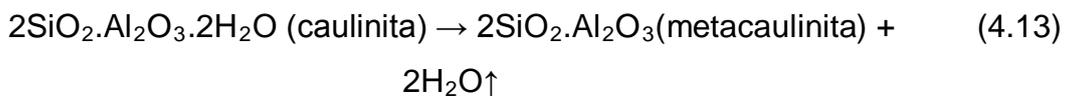


Figura 4.10 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) do caulim=a) e do resíduo borra de petróleo encapsulado=b) utilizados.

A Figura 4.10 a) apresenta um comportamento típico do mineral caulinita, confirmando que a caulinita é o argilomineral predominante no caulim utilizado. Em aproximadamente 550 °C ocorre um pico endotérmico relacionado à desidroxilação da caulinita, a qual se transforma em metacaulinita. Essa transformação é representada pela equação 4.13 a seguir.

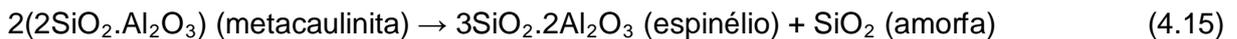


Em aproximadamente 573 °C ocorre a inversão do quartzo- α para quartzo- β com um pequeno pico endotérmico, que não pôde ser visualizado na Figura 4.10 a) provavelmente porque foi sobreposto. A transformação do quartzo- α para quartzo- β é representada na equação 4.14 a seguir.



Por volta de 980 °C ocorre um pico exotérmico correspondente a decomposição da metacaulinita formando assim novas fases como a fase espinélio

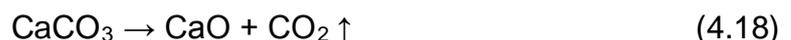
Al-Si de sílica amorfa ou se transforma em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entretanto, existem várias discussões na literatura sobre quais estruturas são formadas (Chen et al., 2000). Também é encontrado na literatura estudos que relatam que neste intervalo de temperatura ocorre a formação de mulita primária (Sonuparlak, et al., 1987; McConville, et al., 1998 e Chen, et al., 2000). As equações 4.15 e 4.16 representam dois tipos de transformações que podem ocorrer por volta de 980 °C.



Na Figura 4.10 b) pode-se observar um vale endotérmico em aproximadamente 60 °C. Provavelmente este vale está relacionado com a liberação de umidade adsorvida na superfície das partículas sólidas do resíduo. Em aproximadamente 337 °C ocorre um pico exotérmico, provavelmente relacionado à decomposição de hidrocarbonetos e combustão principalmente de materiais orgânicos fossilizados presentes no resíduo devido sua extração do fundo do mar. Entre 200 – 400 °C ocorre a combustão de matéria-orgânica (Santos, 1989). A equação 4.17 a seguir representa a combustão de matéria orgânica.



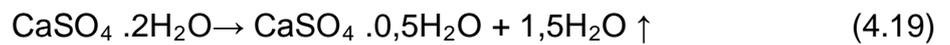
Em aproximadamente 728 °C pode-se observar um vale endotérmico, vale este que está relacionado principalmente à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) formando óxido de cálcio (CaO) e gás carbono (CO_2). Este vale endotérmico também pode estar associado à fusão de alguns componentes como o KCl e o CaCl_2 presentes no RBPE. A equação 4.18 a seguir mostra a reação para a decomposição do CaCO_3 .



Na Figura 4.11 são apresentadas as curvas das evoluções térmicas gravimétricas (ATG) e térmica gravimétrica derivada (DrTG) do RBPE. Durante os eventos térmicos apresentados pode-se observar intensos processos de transferência de massa. A primeira perda de massa (0,34 %) ocorre entre 100 – 170 °C e muito provavelmente está relacionada à liberação de umidade livre adsorvida

na superfície das partículas do RBPE e perda de água por parte do sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) existente no RBPE. Este processo ocorre em duas etapas:

1º) No intervalo de temperatura 100-150 °C ocorre o desprendimento da água fracamente combinada, conforme pode ser visualizado na equação 4.19 a seguir:



2º) No intervalo de temperatura de 150-170 °C ocorre o desprendimento da água fortemente combinada, que é expressa pela equação 4.20 a seguir:

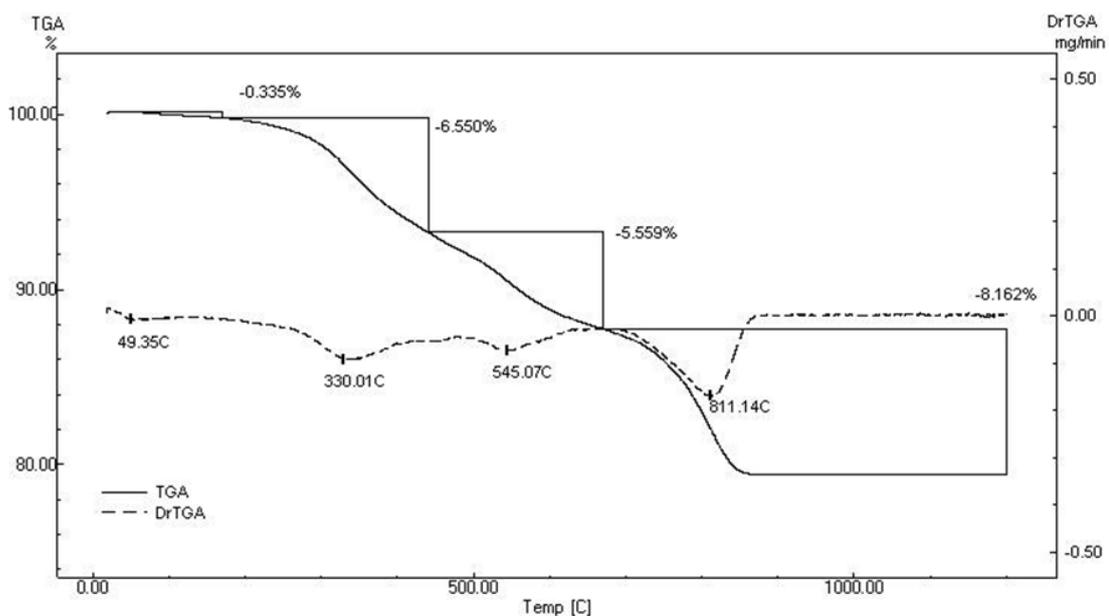


Figura 4.11 – Curvas ATG e DrTG do resíduo borra de petróleo encapsulada.

A segunda perda de massa (6,55 %), ocorre entre 200-450 °C. Esta perda de massa pode estar associada à volatilização de óleo proveniente do resíduo borra de petróleo encapsulado e combustão de matéria orgânica. A terceira perda de massa (5,56 %) ocorre entre 450-700 °C aproximadamente. Esta perda de massa provavelmente está relacionada à remoção dos grupos OH do argilomineral montmorilonita existente no RBPE. A quarta e última perda de massa (8,16 %) ocorre no intervalo de temperatura de 700 – 850 °C. Essa é a maior perda de massa

observada e tem sua taxa máxima em 811,14 °C. Esta perda pode estar relacionada à decomposição do carbonato de cálcio para formar CaO com liberação de CO₂. Conforme foi mostrado na equação 4.18. A perda de massa total do resíduo durante o aquecimento é de 20,61%. O resultado da perda de massa total da curva ATG aproxima-se da perda ao fogo apresentada na Tabela 4.1 (composição química do resíduo borra de petróleo) com valores (20,61 e 18,75 %) respectivamente. Esta pequena diferença pode estar relacionada com a dissociação da umidade livre que fica adsorvida na superfície das partículas do resíduo. Pois, a curva de TGA foi obtida a partir da temperatura ambiente. Em contraste, a perda ao fogo é sempre determinada com a amostra seca em 110 °C.

A Figura 4.12 mostra as curvas de análise térmica diferencial (ATD) das massas (MR; M2,5; M5). Podemos observar que as massas cerâmicas tiveram comportamento similar. Todas as massas apresentaram dois vales endotérmicos e um pico exotérmico.

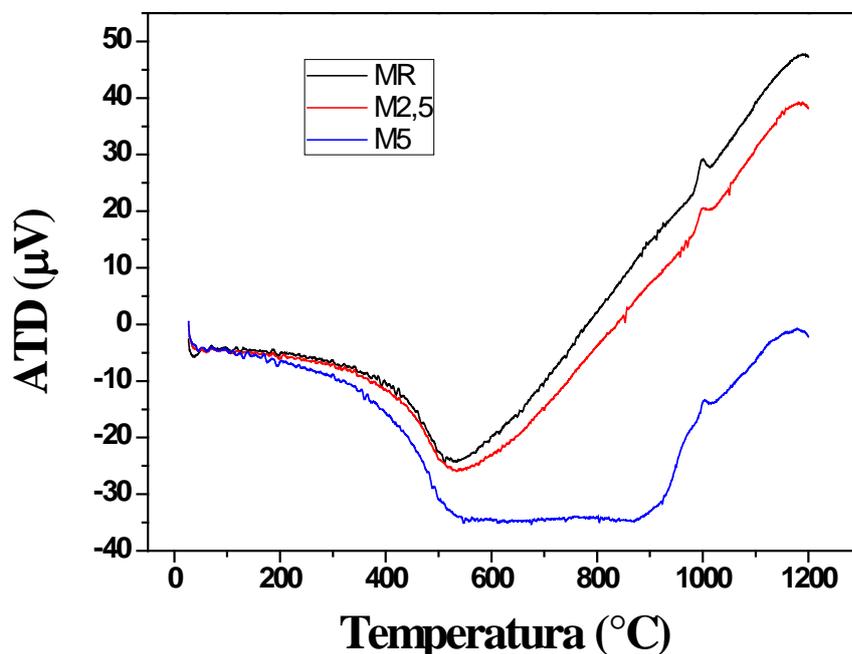


Figura 4.12 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) das massas (MR; M2,5; M5).

As massas MR, M2,5 e M5 tiveram seu primeiro vale endotérmico em 42,11; 43,17; e 46,02 °C respectivamente. . Esse vale endotérmico pode estar associado

principalmente com a vaporização de água adsorvida na superfície do argilomineral caulinita.

O segundo vale endotérmico ocorre em 511,36 °C para massa MR, 532,93 °C para M2,5 e 515,45 para M5. Esse vale endotérmico observado corresponde à desidroxilação do argilomineral caulinita, a qual transforma-se em metacaulinita. Segundo Santos (1989), esta reação se inicia em aproximadamente 450 °C e termina em 600 °C. Essa reação pode ser visualizada na equação 4.13 apresentada anteriormente. A transformação do quartzo- α para quartzo- β ocorre em 573 °C, mas não aparece na Figura 4.12, provavelmente, deve ter sido sobreposto.

Os picos exotérmicos apresentados pelas massas cerâmicas MR, M2,5 e M5 ocorreram nas temperaturas 1000,77; 1001,00 e 1001,06 respectivamente. Esse pico exotérmico apresentado pelas massas cerâmicas corresponde à decomposição da metacaulinita para a formação de novas fases cristalinas como o espinélio Al-Si com liberação de sílica amorfa, ou γ -Al₂O₃ e/ou mullita primária (Sonuparlak et al. (1987); McConville et al, (1998); e Chen et al, (2000). Essas reações podem ser visualizadas nas equações 4.15 e 4.16 apresentadas anteriormente.

A Figura 4.13 apresenta as evoluções térmica gravimétrica (TGA) e térmica gravimétrica derivada (DrTGA) das massas cerâmicas MR(=a); M2,5(=b) e M5(=c). Podemos observar que as massas cerâmicas tiveram comportamento parecido. Todas as massas cerâmicas apresentaram apenas uma etapa de perda de peso e com valores próximos. As temperaturas máximas de perda de peso foram: 576,22 °C para MR; 575,34 °C para M2,5 e 575,78 °C para M5.

Para MR(=a) a perda de massa ocorre entre 450 – 750 °C. Essa perda de massa pode estar relacionada, principalmente, com a desidroxilação do argilomineral caulinita, o qual transforma-se em metacaulinita. Para M2,5(=b) a perda de massa ocorre entre 400 – 750 °C, podendo está associada, principalmente, à desidroxilação do argilomineral caulinita, desidroxilação da montmorilonita e a decomposição de carbonato. Para M5(=c) a perda de massa ocorre entre 350 – 750 °C. Essa perda de massa pode ser atribuída à combustão de matéria orgânica, decomposição de hidrocarbonetos, desidroxilação dos argiliminerais caulinita e montmorilonita e, também, à decomposição de carbonato de cálcio. Pode ser visualizado também na Figura 4.13 que os eventos térmicos das massas cerâmicas são acompanhados por um processo de transferência de massa. Para MR foi registrada uma perda de massa de 4,593 %, M2,5 perdeu 4,411 % e M5 teve uma

perda de massa de 4,800 %, sendo a maior perda registrada, devido ao maior percentual de RBPE incorporado.

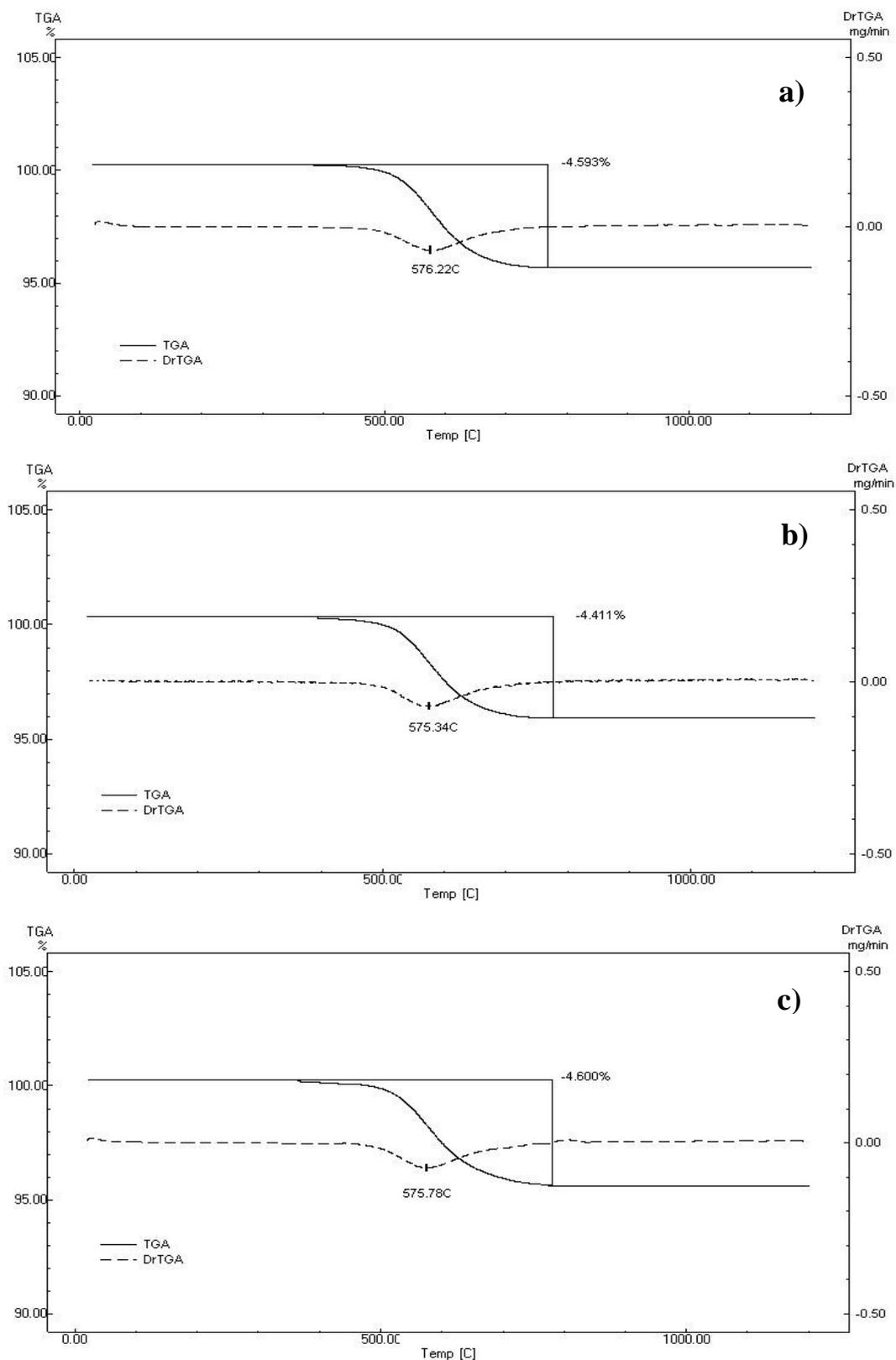
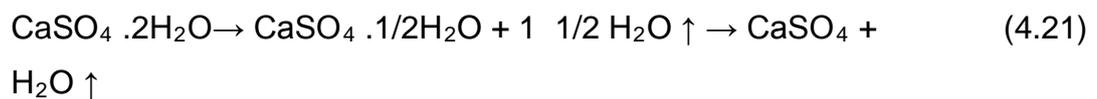


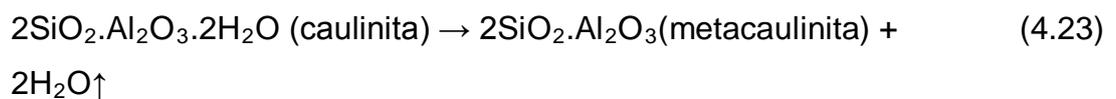
Figura 4.13 – Curvas TGA e DrTGA da massa cerâmica MR=a); M2,5=b) e M7,5=c).

Tomando como referência o que foi discutido anteriormente, o comportamento térmico das massas cerâmicas em termos das reações físico-químicas que ocorrem, pode ser descrito da seguinte forma:

- Nas primeiras etapas do aquecimento se elimina a água fisicamente adsorvida, principalmente, aquela água adsorvida na superfície das partículas de caulinita. O primeiro vale endotérmico entre 42,11 - 46,02 °C observado na Figura 4.12 corresponde à eliminação desta água.
- Para as massas M2,5 e M5, devido à presença do RBPE pode-se ter entre 100 e 400 °C, perda de água por parte do sulfato de cálcio e a liberação de dióxido de carbono devido à combustão de matéria orgânica. As reações que representam esta etapa são mostradas a seguir.



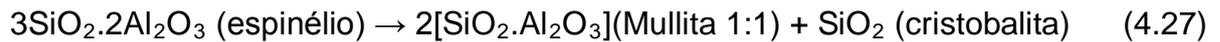
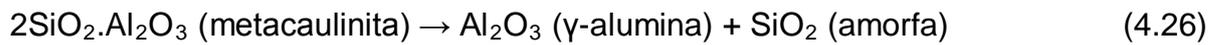
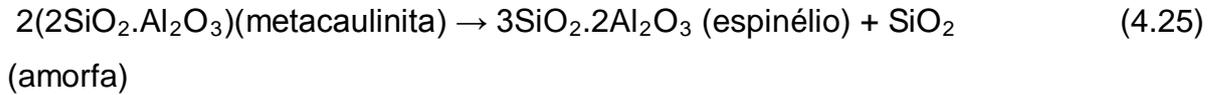
- Na Figura 4.12 o evento endotérmico observado no intervalo de temperatura de 511,36 - 532,93 °C pode corresponder à desidroxilação da caulinita, a qual transforma-se em metacaulinita. Esta reação é dada por:



- Para as massas cerâmicas M2,5 e M5, entre 600 – 750 °C pode ocorrer a decomposição de carbonato de cálcio presente no resíduo borra de petróleo encapsulada. Esta reação é representada na equação 4.24 a seguir.



- Os picos exotérmicos entre 1000,77 - 1001,06 °C podem estar associados à nucleação e formação de mullita a partir da metacaulinita. Estas reações são representadas pelas equações 4.25 – 4.27

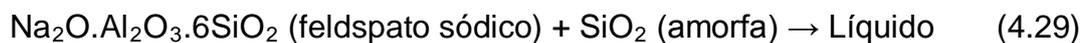


Durante a análise térmica pode ter ocorrido reações que não foram identificadas, tais como:

- Fusão dos componentes KCl, CaCl₂ e NaCl.
- Transformação da hematita em magnetita (devido à presença de hematita no RBPE), com desprendimento de oxigênio, a qual ocorre em temperaturas acima de 1050 °C. Esta reação é representada pela equação 4.30 a seguir.



- Formação de fase líquida em função da reação eutética entre o feldspato sódico e a sílica amorfa liberada da decomposição da metacaulinita, que ocorre em aproximadamente 1062 °C (Bragança e Bergman, 2003). Esta reação é representada pela equação 4.29 a seguir.



4.4.2 – Análise de fases via difração de raios-X

As Figuras 4.14 a 4.23 apresentam os difratogramas das matérias-primas individuais e misturas binárias sinterizadas de 600 a 1250 °C. Através destes difratogramas é possível observar as fases remanescentes durante a sinterização, bem como a formação de novas fases.

A Figura 4.14 apresenta os difratogramas da albita utilizada no presente trabalho. A 600 °C podemos notar picos bem definidos de albita e quartzo. O mesmo ocorre para as temperaturas de 800 e 1000 °C. A partir de 1000 °C podemos notar que os picos de albita tendem a diminuir e os picos de quartzo ficam maiores. Isto ocorre devido ao aumento da temperatura de sinterização. A partir de 1000 °C a albita começa a se dissolver formando fase vítrea, devido a sua característica de fundente. O quartzo também se dissolve em fase vítrea, porém sua dissolução é mais lenta.

Na Figura 4.15 são apresentados os difratogramas do caulim sinterizado de 600 – 1250 °C. Nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C podemos visualizar picos de quartzo e do argilomineral mica-muscovita. A partir de 1000 °C a mica-muscovita se dissolve formando uma fase amorfa e em seguida se transforma em uma nova fase (mulita) como pode ser visto a partir de 1100 °C. A 1200 e 1250 °C a fase mulita tende a aumentar, mas ainda com a presença de quartzo.

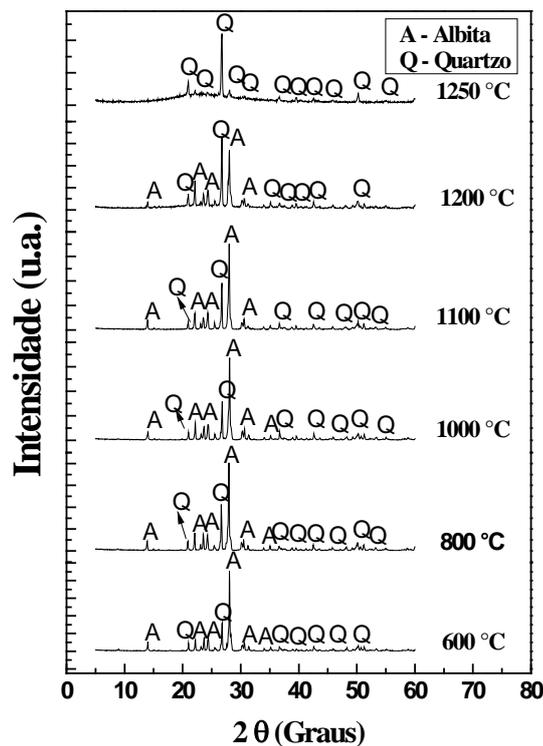


Figura 4.14 – Difratogramas de raios-X da albita sinterizada de 600 a 1250 °C.

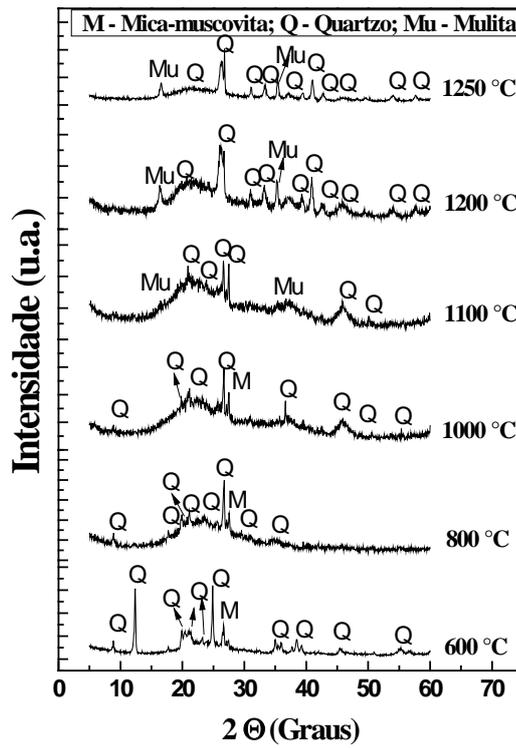


Figura 4.15 – Difratoformas de raios-X do caulim sinterizado de 600 a 1250 °C.

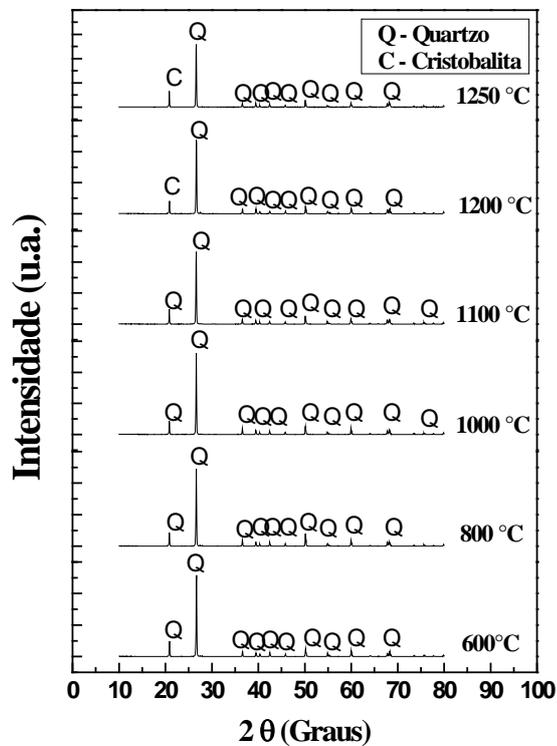


Figura 4.16 – Difratoformas de raios-X do quartzo sinterizado de 600 a 1250 °C.

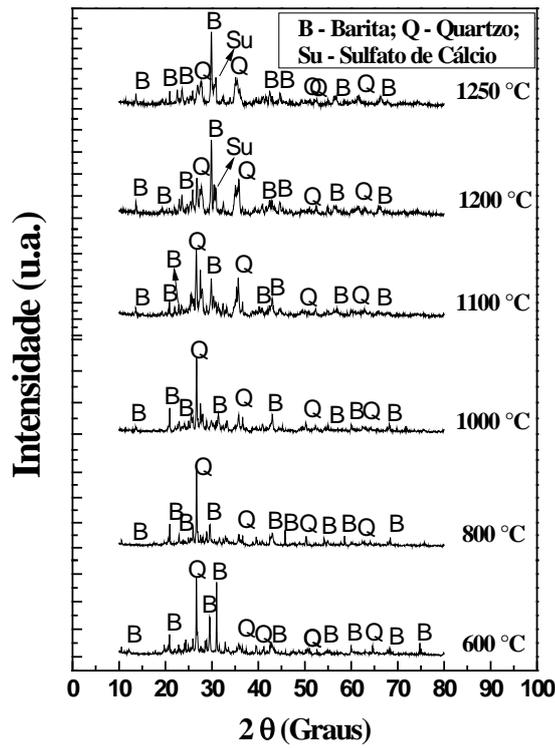


Figura 4.17 – Difratoogramas de raios-X do RBPE sinterizado de 600 a 1250 °C.

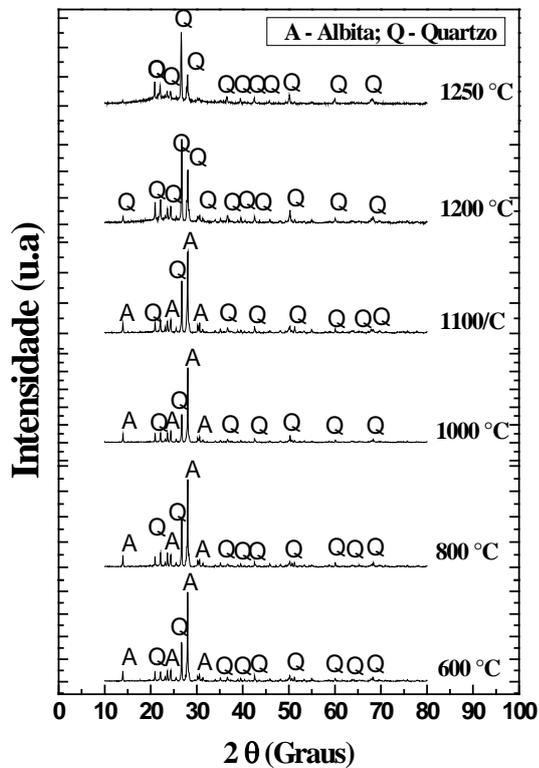


Figura 4.18 – Difratoogramas de raios-X de AQ sinterizados de 600 a 1250 °C.

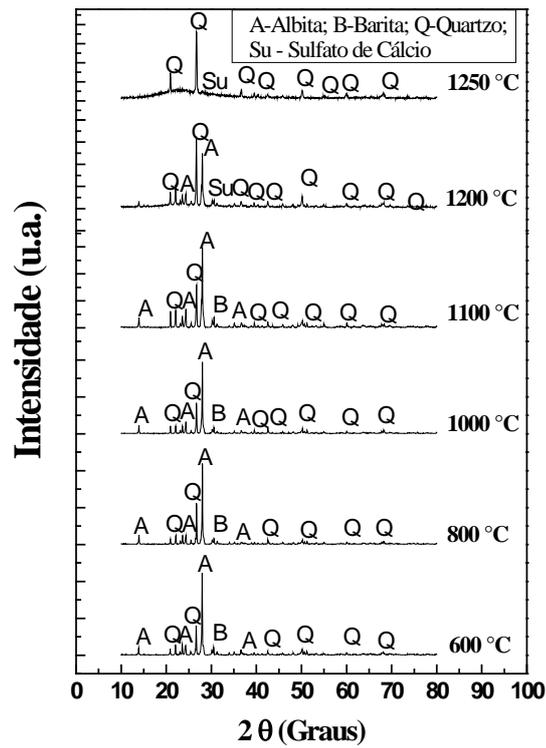


Figura 4.19 – Difratogramas de raios-X de AR sinterizados de 600 a 1250 °C.

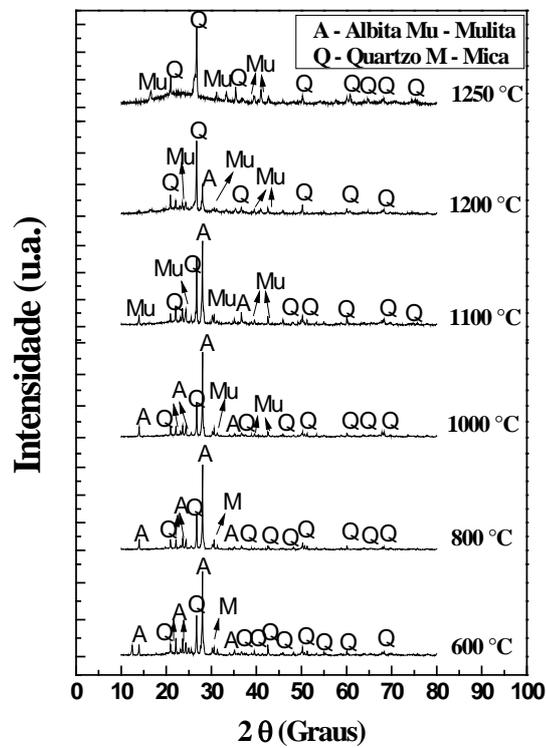


Figura 4.20 – Difratogramas de raios-X de AC sinterizados de 600 a 1250 °C.

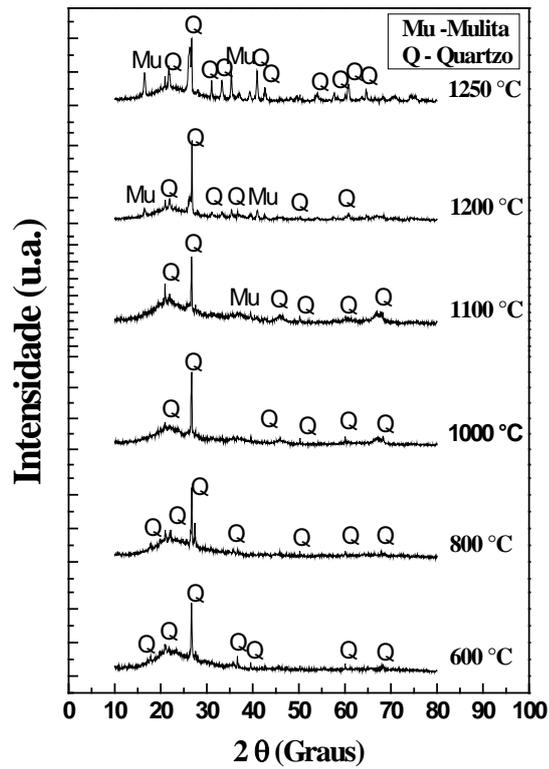


Figura 4.21 – Difratogramas de raios-X de CQ sinterizados de 600 a 1250 °C.

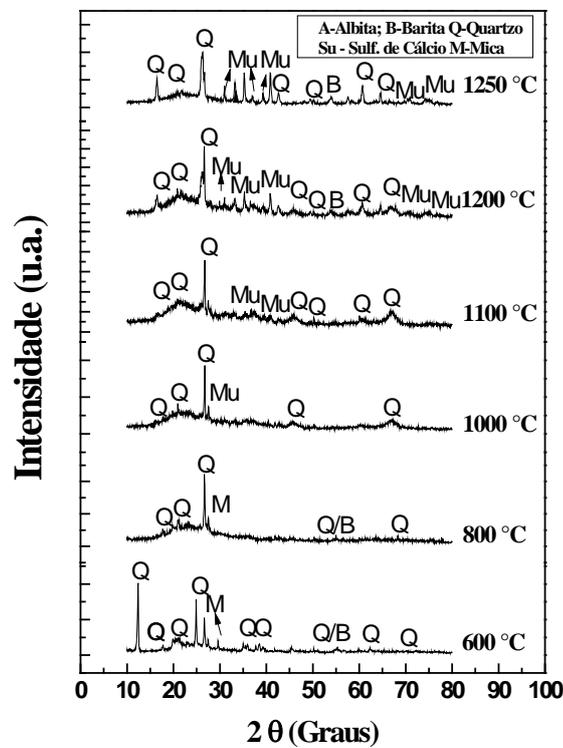


Figura 4.22 – Difratogramas de raios-X de CR sinterizados de 600 a 1250 °C.

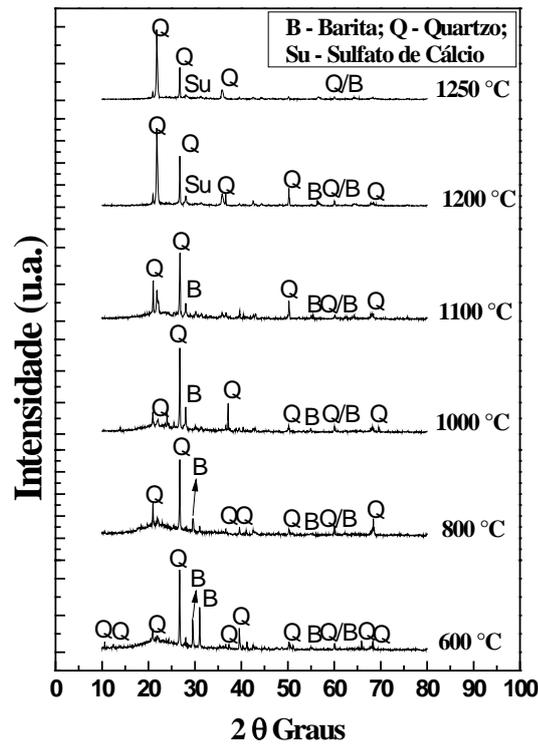


Figura 4.23 – Difratogramas de raios-X de QR sinterizados de 600 a 1250 °C.

A Figura 4.16 apresenta os difratogramas do quartzo sinterizado de 600 – 1250 °C. Podemos notar que nas amostras sinterizadas de 600 a 1100 °C foram identificados somente picos de quartzo. A 1200 e 1250 °C ocorre o surgimento da fase cristobalita. Mesmo em temperaturas mais altas (1200 e 1250 °C) temos picos bem definidos de quartzo, pois o mesmo não se dissolve totalmente na fase vítrea.

Na Figura 4.17 são apresentados os difratogramas do RBPE sinterizado de 600 – 1250 °C. A 600 °C nota-se picos intensos de quartzo e barita. A partir de 800 °C os picos de barita começam a diminuir a intensidade. A 1200 °C surge uma nova fase o sulfato de cálcio. A 1250 °C o difratograma apresenta vários picos de quartzo, o que evidencia ser um material rico em sílica livre. Ainda a 1250 °C são apresentados picos de barita e sulfato de cálcio.

A Figura 4.18 mostra os difratogramas da mistura binária AQ (albita e quartzo) sinterizada de 600 – 1250 °C. Os difratograma apresentam duas fases cristalinas: albita e quartzo. Nas temperaturas de 600 e 800 °C podemos ver um pico intenso de albita e vários picos de menor intensidade de quartzo. Já a partir de 1000 °C com o aumento da temperatura de sinterização a intensidade do pico de albita diminui e o pico de quartzo começa a aumenta em relação ao pico da albita. Isto ocorre devido

à decomposição da fase albita em fase líquida. A 1200 e 1250 °C observamos que já não existe a fase albita, que se dissolveu formando uma fase vítrea amorfa, ficando remanescente somente a fase cristalina quartzo.

Na Figura 4.19 temos os difratogramas da mistura binária AR (albita e RBPE) sinterizada de 600 – 1250 °C. Nas temperaturas de 600 - 1100 °C, temos a presença das seguintes fases cristalinas: albita, barita e quartzo. Com o progressivo aumento da temperatura de sinterização a fase cristalina albita perde intensidade e o quartzo tem seus picos de difração mais expressivos, devido à dissolução dos minerais na fase líquida formada. A barita presente até a temperatura de 1100 °C também se dissolve e a partir de 1200 °C surge uma nova fase (sulfato de cálcio) proveniente do RBPE. A 1250 °C as duas fases cristalinas remanescentes são quartzo e sulfato de cálcio.

A Figura 4.20 mostra os difratogramas da mistura binária AC (albita e caulim). A mistura foi sinterizada de 600 -1250 °C. A 600 e 800 °C pode-se observar as seguintes fases cristalinas: albita, mica e quartzo. A 1000 °C a fase mica se transforma em mulita. Essa fase é muito importante para o piso cerâmico vitrificado, pois é esta fase que faz com que aumente a resistência do material após a sinterização. A 1100 e 1200 °C ocorre à diminuição/extinção da fase albita e o aumento da fase mulita. Já a 1250 °C as fases cristalinas remanescentes são quartzo e mulita.

Na Figura 4.21 temos os difratogramas da mistura binária CQ (caulim e quartzo) sinterizada de 600 – 1250 °C. Nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C observamos somente picos de quartzo. Muito provavelmente os picos de mica-muscovita presente no caulim ficaram sobrepostos. A 1100 °C começam a surgir os picos de mulita. Já a 1200 e 1250 °C aumenta a presença da fase cristalina mulita enquanto que os picos de quartzo diminuem sua intensidade.

Na Figura 4.22 temos os difratogramas da mistura binária CR (caulim e RBPE) sinterizada de 600 – 1250 °C. A 600 e 800 °C podemos observar a fase cristalina Mica proveniente do caulim, quartzo proveniente do caulim e do RBPE e barita proveniente do RBPE. A 1000 °C não ocorre mais a presença da fase cristalina mica, que se transformou em mulita. A 1100 e 1200 °C ocorre o aumento da nova fase mulita e a 1250 °C temos as fases remanescentes quartzo, mulita e barita.

A Figura 4.23 apresenta os difratogramas da mistura binária QR (quartzo e RBPE) sinterizada de 600 – 1250 °C. Nas temperaturas de 600 – 1100 °C podemos observar uma grande quantidade de picos de quartzo devido aos dois componentes submetidos ao ensaio de difração de raios-X serem ricos em sílica e estando a maior parte como sílica livre. Observamos também a fase barita proveniente do RBPE, porém em menor quantidade e com picos de menor intensidade. Já a 1200 e 1250 °C, além das fases quartzo e barita surge também a nova fase sulfato de cálcio, proveniente do RBPE.

As Figuras 4.24 a 4.27 apresentam os difratogramas das massas ternárias e quaternárias sinterizadas de 600 a 1250 °C. Através destes difratogramas é possível observar as mudanças de fases ocorridas durante a sinterização das massas cerâmicas.

Na Figura 4.24 são apresentados os difratogramas para massa MR. Podemos observar que em todas as temperaturas de sinterização o quartzo está presente, sendo assim uma fase remanescente. A fase albita está presente até a temperatura de 1100 °C. A partir desta temperatura ela não é mais detectada nos difratogramas pois se dissolve formando fase líquida, unindo as partículas e densificando o corpo cerâmico. A 1000 °C surge a mulita como uma nova fase cristalina. Com o aumento da temperatura até 1250 °C os picos de mulita aumentam sua intensidade.

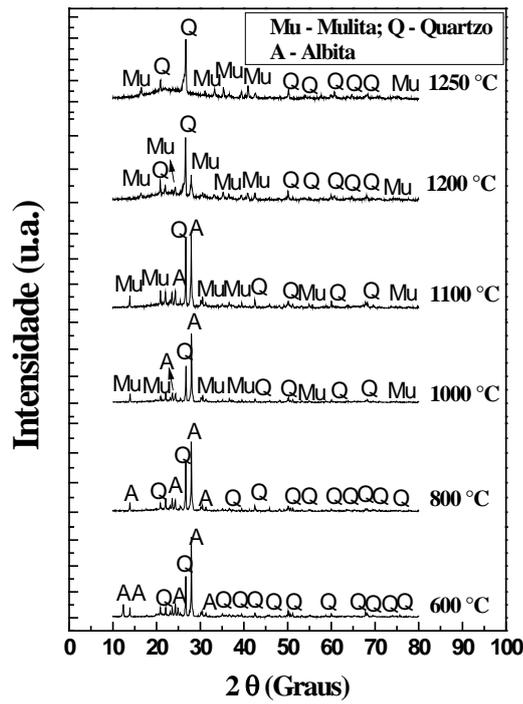


Figura 4.24 – Difratomogramas raios-X de MR sinterizada de 600 a 1250 °C.

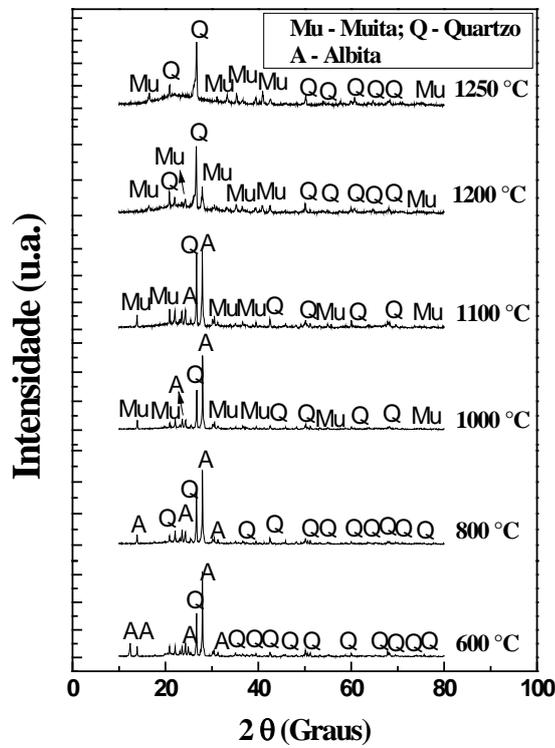


Figura 4.25 – Difratomogramas de raios-X de M2,5 sinterizada de 600 a 1250 °C.

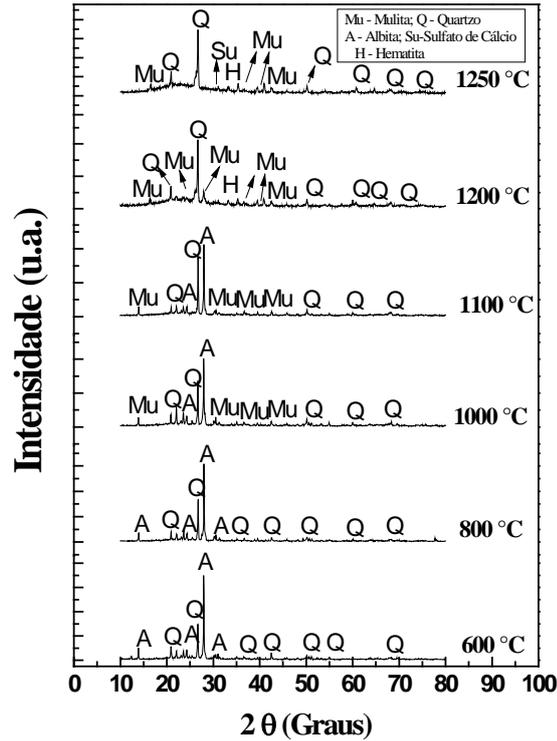


Figura 4.26 – Difratogramas de raios-x de M5 sinterizada de 600 a 1250 °C.

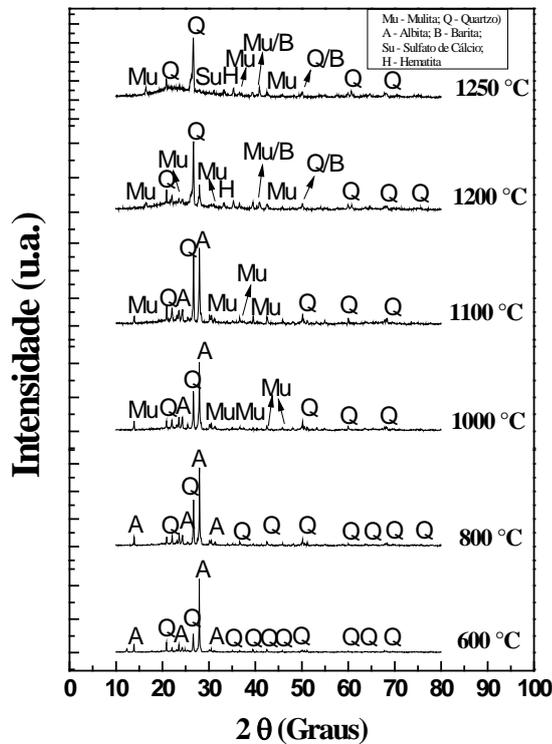


Figura 4.27 – Difratogramas de raios-x de M7,5 sinterizada de 600 a 1250 °C.

Nas Figuras 4.25 – 4.27 são apresentados os difratogramas das massas M2,5; M5 e M7,5. Como pode ser observado, para todas as massas com

incorporação do RBPE o quartzo é a única fase presente em todas as temperaturas de sinterização. A partir de 1000 °C ocorre o surgimento da nova fase mulita proveniente da caulinita. A partir de 1200 °C a albita se dissolve totalmente em fase líquida não sendo mais detectada nos difratogramas. Para as massas M5 e M7,5 em temperaturas superiores a 1200 °C duas outras novas fases são detectadas são elas: Sulfato de Bário (BaSO_4), Sulfato de Cálcio (CaSO_4). Segundo Norton 1973, a presença de CaSO_4 na massa cerâmica é possível, pois, sua decomposição só ocorre entre 1250 – 1300 °C. Também é detectada a presença de hematita remanescente, proveniente do RBPE.

A Tabela 4.4 apresenta de forma resumida o desenvolvimento de fases detectado por DRX durante a sinterização das matérias-primas individuais e misturas binárias.

A albita apresentou à temperatura ambiente como fase cristalina albita e quartzo- α . A partir de 600 °C até 1100 °C ocorre sua decomposição em fase líquida. A albita é a principal responsável pela formação de fase líquida e exerce papel de fundente por ser rica em NaO_2 (Riella *et al.*, 2002). Em 1200 3 12500 °C a única fase cristalina presente é o quartzo.

O caulim a temperatura ambiente apresentou como fase cristalina o quartzo- α , mica e caulinita. O argilomineral caulinita se transforma fase amorfa (metacaulinita) a partir de 600 °C. Em 600 e 800 °C tem-se a presença das fases de quartzo e mica. A partir de 1000°C a mica-muscovita se transforma em mulita, daí em diante até 1250 °C as fases presentes são quartzo e mulita.

O quartzo a temperatura ambiente apresenta-se como quartzo- α . Após a sinterização até 600 °C ocorre uma mudança de tamanho nas partículas. Por volta de 573 °C ocorre um fenômeno de inchamento das partículas transformando-se em quartzo- β (Hutchings *et al.*, 2005). Após o resfriamento as partículas de quartzo voltam a seu tamanho original, isso faz com que surjam trincas ao redor das partículas tornando-se concentradoras de tensão e diminuindo a resistência mecânica do corpo cerâmico. Cerca de 70 % quartzo inicial não se dissolve totalmente na fase líquida até 1250 °C (Hutchings *et al.*, 2005). A 1200 °C ocorre o surgimento da fase cristobalita, essa fase também está presente à temperatura de 1250 °C.

O RBPE tem como fase cristalina a temperatura ambiente: quartzo- α , Barita (Sulfato de Bário), Sulfato de Cálcio, Cloreto de Cálcio entre outros. Grande parte das fases presentes são provenientes do fluido de perfuração utilizado na extração de petróleo (Souza, 2001 e Schaffel, 2002). De 600 – 1100 °C as únicas fases presentes são quartzo (SiO_2) e barita (Sulfato de Bário, BaSO_4). A 1200 e 1250 °C aparece uma nova fase além do quartzo e barita, o Sulfato de Cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). As demais fases apresentadas a temperatura ambiente são decompostas durante a sinterização.

A mistura AQ apresenta como fases cristalinas o quartzo e albita da temperatura ambiente até 1100 °C. A partir de 1200 °C toda a albita se dissolve juntamente com parte do quartzo (fusão eutética) formando fase líquida (Dondi et. al., 2003).

A mistura AR tem as seguintes fases cristalinas à temperatura ambiente: quartzo, albita, barita, sulfato de cálcio entre outros. A maioria dessas fases se dissolve durante a sinterização. De 600 - 1100 °C tem-se: Quartzo, albita e barita. 1200 °C ocorre o aparecimento da fase sulfato de cálcio e a 1250 °C as únicas fases remanescente são quartzo e sulfato de cálcio.

Na mistura AC observa-se que à temperatura ambiente a presença de quartzo, albita, mica e caulinita. De 600 – 1200 °C a mistura apresentou como fase cristalina: albita, mica e mulita. A 1250 °C observa-se a ausência da albita.

Na mistura AR temos todas as fases cristalinas apresentadas para o RBPE puro, mais a presença da albita. Com o progressivo aumento da temperatura de 6000 – 1100 °C, temos as fases: quartzo, albita e barita. A 1200 °C temos quartzo, albita e sulfato de cálcio. E na temperatura máxima estudada 1250 °C temos quartzo e sulfato de cálcio.

Para a mistura CQ temos à temperatura ambiente: quartzo, mica e caulinita. De 600 – 1000 °C temos somente quartzo como estrutura cristalina. E a partir de 1100 °C ocorre o surgimento da nova fase mulita.

A mistura CR apresenta quartzo, mica, barita, caulinita entre outras fases cristalinas à temperatura ambiente. De 600 – 800 °C tem-se quartzo (mistura rica em quartzo livre), barita e mica. Em 1000 e 1100 °C foi a mistura apresentou a presença de quartzo e mulita. A partir de 1200 °C surgiu como nova fase cristalina a mulita.

A última mistura binária apresentada na Tabela 4.4 é QR, que apresentou à temperatura ambiente as fases: quartzo, barita e sulfato de cálcio, entre outras. No

intervalo de temperatura de 600 – 1100 °C são observadas as fases quartzo e barita, formando uma mistura muito rica em SiO₂. A 1200 e 1250 °C foram detectadas as fases: quartzo, barita e sulfato de cálcio. Sendo a última citada proveniente do RBPE.

Tabela 4.4 - Fases presentes nos componentes unários e misturas binárias determinadas por DRX.

Temp. (°C)	Ambiente	600 °C	800 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1250 °C
Albita	Albita Quartzo-α	Albita Quartzo	Albita Quartzo	Albita Quartzo	Albita Quartzo	Quartzo	Quartzo
Caulim	Quartzo-α Mica Caulinita	Quartzo Mica	Quartzo Mica	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita
Quartzo	Quartzo-α	Quartzo	Quartzo	Quartzo	Quartzo	Quartzo Cristobalita	Quartzo Cristobalita
RBPE	Quartzo-α Barita Sulfato de Cálcio etc.	Quartzo Barita	Quartzo Barita	Quartzo Barita	Quartzo Barita	Quartzo Barita Sulfato de Cálcio	Quartzo Barita Sulfato de Cálcio
AQ	Quartzo-α Albita	Quartzo Albita	Quartzo Albita	Quartzo Albita	Quartzo Albita	Quartzo	Quartzo
AR	Quartzo-α Albita Barita Sulfato de Cálcio etc.	Quartzo Albita Barita	Quartzo Albita Barita	Quartzo Albita Barita	Quartzo Albita Barita	Quartzo Albita Sulfato de Cálcio	Quartzo Sulfato de Cálcio
AC	Quartzo-α Albita Mica Caulinita	Quartzo Albita Mica	Quartzo Albita Mica	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Mulita
CQ	Quartzo-α Mica Caulinita	Quartzo	Quartzo	Quartzo	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita
CR	Quartzo-α Mica Caulinita Barita etc.	Quartzo Barita Mica	Quartzo Barita Mica	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita	Quartzo Barita Mulita	Quartzo Barita Mulita
QR	Quartzo-α Barita Sulfato de Cálcio etc.	Quartzo Barita	Quartzo Barita	Quartzo Barita	Quartzo Barita	Quartzo Barita Sulfato de Cálcio	Quartzo Barita Sulfato de Cálcio

A Tabela 4.5 mostra de forma resumida o desenvolvimento de fases detectado por DRX durante a sinterização (da temperatura ambiente à 1250 °C) das massas cerâmicas ternária e quaternárias.

A massa ternária MR (massa padrão utilizada) apresenta as seguintes fases cristalinas: Caulinita: que é proveniente do caulim utilizado e que se decompõe até a temperatura de 600 °C. Quartzo: que se dissolve parcialmente durante a sinterização formando fase líquida juntamente com a albita (mistura eutética). Essa

fase líquida densifica o corpo cerâmico unindo as partículas e aumentando sua resistência mecânica (Hutchings *et al.*, 2005). Albita: principal responsável pela formação de fase líquida, se decompõe totalmente a temperaturas superiores a 1200 °C. Mica muscovita: que se transforma em mulita (nova fase cristalina) em temperaturas superiores a 1000 °C. A fase mulita em altas temperaturas tem a forma de agulha e reforça a microestrutura do piso cerâmico fazendo com que o mesmo adquira maior resistência mecânica (Abadir *et. al.*, 2002).

Tabela 4.5 - Fases presentes nas misturas ternárias e quaternárias determinadas por DRX.

Temp. (°C)	MR	M2,5	M5	M7,5
Ambiente	Caulinita Quartzo Albita	Caulinita Quartzo Albita	Caulinita Quartzo Albita Barita	Caulinita Quartzo Albita Barita
600 °C	Quartzo Albita	Quartzo Albita	Quartzo Albita	Quartzo Albita
800 °C	Quartzo Albita	Quartzo Albita	Quartzo Albita	Quartzo Albita
1000 °C	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Albita Mulita
1100 °C	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Albita Mulita	Quartzo Albita Mulita
1200 °C	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita Barita Hematita	Quartzo Mulita Barita Hematita
1250 °C	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita	Quartzo Mulita Barita Sulfato de Cálcio Hematita	Quartzo Mulita Barita Sulfato de Cálcio Hematita

As massas quaternárias M2,5; M5 e M7,5 apresentam comportamentos de fases parecidos uma com as outras. Podemos observar na Tabela 4.5 que para a temperatura ambiente a massa M2,5 apresentou a mica muscovita como fase cristalina diferente das massas M5 e M7,5. Isso ocorreu devido ao maior percentual de RBPE incorporado em substituição ao caulim. Provavelmente na massa M2,5 essa fase não foi revelada por apresentar um pico muito pequeno do difratograma e

ficar encoberto por ruídos ou picos de difração de outra matéria-prima utilizada. Para as temperaturas de 600 e 800 °C foram apresentados picos de quartzo e albita para todas as massas quaternárias. A 1000 e 1100 °C ocorreu o aparecimento de uma nova fase cristalina nas massas quaternárias, a mulita. A 1200 °C ocorre a ausência do material fundente albita e para as massas quaternárias M5 e M7,5 surge uma outra nova fase denominada barita (Sulfato de Bário) e hematita remanescente. Essa nova fase também se deve ao aumento da temperatura de sinterização empregada a maior concentração de RBPE incorporada à massa. Por fim a 1250 °C além da hematita remanescente as massas M5 e M7,5 tem outra nova fase cristalina, o sulfato de cálcio (CaSO_4). Segundo (Norton, 1973), essa nova fase só se decompõe por volta de 1300 °C.

4.5 – Análise microestrutural dos pisos cerâmicos vitrificados

De modo geral, a análise da microestrutura da superfície de fratura dos pisos cerâmicos vitrificados incorporados com RBPE após a sinterização revelaram a presença de fase vítrea, trincas, poros, quartzo e partículas de mulita primária. O mesmo ocorreu para a massa padrão MR. Porém nas micrografias exibidas a seguir é visível o aumento da porosidade quando o RBPE é incorporado à massa cerâmica.

A Figura 4.28 mostra a superfície de fratura da massa MR (massa padrão) sinterizada em 1000, 1200, 1230 e 1250 °C. Em a) temos a massa MR sinterizada a 1000 °C. Essa apresenta uma superfície bastante rugosa, devido à baixa temperatura de sinterização. A 1200 °C temos uma superfície mais densificada com surgimento de pequenos poros se comparada com a superfície de fratura a 1000 °C. Em c), com temperatura de 1230 °C a superfície de fratura já apresenta uma superfície com maior quantidade de fase vítrea. Podemos ver ainda poros arredondados e bolhas de ar, bolhas essas geradas por gases aprisionados no interior da peça durante o processo de sinterização e formação de uma nova fase mulita proveniente da caulinita. Visualizamos também uma partícula de arredondada, provavelmente quartzo que se dissolveu parcialmente. A 1250 °C em d) (maior temperatura de sinterização) temos a formação de fase vítrea. Podemos visualizar bolhas arredondadas, quartzo, trincas e mulita primária.

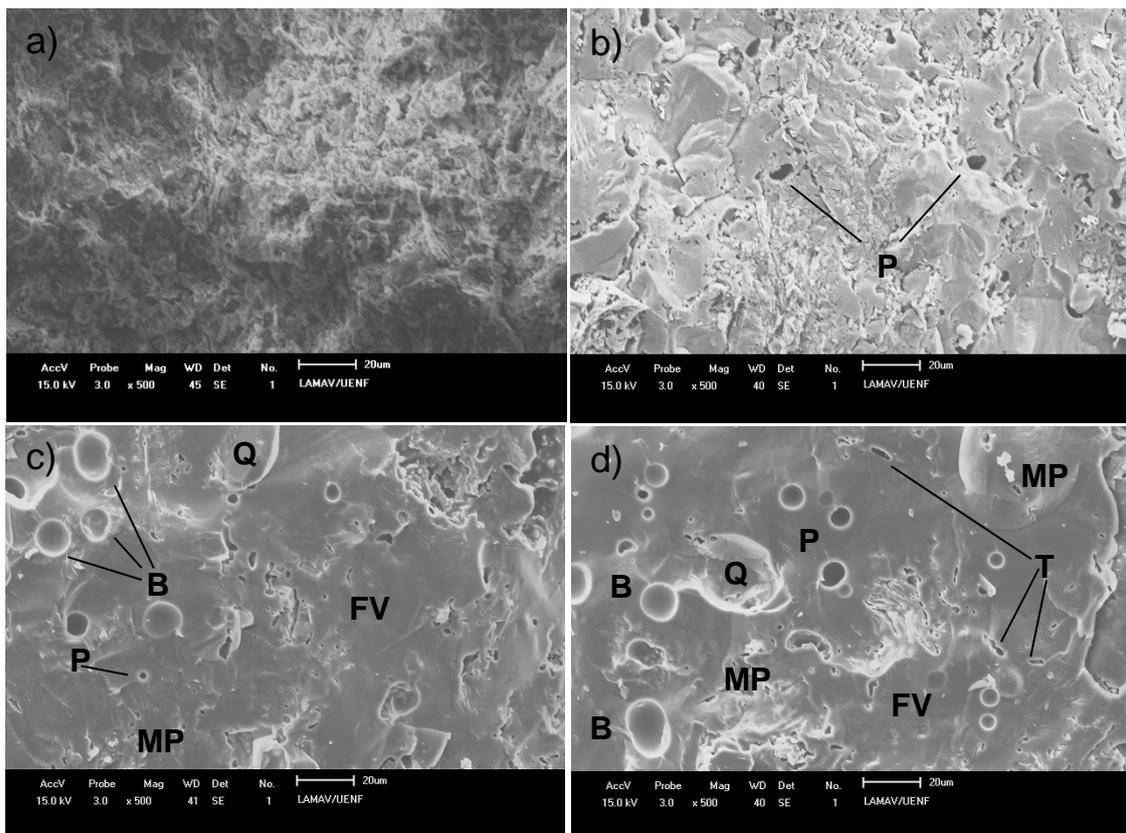


Figura 4.28 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova da massa MR sinterizados a: a)=1000, b)=1200, c)=1230 e d)=1250 °C com ampliação de X500 (B=Bolha, Q=Quartzo, P=Poros, T=Trinca, FV=Fase Vítreas e MP=Mullita Primária).

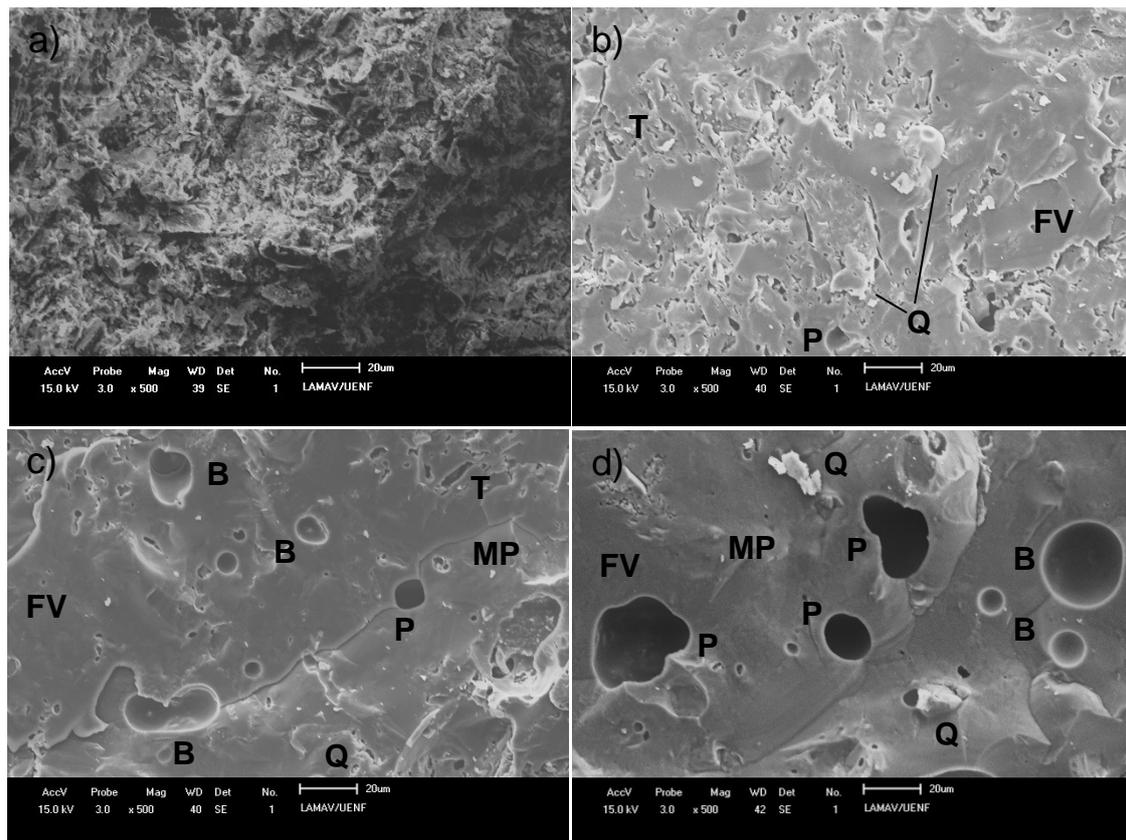


Figura 4.29 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova da massa M2,5 sinterizados a: a)=1000, b)=1200, c)=1230 e d)=1250 °C com ampliação de X500 (B=Bolha, Q=Quartzo, P=Poros, T=Trinca, FV=Fase Vítreas e MP=Mulita Primária).

A Figura 4.29 mostra a superfície de fratura da massa M2,5 sinterizada em 1000, 1200, 1230 e 1250 °C. Em a) temos uma superfície de fratura da massa M2,5 sinterizada a 1000 °C. Podemos notar que a superfície apresentada é bastante irregular e porosa. Em b) a temperatura de 1200 °C já podemos visualizar a formação de fase vítrea, com uma superfície menos irregular devido à ação do RBPE. Temos também a 1200 °C poros irregulares e uma partícula de quartzo dispersa na matriz vítrea. Em c), 1230 °C, ocorre o surgimento da mulita primária e os poros se apresentam mais arredondados devido a pressão exercidas pelos gases durante a sinterização. A superfície de fratura também apresenta trincas, que pode causar a ruptura das peças cerâmicas com menor tensão externa exercida sobre a mesma no caso de um ensaio de flexão. Em d) a 1250 °C ocorre o fenômeno que denominado de inchamento dos poros. Isto ocorre quando os gases aprisionados dentro da peça cerâmica é submetido a altas temperaturas (como é o caso aqui estudado) aumentando a porosidade e prejudicando suas propriedades mecânicas.

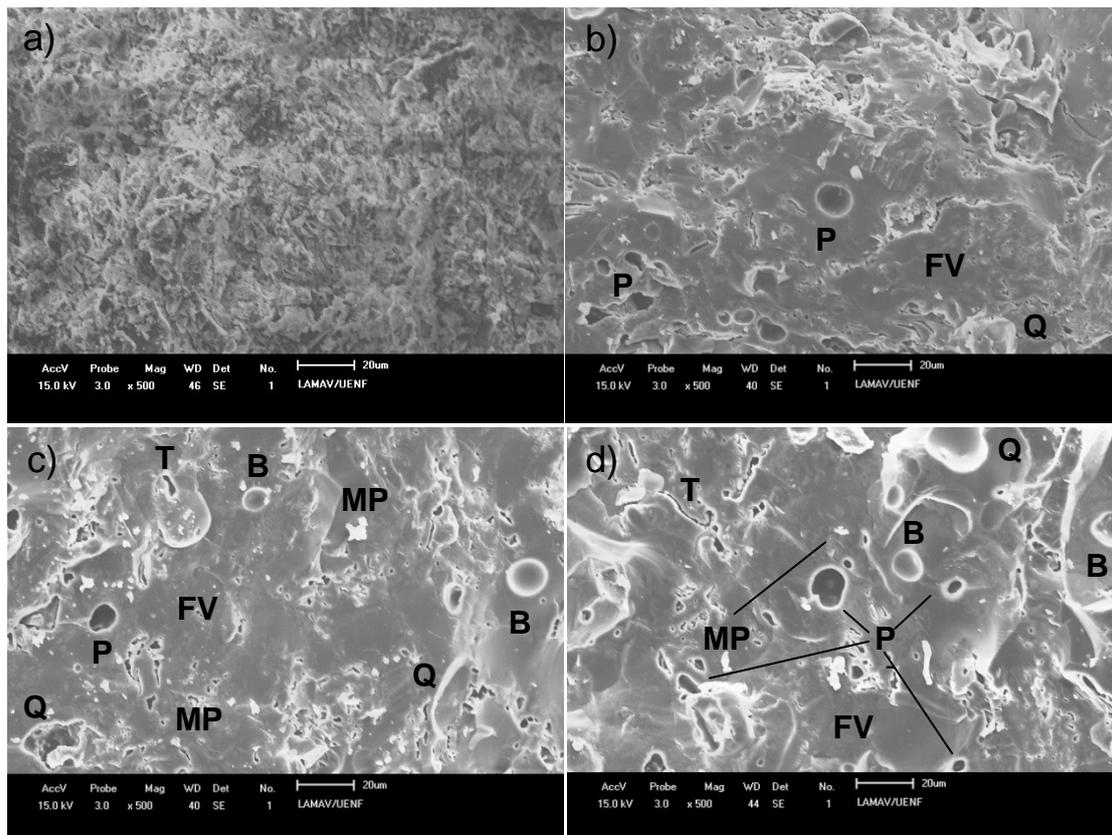


Figura 4.30 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova da massa M7,5 sinterizados a: a)=1000, b)=1200, c)=1230 e d)=1250 °C com ampliação de X500 (B=Bolha, Q=Quartzo, P=Poros, T=Trinca, FV=Fase Vítreia e MP=Mullita Primária).

Na Figura 4.30 temos a superfície de fratura da massa M7,5 (maior percentual de RBPE incorporado) sinterizada em 1000, 1200, 1230 e 1250 °C. Em a) a 1000 °C temos uma superfície de fratura rugosa e com pouca fase vítrea assim como ocorreu para as outras massas cerâmicas estudadas. Em b) 1200 °C temos uma superfície de fratura mais plana e densificada com partícula de quartzo e poros. Em c) temos além de uma microestrutura mais densificada se compara da a) e b) o surgimento da nova fase mullita primária. Além de poros arredondados e bolhas de ar temos também uma partícula de quartzo. Em d) 1250 °C a microestrutura da superfície de fratura apresenta muitos poros, Isto está diretamente relacionado a quantidade de RBPE incorporado a massa cerâmica. A micrografia ainda apresenta partícula de quartzo e trincas, prejudicando assim as propriedades tecnológicas da peça cerâmica.

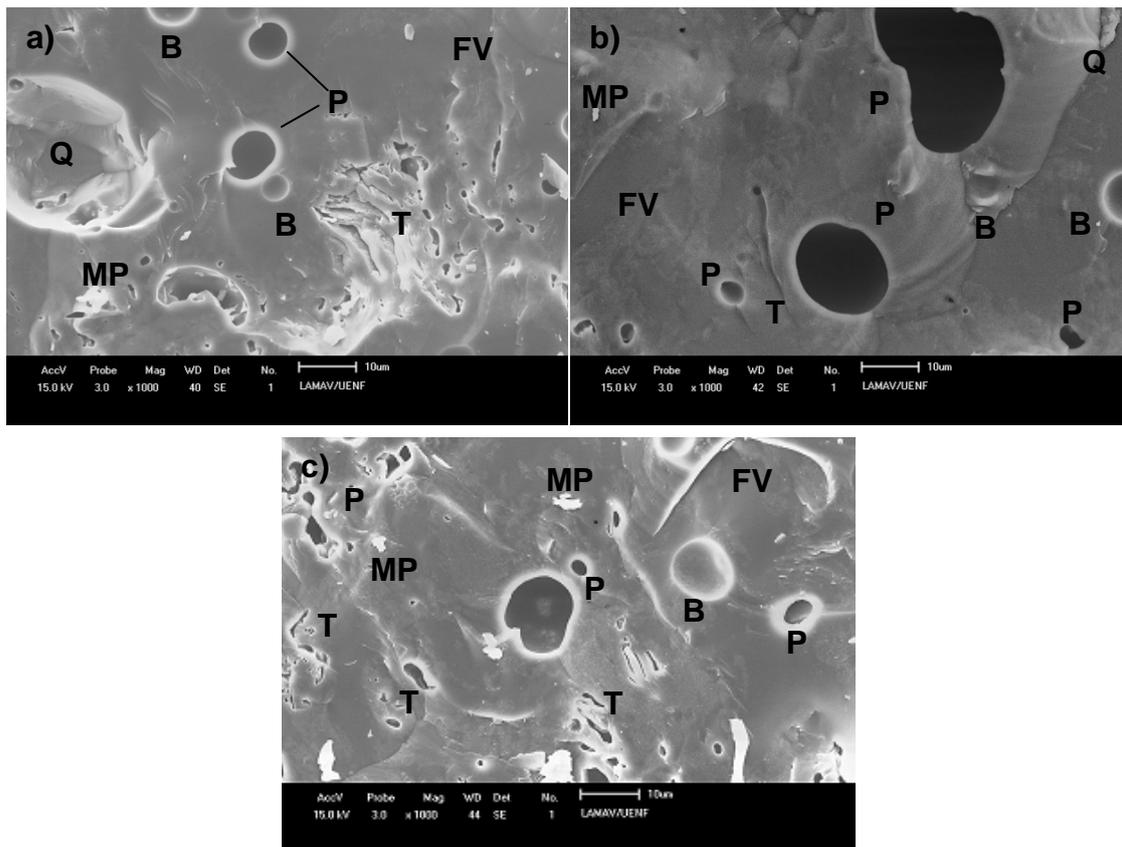


Figura 4.31 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova das massas MR; M2,5 e M7,5 sinterizados a 1250 °C: a)=MR; b)=M2,5 e c)=M7,5 com ampliação de X1000 (B=Bolha, Q=Quartzo, P=Poros, T=Trinca, FV=Fase Vítea e MP=Mulita Primária).

A Figura 4.31 mostra a micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova das massas MR; M2,5 e M7,5 sinterizados a 1250 °C com uma ampliação de mil vezes. Podemos notar que a massa MR apresentou uma microestrutura mais densificada se comparada com a massa M2,5 e M7,5. Nota-se claramente que com a incorporação de 2,5 % de RBPE em substituição ao caulim mudou drasticamente o tamanho e quantidade de poros na microestrutura da superfície de fratura dos corpos cerâmicos. Com o aumento da incorporação de 2,5 % para 7,5 % de RBPE nota-se uma diminuição no tamanho de poro, porém os poros ainda são bem maiores do que os apresentados para a massa padrão.

As Figuras 4.32 - 4.34 mostram as micrografias dos corpos de prova lixados e polidos após sinterização a 1200, 1230 e 1250 °C das massas MR; M2,5 e M7,5 respectivamente.

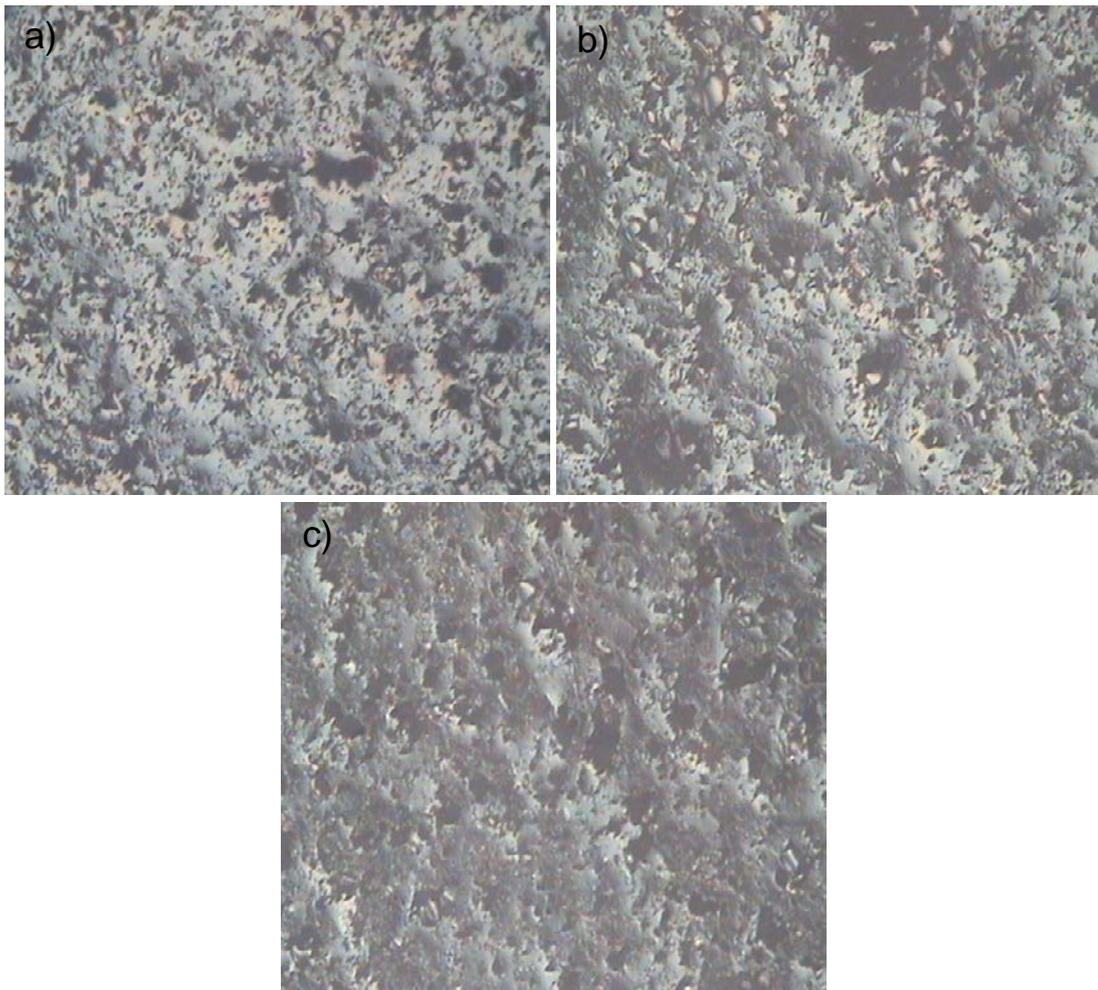


Figura 4.32 – Micrografias interferencial diferencial (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1200 °C, lixados e polidos sem ataque químico com ampliação de X50. a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5.

Na Figura 4.32 a) observamos a superfície lixada e polida da massa MR sinterizada a 1200 °C. Podemos observar uma superfície com alguns pequenos poros que foram revelados durante o processo de lixamento e polimento. Em b) observamos a superfície lixada e polida da massa M2,5 sinterizada a 1200 °C. Podemos notar a presença de mais poros com diâmetro maior. Isto ocorre devido ao arranchamento de parte da superfície durante o lixamento, unindo os poros já existentes, fazendo com que os mesmos aumentassem de tamanho. Isso pode trazer sérios problemas de manchamento no produto final acabado. Em c) vemos a superfície lixada e polida massa M7,5 sinterizada a 1200 °C. Podemos visualizar que a massa M7,5 apresenta uma superfície com menor quantidade de poros e em tamanhos menores em comparação com a massa M2,5. Porém se compararmos

com a massa MR notamos que o RBPE influenciou diretamente na microestrutura do corpo cerâmico aumentando a quantidade de poros

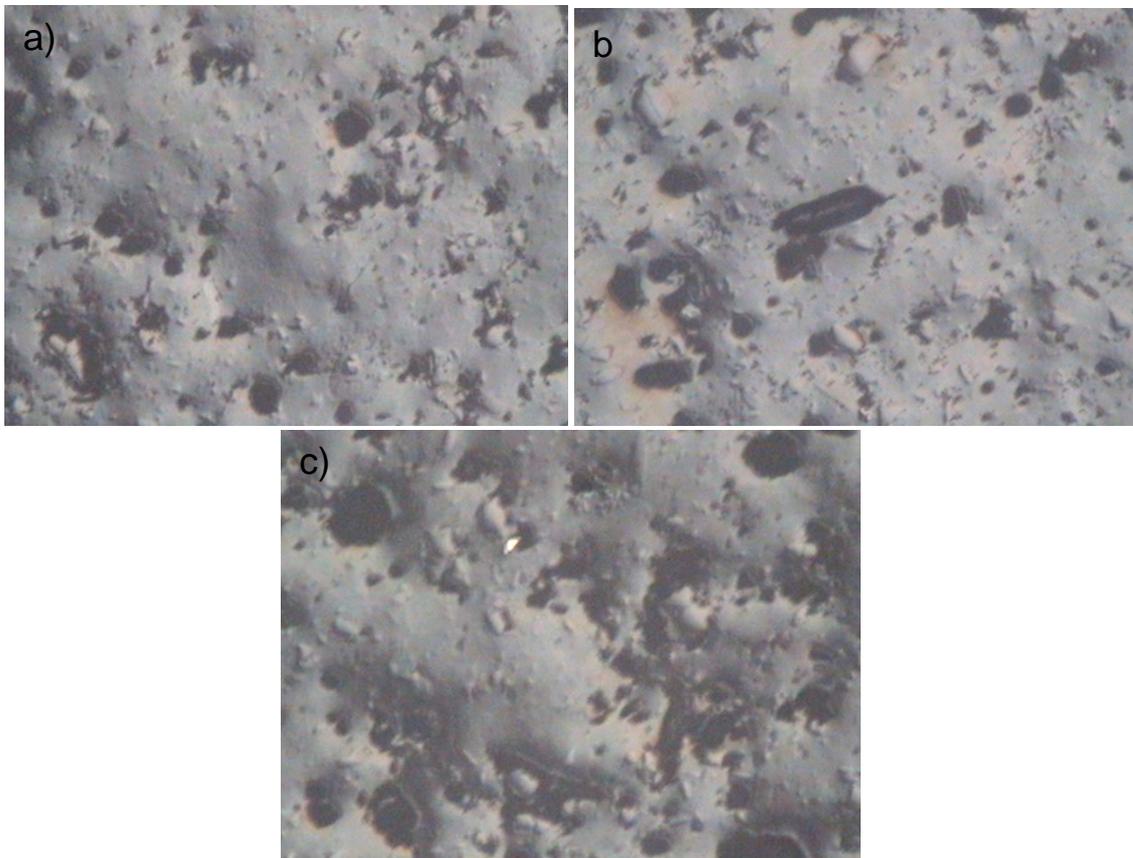


Figura 4.33 – Micrografia interferencial diferencial (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1230 °C, lixados e polidos sem ataque químico com ampliação de X100. a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5.

Na Figura 4.33 a) observamos a superfície lixada e polida da massa MR sinterizada a 1230 °C. Vemos uma superfície bastante densificada com poucos poros e em tamanhos relativamente pequenos e arredondados, devido à formação de fase líquida formada com a decomposição da albita (material fundente). Em b) temos a microestrutura da massa M2,5 sinterizada a 1230 °C. Essa massa nos apresenta uma superfície densificada, porém com poros irregulares e em maior quantidade do que para massa MR. Isto provavelmente ocorre devida a liberação de gases durante a sinterização do RBPE. Em c) temos a microestrutura da massa M7,5 sinterizada a 1230 °C. Essa micrografia vem nos confirmar que a essa temperatura de sinterização, quanto maior a quantidade de RBPE incorporado, maior será a quantidade de poros e com diâmetros maiores.

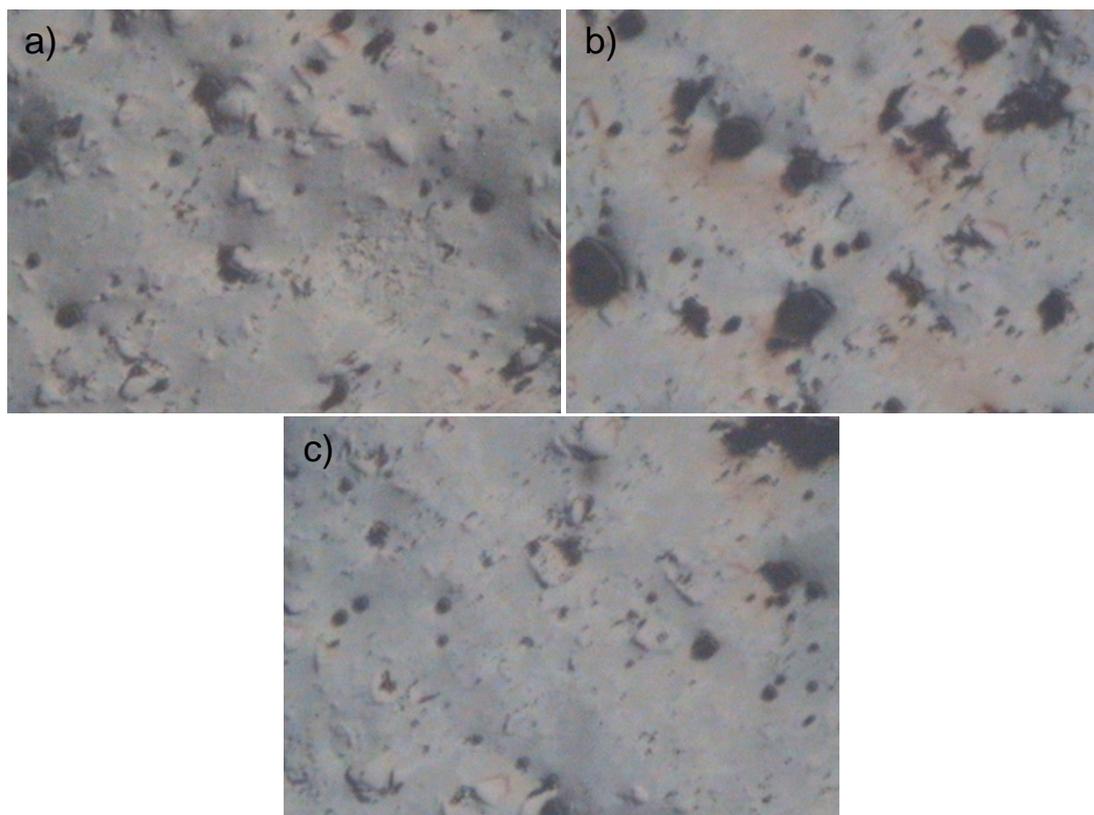


Figura 4.34 – Micrografia interferencial diferencial (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1250 °C, lixados e polidos sem ataque químico com ampliação de X125. a)=MR; b)=M2,5 e c)=M7,5.

Na Figura 4.34 (a) temos a superfície lixada e polida da massa MR sinterizada a 1250 °C. Vemos uma superfície bastante densificada e com poucos poros. Esse tipo de superfície apresentada seria a mais adequada para utilização na construção civil, pois não apresentaria problemas com a propriedade de absorção de água e provavelmente teria uma boa resistência à flexão (propriedades que definem o tipo de piso cerâmico acabado). Em b) temos a superfície lixada e polida da massa M2,5 sinterizada a 1250 °C. Observa-se uma microestrutura bem porosa, o que compromete o piso cerâmico em uma de suas propriedades mais importantes (absorção de água). Em (c) temos a superfície lixada e polida da massa M7,5 sinterizada a 1250 °C. Essa massa é a que tem maior percentual de RBPE incorporado, porém, apresentou uma microestrutura com poros menores do que a massa M2,5 na mesma temperatura de sinterização. Isso pode ter ocorrido devido ao poder calorífico do RBPE, fazendo com que houvesse maior fase líquida preenchendo os poros e/ou os tornando menores.

As Figuras 4.35 – 4.37 mostram as micrografias dos corpos de prova lixados e polidos e atacados com HF 40 % por 5 minutos após sinterização a 1200, 1230 e 1250 °C das massas MR; M2,5 e M7,5 respectivamente.

Na Figura 4.35 a) observamos a superfície lixada e polida e atacada da massa MR sinterizada a 1200 °C. Podemos observar uma microestrutura densificada com partículas de quartzo dispersas na fase vítrea. Em b) temos a superfície lixada, polida e atacada da massa M2,5 sinterizada a 1200 °C. Podemos visualizar uma microestrutura com poros maiores que os encontrados para massa MR, devido o efeito da incorporação do RBPE. Em c) temos a superfície lixada, polida e atacada da massa M7,5 sinterizada a 1200 °C. Notamos nessa micrografia menor quantidade de poros e em tamanho menor se comparado a massa M2,5. Vemos também alguns pontos brancos, que possivelmente são partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente na fase vítrea do corpo cerâmico.

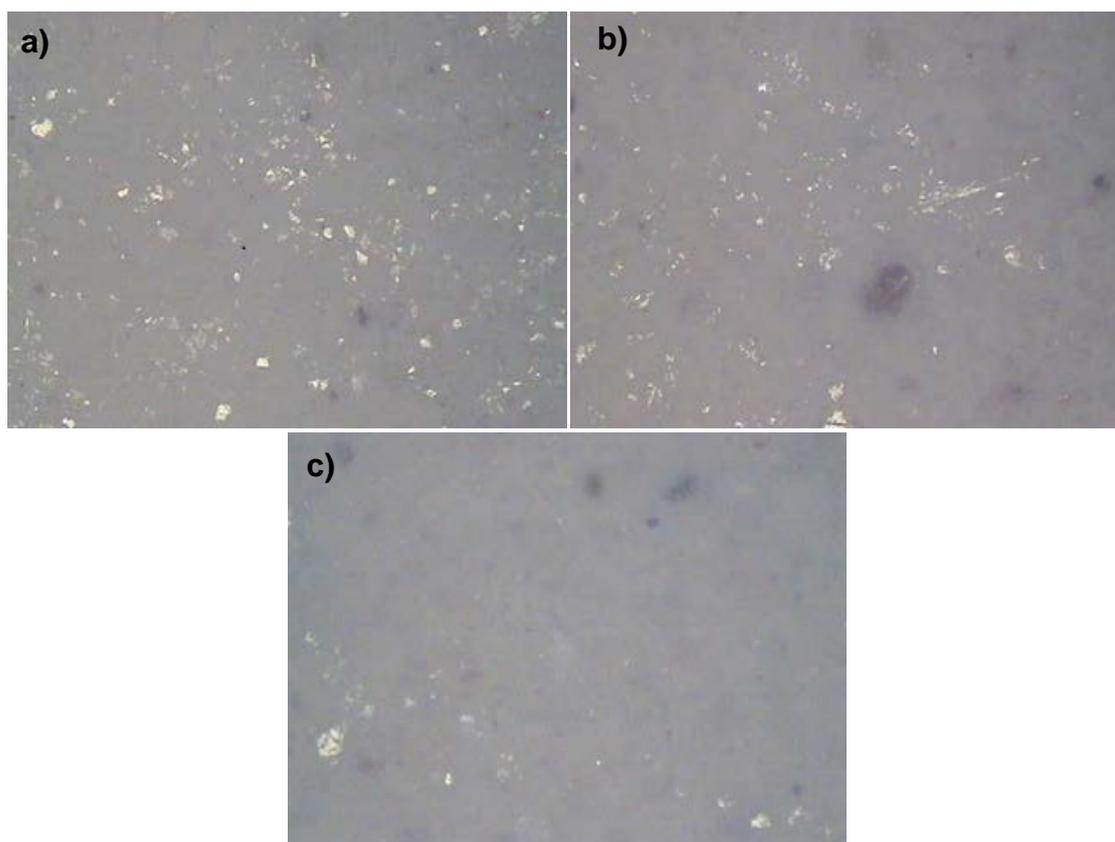


Figura 4.35 – Micrografias campo claro (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1200 °C, lixados e polidos e atacados com HF 40% por 5 min com ampliação de X50. a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5.

Na Figura 4.36 a) observamos a superfície lixada e polida e atacada da massa MR sinterizada a 1230 °C. Podemos notar que a superfície possui uma distribuição de partículas de quartzo em toda a superfície e quase não apresenta porosidade devido ao derretimento do material fundente (albita). Em b) vemos uma superfície com menor quantidade de quartzo, pois as partículas menores já se dissolveram. Percebemos também na micrografia que a massa M2,5 sinterizada a 1230 °C apresenta pouca porosidade. Já em c) a massa M7,5 sinterizada a 1230 °C apresenta poros com diâmetros maiores prejudicando suas propriedades físicas e mecânicas. Isto ocorre porque o RBPE é oleoso e durante a sinterização a queima desse óleo gera maior formação de gases e consequentemente poros com diâmetros maiores no interior da peça cerâmica.

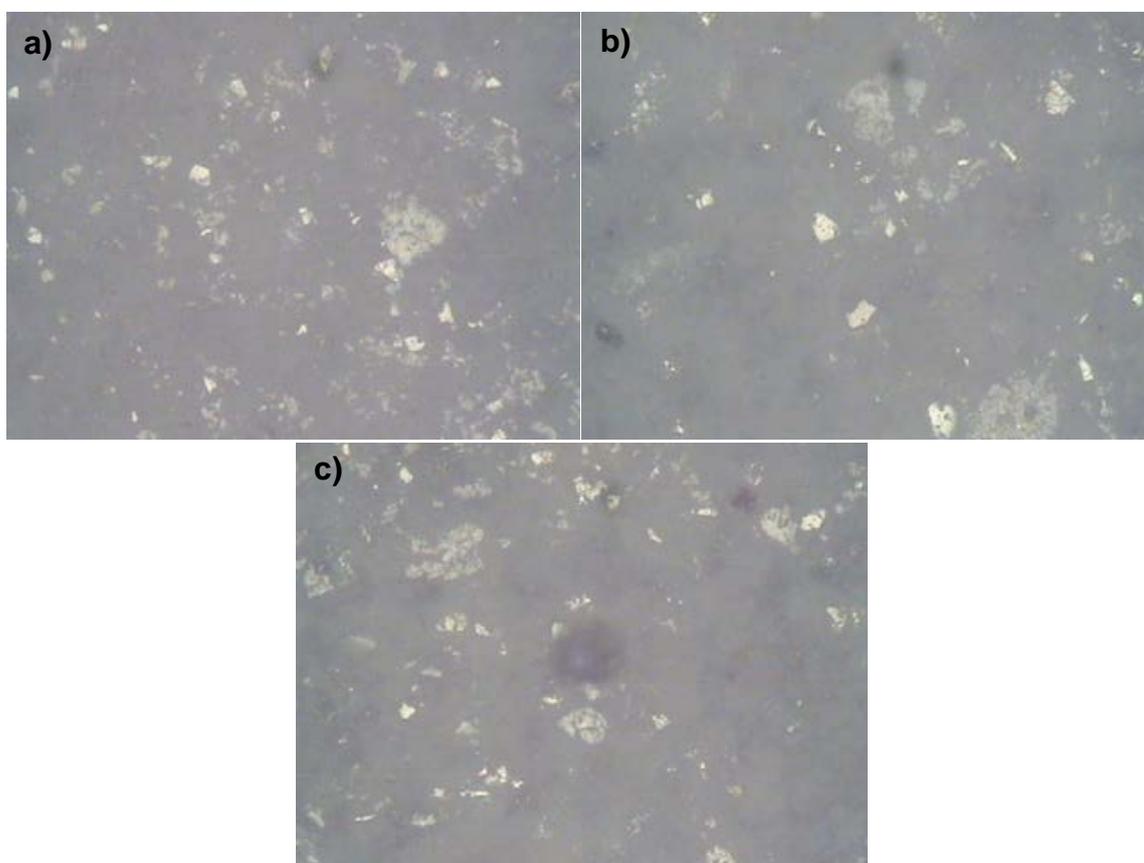


Figura 4.36 – Micrografias campo claro (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1230 °C, lixados e polidos e atacados com HF 40% por 5 min com ampliação de X50. a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5.

Na Figura 4.37 a) vemos a superfície lixada e polida e atacada da massa MR sinterizada a 1250 °C. Podemos notar que a superfície com partículas

(provavelmente de quartzo) bem distribuídas e também (apesar de não ficar claro na micrografia) partículas de mulita primária, que dão maior resistência mecânica a peça sinterizada. Temos ainda em a) algumas manchas escuras provocadas pelo ataque químico com HF. Em b) temos a superfície lixada, polida e atacada da massa M2,5 sinterizada a 1250 °C, onde podemos ver algumas partículas de quartzo. Notamos também que a essa temperatura de sinterização quase não há porosidade devido a maior formação de fase líquida que vem a preencher os poros existentes. Em c) temos a superfície lixada, polida e atacada da massa M7,5 sinterizada a 1250 °C. Essa superfície apresenta poucos poros e partículas possivelmente de quartzo dispersas em sua fase vítrea. Os poros existentes a essa temperatura de sinterização são de gases gerados durante a queima de matéria orgânica e óleo proveniente do RBPE.

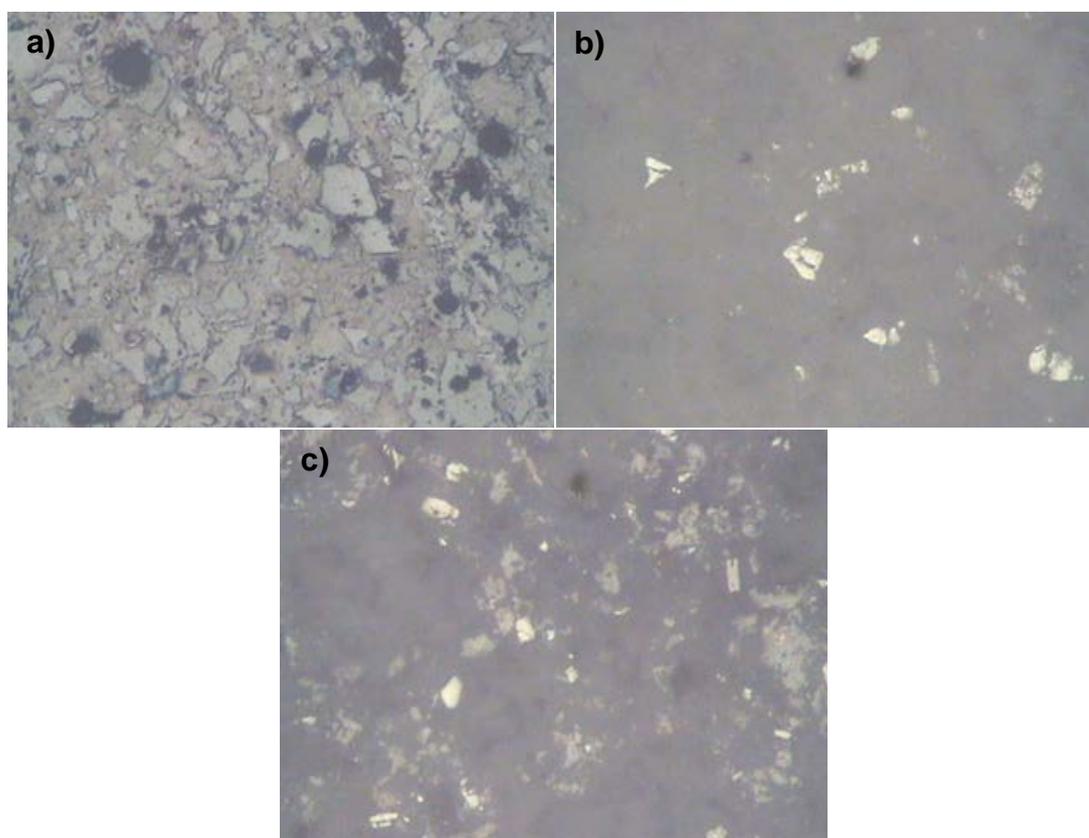


Figura 4.37. – Micrografias campo claro (NEWPHOT) dos corpos de prova sinterizados a 1250 °C, lixados e polidos e atacados com HF 40% por 5 min com ampliação de X50. a)=MR; b)=M2,25 e c)=M7,5.

As Figuras 4.38 – 4.42 mostram a microestrutura (Confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D, das peças cerâmicas MR, M2,5 e M7,5 sinterizadas em 1000, 1200, 1230 e 1250 °C com variadas ampliações.

De forma geral, as Figuras nos mostram superfícies de fratura bastante densificadas, principalmente em temperaturas superiores a 1200 °C. Podemos notar também que, para corpos de prova com maior percentual de RBPE incorporado houve uma maior formação de poros, sobre tudo para temperatura de sinterização mais elevadas.

Na Figura 4.38 temos a micrografia da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova MR em a) e M2,5 em b) sinterizados a 1000 °C. Podemos observar que, as massas cerâmicas apresentaram uma microestrutura pouco densificada e superfícies bastante irregulares. Estas imagens nos mostra também que, em baixas temperaturas de sinterização (~1000 °) o RBPE incorporado tem pouca, ou nenhuma influência sobre a microestrutura da peça cerâmica sinterizada.

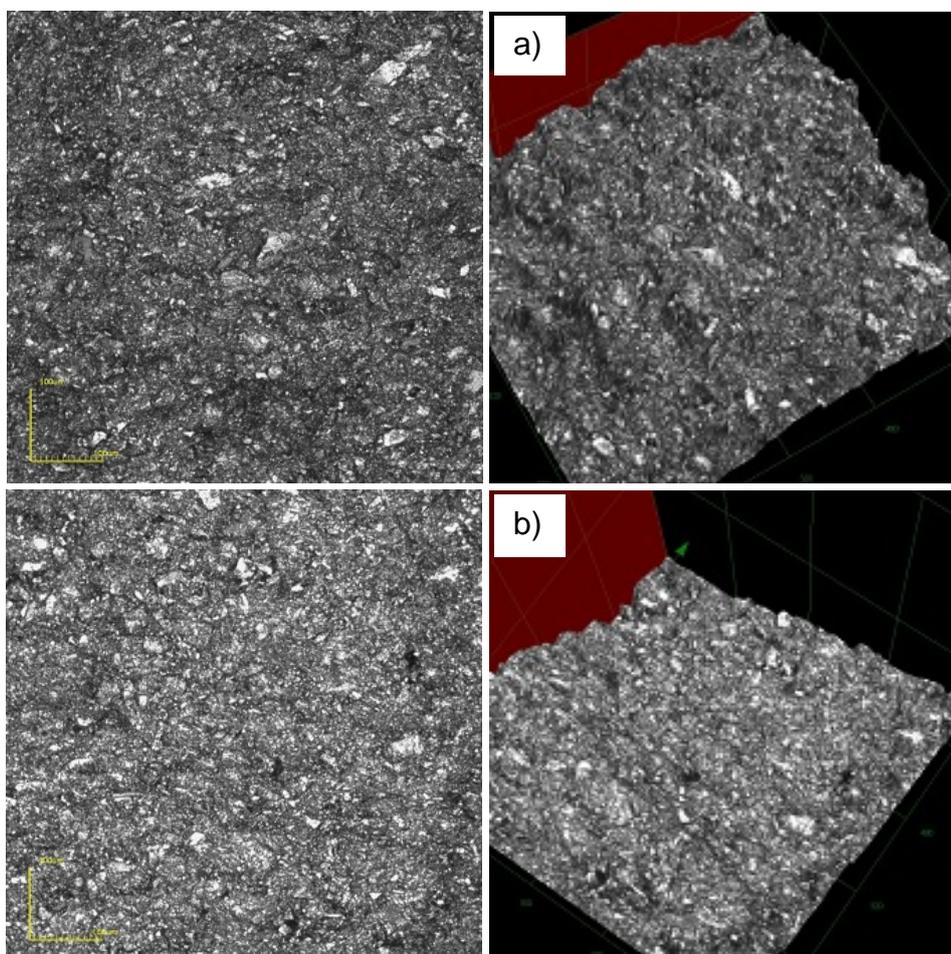


Figura 4.38 – Micrografia (Confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova MR em a) e M2,5 em b) sinterizados a 1000 °C com ampliação de X430. a)=MR e b)=M2,5.

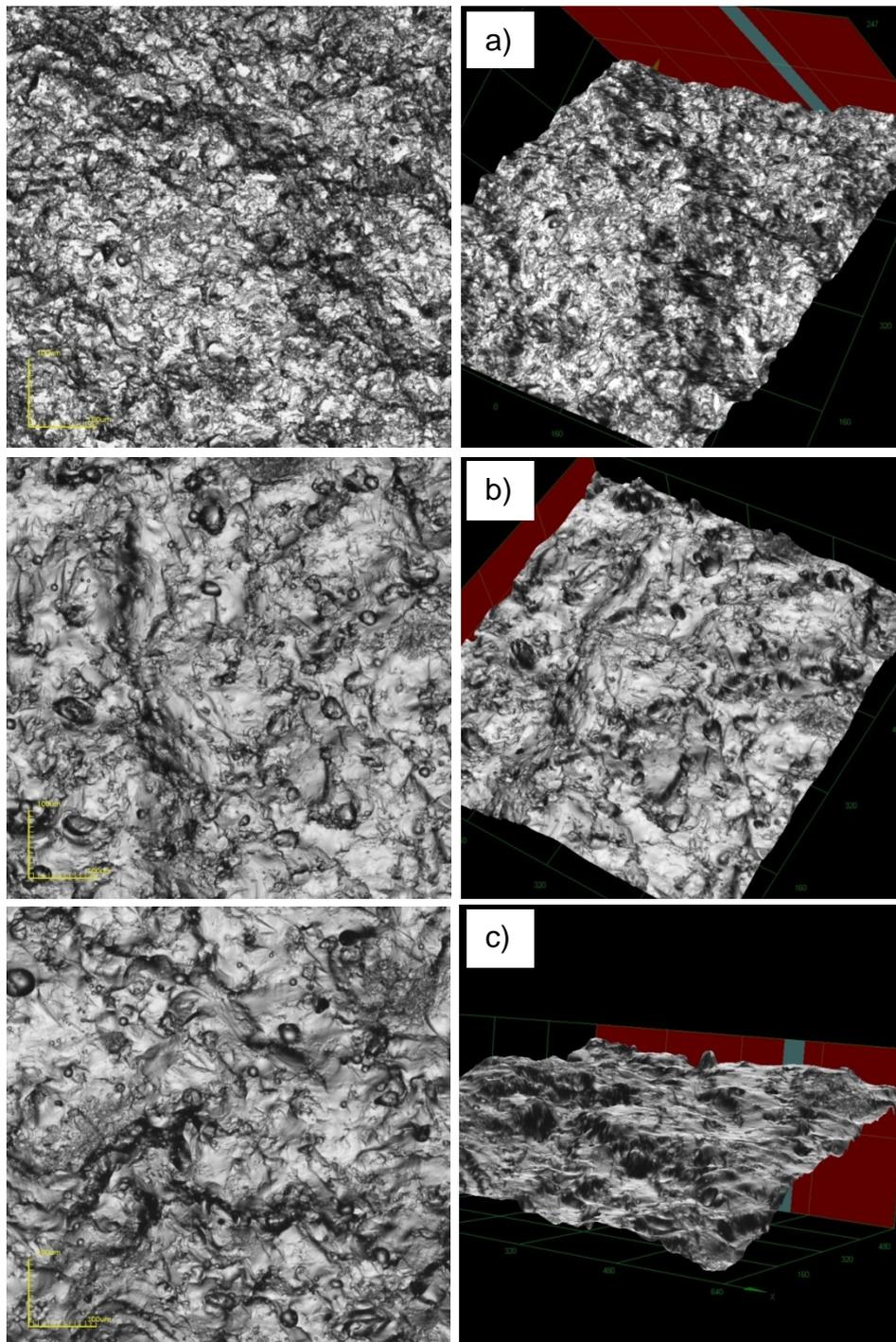


Figura 4.39 – Micrografia (Confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova MR sinterizados a: a)=1200; b)=1230 e c)=1250 °C com ampliação de X430.

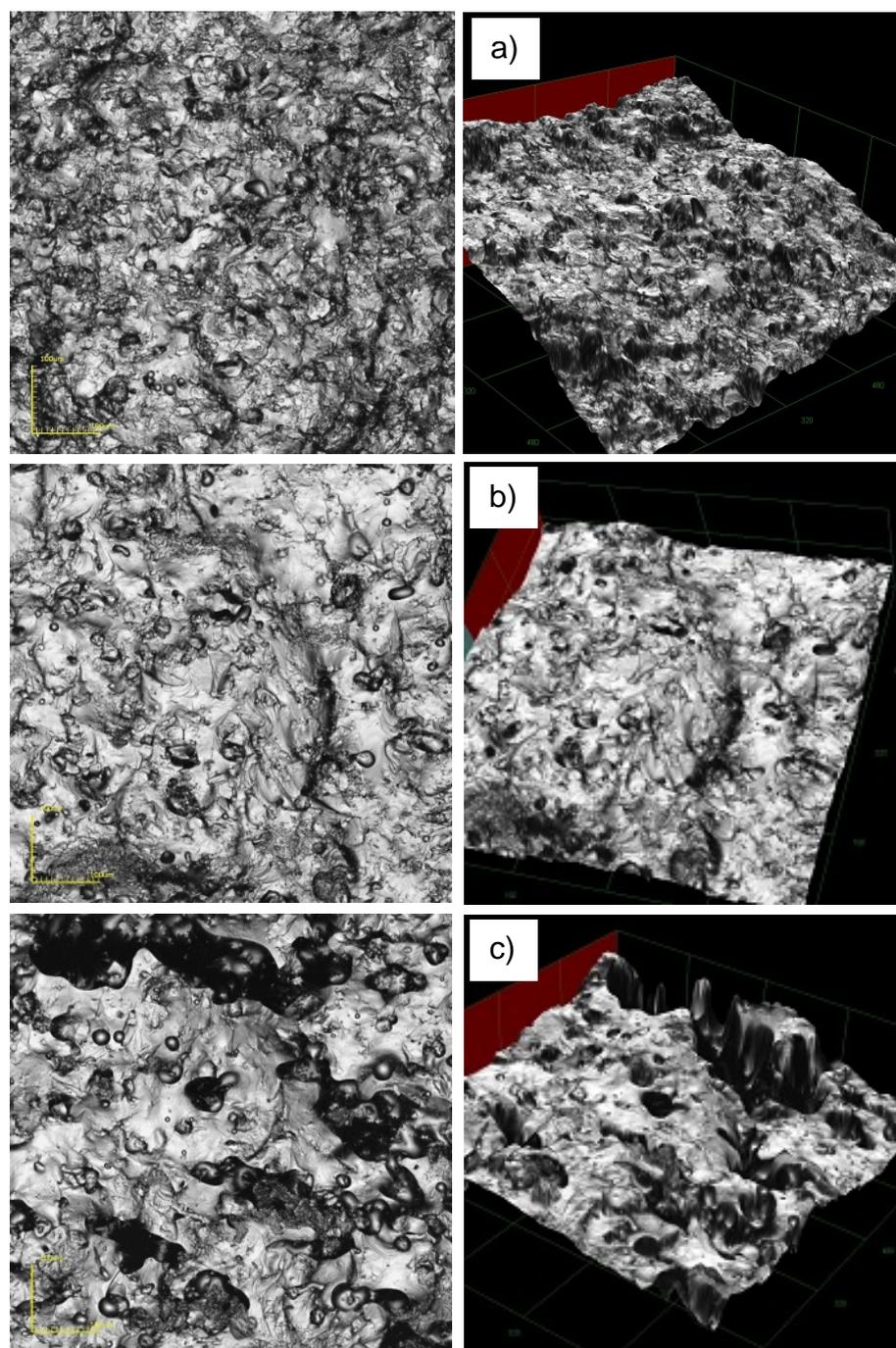


Figura 4.40 – Micrografia (Confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova M2,5 sinterizados a: a)=1200; b)=1230 e c)=1250 °C com ampliação de X430.

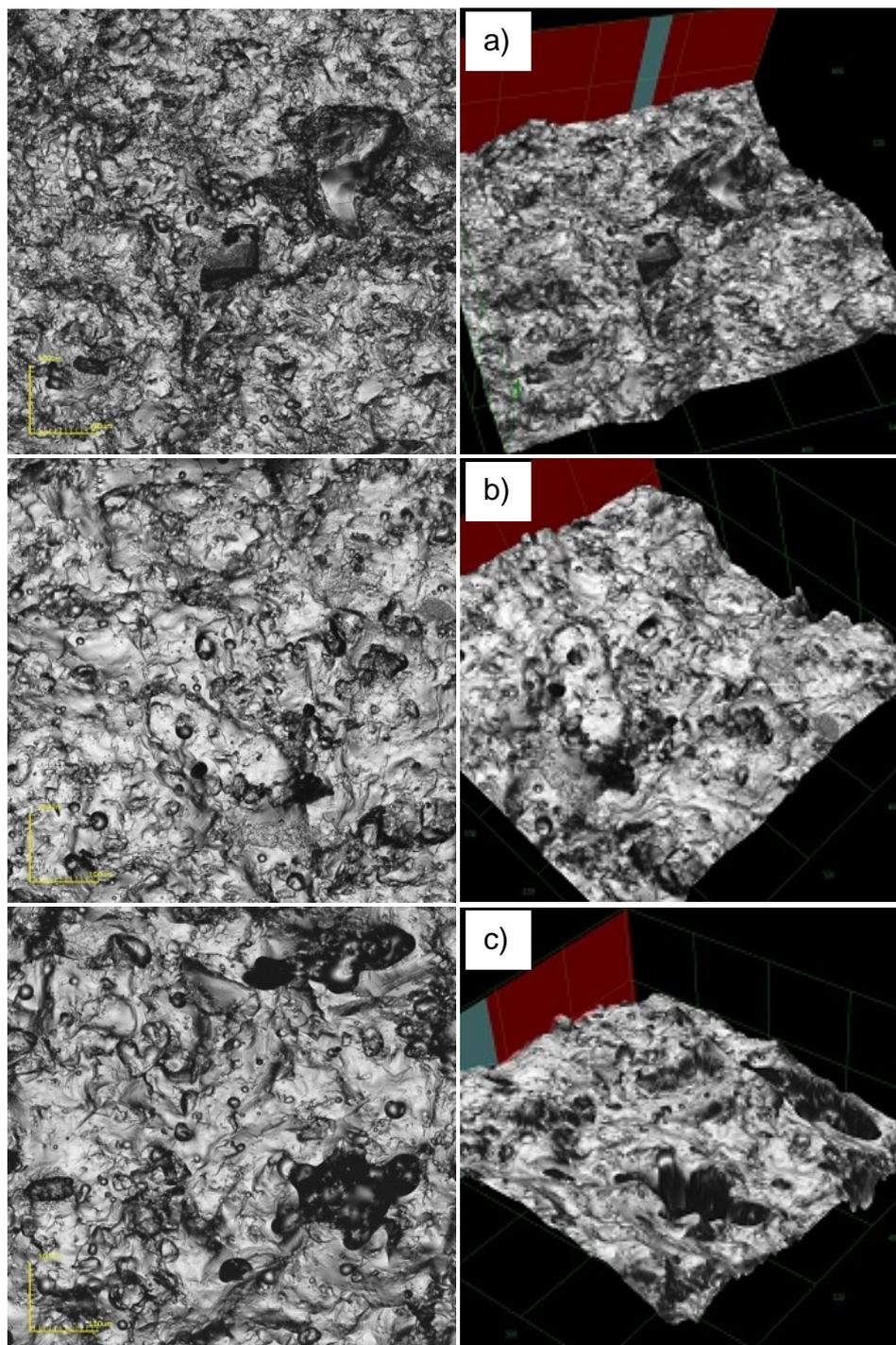


Figura 4.41 – Micrografia (Confocal) da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova M7,5 sinterizados a: a)=1200; b)=1230 e c)=1250 °C com ampliação de X430.

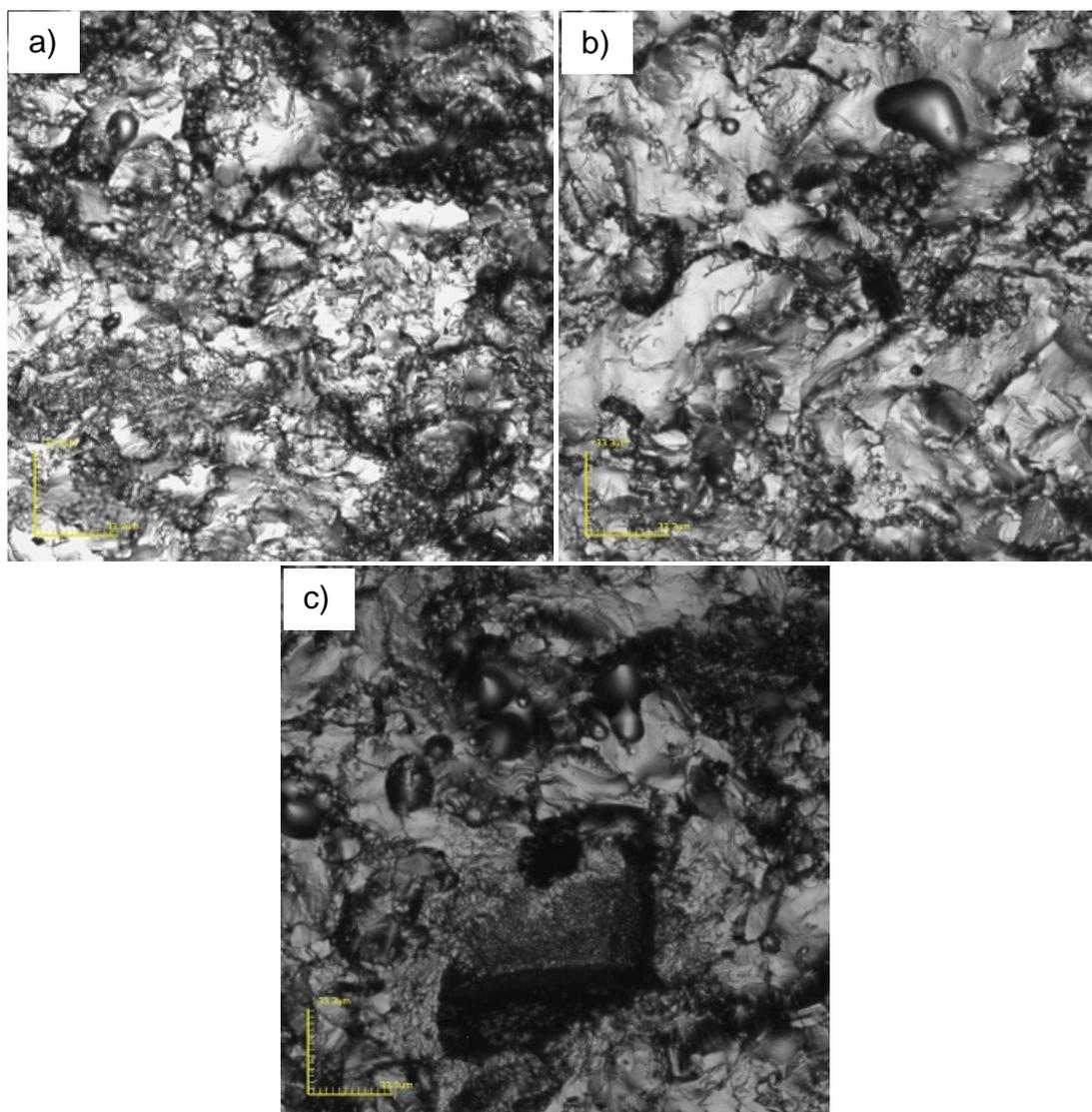


Figura 4.42 – Micrografia (Confocal) da superfície de fratura dos corpos de prova MR, M2,5 e M7,5 sinterizados a 1200 °C com ampliação de X1290.

Na Figura 4.39 temos a micrografia da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova da massa MR sinterizados a 1200 °C em a) 1230 °C em b) e 1250 °C em c). A 1200 °C temos a superfície de fratura pouco densificada, com uma trinca que muito provavelmente foi a responsável pela fratura do corpo cerâmico. Na imagem em 3D da superfície de fratura podemos visualizar um desnível causado pela trinca no rompimento da peça cerâmica. A 1230 °C vemos uma microestrutura mais densificada devido a maior formação de fase líquida. A essa temperatura de sinterização vemos uma superfície com pequenos poros e trincas menores. A 1250 °C o corpo cerâmico está totalmente densificado, a albita (material fundente) já se dissolveu na fase líquida e diminuiu consideravelmente a quantidade de poros na microestrutura. Mesmo que haja poros

a essa temperatura de sinterização, esses poros se encontram isolados no interior da peça não estando interligados até o exterior do corpo cerâmico.

Na Figura 4.40 temos a micrografia da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova da massa M2,5 sinterizados a 1200 °C em a) 1230 °C em b) e 1250 °C em c). Em a) (1200 °C) temos uma microestrutura bem densificada com poros e algumas trincas. A densificação ocorre de forma mais intensa em uma temperatura relativamente baixa para piso vitrificado devido à ação da incorporação do RBPE. Na imagem em 3D podemos ver uma superfície de fratura bastante irregularidades devido a fase líquida ainda não ser suficiente para preencher os poros existentes no interior da peça cerâmica. Em b) (1230 °C). Temos uma estrutura totalmente densificada. O RBPE sinterizado a essa temperatura colaborou para a formação de fase líquida unindo as partículas e densificando a peça cerâmica. Segundo (Abadir et. al., 2002) pisos cerâmicos vitrificados chegam a ter 60 % de fase vítrea após sinterização. Podemos ver na Figura em 3D um trinca que provavelmente foi uma concentradora de tensão durante o ensaio de flexão e fez com que a peça cerâmica se rompesse formando um desnível na superfície. Em c) temos uma superfície de fratura com grandes poros e deformação pirolástica. Deformação causada pela liberação de gases durante a sinterização, principalmente, pelo RBPE. Na imagem em 3D fica evidente a influência da adição do RBPE incorporado a massa cerâmica se compararmos com a massa cerâmica padrão.

Na Figura 4.41 temos a micrografia da superfície de fratura e superfície de fratura em 3D dos corpos de prova da massa M7,5 sinterizados a 1200 °C em a) 1230 °C em b) e 1250 °C em c). A 1200 °C temos uma superfície de fratura com uma razoável densificação, mas com uma porosidade indesejável para pisos vitrificados e que influencia diretamente nas propriedades de absorção de água (devido aos poros serem interligados entre si até a superfície do corpo cerâmico) e tensão de ruptura à flexão, que são duas importantes propriedades para piso cerâmico. Em b) (1230 °C), temos uma superfície de fratura bem densificada, apresentando pequenos poros e de formato arredondado (o que vem a confirmar que o corpo cerâmico teve uma boa densificação). A imagem em 3D nos mostra que a massa M7,5 tem em sua superfície de fratura uma microestrutura bastante irregular. Isto se deve ao alto percentual de RBPE incorporado que apresenta muitas decomposições durante a sinterização e liberação de gases. Em c) (1250 °C) temos

a pior microestrutura da massa M7,5, pois os grandes poros formados comprometem as propriedades da peça cerâmica, mudando a classificação do produto final acabado. Como já foi estudado e comprovado por Pinheiro (2008).

Na Figura 4.42 temos a superfície de fratura das massas cerâmicas a)=MR, b)=M2,5 e c)=M7,5 sinterizadas a 1200 °C com uma ampliação de X1290. Analisando as imagens podemos verificar que o RBPE influenciou na microestrutura formada durante a sinterização das peças cerâmicas, diminuindo a temperatura para formação de fase líquida e aumentando a formação da mesma. Porém se incorporado de forma demasiada o RBPE causa muita deformação na peça cerâmica comprometendo a microestrutura formada durante a sinterização e sua classificação de acordo com as normas de qualidade.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

Nesta tese de doutorado foi estudada a influência da incorporação de resíduo de borra de petróleo encapsulada na evolução de fases e microestrutura sinterizada de piso cerâmico vitrificado. Os resultados experimentais e discussão deles permitem as seguintes conclusões:

- O objetivo principal da presente Tese de Doutorado foi alcançado. Os resultados experimentais mostraram que a substituição parcial do caulim com resíduo de borra de petróleo encapsulada influencia diretamente na evolução de fases e microestrutura sinterizada de massa cerâmica para piso vitrificado.

- Os métodos matemático e geométrico utilizados na formulação das massas cerâmicas indicaram que, independentemente da quantidade de resíduo borra de petróleo incorporada, existirão em equilíbrio as seguintes fases: sílica (SiO_2), albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

- Do ponto de vista mineralógico, a substituição parcial de caulim com resíduo borra de petróleo introduz principalmente partículas de quartzo, sulfato de bário, hematita, montmorilonita e sulfato de cálcio na massa cerâmica de referência (MR). Deve-se ressaltar também que o resíduo borra de petróleo incorpora óleo (na forma de hidrocarbonetos) na massa cerâmica de referência. Do ponto de vista químico, o resíduo borra de petróleo em relação ao caulim contém menor quantidade de sílica e alumina e, também, maior quantidade de óxido de ferro, óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de bário e maior perda ao fogo.

- Os resultados mostraram que uma série de reações físicas e químicas complexas ocorre durante aquecimento das massas cerâmicas tais como: desidroxilação de argilominerais, desidratação de sulfato, volatilização de hidrocarbonetos, decomposição de matéria orgânica, fusão e transformações de fases.

● A incorporação do resíduo borra de petróleo modificou a evolução de fases da massa cerâmica de referência durante o processo de queima. As novas fases cristalinas são: sulfato de bário, sulfato de cálcio e hematita.

● A análise microestrutural revelou que o resíduo borra de petróleo incorporado teve forte influência na microestrutura das peças cerâmicas. Os principais efeitos foram: o aumento da porosidade fechada, devido à formação de gases durante a sinterização e principalmente o aumento da porosidade aberta em temperaturas mais altas (acima de 1230 °C).

● Os resultados experimentais mostraram que ocorreu uma boa correlação entre as propriedades físicas (retração linear, absorção de água, massa específica aparente e porosidade aparente), evolução de fases e microestrutura sinterizada das massas cerâmicas para piso vitrificado estudadas.

● Finalmente, com base nos resultados obtidos nesta tese de doutorado, sugere-se que alta quantidade de resíduo borra de petróleo em substituição ao caulim deve ser evitado, pois leva a uma microestrutura sinterizada com maior porosidade com concomitante influência negativa sobre as propriedades tecnológicas de pisos cerâmicos vitrificados. O percentual de resíduo borra de petróleo encapsulado em substituição parcial ao caulim mais adequada no presente estudo é de 2,5 % em peso.

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Fabricar pisos cerâmicos vitrificados incorporados com resíduo borra de petróleo encapsulado da bacia de Campos dos Goytacazes-RJ em escala industrial.

- Análise mineralógica quantitativa via método de Rietveld das fases cristalinas das peças sinterizadas.

- Estudar o efeito da adição do resíduo borra de petróleo nas propriedades mecânicas (tensão de ruptura a flexão, módulo de elasticidade, dureza, tenacidade à fratura) dos pisos vitrificados.

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.

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.

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.

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 (2007) *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., Ramachandrarao, 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.*

Melchades, F.G., Quinteiro, E., Boschi, A. O. (1996). A Curva de Gresificação: parte I- *Cerâmica Industrial*, 1(04/05) agosto/dezembro: 30-31.

Morelli, M. (2000) *Curso de Formulação de Materiais Cerâmicos e sua Aplicação.* Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM – UFSCAR/UNESP.

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.

Mussolin, S., Doneda, C., Vitério, C., Alarcón, O. (1996) Caracterização do Fonolito Utilizado na Formulação de Pavimento Cerâmico. *Cerâmica Industrial* 1,2.

Nasseti, G., Timellini, G (1991) Granulation of Powders for Whitebody Ceramic Tiles. *Ceramic Engineered Science Proceedings* 12:328-342.

Nasseti, 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.

Petrobrás – Produção de barris de petróleo por dia no Brasil. (<http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/destaques-operacionais/producao/producao-mensal-de-oleo-e-gas-natural-brasil-e-internacional/producao-mensal-de-oleo-e-gas-natural-brasil-e-internacional.htm>) em 18/12/2012 às 15:30 hs.

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

Riella, H. G., Franjndlich, 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.

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.

Sanchéz-Munõz, L., Cava, S. da S., Paskocimas, C.A., Cerisuelo, E. (2002) Modelamento do Processo de gresificação de Massas Cerâmicas de Revestimento. *Cerâmica* 48 (308) Out/Nov/Dez: 217-222.

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.

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

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

Souza, G. P.; Holanda, J. N. F. (2003) Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero. *Cerâmica*. São Paulo, v 49, n. 311, 128 – 132p.

Tassi, R., Santos, G. R., Skonieski, A. F. O., Noni Jr., A., Rocha, A. S. (2010) Avaliação de Pastilhas Furadas de WC-Co de Bicos Pulverizadores com Tratamento Superficial via PAPVD na Indústria de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 15 (4) Julho/Agosto: 35-41.

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.