

**DESENVOLVIMENTO DE GRÊS PORCELANATO  
INCORPORADO COM RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE  
CANA-DE-AÇUCAR: PROCESSAMENTO, PROPRIEDADES E  
MICROESTRUTURA.**

**MYRIAN APARECIDA SILVA SCETTINO**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**AGOSTO 2013**

**DESENVOLVIMENTO DE GRÊS PORCELANATO  
INCORPORADO COM RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE  
CANA-DE-AÇUCAR: PROCESSAMENTO, PROPRIEDADES E  
MICROESTRUTURA.**

**MYRIAN APARECIDA SILVA SCETTINO**

“Tese de Doutorado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 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 DARCY  
RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**AGOSTO 2013**

**DESENVOLVIMENTO DE GRÊS PORCELANATO  
INCORPORADO COM RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE  
CANA-DE-AÇUCAR: PROCESSAMENTO, PROPRIEDADES E  
MICROESTRUTURA.**

**Myrian Aparecida Silva Schettino**

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

Comissão Examinadora:

---

Prof. D. Sc, Antônio José de Souza - UENF

---

Prof. Ph.D., Eduardo Atem de Carvalho – UENF

---

Prof. D. Sc., José Nilson França de Holanda - UENF

Orientador

**Dedico a Deus pela força e  
proteção. *Dedico este trabalho  
aos meus Pais, João Camilo e Rita  
de Cássia, pelo amor dedicado a***

*mim ao meu esposo Danilo Schettino e a toda minha família pelo grande incentivo e apoio.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ser meu alicerce, guiando-me, iluminando-me, me dando saúde, inteligência e força para superar os obstáculos encontrados durante a caminhada e poder concretizar este trabalho.

Ao meu professor e orientador José Nilson França de Holanda pela confiança, seriedade, paciência, compreensão, amizade e incentivo durante a realização desse trabalho.

Ao professor Ângelo Giuseppe e Eduardo Atem pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos Técnicos e funcionários da UENF, Noil Gomes pelo apoio nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura; Vanússia dos Santos, pelos ensaios químicos e mineralógicos da tese; Rômulo Leite, pelos ensaios mecânicos da tese; Elaine Pereira, por sua ajuda no Raio-X; Shirlene pela ajuda burocrática e ajuda nos momentos difíceis.

Aos meus pais João Camilo e Rita de Cássia por me apoiarem, e sempre acreditarem em minhas conquistas.

Ao meu querido marido Danilo Schettino, pelo amor, paciência, companheirismo, nos principais momentos da minha vida.

A minha irmã Mikaela Camilla pelo carinho e incentivo.

Aos meus amigos: Katia Faria, Camila Amaral, Elaine Carvalho, Paula de Paula, Emilene, Mario Lucas, Darlan, Antônio José e os demais colegas da pós-graduação, pelo apoio, amizade, companheirismo, ajuda e incentivo nos momentos mais difíceis.

A UENF pela oportunidade e ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

A todos familiares.

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

Muito obrigada!

## Índice Geral

|   |           |
|---|-----------|
| Índice de Figuras.....  | ix        |
| Índice de Tabelas.....  | xiv       |
| Índice de Fórmulas.....   | Xv        |
| Resumo.....   | Xvi       |
| <b>Capítulo 1 – Introdução.....</b>                                   | <b>01</b> |
| 1.1 – Considerações Iniciais.....                                     | 01        |
| 1.2 – Objetivos e Justificativas.....                                 | 03        |
| <b>Capítulo 2- Revisão Bibliográfica .....</b>                        | <b>05</b> |
| 2.1 - Grês Porcelanato.....   | 05        |
| 2.2 - Matérias-Primas Utilizadas na Fabricação do Grês Porcelanato... | 07        |
| 2.2.1 – Caulim.....   | 09        |
| 2.2.2 – Feldspatos.....   | 10        |
| 2.2.3 – Quartzo.....  | 11        |
| 2.3 - Propriedades do Grês Porcelanato.....                           | 12        |
| 2.4 -Processo de Fabricação do Grês Porcelanato.....                  | 15        |
| 2.5 - Preparação das Matérias-primas.....                             | 18        |
| 2.6 – Preparação das massas cerâmicas.....                            | 18        |
| 2.7 - Conformação das peças cerâmicas.....                            | 20        |
| 2.8 - Secagem.....  | 21        |
| 2.9 - Sinterização.....   | 23        |
| 2.9.1 - Desenvolvimento da microestrutura do grês porcelanato.....    | 25        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.10 - Resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.....                            | 28        |
| 2.11 - Aplicações do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar em materiais cerâmicos..... | 35        |
| <b>Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....</b>   | <b>43</b> |
| 3.1 - Matérias-Primas Utilizadas.....  | 44        |
| 3.2 - Caracterização das Matérias-Primas .....                                       | 44        |
| 3.2.1 - Caracterização mineralógica.....   | 44        |
| 3.2.2 - Caracterização química.....  | 44        |
| 3.3 – Formulação e Preparação das Massas Cerâmicas.....                              | 45        |
| 3.4 - Caracterização das Massas Cerâmicas.....                                       | 46        |
| 3.5 - Conformação dos Corpos Cerâmicos.....  | 48        |
| 3.6 - Secagem dos Corpos Cerâmicos.....  | 48        |
| 3.7 - Sinterização dos Corpos Cerâmicos.....   | 49        |
| 3.8 - Análises das Propriedades dos Corpos Cerâmicos Sinterizados .                  | 49        |
| 3.8.1 - Retração linear.....   | 50        |
| 3.8.2 – Absorção de Água.....  | 50        |
| 3.8.3 – Massa específica Aparente.....   | 50        |
| 3.8.4 – Porosidade Aparente.....   | 51        |
| 3.8.5 - Tensão de ruptura à flexão.....  | 51        |
| 3.9 - Análises de Fases e Microestrutura.....  | 52        |
| <b>Capítulo 4 – Resultados e Discussão</b>   | <b>53</b> |
| 4.1 – Caracterização das matérias-primas utilizadas.....                             | 53        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.1.1 – Caracterização química das matérias-primas.....         | 53         |
| 4.1.2 – Caracterização mineralógica das matérias-primas.....    | 54         |
| 4.2 – Caracterização das massas cerâmicas.....                  | 56         |
| 4.3 - Propriedades após processo de secagem.....                | 64         |
| 4.4 – Propriedades tecnológicas após sinterização .....         | 66         |
| 4.5 – Análise microestrutural das peças sinterizadas.....       | 75         |
| 4.6 - Análise de fases das peças cerâmicas sinterizadas.....    | 94         |
| 4.7 - Análise das tonalidades dos corpos cerâmicos .....        | 97         |
| 4.8 – Análise de defeitos encontrados nos corpos cerâmicos..... | 99         |
| <b>Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões.....</b>                 | <b>101</b> |
| 5.1 – Conclusões.....   | 101        |
| 5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....                     | 103        |
| <b>Capítulo 6 – Referencias Bibliográficas.....</b>             | <b>104</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |           |
|--|-----------|
| Figura 2.1 - Fluxograma do Processo de Fabricação de Revestimento Cerâmico (ABC, 2009).....  | <u>16</u> |
| Figura 2.2 - Aspecto dos três tipos de porosidade (porosidade aberta, fechada e interparticular) de revestimento cerâmico observado por MEV (Souza, 2008)..... | <u>25</u> |
| Figura 2.3 – Trabalhador rural (cortador de cana ) (Freitas, 2005).....  | <u>28</u> |

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.4 – Fluxograma da Produção de CBCA (Freitas, 2005).....   | 31 |
| Figura 2.5 – <u>Absorção de água dos corpos de prova sinterizados (Borlini et. al., 2006)</u> .....                              | 33 |
| Figura 2.6 – <u>Resistência mecânica por compressão diametral dos corpos de prova sinterizados (Borlini et. al., 2006)</u> ..... | 34 |
| Figura 2.7 – Retração Linear da massa cerâmica com incorporação de cinza (Teixeira et. al., 2008).....                           | 36 |
| Figura 2.8 – Resistência a Flexão da massa cerâmica com incorporação de cinza (Teixeira et. al., 2008).....                      | 36 |
| Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia experimental empregada.....   | 39 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1- Especificações para o grês porcelanato segundo a norma internacional ISO 13006 (Heck, 1996).....                            | 6  |
| Tabela 2.2 – Grupo de revestimento segundo a absorção de água (Melo, 2006).....   | 14 |
| Tabela 2.3 – Comparação das emissões de CO <sub>2</sub> por diferentes combustíveis na geração de energia elétrica (Freitas, 2005)..... | 29 |

Tabela 2.4 – Resíduos gerados pela indústria de cana-de-açúcar (Freitas, 2005).....30

Tabela 2.5 – Composição e granulometria das massas cerâmicas preparadas (% em peso) (Souza e Holanda, 2003).....38

Tabela 3.1 - Composição das massas cerâmicas (% em peso).....41

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

**DESENVOLVIMENTO DE GRÊS PORCELANATO INCORPORADO COM  
RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR:  
PROCESSAMENTO, PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA.**

**Myrian Aparecida Silva Schettino**

15 de Agosto de 2013

**Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda.**

No Brasil a utilização de bagaço de cana-de-açúcar como alternativa para cogeração de energia vem crescendo nas últimas décadas. A indústria da cana gera enormes quantidades de resíduos em forma de cinzas, exigindo alternativas adequadas para sua disposição final. Por este motivo, a quantidade de resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar é cada vez maior o que se torna importante o seu aproveitamento de forma ambientalmente correta.

Este trabalho é voltado para avaliar o efeito da adição do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) proveniente da região de Campos dos Goytacazes - RJ nas propriedades, microestrutura e Processamento no desenvolvimento de grês porcelanato. Inicialmente as matérias-primas utilizadas foram caracterizadas quanto à difração de raios-X, composição química, análise de tamanho de partículas, comportamento térmico, morfologia e plasticidade. Foram preparadas massas cerâmicas contendo até 5 % em peso de RCBCA. Peças cerâmicas foram preparadas por prensagem e queimadas nas temperaturas de 1190°C, 1210°C, 1230°C e 1250°C. As peças cerâmicas foram caracterizadas em termos de retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão. A evolução de fases e microestrutura sinterizada foram avaliadas via difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados experimentais indicaram que para as condições estudadas, foi constatado que é possível incorporar até 2,5 % em peso de RCBCA na massa cerâmica.

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

**DEVELOPMENT PORCELAIN STONEWARE INCORPORATED WITH WASTE OF  
ASHES POMAGE CANE SUGAR: PROCESSING, PROPERTIES AND  
MICROSTRUCTURE.**

**Myrian Aparecida Silva Schettino**

August 15<sup>th</sup>, 2013

**Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda**

In Brazil, the use of sugarcane bagasse as an alternative to co-generation power has increased in recent decades. The sugar industry generates huge amounts of waste in the form of ash, requiring suitable alternatives for final disposition. For this reason, the amount of sugarcane bagasse ash waste is increasing, and it is very important to its use in an environmentally friendly way.

This work is aimed to evaluate the effect of adding ash residue bagasse cane sugar from the region of Campos dos Goytacazes - RJ properties, microstructure and processing in the development of porcelain stoneware. Initially the raw materials used were characterized by X-ray diffraction, chemical composition, particle size analysis, thermal behavior, morphology, and plasticity. Clayey ceramic bodies containing up to 5 wt.% of waste were prepared. Ceramic pieces were prepared by uniaxial pressing and fired at temperatures of 1190, 1210, 1230 and 1250 ° C. The ceramic pieces were characterized in terms of linear shrinkage, water absorption, apparent density, apparent porosity, tension of rupture. The evolution of phases and sintered microstructure were followed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The experimental results indicated that the conditions studied, it was found that it is possible to incorporate up to 2.5% by weight of the ceramic mass RCBCA.

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 - Considerações Iniciais

O Brasil é considerado o maior produtor mundial de açúcar e álcool proveniente da cana-de-açúcar. Além disso, o Brasil detém um expressivo programa de combustível para automóvel denominado de programa PRÒ – ALCOOL, único no mundo. Atualmente cerca de 80% dos veículos novos construídos no Brasil estão adaptados com a nova tecnologia de veículos com combustível flex (álcool e/ou gasolina). Isto tem levado cada vez mais a produção de álcool combustível (etanol) para o consumo interno e exportação, com grande impacto na economia do país. Por outro lado, o processo produtivo das usinas de álcool e açúcar gera grandes quantidades de bagaço de cana. Este bagaço é geralmente prensado e queimado pelas usinas na produção de energia. Este processo gera resíduo de cinzas contendo alta qualidade de óxido de silício, além de quantidades menores de óxidos de alumínio, ferro, cálcio e magnésio. Estima-se que o Brasil gere cerca de 1.200.000 toneladas de cinzas de bagaço de cana por ano (Teixeira *et al.*, 2008).

O município de Campos dos Goytacazes é tradicionalmente um grande pólo de produção de açúcar e álcool do estado do Rio de Janeiro. A atividade agro-açucareira tem sido ao longo dos últimos cem anos uma das principais fontes de riqueza da região norte Fluminense. As usinas da região geram enormes quantidades de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

O aproveitamento e valorização de resíduos industriais poluentes em materiais cerâmicos têm ganhado grande destaque nos últimos anos (Perez *et al.*, 1996 – Saboya *et al.*, 2007). Este processo consiste, por exemplo, em incorporar o resíduo numa matriz argilosa usada na fabricação de materiais cerâmicos para construção civil como tijolos, blocos cerâmicos, telhas e revestimento para piso e parede. A incorporação de resíduos poluentes em massas cerâmicas é atrativa devido aos seguintes fatores:

- A indústria cerâmica consome enorme volume de matérias- primas naturais;
- Possibilita menor consumo de matérias-primas naturais;

- O processo produtivo geralmente não sofre grandes modificações com a introdução do resíduo na massa cerâmica;
- Produtos cerâmicos para construção civil (tijolos, blocos cerâmicos, telhas e revestimento para piso e parede) permitem larga variabilidade de sua composição química e mineralógica;
- Possibilita inertizar resíduos poluentes na matriz cerâmica sinterizada;

Nos últimos anos diversos trabalhos sobre a incorporação de resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em cerâmica vermelha têm sido desenvolvidos (Teixeira et al., 2008). Em particular esses trabalhos são principalmente voltados para a caracterização das propriedades tecnológicas das peças cerâmicas incorporadas. Por outro lado, verifica-se na literatura, que praticamente não existem trabalhos sobre a incorporação deste abundante resíduo em massas cerâmicas para revestimento de pisos vitrificados de alta qualidade, particularmente para o grés porcelanato.

Neste contexto, o presente trabalho de doutorado avaliou o desenvolvimento e caracterização de grés porcelanato incorporado com resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, com ênfase especial sobre o processamento, propriedades e microestrutura.

## 1.2 – Objetivos e Justificativas

O objetivo principal desta tese de doutorado é estudar o desenvolvimento e caracterização de grês porcelanato incorporado com resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar durante o processo de queima rápida.

São objetivos específicos deste trabalho:

- a) Formulação, preparação e caracterização das massas cerâmicas incorporadas com resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) gerado em Campos de Goytacazes - RJ.
- b) Preparação de corpos cerâmicos usando 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 a busca de alternativas viáveis para a valorização e reciclagem de resíduos sólidos poluentes. Uma alternativa interessante, e inédita, é a incorporação do RCBCA em massas cerâmicas para fabricação de revestimento do tipo grês porcelanato. O estudo da interação entre o resíduo e os demais constituintes da formulação de grês porcelanato é de grande valor acadêmico. Isto permite entender o efeito do resíduo sobre o comportamento de densificação e propriedades físico-mecânicas finais das massas cerâmicas. A reciclagem de resíduos poluentes é imprescindível e constitui-se em um dos grandes desafios da sociedade moderna no século XXI, por causas 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 do grês porcelanato, o processo de fabricação, a secagem, a sinterização dos corpos cerâmicos, aplicações de diversos tipos de resíduos em piso cerâmico do tipo grês porcelanato, e uma descrição sobre o resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Para finalizar este capítulo são apresentados vários trabalhos que tratam da incorporação de RCBCA em massas

cerâmicas.

. No Capítulo 3 esta Tese apresenta os materiais e métodos de análise utilizados para a realização deste trabalho. Encerrado os capítulos 2 e 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 – Grês Porcelanato

A denominação grês na terminologia cerâmica indica um material muito compacto, constituído por várias fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea (Melo, 2006). O grês é definido como qualquer produto esmaltado, embora denso, impermeável e resistente o suficiente para resistir a arranhões com uma ponta de aço, difere-se do porcelanato que tem raiz etimológica do termo porcelana, que denomina o material cerâmico mais nobre em evidência e apreciado há séculos (Melo, 2006).

Após o desenvolvimento da queima rápida, que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80 a segunda grande revolução no setor cerâmico se deu com a concepção do grês porcelanato, um material que surgiu na década de 80 e que, na opinião de muitos, representa a nova fronteira nos próximos anos. (Heck, 1996).

O grês porcelanato é certamente um produto de qualidade superior com relação ao tradicional grês, em consequência da utilização de matérias-primas cuidadosamente selecionadas e procedimentos de processamento perfeitamente controlados. O nascimento do grês porcelanato está associado a uma evolução conceitual e tecnológica de todas as fases do processo produtivo, a partir da reformulação das massas até a redefinição dos ciclos de queima e também está associado ao desenvolvimento das técnicas de coloração e decoração (Oliveira, 1998).

O grês porcelanato é 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 caulínicas) que apresenta características plásticas, o quartzo que atua como material refratário e feldspato que é um material fundente (Oliveira, 1998).

Essa definição deve ser compatível com a classificação da Norma internacional ISO (International Standards Organization) 13006, padrão para revestimentos cerâmicos, que define a qualificação de totalmente vitrificado como tendo a absorção de água abaixo de 0,5 % (Sánchez, 2003). As normas ISO

atualmente em vias de aprovação, prevêem uma subdivisão mais detalhada, que individualiza especificamente os materiais com absorção de água inferior a 0,5%, assinalando-os a classe B la (oliveira, 1998). Algumas especificações do grês porcelanato são apresentadas na tabela 2.1(Heck, 1996).

**Tabela 2.1- Especificações para o grês porcelanato segundo a norma internacional ISO 13006 (Heck, 1996).**

| <b>Características Técnicas</b>           | <b>Especificações da Norma ISO 13006</b> |
|---|--|
| Largura e Comprimento (%)                 | $\pm 0.5$                                |
| Espessura (%)                             | $\pm 5.0$                                |
| Retitude de Lados (%)                     | $\pm 0.5$                                |
| Ortogonalidade (%)                        | $\pm 0.6$                                |
| Planalidade (%)                           | $\pm 0.5$                                |
| Absorção de Água (%)                      | $\leq 0.5$                               |
| Carga de Ruptura (N)                      | $\geq 1300$                              |
| Resistência ao Gelo                       | Exigida                                  |
| Resistência à flexão (N/mm <sup>2</sup> ) | $\geq 35$                                |

O grês porcelanato é, entre os materiais cerâmicos para pavimentação, aquele que melhor se presta a solicitações de desgaste, em consequência da sua elevada dureza superficial (Oliveira, 1998). Este material 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, etc... Pela sua beleza e versatilidade na combinação de cores, é especialmente indicado para ambientes residenciais onde o efeito estético é um requisito importante (Heck, 1996).

## 2.2 – Matérias-Primas Utilizadas na Fabricação do Grês Porcelanato

Matéria-prima é todo material que sirva de entrada para um sistema de produção qualquer (Pinheiro, 2005).

O termo matérias-primas se refere a todos os materiais incorporados ao produto no processo de fabricação. Na elaboração de corpos cerâmicos, também denominados de biscoitos e 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 (Pinheiro et al., 2005).

Basicamente as composições do grês porcelanato são obtidas com base em uma mistura de três componentes (material plástico (caulim e/ou argilas caulínicas); materiais não plásticos (principalmente feldspatos e quartzo) (Sanchez, 2003 A).

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 (Paranhos, 2010).

Matérias-primas consideradas plásticas são aquelas onde 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 está força é eliminada (Santos, 1989).

Matérias-primas consideradas 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 (Melo, 2006). 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  $\text{M}_2\text{O}$  um óxido alcalino fundente, exatamente como aqueles fornecidos pelo feldspatos sódicos ou potássicos, por isso na prática prefere-se, a incorporação de feldspatos sódicos por sua baixa temperatura de fusão (Sánchez, 2003 A).

Já na fase de conformação do grês porcelanato, pelo método de prensagem, requer contribuição suficiente de partículas coloidais, para promover empacotamento e coesão (efeito ligante) das partículas maiores, com contribuição principalmente de materiais não-plásticos, assim, essas partículas coloidais são introduzidas na forma de argilas cauliníticas com baixos teores de óxido de ferro e caulins (Sánchez, 2003 A).

O quartzo por outro lado, quando participa da fusão com os feldspatos, é um componente que equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo. Entretanto, quando não participa das reações, constitui a matriz base da ou das fases cristalinas presentes no material e, conseqüentemente, no produto acabado, junto a uma modesta quantidade de mulita, resultante da decomposição das caulinitas (Oliveira, 1998).

Em algumas ocasiões, são adicionados alguns compostos óxidos alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ), como calcita, dolomita, talco e wolastonita, visando favorecer a formação de misturas eutéticas com baixa temperatura de fusão (Sánchez, 2003 A).

Esse tipo de composição permite o tratamento térmico a temperaturas moderadas (por volta de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ), para produzir um material feito com uma matriz vítrea composta de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ , sílica abundante (quartzo) não dissolvida, e a cristalização de pequenas proporções de mulita.

Serão apresentadas e especificadas as características de cada uma das matérias-primas básicas para a fabricação do grês porcelanato, e também do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar que utilizamos neste trabalho.

### 2.2.1 – Caulim

Entende-se por caulim o material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sobre a forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40 – 50% em volume, consistindo, de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc.

Embora o mineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes. A composição química do caulim é usualmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos, embora eles possam estar presentes em forma mais complicada e por vezes desconhecida.

Entre as propriedades físicas do caulim são citadas na literatura principalmente as mencionadas abaixo (Silva, 2001):

- i. Granulometria – é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menor que 0,2 mm).
- ii. Cristalinidade – apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;
- iii. Resistência mecânica – baixa em relação às outras argilas;
- iv. Plasticidade – menos plástico que as demais argilas;
- v. Módulo de ruptura – medido em atmosferas a 80% de umidade relativa.

O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão constantemente sendo pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa de pH; tem cor branca; apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga; é macio e pouco abrasivo; possui baixas condutividades de calor e eletricidade; e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (Silva, 2001).

### 2.2.2 – Feldspatos

O termo feldspato cobre uma série de alumino-silicatos alcalinos ou alcalinos terrosos. Os feldspatos naturais são normalmente misturas em diversas proporções de alumino-silicatos de potássio, de sódio, de cálcio, de lítio e ocasionalmente de bário e de cério.

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

Na cerâmica sua função é a de fundente, pois seu ponto de fusão é menor do que a maioria dos outros componentes, servindo de cimento para as partículas das várias substâncias cristalinas, além de outros aspectos como as reações físico-químicas.

O feldspato é usado na fabricação de vidro, fritas, esmaltes (vidrados), placas cerâmicas, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa e louça sanitária (Ramos, 2001).

Na indústria do vidro, o feldspato fornece a alumina, para aumentar a aplicabilidade do vidro fundido, melhorando o produto final e dando-lhe uma estabilidade química maior, inibindo a tendência de devitrificação.

O feldspato tem outras utilizações como na produção de vernizes e tintas onde é usado na produção de fritas metálicas, na produção de eletrodos para solda, abrasivos leves além de ser utilizado em próteses dentárias.

Na maior parte de suas aplicações o feldspato pode ser substituído, total ou parcialmente pela rocha nefelina sienita. Além dessa rocha, são também potenciais substitutos do feldspato: argila, talco, pirofilita, areia feldspática e escória de alto-forno (Ramos, 2001).

### 2.2.3 – Quartzo

O quartzo, possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ ), na temperatura ambiente, é um dos mais puros e abundantes minerais da crosta terrestre. A resistência e as inúmeras variedades são características do quartzo, um dos minerais mais abundantes na superfície terrestre, já que é parte componente das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (Saber Web, 2010). Sua estrutura é constituída de um retículo tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  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, 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 (Souza, 2008).

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

O quartzo cristaliza no sistema trigonal (romboédrico). De modo geral, seu cristal consiste num prisma hexagonal terminado em cada extremidade por uma pirâmide também hexagonal. Esse fenômeno denomina-se gemação. Os átomos do quartzo se encontram dispostos numa rede cristalina e unidos por cadeias de

natureza predominantemente iônica. A rede cristalina apresenta duas formas: quartzo- $\alpha$ , que se forma em temperaturas inferiores a 573°C e se encontra em geral em veios; e quartzo- $\beta$ , que se forma acima de 573°C e abaixo de 870°C em algumas rochas ácidas, de natureza extrusiva, isso ocorre principalmente durante o resfriamento devido às tensões térmicas induzidas geradas pela diferença de coeficientes de expansão térmica (Saber Web, 2010).

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.

Entre as diversas aplicações do quartzo, destacam-se:

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

### **2.3 – Propriedades do Grês Porcelanato**

Dentro do grupo das cerâmicas de revestimento encontra-se o grês porcelanato, ou pode ser chamado de porcelanato. O grês porcelanato é a última tendência em produto cerâmico para revestimentos que apresenta características técnicas e estéticas distintas das demais cerâmicas esmaltadas tradicionais (Melo, 2006).

Após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e monoqueima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do grês porcelanato, um material que surgiu na década de 80 e que, na opinião de muitos, representa a nova fronteira dos próximos anos (Heck, 1996).

O Grês porcelanato é um produto fruto de um longo processo de desenvolvimento tecnológico, o qual permitiu a elaboração de material constituído PR fases cristalinas de elevada dureza, muito denso e inicialmente, não esmaltado. Tecnicamente, é um material policristalino contendo cerca de 40% de fase vítrea e porosidade residual (Melo, 2006).

A produção de cerâmicas não esmaltadas com absorção de água próximo a zero para pequenos formatos não é exatamente uma novidade. Esses produtos eram normalmente recomendados para uso em áreas comerciais e industriais, com pouquíssimas opções de cores (Heck, 1996).

A transformação do grês porcelanato em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração, foi de grande importância. O desenvolvimento deste tipo de produto foi de grande significado, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que possuem uma resistência a abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados (Heck, 1996). Além das diversas características técnicas, o grês porcelanato apresenta beleza estética, o que permitiu conquistar espaço no mercado de pedras naturais (especialmente granito e mármore) com menor custo. As dimensões mais comuns são 30 x 30 cm, 40 x 40 cm e até 60 x 120 cm (Informe Setorial, 2001).

A combinação dos aspectos técnicos e estéticos determina de fato a aplicação de uma peça cerâmica, isto é, residencial, comercial e industrial. O grês porcelanato, que originalmente era utilizado somente em aplicações industriais, atualmente tem encontrado uma ampla colocação no setor comercial de tráfego leve (Melo, 2006).

Com a grande expansão do grês porcelanato no mercado mundial, a capacidade produtiva deste produto mundialmente falando está próxima de 150 milhões de m<sup>2</sup> /ano, com 150 empresas. No Brasil, iniciou-se a fabricação deste produto em 1996, pela empresa Eliane (SC) que tinha uma capacidade de produção de 180 mil m<sup>2</sup>/mês para 240 mil m<sup>2</sup>/mês em 1999, já no ano de 2000 tinha-se uma produção de 300 mil m<sup>2</sup>/mês. Após a empresa Eliane, outras empresas entraram no mercado com a fabricação de porcelanatos como a Crecisa (MG) e a Portobello (SC) (Melo, 2006).

Entre as propriedades técnicas do grês porcelanato, podemos destacar:

Altíssima resistência a abrasão; baixos valores de absorção de água (< 0,5 %); resistência ao congelamento; resistência a compressão; elevada resistência a flexão (>27 MPa), e ao isolamento de descargas elétricas (o que faz desse material um componente insubstituível na pavimentação de centros de cálculos, salas de operação etc.); resistência a ácidos e álcalis; uniformidade de cores; impermeabilidade; facilidade de manutenção; amplas possibilidades de composições (Informe Setorial, 2001). E a beleza que também é uma de suas características.

O grês porcelanato possui uma absorção de água baixíssima, em função disso, está classificado no grupo B Ia, segundo a Norma Internacional ISO 13006 (Heck, 1996). As normas ISO atualmente em vias de aprovação, prevêm uma subdivisão mais detalhada, que individualiza especificamente os materiais com absorção de água inferior a 0,5%, assinalando-os a classe B Ia (Melo, 2006).

O grês porcelanato é classificado no grupo B Ia, este grupo compreende os materiais gresificados, com porosidade menor que 3%, expressa em termos de absorção de água. Uma nota da mesma norma, entretanto, especifica que os produtos que apresentam absorção de água inferior a 0,5% devem ser considerados completamente vitrificados (Oliveira, 1998).

Na tabela 2.2 verificamos que os revestimentos podem ser divididos em cinco, segundo a % de absorção de água.

**Tabela 2.2 – Grupo de revestimentos segundo a absorção de água (Melo, 2006).**

| <b>Grupos</b> | <b>Absorção de água (%)</b> | <b>Produto</b> |
|---------------|-----------------------------|----------------|
| Ia            | < 0,5                       | Porcelanato    |
| Ib            | 0,5 – 3,0                   | Grês           |
| IIa           | 3,0 – 6,0                   | Semi-Grês      |
| IIb           | 6,0 – 10,0                  | Semi-Poroso    |
| III           | > 10,0                      | Poroso         |

O desenvolvimento deste produto foi de grande significado, devido ao fato de ter estendido o uso do Grês porcelanato, para locais de domínio das pedras naturais, que possuem resistência à abrasão mais elevada do que este produto (Melo,2006)

O grês porcelanato assemelha-se à pedra natural, tendo, porém, inúmeras características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra São Tomé, etc. O grês porcelanato destaca-se das pedras naturais nos seguintes aspectos:

**Maior resistência química:** adequado ao uso em laboratórios e indústrias;

**È impermeável:** maior resistência a manchas, maior facilidade de limpeza e em caso de infiltração de umidade, não há desenvolvimento de manchas de umidade;

**Maior resistência à abrasão:** recomendável para áreas de altíssimo tráfego;

**Uniformidade de cores na peça e entre peças:** efeito estético agradável aos olhos;

**Mais leve menor espessura e maior resistência mecânica:** mais fáceis de transportar e manusear;

**Maior facilidade de assentar:** um assentador de cerâmica tradicional poderá assentar o grês porcelanato.

Outros aspectos a serem considerados do grês porcelanato, são eventuais aplicações especiais como a possibilidade de obtenção de um produto anti-estático eletricamente e com elevadíssima qualidade de higiene. Assim estas propriedades permitem o emprego deste produto em locais envolvidos com serviços de informática e em estruturas sanitárias e salas de operações hospitalares (Oliveira, 1998).

## **2.4 – Processo de Fabricação do Grês Porcelanato**

O processo de fabricação do grês porcelanato é similar aos demais processos de fabricação de revestimentos cerâmicos. 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, 2010).

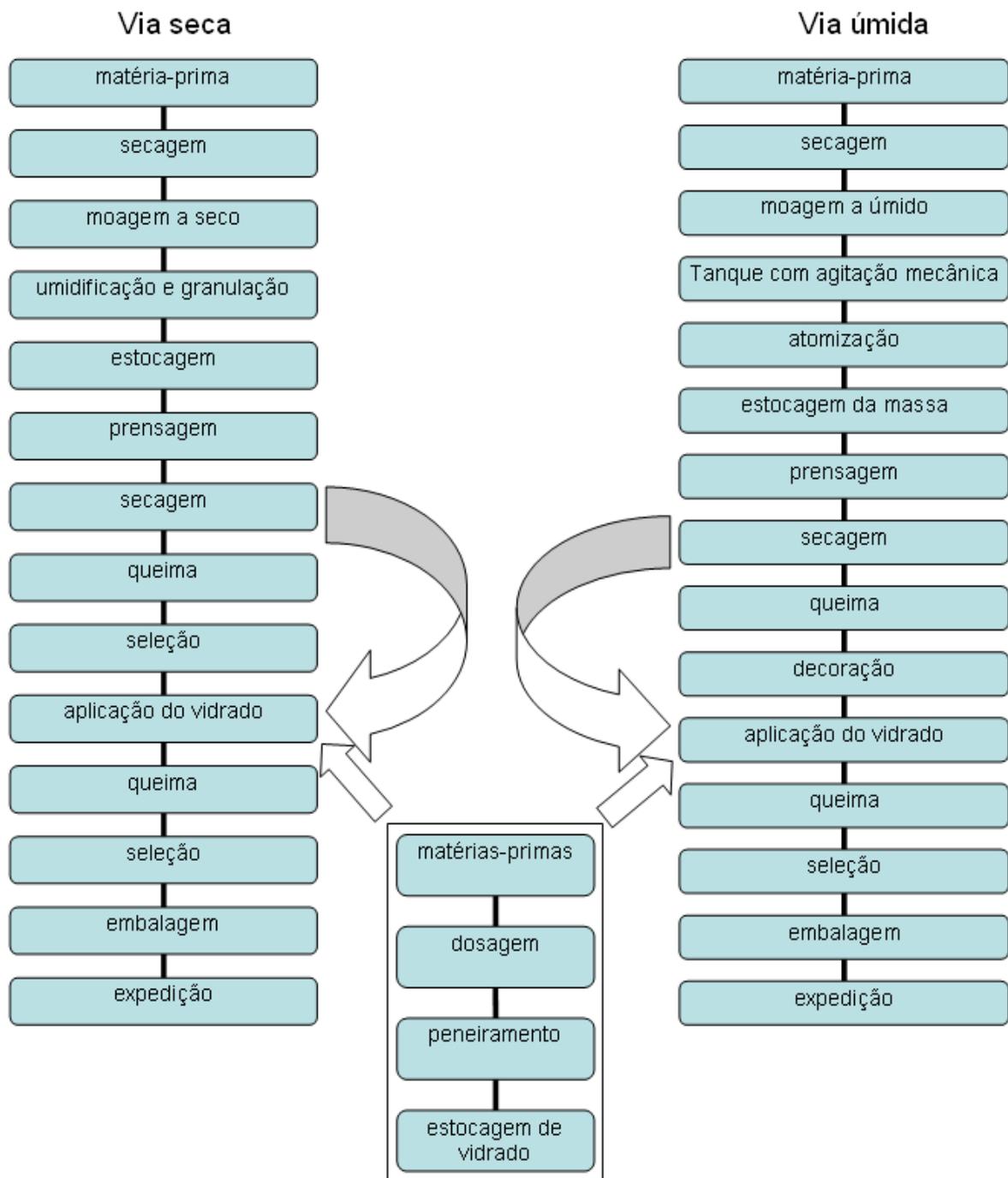
Passa pelas fases de cominuição (britagem e moagem por via úmida), seguido por atomização que tem a finalidade de secar parcialmente a massa e formar aglomerados esféricos (grânulos), de forma a permitir uma melhor compactação. Essa lavagem deve deixar a massa com umidade média final de 5,5% e 6,0% (Melo, 2006).

O desafio na produção do grês porcelanato começa na seleção das matérias-primas. É fundamental manter a homogeneidade do lote e atender às especificações, a fim de evitar variações de tonalidade e variações na fundência da composição. As demais etapas do processo também precisam ser entendidas e controladas a fim de poder-se prever as características do produto final (Heck, 1996).

O processo de fabricação do grês porcelanato se dá por via úmida, em geral monoqueima. Entretanto, existem instituições que 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 (ABC 2009).

No entanto há três parâmetros tecnológicos que devem ser constantemente controlados e submetidos a cuidadosas observações no processo de fabricação do grês porcelanato, são precisamente: granulometria, densidade a verde e ciclo e temperatura de queima (Melo, 2006).

A Figura 2.1 - Representa o fluxograma geral de processamento de revestimentos cerâmicos por via seca e via úmida (ABC, 2009).



**Figura 2.1 – Fluxograma do Processo de Fabricação de Revestimento Cerâmico (ABC, 2009).**

## **2.5 – Preparação das Matérias-primas**

As matérias primas para o grês porcelanato são minérios naturais e geralmente necessitam de tratamento antes de serem considerados adequados.

A preparação das matérias-primas segue alguns passos, ela passa por tratamento preliminar. No tratamento as matérias-primas são desagregadas e moídas. Para este tratamento utilizam-se moinhos de bola para que as matérias-primas tenham um tamanho adequado, 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, 2009).

## **2.6 – Preparação das massas cerâmicas**

A preparação da massa cerâmica é a etapa de maior importância no processo de fabricação de produtos cerâmicos.

Na fabricação do grês porcelanato a preparação da massa cerâmica normalmente é feita por via úmida, mais existem 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 (ABC 2010).

No presente trabalho será dada ênfase ao processo via seca. Isto se deve ao fato de que este processo tem despertado nos últimos anos grande interesse no setor de revestimentos cerâmicos. Ressalta-se, ainda, que cerca de 53% da produção brasileira de revestimentos cerâmicos é obtida através do processo via seca. Tal processo pode ser usado na preparação de massas de base branca, como o grês porcelanato, e também em massas de base vermelha para monoqueima rápida de pisos (Sampaio et, al., 2006).

Em ambos os processos são realizados uma etapa de moagem que tem por

objetivo a cominuição e a homogeneização das matérias-primas. O grau de moagem pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a queima e favorecer, portanto, a formação de novos compostos de modo relativamente intenso.

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).

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 (Souza, 2008).

O processo via seca compreende as etapas de moagem fina das matérias-primas e granulação do pó obtido. Como é sabido, o processo a seco das massas cerâmicas, em relação ao sistema a úmido, oferece as seguintes vantagens (Lolli et al., 2000):

- Menores custos energéticos, sobretudo de energia térmica.
- Eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos.
- Menores custos de manutenção.
- Menor impacto ambiental.

Do ponto de vista energético, o processo a seco leva a uma forte redução dos consumos térmicos em comparação ao processo via úmido.

Com relação ao impacto ambiental, o processo a seco apresenta consideráveis vantagens, tais como (Lolli et al., 2000):

- Redução das emissões quentes dos processos de secagem dos pós, associadas à redução do insumo energético, conseqüentemente reduzindo as emissões de gás carbônico na atmosfera;
- Possibilidade de reciclar em certa medida a cal (CaO - derivada dos filtros a mangas para a depuração da fumaça do forno de queima) no granulador como matéria-prima secundária. No processo a úmido a reciclagem da cal exausta nos moinhos não é possível, pois bloqueia a ação dos defloculantes.

## 2.7 – Conformação das peças cerâmicas

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas: i) preenchimento da cavidade do molde; ii) compactação da massa; e iii) extração da peça.

Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à 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 (Albaro, 2000).

A técnica de prensagem uniaxial consiste na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um ou vários punções rígidos, obtendo-se simultaneamente a conformação e a condensação do pó cerâmico.

A cavidade rígida é composta pela base móvel (punção inferior) e pelas paredes, que podem ser móveis ou fixas, chamada de matriz ou molde. Apesar da dificuldade em se obter uma compactação homogênea, devido à fricção entre as partículas e as paredes do molde, a produção rápida, a uniformidade das peças, as tolerâncias apertadas e o custo relativamente reduzido, fazem este tipo de compactação muito atrativo (Schmidt et al., 2008).

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 presente trabalho tem como objetivo a fabricação de grês porcelanato incorporado com resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, empregando-se o método de conformação por prensagem.

O objetivo da operação de prensagem, de forma idêntica a qualquer operação de conformação, como colagem ou extrusão, são: obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, bem como contribuir na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas.

O ciclo de prensagem normalmente empregado na conformação de revestimento cerâmico é constituído pelas seguintes etapas (Albero, 2000 A):

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

Para que esta operação de prensagem se desenvolva rapidamente e para que a distribuição da quantidade de massa na cavidade do molde seja uniforme e reproduzível, é imprescindível que a massa flua bem sob o efeito das forças de gravidade, ou seja, possua uma boa fluidez (Albero, 2000 B).

## **2.8 – Secagem**

Uma importante etapa produtiva é a secagem das peças após a conformação.

Em termos de tecnologia cerâmica, a secagem é a remoção do líquido, geralmente água (que acontece por evaporação), que anteriormente conferia a trabalhabilidade necessária da peça, isto faz com que o corpo adquira resistência mecânica para queima. Trata-se de uma etapa decisiva, na qual a retração volumétrica que ocorre simultaneamente à perda de água requer vários cuidados para evitar assim trincas e contrações irreversíveis na peça moldada. Ocorrem também defeitos nas peças que serão vistos somente depois da queima (Sousa et al., 2004).

A secagem na produção industrial deve ser feita bem rápida, mas primeiro é necessário um conhecimento prévio, pois uma secagem demasiadamente rápida pode causar diferentes retrações na peça, produzindo trincas (Souza, 2008).

O quanto uma peça retrai na secagem depende de parâmetros como o tamanho das partículas e a composição mineralógica dos constituintes adotados na massa, a retração provocada pela secagem varia de acordo com a plasticidade da massa. Quando úmida essa massa pode ser entendida como uma coleção de partículas onde todas são envolvidas por uma película de água. Em termos absolutos, a intensidade da retração também dependerá evidentemente das dimensões da peça úmida e da umidade durante a conformação (Sousa, 2003).

Assim, ao se elaborar uma massa plástica, deve-se levar em conta a retração esperada ao final da secagem. 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 grande retração requer invariavelmente um longo tempo de secagem, o que pode acarretar um sério gargalo produtivo (Sousa, 2003).

A secagem é feita em secadores, o ambiente de secagem tem um duplo papel durante a mesma. O primeiro é absorver os vapores formados à medida que a água deixa a superfície da peça, e o segundo é fornecer o calor necessário para compensar o calor consumido pela evaporação, fenômeno endotérmico (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:

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

Para que a secagem aconteça de forma uniforme as peças precisam conter: mesmo tamanho e forma, mesma composição, mesmas condições de conformação, mesma coloração e deve ser usado o mesmo mecanismo de transmissão de calor (Souza, 2008).

## **2.9 – Sinterização**

A sinterização é um processo natural em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob a ação da temperatura, transforma-se em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo, inclusive, tornar-se totalmente denso (Silva, 2008).

O objetivo principal do processo de sinterização é consolidar o formato definitivo e obter as propriedades finais desejadas dos corpos cerâmicos (Souza, 2008).

O estudo da sinterização é feito pela observação das mudanças que ocorrem com o corpo sinterizante durante o processo e pela tentativa de associar estas mudanças às condições de sinterização, ao material sendo sinterizado e às características dele. Estas mudanças podem ser das propriedades (mecânicas, elétricas e magnéticas), e da estrutura (dimensões, densidade e aspecto estrutural) (Silva, 2008).

As peças submetidas a temperaturas altas em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases: o aquecimento da temperatura ambiente para a temperatura, patamar durante tempo determinado na temperatura desejada e o resfriamento até a temperatura ambiente (Pinheiro, 2005).

Na etapa de sinterização ocorre a transmissão de calor das peças, criando assim condições para que ocorram transformações físicas e químicas que levam às propriedades finais desejadas, como: perda de massa, formação de fase vítrea, desenvolvimento de fase cristalina e outras (Silva, 2008).

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).

Durante a queima as matérias-primas que contêm minerais alcalinos (ilita, feldspato, entre outros), 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. Com isso o quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina é formada a Mulita, e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente ficam dispersas. O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea onde as partículas de mulita e de quartzo ficam dispersas (Melo, 2006).

Para que a composição apresente um intervalo de sinterização adequado, é imprescindível que apresente as seguintes características na queima:

- Desenvolver fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a porosidade desejada.
- No intervalo de queima, a variação da quantidade de fase líquida e sua viscosidade deve ser gradual com a temperatura, para que as alterações de contração linear, absorção de água e deformação piropiástica também o sejam.

Durante o processo de sinterização de grês porcelanato diferentes mecanismos são ativos, sendo que os mais importantes são (Souza, 2008):

- 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.

### **2.9.1 – Desenvolvimento da microestrutura do grês porcelanato**

As propriedades dos materiais cerâmicos são essencialmente dependentes da microestrutura. A evolução microestrutural de porcelanas triaxiais durante o processo de queima tem sido intensamente estudada nas últimas seis décadas.

Constata-se, no entanto, que este tipo de material cerâmico continua a apresentar muitos desafios de pesquisa, devido à interação complexa entre as matérias-primas e a cinética de queima. Além disso, a introdução de resíduos em formulações para grês porcelanato leva a formação de novas fases cerâmicas de alta temperatura (Carty et, al., 1998).

Estas fases desempenham um importante papel no desenvolvimento microestrutural durante a queima, que pode afetar o desempenho do produto cerâmico. Portanto, é muito importante determinar as novas fases formadas e a evolução da microestrutura do novo piso cerâmico incorporado com resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, bem como correlacionar elas aos materiais de partida, processamento e propriedades do produto final (Cavalcante, 2004).

A microestrutura do grês porcelanato é influenciada também pelo ciclo térmico. Durante a queima existem gases dispersos no interior da peça, bem como gases que são formados em razão das reações que vão ocorrendo entre os componentes de massa (oxidação de material orgânico e decomposição de minerais que devem ser eliminados para o meio externo à medida que ocorre a sinterização). A partir de certo estágio da sinterização a fase vítrea formada envolve praticamente todos os poros (concentração de gases) ainda existentes no interior do corpo cerâmico. Esses gases são isolados dando origem à porosidade fechada do produto. Isto ocorre devido à alta tensão superficial da película da fase vítrea que envolve os poros. A partir de então, os pontos de interconexão entre os poros e o meio externo deixam de existir, os dois mecanismos passam a se confrontar diretamente. Com o avanço do fluxo de fase vítrea, ocorre um aumento da pressão do gás no interior do poro em função da diminuição do volume do mesmo. Seguindo-se o ciclo térmico, aumentando a temperatura, ocorrerá um aumento na pressão dos gases, ao mesmo tempo em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos

poros passe a aumentar, gerando o fenômeno conhecido como inchamento de poros (Arantes *et al.*, 2001).

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 (Cavalcante, 2004).

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:

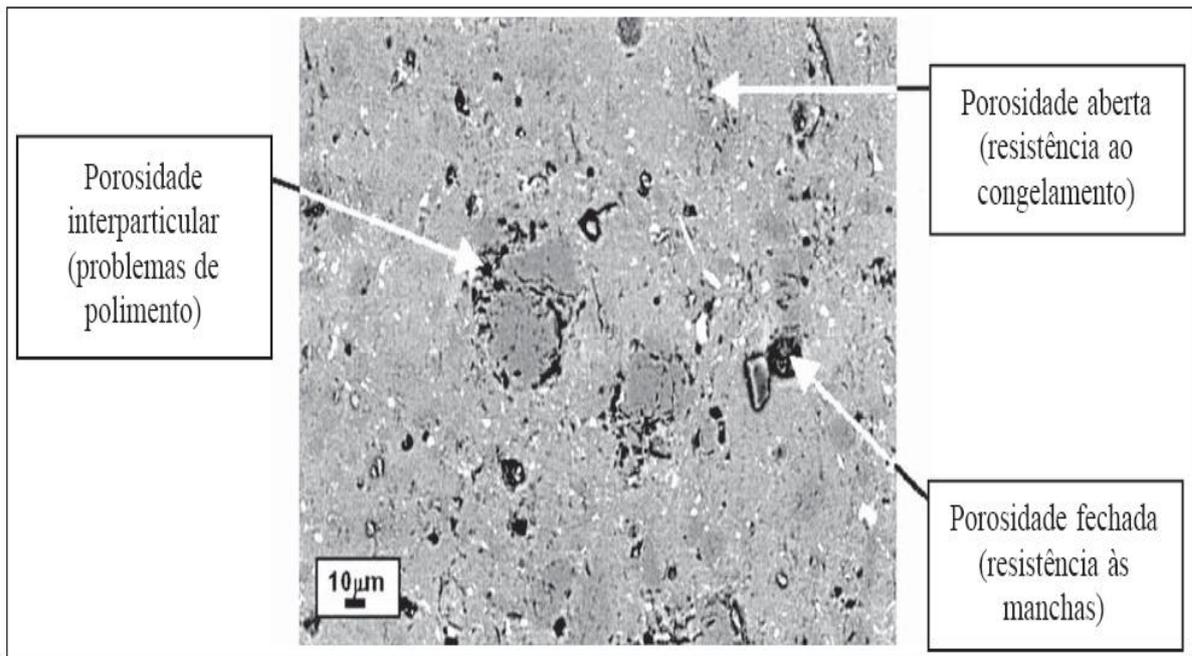
- I) Decomposição de argilominerais;
- II) Fusão parcial da composição eutética feldspatos-quartzo;
- III) Formação e solução/precipitação de mulita;
- IV) Progressiva dissolução do quartzo na fase líquida em ausência de feldspatos.

A massa do grês porcelanato é constituída normalmente com baixo teor de feldspatos, alto teor de argila, e um material não plástico (quartzo). A sinterização é feita em fornos convencionais com uma temperatura de máxima de 1150°C, com ciclo de 35 á 45 minutos. O que resulta em materiais cerâmicos formados mulita, quartzo, feldspatos residuais e vidro (Sanchez, 2003 B).

Com o aumento da temperatura de queima, a porosidade diminui e ocorre o crescimento do tamanho dos poros como resultado da eliminação progressiva dos poros menores. Em temperaturas mais altas, a proporção da fase líquida aumenta enquanto a viscosidade diminui, impossibilitando a remoção dos poros com tamanhos maiores, com o avanço da sinterização, o sistema de poros inicialmente comunicante perde conexão, e a porosidade fechada começa a se formar, enquanto em temperaturas mais altas, a porosidade aparente desaparece (Sanchez, 2003 B).

A evolução da microestrutura porosa precisa ser observada por polimento de

seções transversais das peças, como é mostrado na figura 2.2, onde se 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 (Souza, 2008).



**Figura 2.2 – Aspecto dos três tipos de porosidade (porosidade aberta, fechada e interparticular) de revestimento cerâmicos observado por MEV (Souza, 2008).**

A porosidade aberta é formada por espaços irregulares intercomunicados, que em seção aparecem como poros irregulares, normalmente com tamanhos inferiores a 5 mm. Sua extensão é diretamente relacionada com a resistência ao congelamento, que é uma característica distinta entre os materiais de grés e grés porcelânico. Esta pode ser avaliada mediante medidas de absorção de água ou de porosimetria de mercúrio, e está diretamente relacionada à fração argilosa do componente plástico da massa. Esta se deve à redução do volume inicial devido à perda de massa, e de certa maneira, pelos processos de desidratação a baixa temperatura, mas principalmente pela desidroxilação e pela transformação em mulita, estrutura cuja densidade é maior que a das argilas transformadas.

A porosidade fechada consiste em espaços de forma esférica cujo tamanho em seção é normalmente superior a 10 mm. 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. Ela é gerada pelo componente fundente da massa, e principalmente aparece associada aos grãos de maior tamanho. Esta relação foi proposta previamente. Além disso, do ponto de vista prático é sabido que há uma correlação direta entre a porosidade fechada (que sai à superfície nos processos de polimento superficial), a resistência às manchas e a granulometria dos feldspatos fundentes. Porém, não há uma explicação das causas deste efeito.

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. Conseqüentemente, também diminui a resistência às manchas. Ela é ligada aos contatos dos grãos de quartzo do componente não-plástico (mas também aos grãos de feldspato quando não ocorre sua reação por fusão com a matriz argilosa). Seu aparecimento deve ser durante o resfriamento, devido aos valores muito diferentes dos coeficientes de dilatação térmica. Em outras palavras, durante o resfriamento, os grãos de quartzo contraem mais que o resto da massa, ficando suas interfaces bem separadas e dando lugar à porosidade interparticular a temperatura ambiente (Paranhos, 2010).

## **2.10– Resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar**

Para suprir as necessidades do mundo moderno, é necessário um aumento da produção que paulatinamente contribui para o aumento de resíduos, que nem sempre têm um destino ambientalmente correto. Como não é possível parar a produção, uma das grandes preocupações da atualidade, consiste em reaproveitar os resíduos gerados nos diversos processos produtivos.

A reutilização de resíduos proveniente de diferentes processos industriais tem sido atualmente objeto de pesquisa em diversas instituições. Atualmente os resíduos estão sendo largamente utilizados pelas indústrias cerâmicas para produção de

novas peças cerâmicas, aproveitando o máximo potencial desse material, e conciliando vários aspectos, como custo de disposição, tratamento, tipo e qualidade do resíduo, tecnologia e, finalmente o impacto econômico e ambiental da reciclagem (Melo, 2006).

O Brasil produz enorme quantidade de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Este resíduo é um material rico em quartzo cristalino ( $\text{SiO}_2$ ), e quantidades menores de óxidos de alumínio, ferro, cálcio, magnésio e potássio (Teixeira et.al., 2008). Portanto o resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar é constituído de componentes presentes nas matérias-primas naturais usadas na fabricação de produtos cerâmicos para construção civil.

Como no presente projeto de doutorado pretende-se estudar a incorporação do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, em substituição parcial ou total do quartzo natural, numa formulação tradicional do grês porcelanato.

A seguir será feito um breve apanhado da origem deste resíduo, também da indústria da cana-de-açúcar e seu desenvolvimento no cenário brasileiro.

A evolução da agroindústria canavieira está intimamente associada à história do Brasil e ao seu desenvolvimento. Em função da importância da cana-de-açúcar, não só sob o aspecto econômico, mas também social. Oficialmente, foi Martim Affonso de Souza que em 1532 trouxe a primeira muda de cana ao Brasil e iniciou seu cultivo na Capitania de São Vicente. Lá ele próprio construiu o primeiro engenho de açúcar, denominado de "Governador" e depois "São Jorge dos Erasmos". Mas foi efetivamente no Nordeste do Brasil, principalmente nas Capitanias de Pernambuco e da Bahia, que os engenhos de açúcar se multiplicaram (Machado, 2003).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, açúcar e álcool, além de ser o maior exportador mundial de açúcar. Metade da produção brasileira é exportada, o que gerou, no ano 2000, 1,2 bilhões de dólares para a balança comercial. Há pelo menos cinco anos a Rússia é o maior cliente do Brasil. Planta-se cana no Centro-Sul e no Norte-Nordeste, o que permite dois períodos de safra (Melo, 2006).

Embora as regiões Norte e Noroeste Fluminense apresentem uma estrutura fundiária característica da agricultura de subsistência, e sejam geralmente tratadas

como atrasadas, estudos recentes demonstraram que nelas se desenvolve uma agricultura de caráter capitalista e mercantil, onde os aspectos econômicos são decisivos nesta atividade (Freitas, 2005).

A cana-de-açúcar ainda é colhida de maneira tradicional, efetuando-se a queimada da lavoura e posterior corte manual, na figura 2.3 vemos um trabalhador rural no corte da cana-de-açúcar e evidencia a falta de proteção individual na realização desta atividade. Apesar das vantagens de uma colheita mecanizada, como renovação do canavial em período maior de tempo e menos perda de nutrientes, esta prática apresenta uma série de dificuldades para ser implementada na região. Dentre os diversos fatores, podemos citar o preparo adequado da área para possibilitar o emprego das máquinas e o alto investimento necessário para aquisição das mesmas, além, é claro, de uma especialização da mão-de-obra (Freitas, 2005).



**Figura 2.3 – Trabalhador rural (cortador de cana) (Freitas, 2005).**

Devido à prática, nas regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro, da queimada dos canaviais para facilitar a colheita manual da cana, há um agravamento dos danos ocasionados ao meio ambiente. Durante a queima são liberados entre outros  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , gases estes que contribuem para o aumento do efeito estufa.

O presidente da COAGRO (Cooperativa Agroindustrial do Estado do Rio), PAES (2012), relata que com a chegada de uma [máquina apelidada de “dinossauro”](#) (por ser imensa, com mais de dez metros de altura) ou, no nome técnico, colheitadeira mecânica, irá acabar com uma das mais [antigas atividades agrícolas do País](#), a mão de obra humana corre o risco de desaparecer em alguns anos em todo o território nacional. O artigo 27 da Lei 4.771/65 do Código Florestal obriga o [fim das queimadas](#) “nas florestas e demais formas de vegetação”. Cada estado tem adotado medidas para se adequar. A lei estadual 5.990/11-RJ prevê uma redução gradativa das queimadas até 2020, quando deve ser extinto o uso completo do fogo. Sem queimadas, a colheita em grande escala só é possível com uso destas máquinas.

“Na última safra, 20% da cana colhida foi efetuada com colheita mecanizada. Para a próxima estamos planejando elevar este número a 40%”. Outros Estados também tem adotado a forma mecanizada na colheita da cana de açúcar, em São Paulo chegou a 80% de mecanização em sua colheita de cana no Paraná tem 52% e Mato Grosso quase 90%. Um equipamento de pequeno porte é capaz de substituir cinquenta cortadores de cana. Uma de grande porte faz o trabalho de 100 a 150 trabalhadores, sendo capaz de cortar quinhentas toneladas de cana por dia. Com isso as ofertas de emprego para os trabalhadores dos canaviais caíram pela metade.

De acordo com CORDEIRO (2004), em contrapartida, o bagaço da cana-de-açúcar emite quantidades bem menores de CO<sub>2</sub> quando comparado a outros combustíveis na geração de energia elétrica, como é apresentado na Tabela 2.3. O balanço de CO<sub>2</sub> emitido pela cana é praticamente nulo, pois, através da fotossíntese a biomassa queimada é resposta no ciclo seguinte da cultura de cana-de-açúcar (Cordeiro, 2006).

**Tabela 2.3 – Comparação das emissões de CO<sub>2</sub> por diferentes combustíveis na geração de energia elétrica (Freitas, 2005)**

| <b>Tipo de combustível</b> | <b>Emissão (kg CO<sub>2</sub>/ kWh)</b> |
|----------------------------|---|
| Bagaço de cana             | 0,057 – 0,11                            |
| Madeira                    | 0,047                                   |
| Óleo combustível           | 0,87                                    |
| Gás natural                | 0,38                                    |

A cana-de-açúcar é uma matéria-prima de grande flexibilidade. Com ela é possível produzir açúcar e álcool de vários tipos; fabricar bebidas como cachaça, rum e vodka e gerar eletricidade a partir do bagaço via alcoolquímica. Da cana se aproveita absolutamente tudo: bagaço, méis, torta e resíduos de colheita. Com 3 kg de açúcar e 17,1 kg de bagaço pode-se obter, por exemplo, 1 kg de plástico biodegradável derivado da cana, utilizando-se como solventes outros subprodutos da usina (Freitas, 2005).

O bagaço da cana-de-açúcar é obtido durante processo de moagem da cana-de-açúcar para extração do caldo utilizado na produção de açúcar e álcool. Atualmente, cerca de 95% de todo bagaço produzido no país são queimados nas fornalhas das caldeiras das usinas para geração de vapor, enquanto os outros 5% são empregados como matéria-prima industrial na produção de outros materiais (Freitas, 2005).

A indústria da cana-de-açúcar gera muitos resíduos, que são utilizados em diversos fins. Na Tabela 2.4 são apresentados alguns dos principais resíduos, sua origem e seu destino.

**Tabela 2.4 – Resíduos gerados pela indústria de cana-de-açúcar (Freitas, 2005).**

| Resíduo                            | Origem  | Destino  |
|------------------------------------|---|--|
| Bagaço                             | Moagem da cana-de-açúcar e extração do caldo                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Co-geração de energia elétrica.</li> <li>- Uso como adubo.</li> <li>- Produção de ração animal.</li> <li>- Produção de aglomerados.</li> <li>- Produção de celulose.</li> </ul> |
| Torta de Filtração                 | Filtração do lodo gerado na clarificação.                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Uso como condicionador do solo.</li> <li>- Produção de ração animal.</li> </ul>   |
| Vinhoto                            | Resíduo da destilação do melaço fermentado (para obtenção do álcool). | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Uso como fertilizante.</li> </ul>   |
| Melaço                             | Fabricação do açúcar.   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Praticamente todo usado na produção do álcool</li> </ul>  |
| Ponta da cana                      | Corte da cana para moagem.  | -----  |
| Cinzas do Bagaço de cana-de-açúcar | Queima do bagaço para có-geração de energia.                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Adubação do solo.</li> </ul>  |

Sendo o estudo das Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), visando seu emprego como material para produção de produtos cerâmicos para construção civil, a CBCA será enfocada mais detalhadamente a seguir, destacando sua produção na região.

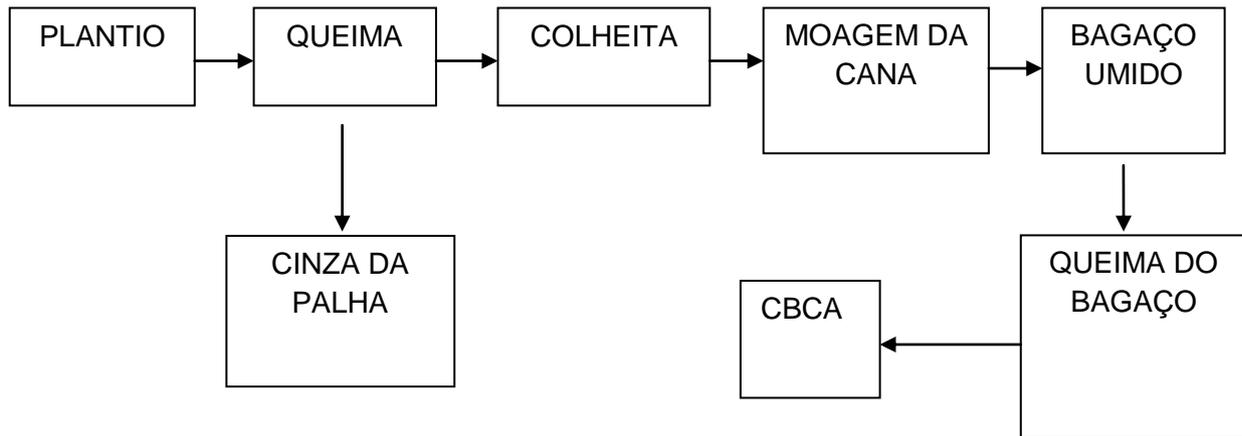
As cinzas constituem um tipo de resíduo, contendo metais, que pode causar poluição do ar e ser responsável por graves problemas respiratórios na população atingida. Uma alternativa tecnológica para reduzir o impacto ambiental causado pela liberação indiscriminada de resíduos, particularmente as cinzas, seria a incorporação em produtos cerâmicos (Paranhos, 2010).

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) é obtida a partir da queima do bagaço nas fornalhas das caldeiras das usinas produtoras de açúcar e álcool.

O bagaço de cana-de-açúcar queimado nas caldeiras das usinas para gerar energia resulta numa cinza pesada e uma volante, que embora não sejam diretamente liberadas no ar, como os das colheitas, podem poluir o ambiente quando descartadas de forma imprópria após a limpeza das caldeiras.

A CBCA é resíduo não-plástico com uma composição química com grande quantidade  $\text{SiO}_2$  e pequenas quantidades de Al, Fe, Ca, Mg, K e óxidos. Apresentou predominância de partículas quartzo em sua morfologia e nas fases cristalinas, e um alto teor de fração de areia, isso se deve a contaminação proveniente da caldeira da usina. Esses resultados comprovam que esse resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar é um material que tem potencial para ser utilizado na produção de uma massa cerâmica (Paranhos, 2010).

A figura 2.4, mostra o fluxograma de forma simplificada a produção de cinza do bagaço de cana-de-açúcar.



**Figura 2.4 – Fluxograma da Produção da CBCA (Freitas, 2005)**

A cana é moída em grandes rolos nas usinas, sob grande pressão, sendo extraído o caldo para fabricação do açúcar e álcool (Freitas, 2005). O bagaço separado nas moendas é usado como combustível nas caldeiras para produção de vapor (Castro, 1995). Ele é utilizado para alimentar as fornalhas das caldeiras, que quando seco, gera um percentual em massa de 2,5 % de cinza de cana-de-açúcar (Freitas, 2005) e, quando úmido, 15 % de cinza (Metha e Monteiro, 1994).

Normalmente a cinza residual é utilizada como adubo nas próprias lavouras de cana-de-açúcar, apesar de ser um material de difícil degradação e que apresenta poucos nutrientes minerais (Freitas, 2005).

### **2.11 – Aplicações do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar em materiais cerâmicos**

A produção de açúcar e álcool causa poluição do ar, que é agravada pela queima dos canaviais na época da colheita da cana. Esta prática gera altas emissões de partículas e gases, e eleva consideravelmente os níveis de poluentes no ar da região de Campos dos Goytacazes, que é município situado ao norte do estado do Rio de Janeiro. A produção de açúcar e álcool tem sido, há mais de um século, o principal item da economia regional. Apesar do declínio da indústria açucareira a partir metade do século passado, esta continua representando um dos maiores potenciais econômicos regionais. Há atualmente seis indústrias açucareiras na região, produzindo em torno de 300.000 toneladas de açúcar por ano (Freitas,

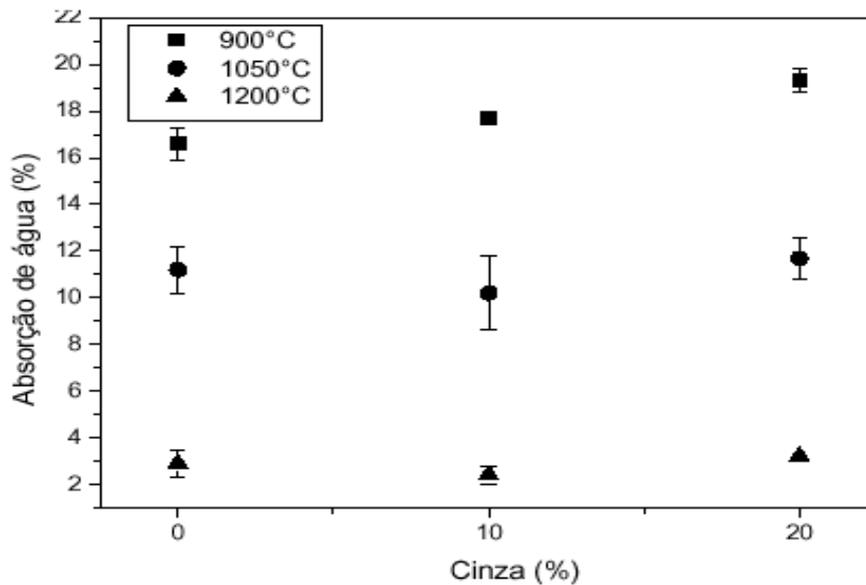
2005).

O bagaço é o principal combustível usado nas caldeiras para a geração de energia no processamento do açúcar. O bagaço é calcinado em temperaturas por volta de 1000°C. O resultado da calcinação do bagaço nas caldeiras é uma cinza pesada e uma cinza volante, que embora não sejam diretamente liberadas no ar como as da colheita, podem poluir o ambiente quando descartadas de forma imprópria após a limpeza das caldeiras da usina. Uma solução para esta questão é a incorporação da cinza do bagaço da cana na cerâmica (Borlini et. al., 2006).

A incorporação além de solucionar o problema da cinza do bagaço da cana, pode trazer benefícios ao produto cerâmico final. Vários trabalhos têm sido realizados utilizando cinzas, em geral, em incorporação à cerâmica vermelha. A seguir são apresentados de forma sucinta alguns destes trabalhos.

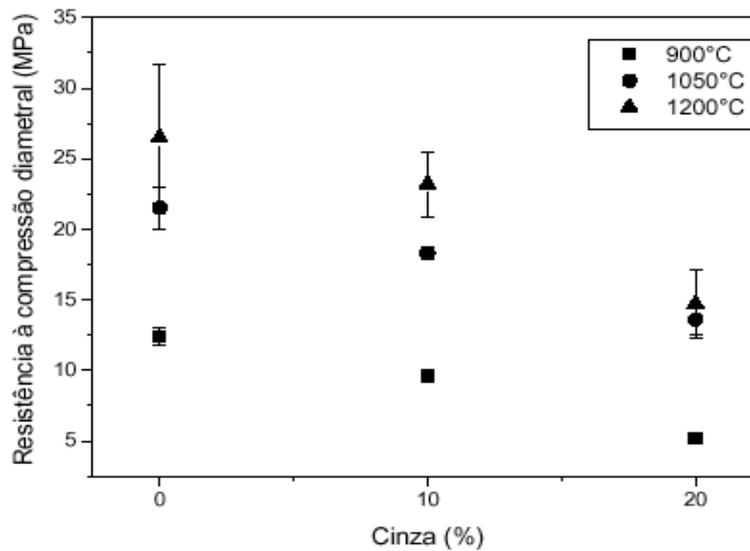
(Borlini et. al., 2006) estudaram a influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar. As matérias-primas utilizadas foram uma massa cerâmica industrial para fabricação de telhas e a cinza de bagaço de cana de açúcar. Foram feitas incorporações de 0, 10 e 20% de cinza com granulometria inferior a 44  $\mu\text{m}$  (325 mesh) na massa industrial. Os corpos de prova foram prensados e sinterizados a temperaturas de 900°C, 1050°C e 1200°C. A figura 2.5 (Borlini et. al., 2006) mostra os resultados obtidos da absorção de água em função da porcentagem de cinzas incorporada na massa cerâmica. Observa-se que a absorção de água diminui com o aumento da temperatura de sinterização, sendo os resultados mais significativos na temperatura de 1200°C. A 900°C houve um aumento da absorção de água com a incorporação de cinza. Já a 1050°C e a 1200°C houve uma ligeira diminuição da absorção para a amostra com 10% de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e um ligeiro aumento para a amostra com 20% de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. Portanto, 10% de cinza na massa cerâmica atuou no sentido de fechar a porosidade aberta. Já a cerâmica vermelha com incorporação de 20% de cinza, sinterizada a 1200°C, apresentou grande diferença na microestrutura em relação às outras composições estudadas, apresentando grande formação de fase líquida e um pequeno aumento na absorção de água. Os valores de absorção de água estão relacionados com a efetivação do processo de

sinterização por fase líquida.



**Figura 2.5 - Absorção de água dos corpos de prova sinterizados (Borlini et. al., 2006).**

A Figura 2.6 mostra resultado da resistência à compressão diametral dos corpos-de-prova. Fica evidente o efeito deletério da incorporação da cinza em cerâmica vermelha. Isso se deve a presença de quartzo, principal constituinte mineralógico da cinza, que deve está atuando como defeito crítico. Já a 1200°C a composição com 10% de incorporação de cinza apresentou praticamente à mesma resistência mecânica da amostra com 0%. Isso se deve provavelmente que nessa temperatura ocorreu maior formação da fase líquida da composição com 10%, e aparentemente, apresentou maior densificação do que na composição com 20%.



**Figura 2.6 – Resistência mecânica por compressão diametral dos corpos de prova sinterizados (Borlini et.al., 2006).**

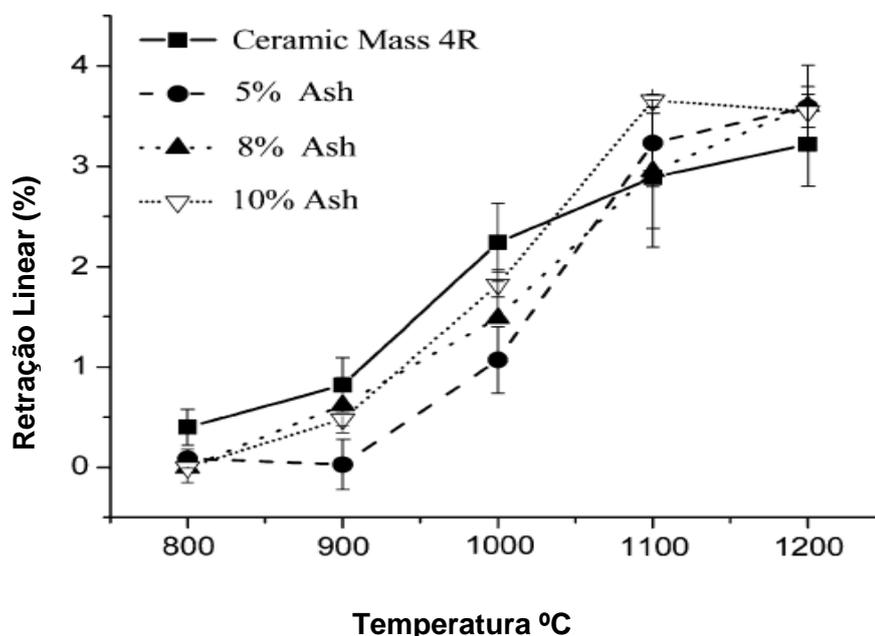
Borlini et. al. (2006) concluíram que na temperatura de 1200°C ocorre uma diferença na retração diametral dos corpos sem ou com adição de cinza. E para as composições com cinza, a temperatura de 1050°C é baixa para formação de fase líquida, sendo que nessa temperatura existe alta heterogeneidade do material com significativo volume de poros. Já em 1200°C há uma maior formação de fase líquida na composição de 10% de cinza, não sendo significativa para evitar a seqüência contínua de poros. Entretanto, na composição com 20% de cinza nessa temperatura, apresenta uma quantidade de líquido significativa, porém, com a presença de grande volume de poros decorrentes da contração das cinzas na sua liquefação que, provavelmente, foi o responsável pela fratura, para todas as composições com cinza estudadas.

Teixeira et. al., (2008) avaliaram a cinza de bagaço de cana-de-açúcar, como potencial substituição do quartzo na cerâmica vermelha. Neste trabalho a cinza de bagaço de cana-de-açúcar proveniente da "Usina Alto Alegre," localizada na região de Presidente Prudente-SP, foi caracterizada e testada para a sua influência na cerâmica, e nas propriedades da argila. A argila usada é uma massa cerâmica usada para produção de telhas e foi obtido a partir da companhia "Cerâmica Romana" em Presidente Epitácio-SP, Brasil. Amostras foram prensadas a 18 MPa,

e foi incorporado na massa cerâmica em porcentagens de 0%, 5%, 8% e 10% de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

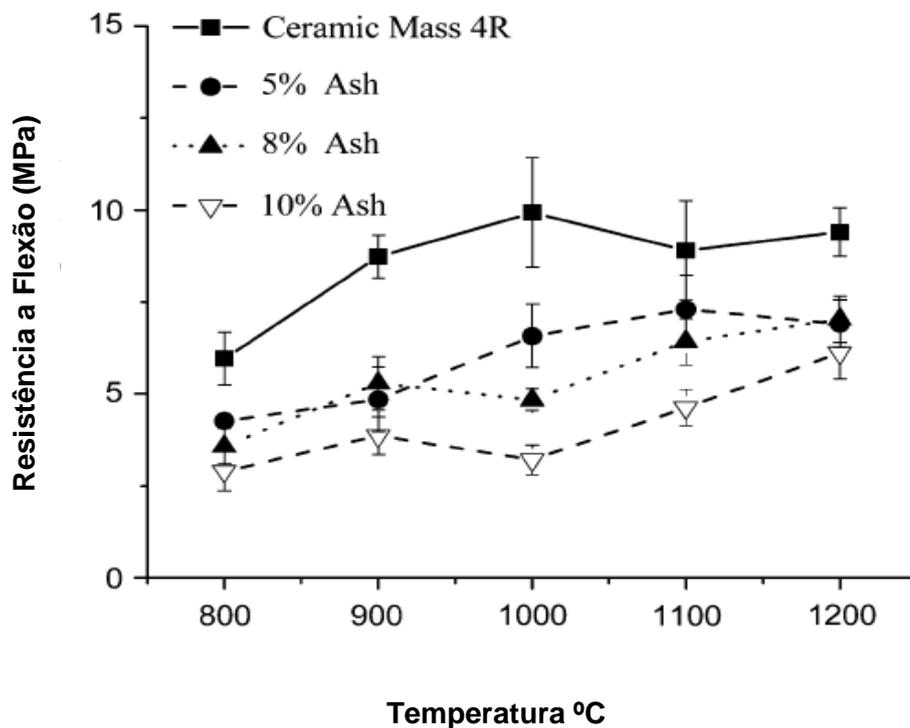
As amostras foram queimadas nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C. A argila apresentou em sua granulometria 24,1% de fração areia, 17,6% de fração silte e 58,3% de fração argila, caracterizando como uma argila plástica que pode resultar em dificuldades durante a produção por extrusão. Para reduzir a plasticidade é necessário um material arenoso na mistura. A cinza de bagaço de cana-de-açúcar foi utilizada como material arenoso, com a vantagem de conter alguns óxidos de fundição. Apesar de esses óxidos serem em pequenas quantidades na cinza e maior do que na argila, os resultados mostraram uma melhora na peça cerâmica na temperatura superior a 1000°C.

Os resultados de retração linear são apresentados na figura 2.7. A retração linear das amostras que contém a incorporação de cinza na massa cerâmica, foi maior do que a amostra com 0% de cinzas. Acima de 1000°C a mistura argila/cinza com 10 % diminuiu a retração linear em comparação à argila pura por apresentar em sua estrutura maior quantidade de agentes fundentes.



**Figura 2.7 - Retração linear da massa cerâmica com incorporação de cinza (Teixeira et. al., 2008).**

Nos resultados de resistência a flexão apresentados na figura 2.8, observa-se que apesar da argila obter um resultado melhor acima de 1000°C, as massas com 5 % e 8 % de cinza incorporada exibiram um melhor resultado comparados a 10 % entre 900 °C e 1200 °C.



**Figura 2.8 – Resistência a Flexão da massa cerâmica com incorporação de cinza (Teixeira et. al., 2008).**

Apesar de um melhor resultado com a incorporação de cinza em alguns ensaios, os dados mostram uma piora nas propriedades tecnológicas das peças com aumento da concentração da cinza. Houve diferenças nos resultados de retração linear e resistência à flexão nas temperaturas em 800 °C e 1200 °C para as três concentrações de cinzas, concluindo que a massa cerâmica melhorou apenas na retração linear na amostra com 10 % de cinza incorporada. A cinza tem uma característica que indicou sua melhor utilização em composição de cerâmica triaxiais (argila, cinza de bagaço de cana-de-açúcar e agentes fundentes). E como

substituição do quartzo, ela seria mais bem utilizada na produção de vidros, cerâmica de vidro e cerâmica porosa (para filtração) (Teixeira *et.al.*, 2008).

Nos dois trabalhos (Borlini *et.al.*, 2006; Teixeira *et.al.*, 2008), conclui-se que nas temperaturas mais altas houve melhor resultado, para a retração linear e também para resistência mecânica. De acordo com a incorporação de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar vimos que a adição de 10% de cinzas na cerâmica foi o que apresentou melhor resultado. Como a cinza de bagaço de cana-de-açúcar não atua como fundente, mas como material redutor de plasticidade, os autores acham necessária a adição de fundente na massa cerâmica, para maior formação de fase líquida.

Zardo *et. al.*, (2004), estudaram a utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como “Filler” em compostos de fibrocimento. Este estudo teve como finalidade avaliar o potencial das cinzas provenientes do bagaço de cana-de-açúcar como adição mineral em compósitos de matriz cimentícia. A cinza moída foi incorporada em matriz de cimento juntamente com fibras vegetais e sintéticas, para produção de placas prensadas de fibrocimento em escala laboratorial. As cinzas foram moídas por 1,5 hs e 3 hs, e foram também utilizado cinzas não moídas. A incorporação de cinzas, e a porcentagem das matérias-primas que foram utilizadas, são dadas de acordo com a formulação, mostradas na tabela 2.5.

**Tabela 2.5 – Porcentagem de matérias-primas utilizadas (Zardo *et. al.*, 2004).**

| Cimento Portland CP IIF (%) | Cinza de bagaço de cana (%) | Sílica ativa (%) | Fibra plástica PVA (%) | Papel de jornal reciclado (%) | Polpa celulósica refinada (%) |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 75,20                       | 12,72                       | 6,68             | 1,40                   | 2,80                          | 1,20                          |

Os compósitos foram produzidos em escala laboratorial pela mistura das matérias-primas e compactação das placas em prensa uniaxial (prensagem de 3,2 MPa por 5 min). Foram produzidas cinco placas planas com dimensões de 200 x 200 mm e espessura aproximada de 5 mm. As amostras foram submetidas a cura úmida durante sete dias e posteriormente cura ao ar em laboratório até completar 28 dias de idade. A composição química da cinza e o ensaio de difração de raios-X indicaram teor de  $\text{SiO}_2$  igual a 77% na forma cristalina. Os compósitos com cinza moída apresentaram resultados de resistência à flexão superiores aos dos compósitos com cinza não moída. A resistência mecânica manteve-se praticamente inalterada depois dos 50 ciclos de imersão-secagem. Após o ensaio de envelhecimento, observou-se queda dos valores de absorção de água do compósito, e aumento dos valores do módulo elástico, o que pode ser explicado principalmente pela hidratação continuada da matriz. Os compósitos com cinza moída após 1,5 ou 3 h apresentaram módulo de ruptura superior aos compósitos com cinza sem moagem. Esse resultado justifica a operação de moagem, para alcance de maior homogeneidade granulométrica da cinza, bem como melhor empacotamento do compósito. O aumento do módulo elástico e a redução da tenacidade dos compósitos, após os ciclos de envelhecimento, estão diretamente associados à otimização da hidratação da matriz cimentícia, que promove o aumento da aderência das fibras com a matriz.

De acordo com o exposto anteriormente, o reaproveitamento do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar está focada na incorporação dele em concreto, material cimentício, tijolo solo-cimento e, principalmente, em materiais de cerâmica vermelha. Na presente tese de doutorado pretende-se estudar o desenvolvimento de grês porcelanato incorporado com resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, com ênfase especial sobre o processamento, propriedades e microestrutura. O desenvolvimento de piso cerâmico de alta qualidade (grês porcelanato) contendo cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, além de enfatizar o ineditismo, pode ser considerado uma excelente alternativa para valorização e reciclagem deste abundante resíduo gerado no agro-indústria brasileira.

## CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão descritos os materiais e métodos empregados nesse projeto de tese de doutorado, que envolve diversas etapas relacionadas tanto com matérias-primas quanto com o processamento e ensaios utilizados. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma experimental desenvolvido.

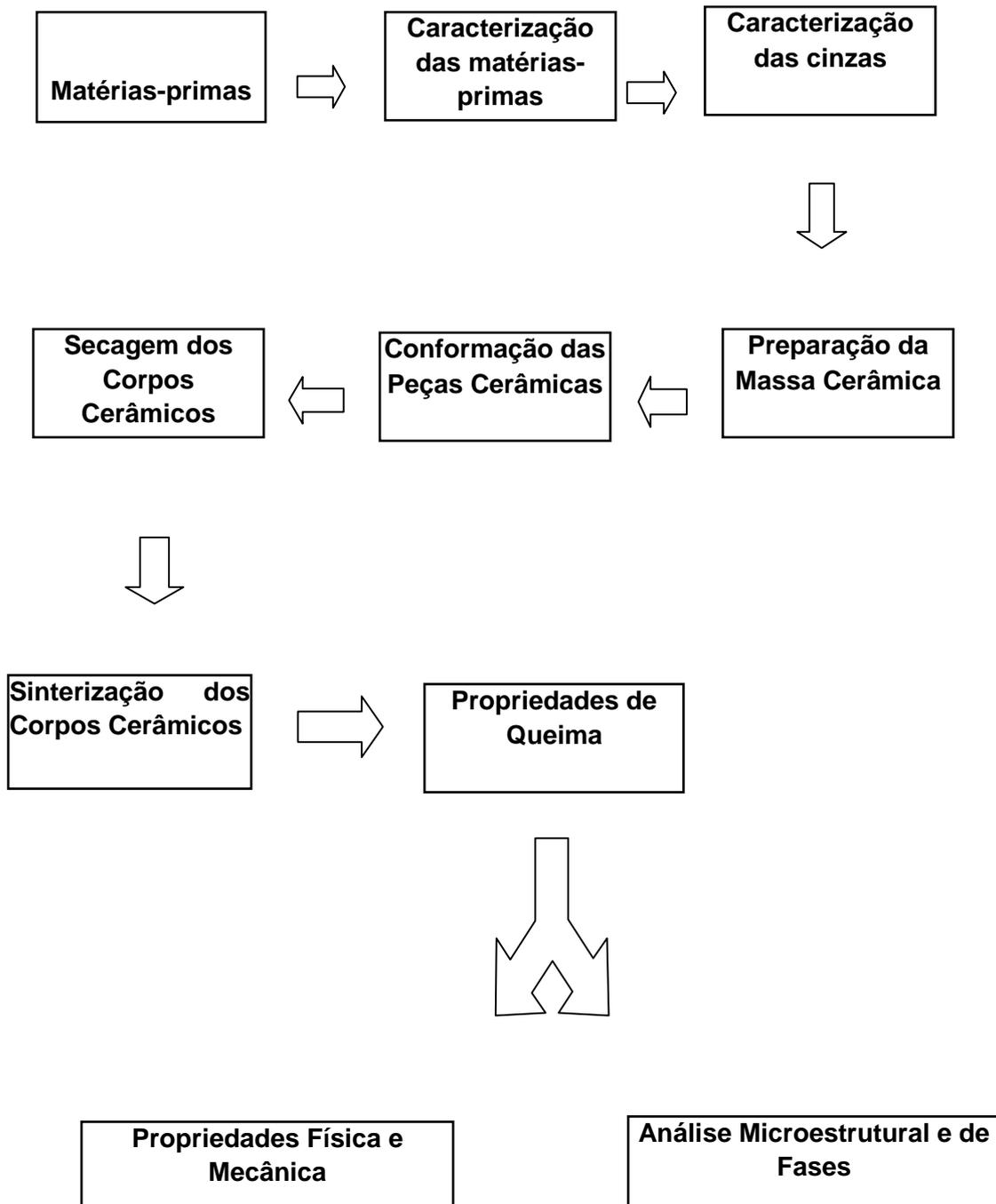


Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia experimental empregada.

### **3.1 – Matérias-Primas utilizadas**

Na presente Tese foram utilizadas as seguintes matérias-primas: caulim, feldspato sódico (albita), quartzo e o resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

O caulim, feldspato sódico (albita) e quartzo foram fornecidos pela empresa Armil Mineração do Nordeste LTDA. Já o resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar é proveniente da Usina Sapucaia, indústria de açúcar e álcool da região de Campos dos Goytacazes - RJ. O resíduo in natura em forma de pó apresenta cor preta. Inicialmente, ele foi submetido a processo de beneficiamento com o objetivo de eliminar as impurezas grosseiras indesejáveis, como restos de folhas e bagaço de cana-de-açúcar não queimada.

### **3.2 – Caracterização das Matérias-Primas**

As matérias-primas foram submetidas a diversos tipos de caracterizações tais como mineralógica e química. Estas caracterizações são descritas em seguida.

#### **3.2.1 – Caracterização mineralógica**

A análise mineralógica das matérias-primas foi feita via difração de raios-X será realizada em um difratômetro convencional marca Shimadzu, modelo XRD-700, utilizando-se radiação Cu-K $\alpha$ . A análise qualitativa das fases presentes foi efetuada através da comparação do ângulo de difração de Bragg, distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos, com fichas padrão JCPDS (JCPDS, 1995).

#### **3.2.2 – Caracterização química**

As composições químicas das matérias-primas caulim, feldspato sódico (albita) e quartzo foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, sendo fornecida pela ARMIL Mineração do Nordeste LTDA. A composição química da cinza de bagaço de cana-de-açúcar foi determinada por fluorescência de raios-X. Juntamente com a composição química, que foi determinada também a perda ao

fogo (PF) das matérias-primas através da seguinte expressão (Gomes, 1988):

$$PF = \frac{M_s - M_c}{M_s} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde  $M_s$  é a massa da amostra seca a 110 °C e  $M_c$  é a massa da amostra calcinada a 1000 °C, por 2 horas.

### 3.3 – Formulação e Preparação das Massas Cerâmicas

No trabalho foi usada uma massa triaxial típica para revestimento do tipo grês porcelanato, consistindo de uma mistura de caulim, feldspato sódico e quartzo. Essa massa que se constitui na massa de referência (MR), consiste em 40% de caulim, 47,5% de feldspato, 12,5 % de quartzo. As demais massas foram formuladas a partir da substituição gradual de até 5 % do quartzo, pelo resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), conforme mostrado na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 – Composição das massas cerâmicas (% em peso).**

| Massa Cerâmica | Caulim | Feldspato Sódico (Albita) | Quartzo | CBCA |
|----------------|--------|---------------------------|---------|------|
| MA0            | 40     | 47,5                      | 12,5    | 0,00 |
| MA1            | 40     | 47,5                      | 11      | 1,50 |
| MA2            | 40     | 47,5                      | 10      | 2,50 |
| MA5            | 40     | 47,5                      | 7,5     | 5,00 |

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 %. Em seguida as matérias-primas foram moídas a seco, separadamente, utilizando-se um moinho de bolas, marca Gardelin, modelo 1A MB5, até as matérias-primas atingirem uma granulometria que se passa em peneira 325 mesh (45 µm ABNT). As amostras foram pesadas conforme a formulação descrita na Tabela 3.1 e submetida a um processo de mistura/homogeneização e granulação via seca. O processo de mistura foi feito usando um misturador cilíndrico durante 60 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). Por último, as massas cerâmicas foram armazenadas em sacos plásticos e colocadas em dessecador durante 24 horas para garantir uma boa homogeneização da umidade.

### **3.4 - Caracterização das Massas Cerâmicas**

As seguintes características físicas das massas cerâmicas foram determinadas: distribuição de tamanho de grânulos, limites de consistência de Atterberg, massa específica aparente dos grânulos, massa específica vibrada ( $\rho_p$ ), índice de Hausner (IH) e a morfologia dos grânulos.

A análise granulométrica foi feita seguindo a norma NBR 7181-84 (ABNT), através de uma combinação das técnicas de peneiramento e sedimentação. Os limites de consistência de Atterberg foram determinados segundo as normas NBR 6459-84 (limite de liquidez) e NBR 7180-84 (limite de plasticidade).

O índice de plasticidade (IP) de Atterberg foi dado pela expressão (3.2):

$$\mathbf{IP = LL - LP} \qquad \mathbf{(3.2)}$$

Onde:

IP – índice de plasticidade;

LL – limite de liquidez;

LP – limite de plasticidade.

A massa específica aparente dos grânulos ( $\rho_g$ ) foi determinada a partir da razão entre a massa de grânulos ( $M_g$ ), em gramas, que ocupa o volume aparente ( $V_a$ ), em  $\text{cm}^3$ , de um recipiente cilíndrico de volume conhecido (copo de densidade). A massa específica vibrada ( $\rho_v$ ) foi obtida mediante a vibração de um recipiente de volume conhecido (copo de densidade) ocupado pelos grânulos após vibração em 40 Hz durante 15 minutos. O índice de Hausner foi definido como a razão entre a massa específica vibrada dos grânulos ( $\rho_v$ ) e a massa específica aparente dos grânulos ( $\rho_g$ ).

A morfologia e textura dos grânulos das massas cerâmicas preparadas foram observadas num microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, utilizando-se uma voltagem de aceleração de elétrons de 15 kV. As amostras foram colocadas em porta-amostra, aderidas por uma fita dupla face de carbono. Este conjunto será submetido à secagem em estufa por um período de duas horas a 60 °C, e então recoberto por uma fina camada condutora de ouro.

A determinação do percentual de resíduo das massas cerâmicas, em peneira de abertura de 63  $\mu\text{m}$ , foi realizada submetendo 100 g de cada massa cerâmica a um peneiramento por via úmida. O material retido em peneira foi seco em estufa a 110 °C por 24 horas e pesado. O cálculo deste parâmetro é feito a partir da seguinte expressão:

$$R_p (63 \mu\text{m}) = \frac{M_{Re}}{M_I} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde  $R_p$  representa o resíduo a  $63 \mu\text{m}$  (%),  $M_{Re}$  representa a massa, em gramas, retida na peneira e  $M_I$  representa a massa inicial da amostra em gramas.

### 3.5 – Conformação dos Corpos Cerâmicos

A preparação dos corpos cerâmicos foi feita a partir da conformação por prensagem uniaxial em matriz de aço inoxidável retangular, em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa, modelo PHMA, capacidade máxima de 30 toneladas. Os corpos-de-prova obtidos consistiram de barras retangulares de dimensões de aproximadamente  $11,5 \times 2,54 \text{ cm}^2$ , com espessura inferior a 7,0 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 50 MPa.

### 3.6 – Secagem dos Corpos Cerâmicos

Neste trabalho a secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa na temperatura de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24h. Em seguida foram determinadas as seguintes propriedades após a etapa de secagem: retração linear de secagem, massa específica bulk.

A retração linear de secagem ( $RL_s$ ) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com a norma MB-305 (ABNT) pela seguinte expressão:

$$RL_s = \frac{L_u - L_s}{L_u} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde  $L_u$  representa o diâmetro do corpo cerâmico úmido e  $L_s$  o diâmetro do corpo cerâmico seco. As medidas foram realizadas com auxílio de um paquímetro digital, ( $\pm 0,01 \text{ mm}$ ).

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

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.5)$$

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

### 3.7 – Sinterização dos Corpos Cerâmicos

Os corpos cerâmicos foram sinterizados em forno de queima rápida, marca MAITEC, modelo FSQC-1300/3. As temperaturas de sinterização empregadas foram de: 1190 °C, 1210 °C, 1230 °C e 1250 °C.

. As etapas do ciclo de queima rápido utilizado, com aproximadamente 60 minutos de duração frio-a-frio, foram:

#### Etapa de Aquecimento

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

### 3.8 – Análises das Propriedades dos Corpos Cerâmicos Sinterizados

As seguintes propriedades de interesse tecnológico foram analisadas: retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente, tensão de ruptura à flexão.

### 3.8.1 – Retração linear

A retração linear após sinterização (RLs) foi determinada de acordo a norma MB-305 (ABNT) a partir da expressão:

$$RLs = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde  $L_s$  representa o diâmetro do corpo cerâmico seco e  $L_q$  é o diâmetro do corpo cerâmico queimado.

### 3.8.2 – Absorção de água

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

$$AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.7)$$

Onde  $M_u$  representa a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água e  $M_s$  representa a massa (g) dos corpos cerâmicos secos.

### 3.8.3 - Massa específica aparente

A massa específica aparente dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com a norma C373-88 (ASTM, 1994) de acordo com a expressão:

$$MEA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.8)$$

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

#### 3.8.4 - Porosidade aparente

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

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.9)$$

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

#### 3.8.5 - 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  $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$ . A tensão de ruptura à flexão foi calculada pela expressão:

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

Onde  $\sigma$  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.

### 3.9 – Análises de Fases e Microestrutura

A análise de fases das amostras sinterizadas foi feita por difração de raios-X. Os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um difratômetro convencional marca Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando-se radiação Cu-K $\alpha$ . Foram identificadas as fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas. Isto é muito importante para o entendimento do comportamento de densificação e propriedades físico-mecânicas.

A evolução da microestrutura sinterizadas das peças foi acompanhada via microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras após terem sido fraturadas foram coladas com fita de carbono em moedas de cobre e metalizadas com uma fina camada de ouro. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, utilizando-se uma voltagem de aceleração de elétrons de 15 kV.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento experimental do presente trabalho de Doutorado.

### 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 das matérias-primas utilizadas nas formulações das massas cerâmicas para piso cerâmico vitrificado.

Pode-se observar na Tabela 4.1 que o caulim usado é constituído principalmente por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , correspondendo a 83,44 %. Isto significa que o caulim é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ainda, os valores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aproximam-se dos teóricos da caulinita pura [4]. O conteúdo de  $\text{SiO}_2$  presente no caulim é devido aos materiais de silicato (caulinita e mica moscovita) e á sílica livre (quartzo) como mineral acessório. (Santos, 1989).

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

| Matéria-Prima    | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | CaO    | MgO    | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | MnO  | P.F   |
|------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------|--------|----------------------|-----------------------|------|-------|
| Quartzo          | 98,98          | 0,41                    | < 0,01                  | 0, 019         | < 0,01 | < 0,01 | 0,18                 | 0,13                  | -    | 0,26  |
| Caulim           | 49.7           | 33.74                   | 0.22                    | < 0.01         | 0.30   | 0.061  | 1.97                 | 0.52                  | -    | 14.01 |
| Feldspato Sódico | 69.55          | 18.82                   | 0.14                    | 0.017          | 0.17   | 0.09   | 1.47                 | 9.63                  | -    | 0.32  |
| RCBCA            | 49.19          | 7.97                    | 8.73                    | 0.95           | 10.02  | -      | 9.47                 | -                     | 0.20 | 9.17  |

PF = Perda ao fogo

A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é da ordem de 1,47 e é próxima da caulinita teórica que é (1,18) (Abadir et. al., 2002). A amostra de caulim apresenta ainda baixo teor de óxidos colorantes tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Isto significa que após queima o caulim apresenta uma tonalidade de cor clara (ou branca) (Souza, 2012).

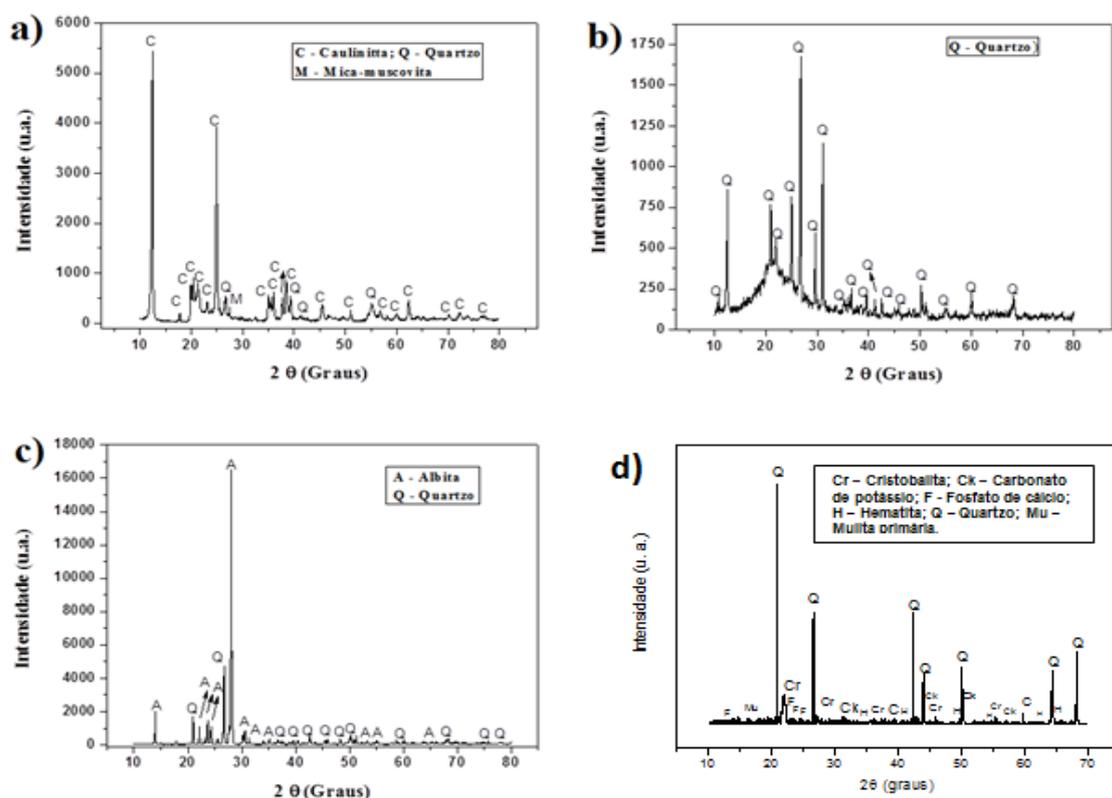
O feldspato sódico (Albita) utilizado neste trabalho é constituído basicamente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . O  $\text{Na}_2\text{O}$  (óxido de sódio) é o material fundente responsável pela formação de líquido de baixa viscosidade, o qual é eficiente para promover maior densificação de materiais de piso cerâmico. (Riella et.al., 2002).

O quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) utilizado neste trabalho apresenta elevada pureza da ordem de 98,98 % em peso. Como esperado, o quartzo apresenta baixa perda ao fogo.

A amostra de resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar RCBCA é constituída principalmente por elevado teor de  $\text{SiO}_2$  com cerca de 49.19 % em peso, seguido por quantidades menores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . Ainda, a perda ao fogo do resíduo foi relativamente alta da ordem de 9.17 % em peso. Isto pode estar relacionado, por exemplo, à presença de matéria orgânica na amostra de RCBCA.

#### 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.



**Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X das matérias-primas utilizadas neste trabalho: (a) caulim; (b) quartzo; (c) feldspato sódico; e (d) RCBCA.**

Na figura 4.1 (a), é apresentado o difratograma de raios X do caulim. De acordo com os picos característicos, foram constatadas principalmente as fases cristalinas da caulinita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Além disso, a amostra de caulim contém quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) 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. A presença de mica pode ser responsável pela presença principalmente de  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ .

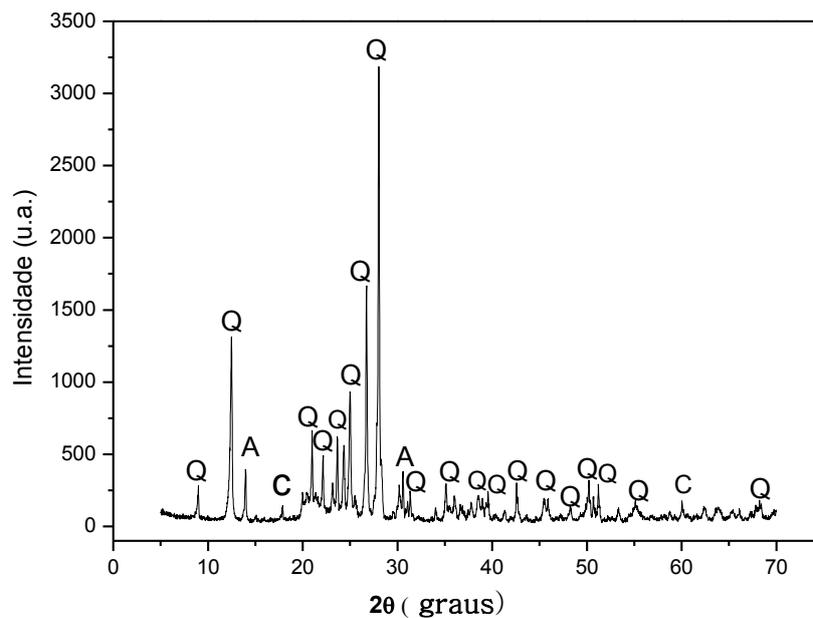
O difratograma de raios-X do quartzo Figura 4.1(b) é constituído essencialmente de picos de difração característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), que se apresentam bastantes intensos e de forma bem definida. Pode-se observar que não foram identificados outros minerais, o que evidencia que esta matéria-prima possui um elevado grau de pureza com 98,98 % de  $\text{SiO}_2$  conforme a composição química.

Já o feldspato sódico Figura 4.1 (c) 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 ( $\text{SiO}_2$ ) como mineral acessório. Apresenta maior concentração de quartzo conforme a Tabela 4.1.

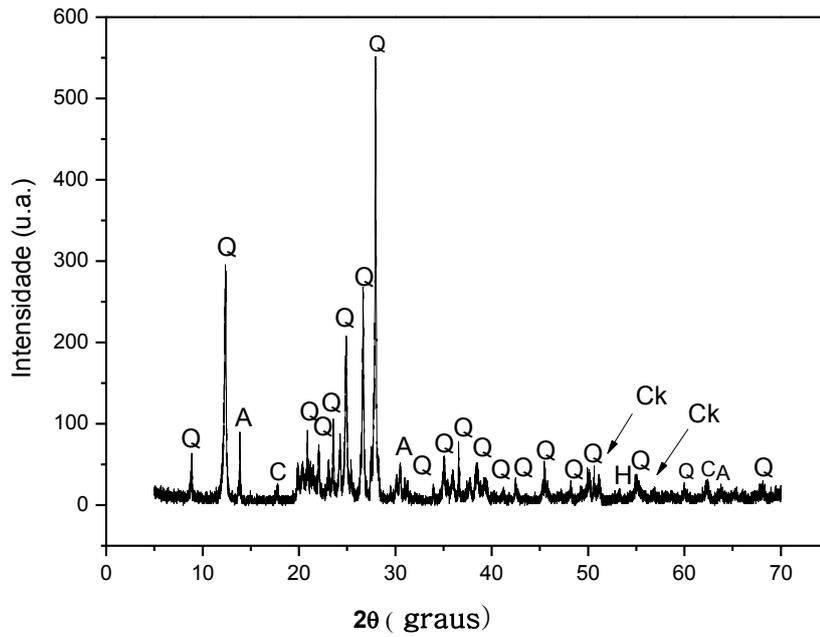
O difratograma de raios-X da cinza de bagaço de cana de açúcar *in natura* utilizado nesse trabalho é mostrado na Figura 4.1(d). Verifica-se que o resíduo é constituído principalmente por fases de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), mulita primária ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), fosfato de cálcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). De acordo com a composição química, podemos constatar a presença de maior quantidade da fase quartzo, óxido de potássio, óxido de alumínio e óxido de cálcio. A presença de quartzo livre está relacionada com a provável contaminação do resíduo por partículas de solo. Já o carbonato de potássio é um composto encontrado em cinzas vegetais (Vita *et al*, 2007).

## 4.2 - Caracterização das massas cerâmicas

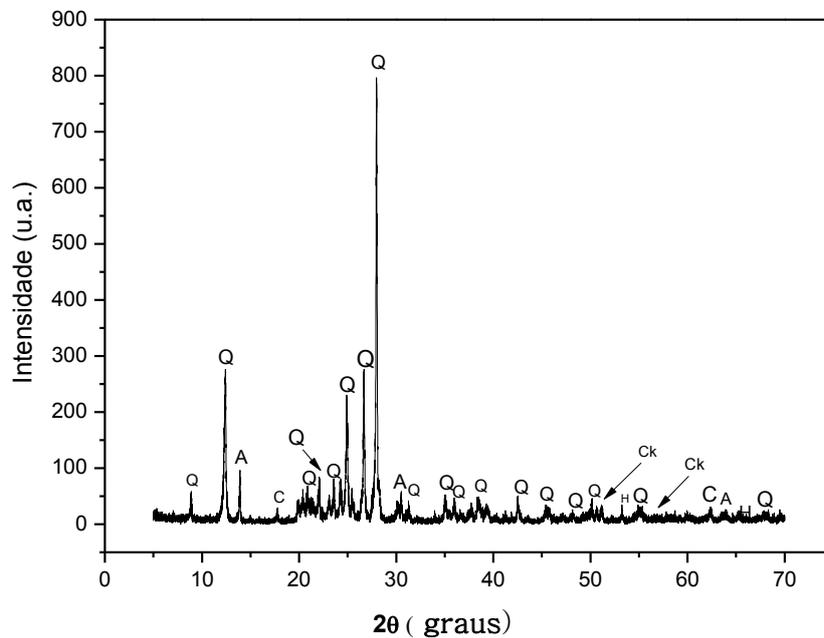
Os difratogramas de raios X para as massas cerâmicas MA0 (isenta de RCBCA), MA1 (com 1,5 % de RCBCA) e MA5 (com 5% de RCBCA) são apresentados nas Figuras 4.2 - 4.4, respectivamente. Observa-se que as fases identificadas para a amostra MA0 foram albita, caulinita e quartzo. Nas amostras MA2 e MA5 além das fases já citadas foram detectadas as presenças de hematita e carbonato de potássio. O mineral hematita está relacionado ao ferro e o carbonato de potássio que é um composto muito encontrado em cinzas vegetais, o qual é coerente com a composição química desse resíduo. É importante destacar que a incorporação do RCBCA não modificou as fases cristalinas majoritárias presentes na massa padrão (MA0).



**Figura 4.2 – Difratograma de raios-X da massa argilosa MA0: A – Albita; C – caulinita; Q – quartzo.**



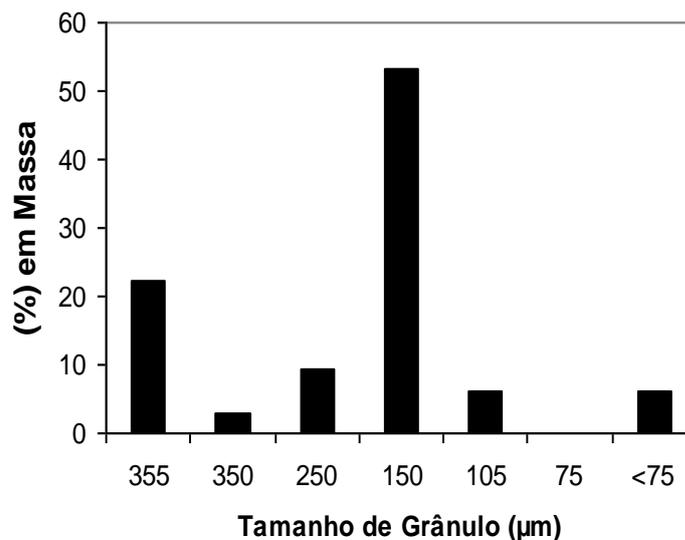
**Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X da massa argilosa MA1: A – Albita; C – caulinita; Ck – Carbonato de Potássio; H – Hematita; Q – quartzo.**



**Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X da massa argilosa MA5: A – Albita; C – caulinita; Ck – Carbonato de Potássio; H – Hematita; Q – quartzo.**

As distribuições de tamanho de grânulos das massas cerâmicas preparadas, obtidas por peneiramento, são apresentadas nas figuras 4.5 – 4.8.

Os resultados mostram que as massas apresentaram pequenas alterações nas faixas de tamanho de interesse de acordo com a substituição do quartzo pelo resíduo de cinza de bagaço de cana de açúcar. Verifica-se que todas as massas cerâmicas preparadas apresentaram tamanho de grânulos concentrados na faixa em torno de 150  $\mu\text{m}$ . Isto mostra um baixo percentual de partículas grosseiras, além de bom nível de cominuição. Isto é muito importante, pois quanto mais fina for a granulometria da massa, maior será a reatividade das partículas durante a sinterização. Ainda, pode favorecer também as reações de formação de novas fases cristalinas e contribuir para melhorar as propriedades físicas e mecânicas do piso cerâmico.



**Figura 4.5 – Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica MA0.**

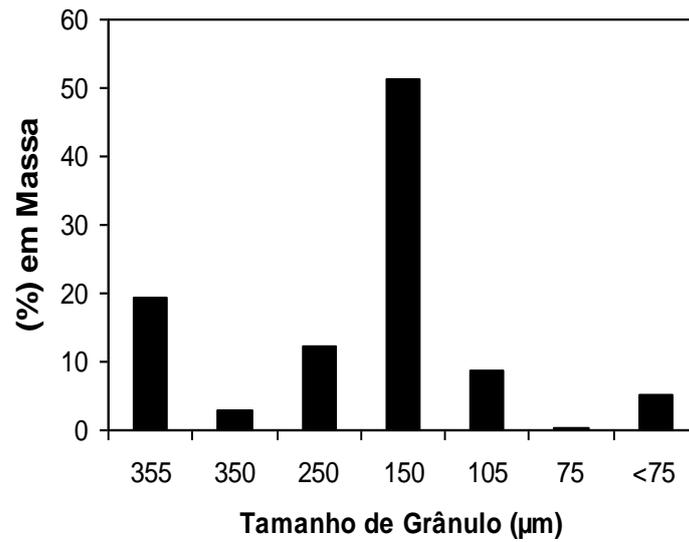


Figura 4.6 – Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica MA1.

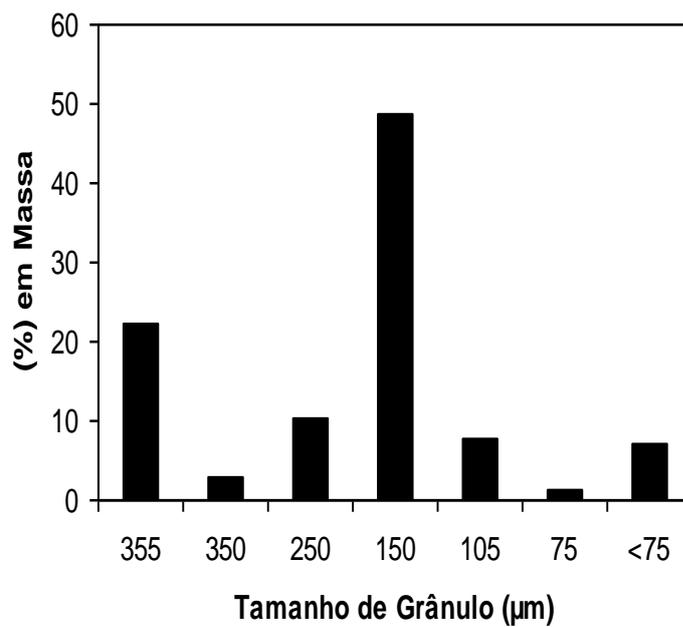
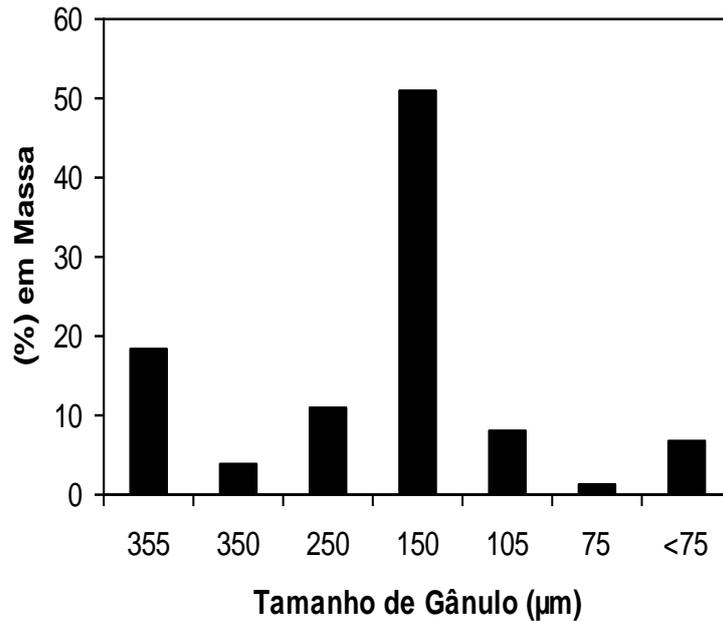


Figura 4.7 – Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica MA2.



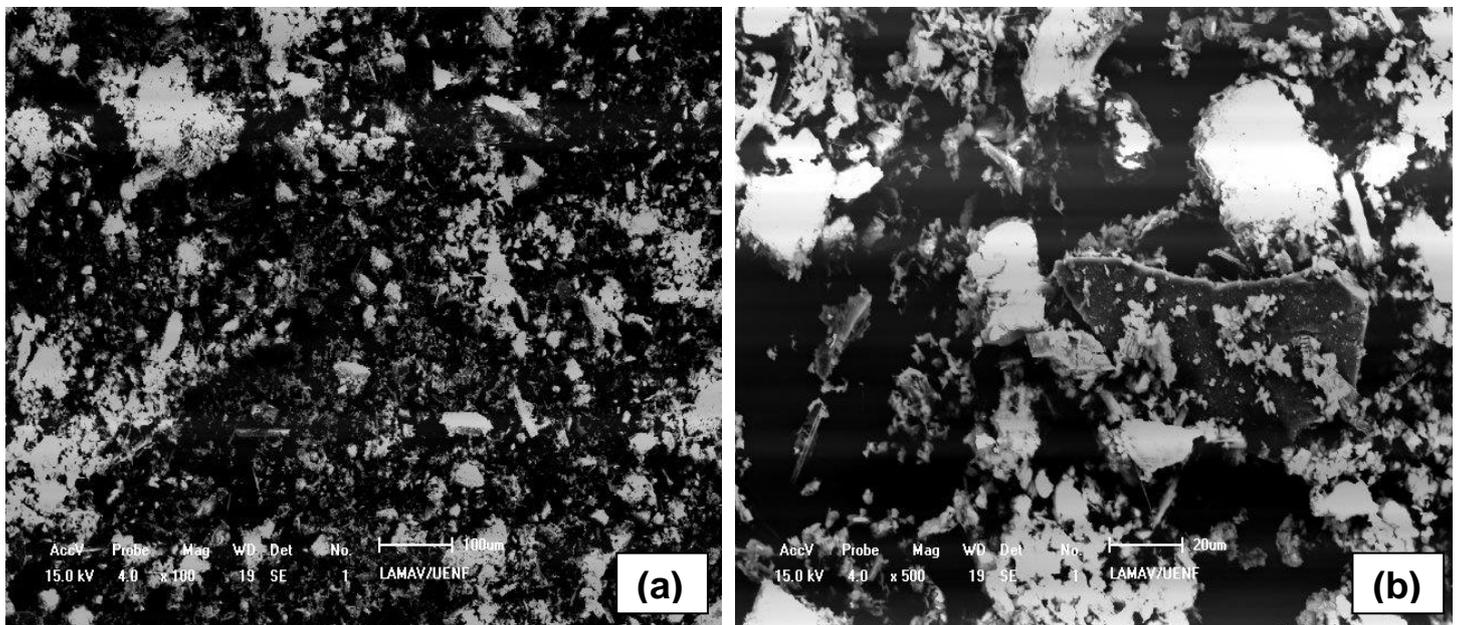
**Figura 4.8 – Distribuição de tamanho de grânulos para a massa cerâmica MA5.**

Na Tabela 4.2 são apresentados os limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas estudadas. Observa-se que a adição do RCBCA praticamente não afetou o comportamento de plasticidade das massas cerâmicas. A plasticidade é um fator importante, pois influencia na conformação das massas cerâmicas, além da retração dimensional de secagem e de queima das peças cerâmicas. Os valores de Índice de Plasticidade (IP) para as massas cerâmicas estudadas estão dentro dos valores recomendados pela literatura (Sampaio et al., 2007), os quais estão compreendidos na faixa intermediária de  $10 < IP < 20$  %.

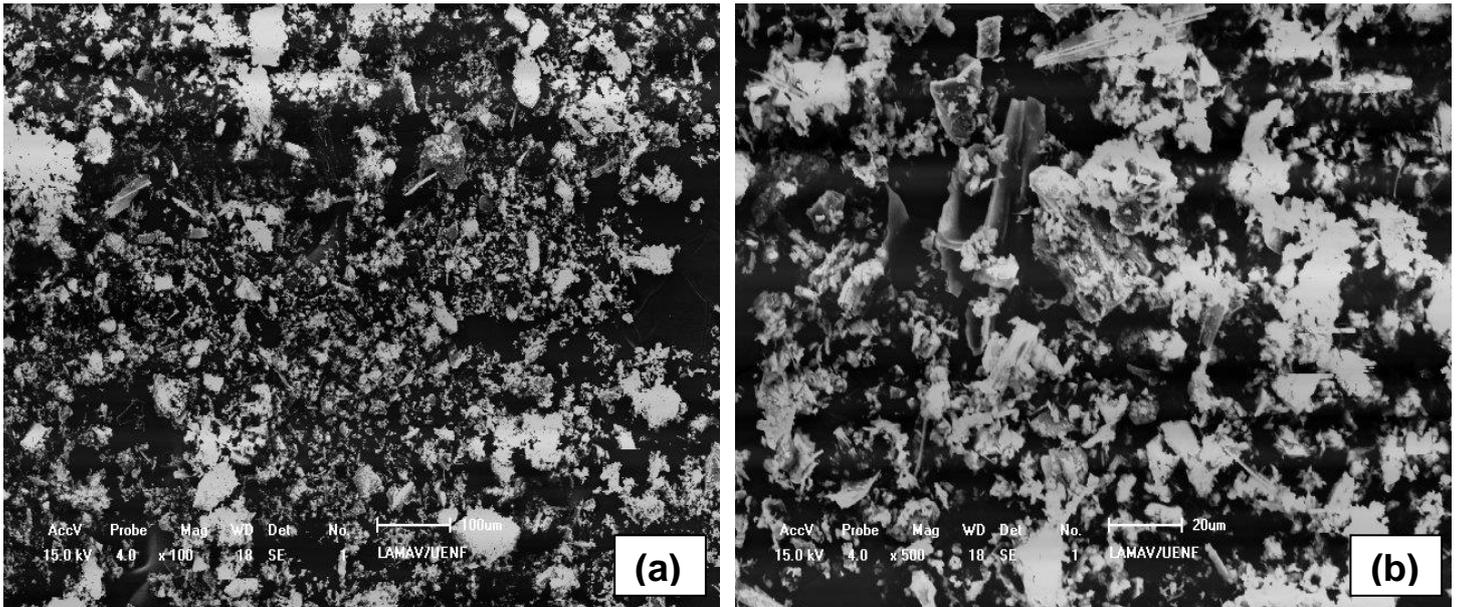
**Tabela 4.2 – Limites de consistência de Atterberg das massas cerâmicas.**

| Massa Cerâmica | Limite de Liquidez (%) | Limite de Plasticidade (%) | Índice de Plasticidade (%) |
|----------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>MA0</b>     | 32,3                   | 18,1                       | 13,2                       |
| <b>MA1</b>     | 30,1                   | 17,7                       | 12,4                       |
| <b>MA2</b>     | 29,3                   | 15,6                       | 13,7                       |
| <b>MA5</b>     | 30,5                   | 16,9                       | 12,6                       |

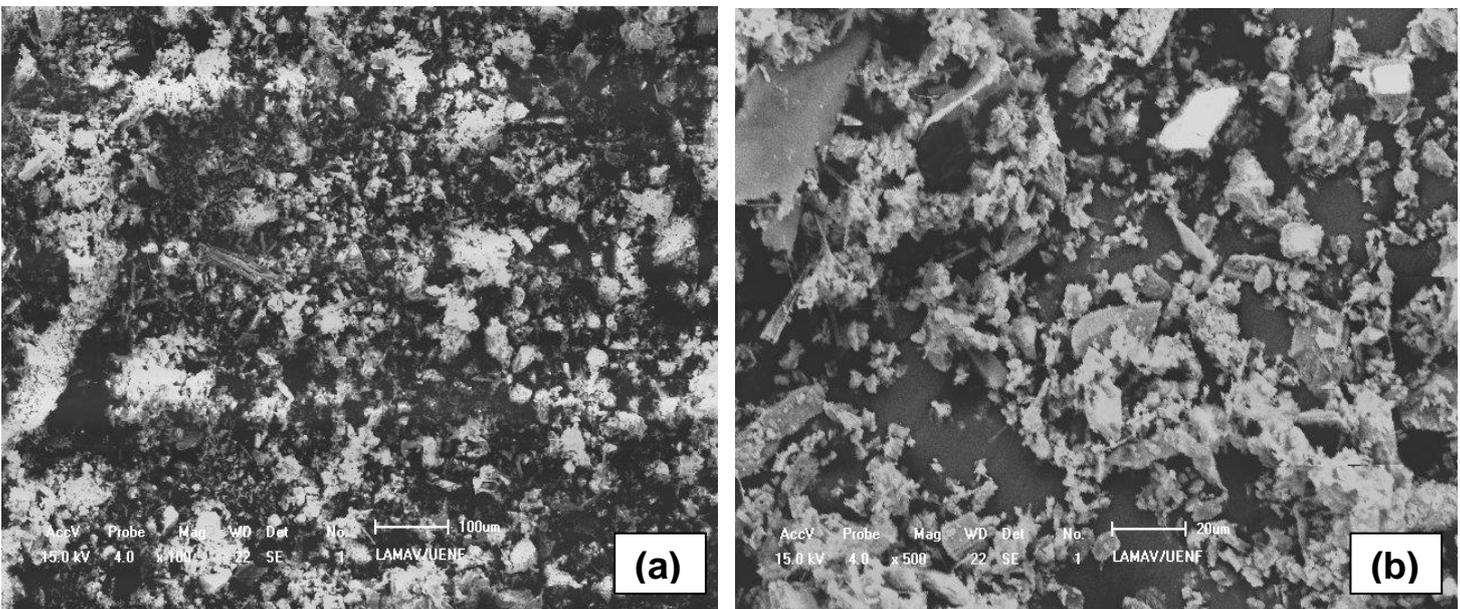
As Figuras 4.9 - 4.11 apresentam a morfologia dos grânulos das massas cerâmicas MA0, MA2 e MA5, obtidas via microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.



**Figura 4.9 - Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MA0 (a) 100x; (b) 500X.**



**Figura 4.10 - Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MA2 (a) 100x; (b) 500X.**



**Figura 4.11 - Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MA5 (a) 100x; (b) 500X.**

Podem-se observar aglomerados de partículas. A morfologia dos grânulos aparece de forma irregular com superfície rugosa. A morfologia é composta por uma mistura de partículas finas e grânulos. Isto ocorre porque os grânulos são formados a partir da umidificação das partículas que se aglomeram em torno de um núcleo. A principal causa desta aglomeração é a coesão entre as camadas de umidade que cobrem as partículas (Sampaio et al., 2007). No processo de granulação a seco, os grânulos são obtidos por aglomeração mecânica e, por isso, apresentam este tipo de morfologia.

A Tabela 4.3 apresenta importantes parâmetros tecnológicos das massas cerâmicas granuladas por via seca, tais como: massa específica aparente dos grânulos (MEAG), massa específica vibrada (MEVB) e índice de Hausner (IH).

**Tabela 4.3 – Parâmetros físicos das massas cerâmicas preparadas.**

| <b>Massa Cerâmica</b> | <b>Características dos Pós</b> |                                |           |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
|                       | <b>MEAG (g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>MEVB (g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>IH</b> |
| <b>MA0</b>            | 0.708                          | 0.725                          | 1.024     |
| <b>MA1</b>            | 0.709                          | 0.723                          | 1.019     |
| <b>MA2</b>            | 0.710                          | 0.722                          | 1.016     |
| <b>MA5</b>            | 0.709                          | 0.726                          | 1.023     |

Os resultados mostram que as massas cerâmicas apresentam uma massa específica vibrada um pouco superior a massa específica aparente dos grânulos. Este fato ocorreu devido à capacidade da massa granulada submetida à vibração escoar de modo a preencher melhor os espaços vazios no recipiente, obtendo assim um maior empacotamento.

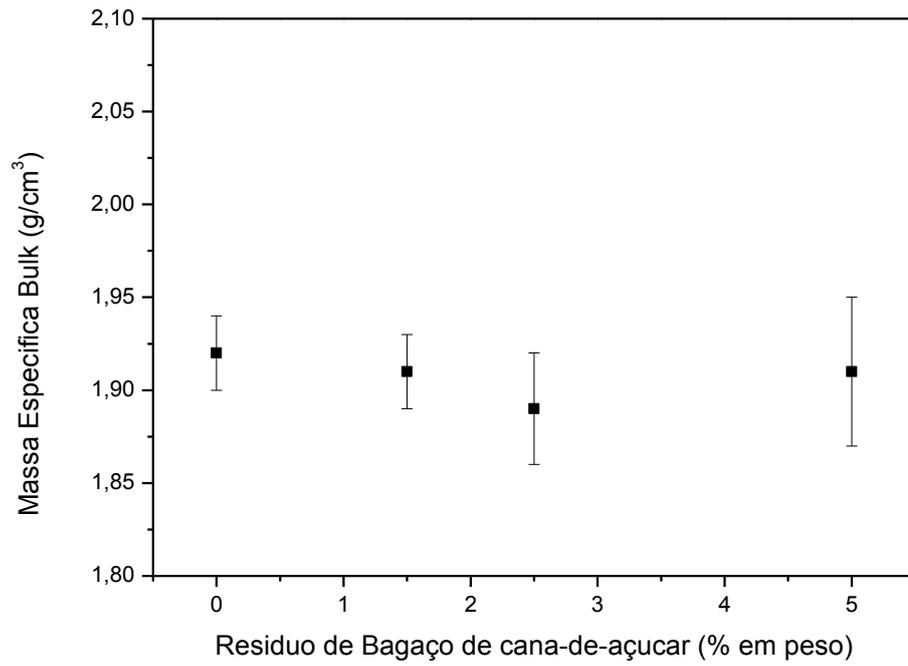
O índice de Hausner das massas cerâmicas corresponde à relação MEVB/MEAG, que está fundamentalmente relacionado a escoabilidade do pó. O índice de Hausner da massa granulada mais próximo da unidade (1) comprova a sua maior escoabilidade e indica uma boa fluidez da massa cerâmica obtida pelo processo via seca. Isto é importante para o preenchimento uniforme da matriz, que é a etapa mais crítica da operação de compactação. Um preenchimento incorreto da matriz (falta de uniformidade) é a causa principal da maioria dos defeitos nas peças cerâmicas (Sampaio et al., 2007).

### 4.3 – Propriedades após processo de secagem

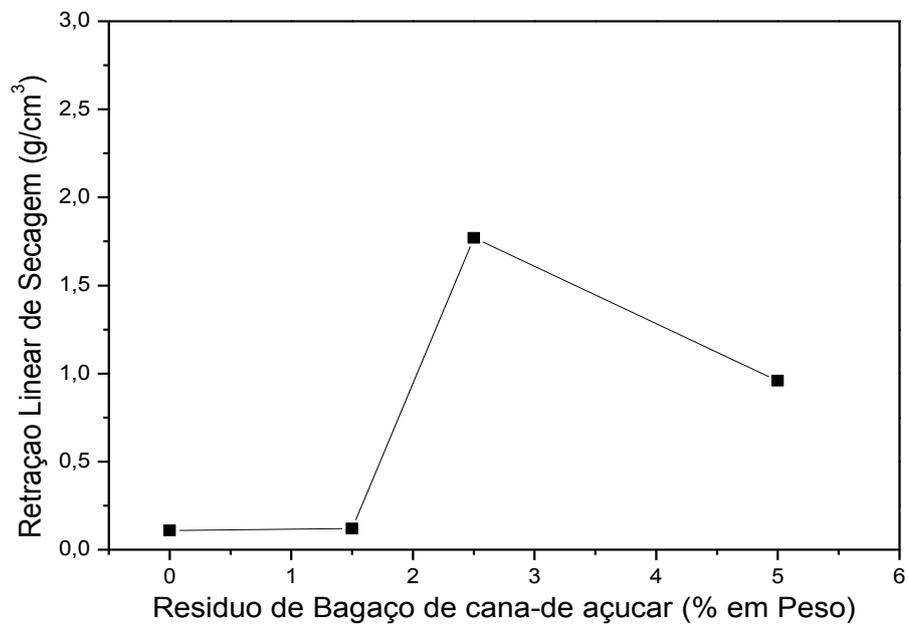
A Tabela 4.4 apresenta os valores de retração linear de secagem (RLs) e a massa específica bulk (MEB) dos corpos cerâmicos. O comportamento destas propriedades é melhor visualizado nas Figuras 4.12 e 4.13.

**Tabela 4.4 – Propriedades dos corpos cerâmicos após secagem.**

| Massa Cerâmica | Propriedades de Secagem  |        |         |        |
|----------------|--------------------------|--------|---------|--------|
|                | MEB (g/cm <sup>3</sup> ) |        | RLs (%) |        |
| <b>MA0</b>     | 1,92                     | ± 0,02 | 0,11    | ± 0,07 |
| <b>MA1</b>     | 1,91                     | ± 0,02 | 0,12    | ± 0,18 |
| <b>MA2</b>     | 1,89                     | ± 0,03 | 1,77    | ± 0,85 |
| <b>MA5</b>     | 1,91                     | ± 0,04 | 0,96    | ± 0,58 |



**Figura 4.12 – Massa específica Bulk dos corpos cerâmicos após secagem.**



**Figura 4.13 - Retração linear dos corpos cerâmicos após secagem.**

Podemos observar que o efeito da adição do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar pouco influenciou a massa específica bulk dos corpos cerâmicos, obtendo assim pouca variação nos resultados do empacotamento das massas granuladas. Verifica-se também que os corpos cerâmicos com maior quantidade de resíduo de bagaço de cana-de-açúcar (MA2 e MA5) apresentaram um maior valor de retração linear durante o processo de secagem. Já os corpos de prova (MA0 e MA1) isento de resíduo e com 1,5% de resíduo, apresentaram baixo valor de retração linear durante o processo de secagem. Isto é importante uma vez que contribui para evitar trincas, fissuras e empenamento no corpo cerâmico.

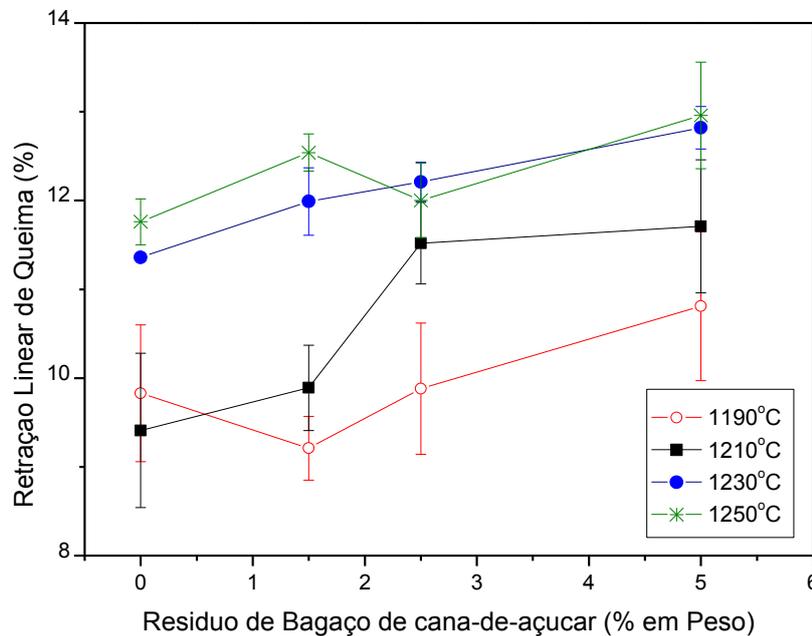
#### 4.4 – Propriedades tecnológicas após sinterização

No presente trabalho foram determinadas as seguintes propriedades tecnológicas das peças cerâmicas sinterizadas: retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e resistência à tração.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de retração linear de queima (RLs) das peças cerâmicas incorporadas com até 5 % em peso de resíduo de Bagaço de cana-de-açúcar, sinterizadas entre 1190°C e 1250°C. Para melhor visualização do efeito da adição do resíduo e da temperatura de sinterização, foi construído o gráfico da retração linear, conforme mostrado na Figura 4.14.

**Tabela 4.5 – Retração linear (RLs) das peças cerâmicas.**

| Amostras   | Retração Linear de Queima (%) |      |        |      |        |      |        |      |
|------------|-------------------------------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
|            | 1190°C                        | DP   | 1210°C | DP   | 1230°C | DP   | 1250°C | DP   |
| <b>MA0</b> | 9,83                          | 0,77 | 9,41   | 0,87 | 11,36  | 0,04 | 11,76  | 0,26 |
| <b>MA1</b> | 9,21                          | 0,36 | 9,89   | 0,48 | 11,99  | 0,38 | 12,54  | 0,21 |
| <b>MA2</b> | 9,88                          | 0,74 | 11,52  | 0,46 | 12,21  | 0,22 | 12,00  | 0,42 |
| <b>MA5</b> | 10,81                         | 0,84 | 11,71  | 0,75 | 12,82  | 0,24 | 12,96  | 0,60 |



**Figura 4.14 – Retração linear de queima em função da adição do resíduo e da temperatura de sinterização.**

A figura 4.14, apresenta resultados de retração linear das peças cerâmicas sinterizadas e incorporadas com até 5% de RCBCA. Os resultados mostram que a retração linear é influenciada tanto pela adição do resíduo, quanto pela temperatura de sinterização. O efeito da temperatura de queima foi o de aumentar o valor da retração linear das peças cerâmicas, independentemente do teor de RCBCA incorporado. Em 1190°C a massa (MA0) apresenta RLs = 9,83 %, enquanto que as peças incorporadas apresentam valores de RLs = 9,88% (MA2) – 10,81% (MA5). Em 1210°C a massa cerâmica de referência (MA0) apresenta RLs = 9,41 %, enquanto que as peças incorporadas apresentam valores de RLs = 11,52 % (MA2) – 11,71 % (MA5). Em 1230°C e 1250°C a retração linear segue o mesmo comportamento anterior. Isto indica claramente que o RCBCA utilizado tende a influenciar significativamente o grau de sinterização das peças cerâmicas. As razões para isso estão relacionadas fundamentalmente às suas composições químico-mineralógicas. Quando comparado ao quartzo, o resíduo de rocha ornamental é mais rico em compostos fundentes ( $K_2O + Fe_2O_3 + CaO$ ). Isto resulta na formação de uma maior

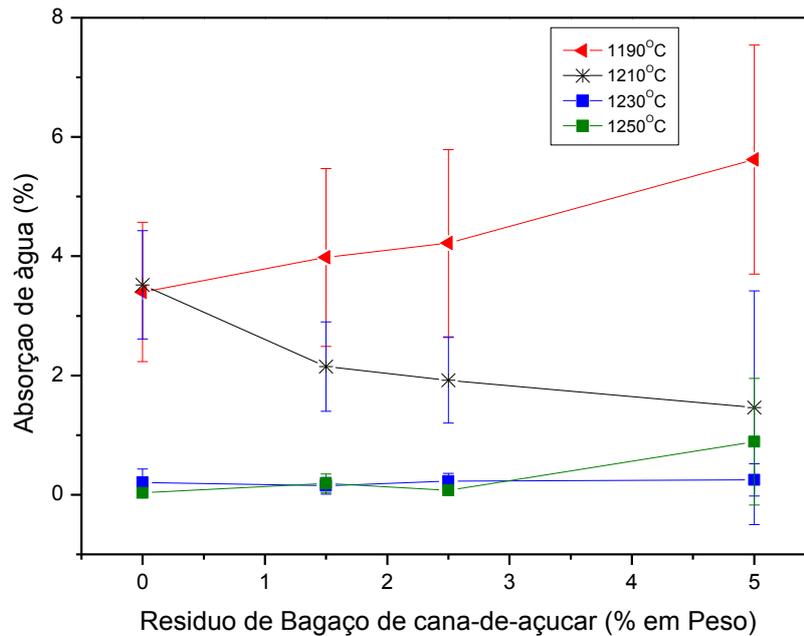
quantidade de fase vítrea de menor viscosidade, que contribui para maior densificação das peças cerâmicas.

Verifica-se também pra todas as massas cerâmicas que o efeito da temperatura de sinterização é o de aumentar a retração linear das peças. Este efeito se deve a maior densificação provocada pela menor viscosidade da fase vítrea, que resulta numa maior sinterabilidade das peças.

Na Tabela 4.6 são apresentados os valores de absorção de água (AA) das peças cerâmicas incorporadas com até 5% em peso de RCBCA, sinterizadas entre 1190°C á 1250°C. Para melhor visualização do efeito da adição do resíduo e da temperatura de sinterização, foi construído o gráfico da absorção de água, conforme mostrado na Figura 4.15.

**Tabela 4.6 – Absorção de Água (AA) das peças cerâmicas.**

| Amostras   | Absorção de Água (%) |      |        |      |        |      |        |      |
|------------|----------------------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
|            | 1190°C               | DP   | 1210°C | DP   | 1230°C | DP   | 1250°C | DP   |
| <b>MA0</b> | 3,43                 | 1,17 | 3,51   | 0,91 | 0,21   | 0,22 | 0,03   | 0,02 |
| <b>MA1</b> | 3,98                 | 1,49 | 2,15   | 0,75 | 0,16   | 0,14 | 0,17   | 0,16 |
| <b>MA2</b> | 4,22                 | 1,57 | 1,92   | 0,72 | 0,21   | 0,13 | 0,07   | 0,05 |
| <b>MA5</b> | 5,62                 | 1,92 | 1,46   | 1,96 | 0,25   | 0,27 | 0,89   | 1,06 |



**Figura 4.15 – Absorção de água em função da adição do resíduo e temperatura de sinterização.**

Os resultados mostram que os valores de absorção de água das peças cerâmicas são fortemente influenciados pela adição do RCBCA e pela temperatura de sinterização. Em geral tem-se um aumento da absorção de água com a adição do resíduo. No entanto, em 1210°C tem-se o efeito contrário, ou seja, a diminuição da absorção de água com a adição do resíduo. Por outro lado, o efeito da temperatura de sinterização é o de diminuir a absorção de água devido a maior densificação das peças, alcançando um valor mínimo de 0,03% em 1250°C. Este comportamento pode ser atribuído à maior formação de fase líquida. Essa fase líquida preenche os poros abertos causando a diminuição da porosidade das peças cerâmicas. Isto está de acordo com os resultados de retração linear.

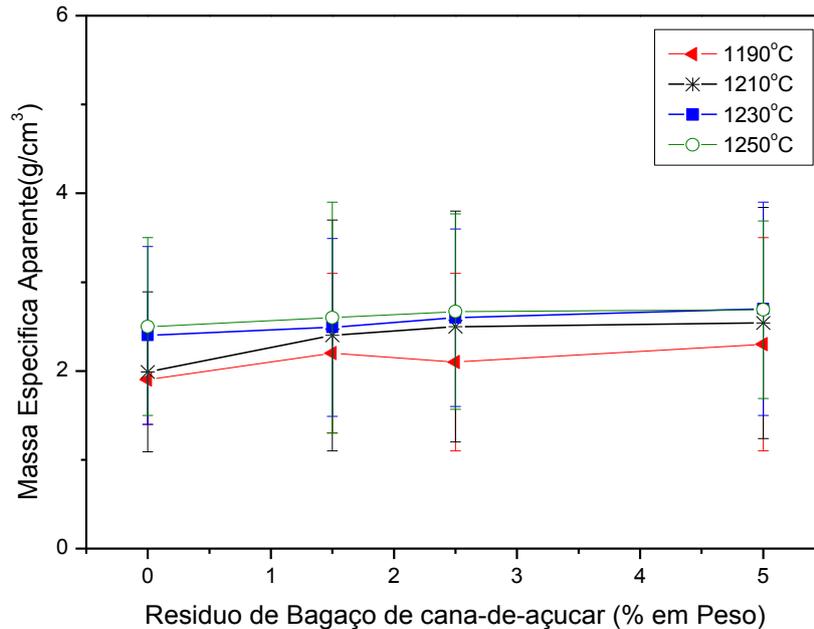
Segundo as normas EN 176, ISO 13006 e ABNT para absorção de água, os corpos de prova sinterizados na temperatura de 1190°C com adição de 0% de cinza a 5% cinza podem ser classificados como piso de baixa absorção. Os corpos de prova sinterizados a 1210°C com a adição de 0% de cinza a 5% de cinza podem ser classificados como grês porcelanato. Já os corpos de prova sinterizados a 1230°C e 1250°C com adição de 0% de cinza a 5% de cinza podem ser classificados como porcelanato.

A absorção de água é um dos parâmetros dos revestimentos cerâmicos, que permitem seu enquadramento com segurança no contexto das normas nacionais e internacionais.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de massa específica aparente (MEA) das peças cerâmicas incorporadas com até 5 % em peso de RCBCA sinterizadas entre 1190°C á 1250°C. Para melhor visualização do efeito da adição do resíduo e da temperatura de sinterização, foi construído o gráfico da massa específica aparente, conforme mostrado na Figura 4.16.

**Tabela 4.7 – Massa específica Aparente (MEA) das peças cerâmicas.**

| Amostras   | Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> ) |      |        |      |        |      |        |      |
|------------|--|------|--------|------|--------|------|--------|------|
|            | 1190°C   | DP   | 1210°C | DP   | 1230°C | DP   | 1250°C | DP   |
| <b>MA0</b> | 1,85   | 0,54 | 1,91   | 0,98 | 2,40   | 1,80 | 2,54   | 1,87 |
| <b>MA1</b> | 2,19   | 0,91 | 2,35   | 1,37 | 2,45   | 1,79 | 2,55   | 1,39 |
| <b>MA2</b> | 2,05   | 1,04 | 2,44   | 1,34 | 2,47   | 1,81 | 2,57   | 2,06 |
| <b>MA5</b> | 2,32   | 1,27 | 2,45   | 1,37 | 2,53   | 1,27 | 2,59   | 1,39 |



**Figura 4.16 – Massa específica aparente em função da adição do resíduo e da temperatura de sinterização.**

Fazendo a comparação das massas em relação à adição de resíduo e temperatura de sinterização, observamos que o efeito da temperatura de queima foi o de aumentar a massa específica aparente, independentemente do teor de RCBCA incorporado. Este comportamento está fundamentalmente relacionado com a maior formação de fase líquida com o aumento da temperatura de sinterização. Além disso, acontece uma melhor distribuição desta fase no interior da peça cerâmica.

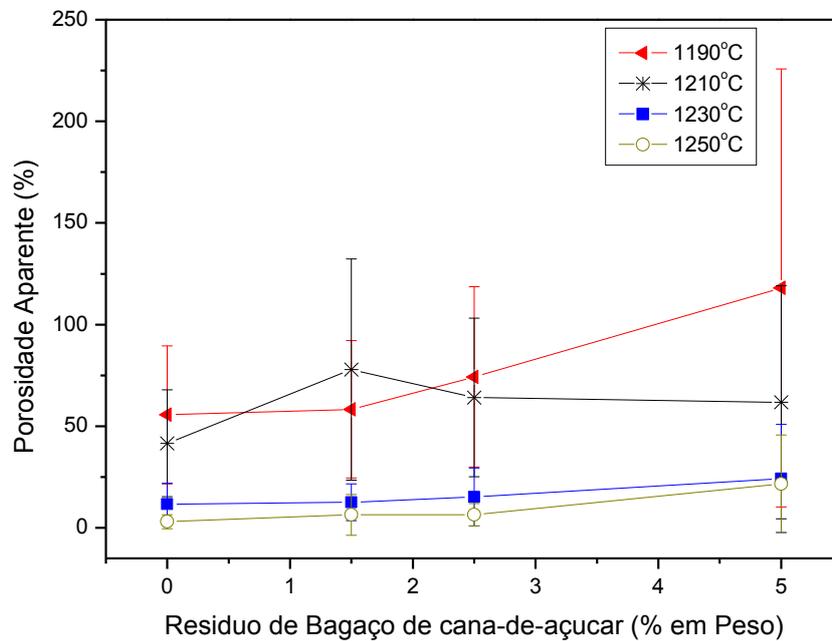
Podemos verificar ainda que as massas cerâmicas obtiveram poucas mudanças nos valores da massa específica aparente em função da incorporação de RCBCA, sendo observado que o maior valor obtido foi para a massa MA5 com 5% de resíduo incorporado (com valor de  $2,59 \text{ g/cm}^3$  a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o temos com menor valor obtido a massa MA0 sem adição de resíduo (com valor de  $1,85 \text{ g/cm}^3$  a  $1190 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Esses resultados nos mostram que essa propriedade dos corpos cerâmicos foi pouco modificada com a incorporação de RCBCA nas massas cerâmicas, mesmo para as massas com maior percentual de incorporação.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de porosidade aparente (PA) das peças cerâmicas incorporadas com até 5 % em peso de RCBCA sinterizadas entre

1190°C á 1250°C. Para melhor visualização do efeito da adição do resíduo e da temperatura de sinterização, foi construído o gráfico da porosidade aparente, conforme mostrado na Figura 4.17.

**Tabela 4.8 – Porosidade Aparente (PA) das peças cerâmicas.**

| Amostras   | Porosidade Aparente (%) |        |        |       |        |       |        |       |
|------------|-------------------------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
|            | 1190°C                  | DP     | 1210°C | DP    | 1230°C | DP    | 1250°C | DP    |
| <b>MA0</b> | 55,61                   | 33,94  | 41,63  | 26,31 | 11,72  | 10,20 | 3,04   | 3,48  |
| <b>MA1</b> | 58,29                   | 33,80  | 77,94  | 54,40 | 12,53  | 9,06  | 6,40   | 10,0  |
| <b>MA2</b> | 74,24                   | 44,37  | 64,14  | 38,99 | 15,13  | 14,25 | 6,43   | 5,53  |
| <b>MA5</b> | 118,07                  | 107,75 | 61,82  | 57,35 | 24,26  | 26,59 | 21,68  | 23,98 |



**Figura 4.17 – Porosidade aparente em função da adição de resíduo e da temperatura de sinterização**

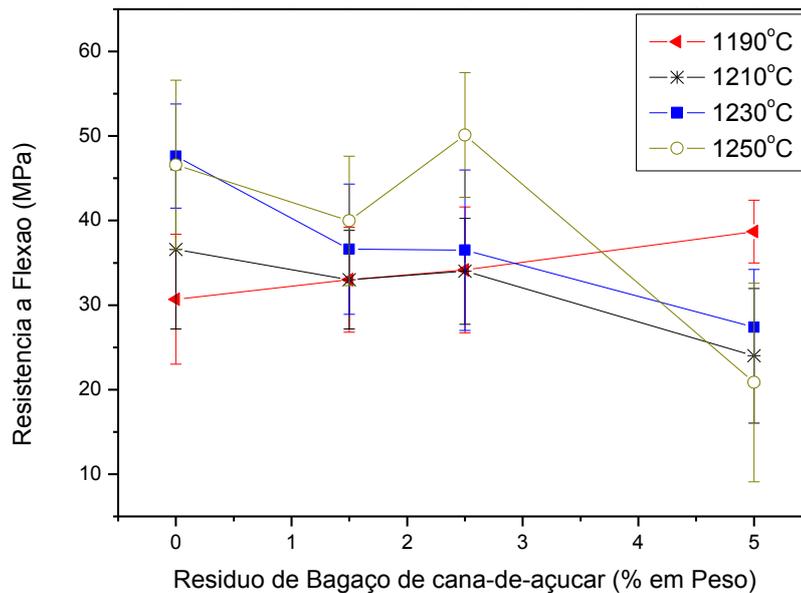
A porosidade aparente está relacionada à quantidade de poros que se formam durante a queima nas peças cerâmicas. E os resultados de porosidade estão mostrados na figura 4.17.

Podemos observar o comportamento da porosidade aparente em função da temperatura de sinterização e percentual de RCBCA adicionado na massa cerâmica. Fazendo uma comparação das massas podemos visualizar que entre as massas MA0 e MA5 houve um aumento significativo nos valores de porosidade aparente nas temperaturas de sinterização tendo uma variação. Em 1190°C (55,61 % para MA0 e 118,07 % para MA5), na temperatura de 1230°C (11,72 % para MA0 e 27,26 para MA5) e em 1250°C (3,04 % para MA0 e 21,68 para MA5). Já na temperatura de 1210°C ocorreu uma queda no percentual de porosidade aparente entre as massas MA1 e MA5 variando de (77,94 para MA1 e 61,82 para MA5). O comportamento da porosidade aparente segue o comportamento da absorção de água.

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores de resistência à flexão das peças cerâmicas incorporadas com até 5 % em peso de RCBCA sinterizadas entre 1190°C à 1250°C. Para melhor visualização do efeito da adição do resíduo e da temperatura de sinterização, foi construído o gráfico de resistência à flexão, conforme mostrado na Figura 4.18.

**Tabela 4.9 – Resistência à flexão das peças cerâmicas.**

| Amostras   | Resistência a Flexão (MPa) |      |        |      |        |      |        |       |
|------------|----------------------------|------|--------|------|--------|------|--------|-------|
|            | 1190°C                     | DP   | 1210°C | DP   | 1230°C | DP   | 1250°C | DP    |
| <b>MA0</b> | 30,69                      | 7,68 | 36,59  | 9,43 | 47,63  | 6,17 | 46,59  | 10,00 |
| <b>MA1</b> | 33,00                      | 6,20 | 33,00  | 5,83 | 36,61  | 7,70 | 39,97  | 7,65  |
| <b>MA2</b> | 34,16                      | 7,45 | 34,00  | 6,26 | 36,50  | 9,50 | 50,13  | 7,36  |
| <b>MA5</b> | 38,70                      | 3,71 | 24,00  | 7,95 | 27,40  | 6,83 | 20,85  | 11,75 |



**Figura 4.18 – Resistência à flexão em função da adição do resíduo e da temperatura de sinterização.**

A tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas em função do conteúdo de RCBCA é mostrada na figura 4.18, podemos observar que a tensão de ruptura à flexão apresenta uma tendência de queda com a adição do RCBCA. Este comportamento pode estar relacionado, principalmente, com a porosidade criada com a incorporação do resíduo na massa cerâmica. Além disso, com a incorporação do resíduo na massa cerâmica ocorre também a introdução de partículas de materiais não plásticos como a sílica e o quartzo. Estas partículas introduziram trincas e também porosidade no corpo cerâmico. Isto pode estar contribuindo para a queda nos valores de tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas.

Na comparação dos dados de tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização, podemos visualizar que ocorre um aumento com o aumento da temperatura de sinterização para as massas MA0, MA1 e MA2. Este comportamento deve-se à maior formação de fase vítrea que preenche os poros, e quando resfriado tende a unir e aproximar as partículas da peça sinterizada, deixando a peça mais densa e assim mais resistente.

Já na massa MA5 ocorre uma queda nos resultados de tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização (com valor de 38,70 á 1190°C, e

20,85 á 1250°C). A razão para isso pode ser explicada pela maior porosidade, existente nas peças, o chamado fenômeno do “Coração negro” que consiste em uma região escura (geralmente cinza) que se estende paralelamente à face e próxima a meia altura da espessura, ao longo da peça. A sua origem está relacionada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxido de ferro. O que encontramos em abundancia no RCBCA (Biffi, 2000).

De acordo com a norma NBR 13818, a tensão de ruptura à flexão para peças de revestimento cerâmico com espessura inferior a 7,5 mm deve ser  $\geq 35$  MPa. Como podemos observar na figura 4.18, as peças cerâmicas referentes à massa MA0 atinge essa especificação a partir de 1210°C. Nas peças referentes à massa MA1 e MA2, atingem essa especificação somente a partir de 1230°C. Já as peças referentes à massa MA5 só atingem essa especificação em 1190°C, a partir daí apresentam uma queda significativa na tensão de ruptura à flexão.

#### **4.5 – Análise microestrutural das peças sinterizadas**

As propriedades dos materiais cerâmicos são essencialmente dependentes da microestrutura sinterizada. No caso específico do material cerâmico, objeto do presente trabalho, a análise microestrutural contribuirá para o maior entendimento do comportamento das propriedades estudadas em função da adição de RCBCA e temperatura de sinterização.

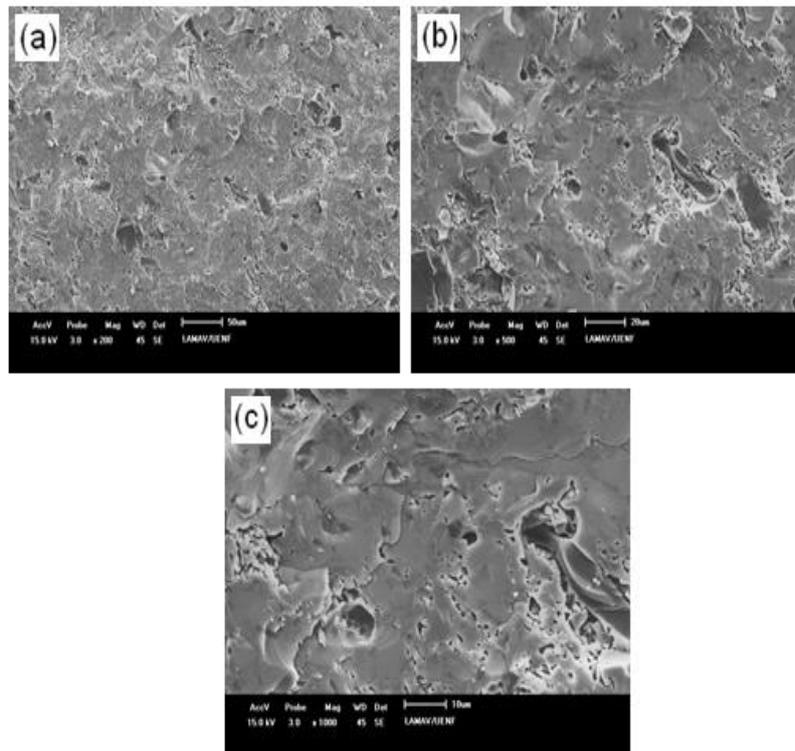
Nas Figuras a seguir são apresentadas uma série de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura via imagens de elétrons secundários das superfícies de fratura para as amostras das massas cerâmicas MA0 (massa cerâmica de referência), MA1 (com 1,5 % em peso de resíduo), MA2 (com 2,5 % em peso de resíduo) e MA5 (com 5 % em peso de resíduo), para as temperaturas de sinterização empregadas variando de 1190°C á 1250°C.

As Figuras 4.19 a 4.22 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças preparadas com a massa cerâmica de referência MA0 (0% de RCBCA) queimadas em diferentes temperaturas.

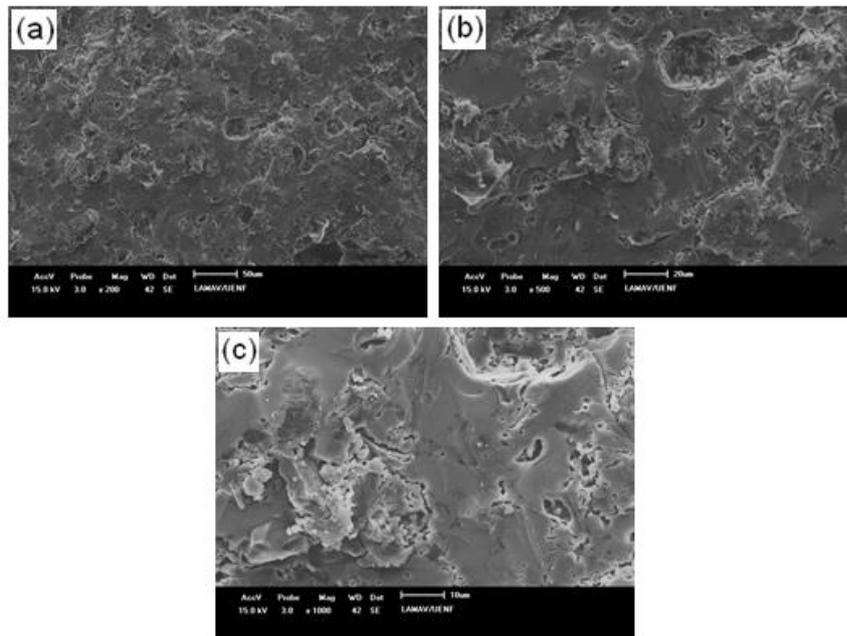
Entre 1190°C e 1210°C, (figuras 4.19 e 4.20), nota-se uma textura altamente

grosseira (rugosa), e com quantidade relativamente alta de porosidade aberta na estrutura do material, devido à baixa temperatura de sinterização.

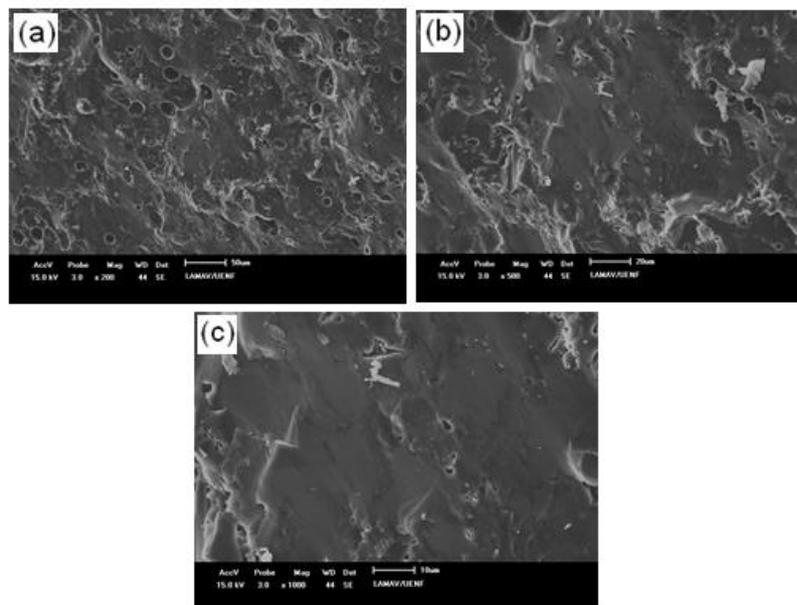
Em 1230°C e 1250°C, (figuras 4.21 e 4.22), pode ser observado que a estrutura caminha para uma maior densificação. A porosidade começa a reduzir e a superfície de fratura muda seu aspecto, tornando-se mais densa e menos rugosa. Nesta faixa de temperatura, ocorre maior formação de fase líquida. Essa fase líquida formada se distribui melhor pela estrutura promovendo uma redução gradativa do volume de poros e uma maior retração da estrutura. Assim temos uma estrutura mais densa e mais resistente.



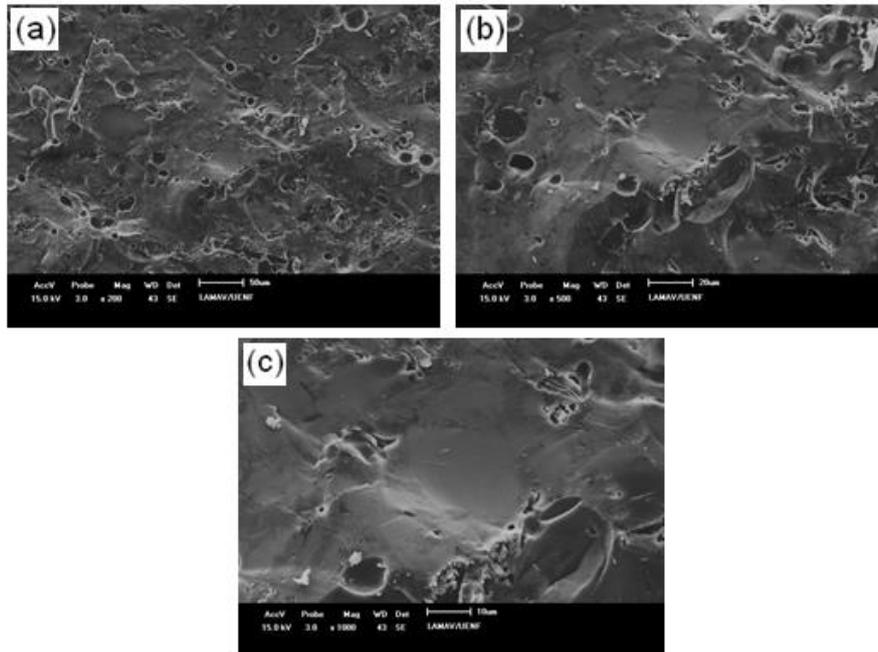
**Figura 4.19 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA0 queimada à temperatura de 1190°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.20 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA0 queimada à temperatura de 1210°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.21 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA0 queimada à temperatura de 1230°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



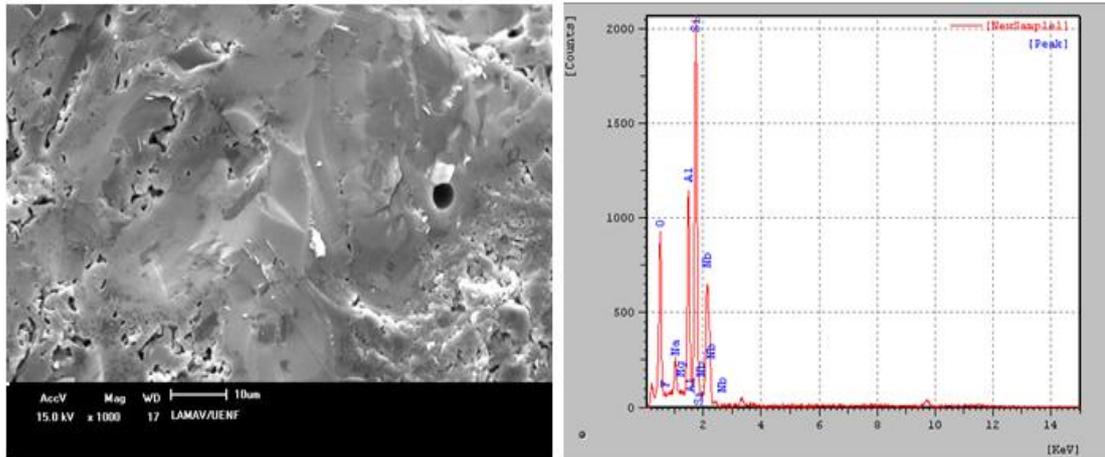
**Figura 4.22 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA0 queimada à temperatura de 1250°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**

As Figuras 4.23 a 4.26 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura e o espectro de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), para as peças preparadas com a massa cerâmica de referência MA0 (0% de RCBCA) queimadas em diferentes temperaturas.

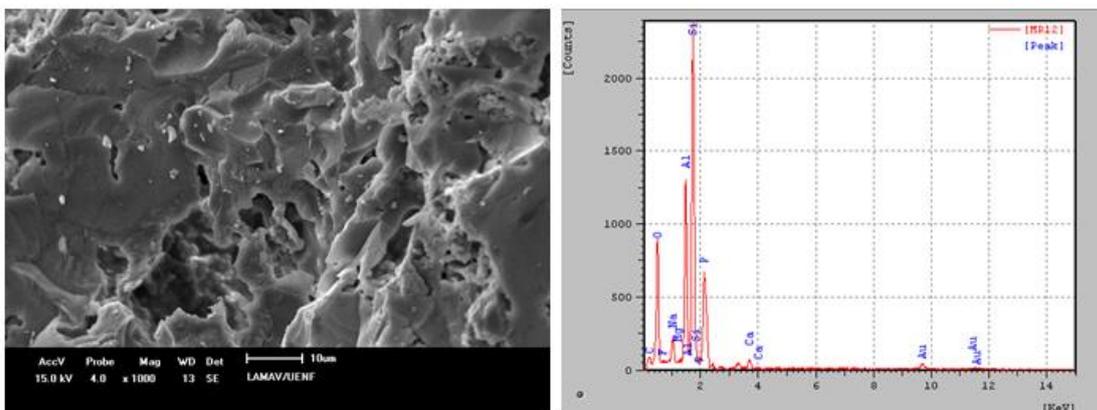
As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam a superfície de fratura e o espectro de EDS das peças queimadas a 1190 °C e 1210°C respectivamente. Nota-se uma superfície de fratura mais rugosa e com presença de poros. O EDS mostra picos intensos de Silício e Alumínio, mesmos que foram identificados para a temperatura de 1210°C. Ainda, picos menores de Oxigênio, Carbono, Sódio, Magnésio, Nióbio, Fosforo e Cálcio, também foram identificados para as duas temperaturas.

Nas figuras 4.25 e 4.256 temos a superfície de fratura e o espectro de EDS das peças queimadas a 1230°C e 1250°C. Observa-se que nestas temperaturas temos uma estrutura mais densificada. O EDS mostra picos intensos de Silício e Alumínio os mesmos que foram identificados para a temperatura de 1250°C. Ainda, picos menores de Oxigênio, Carbono, Sódio, Nióbio e Potássio também foram

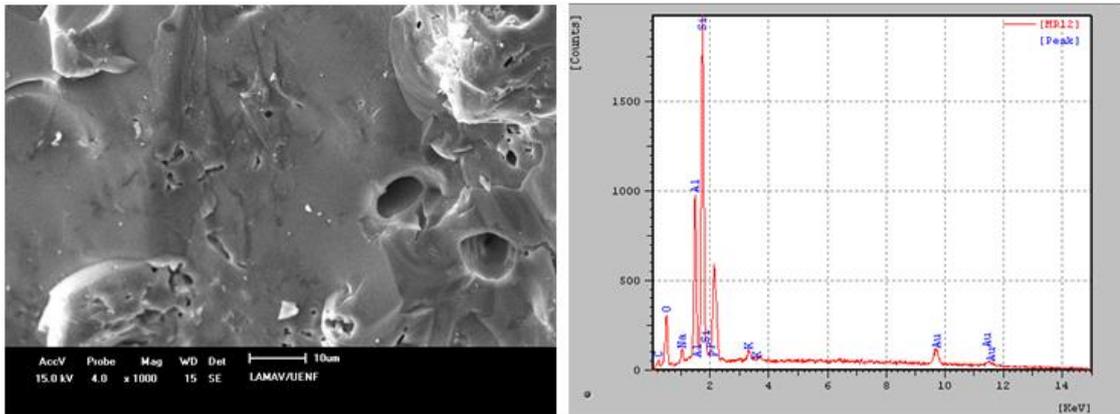
identificados para as duas temperaturas.



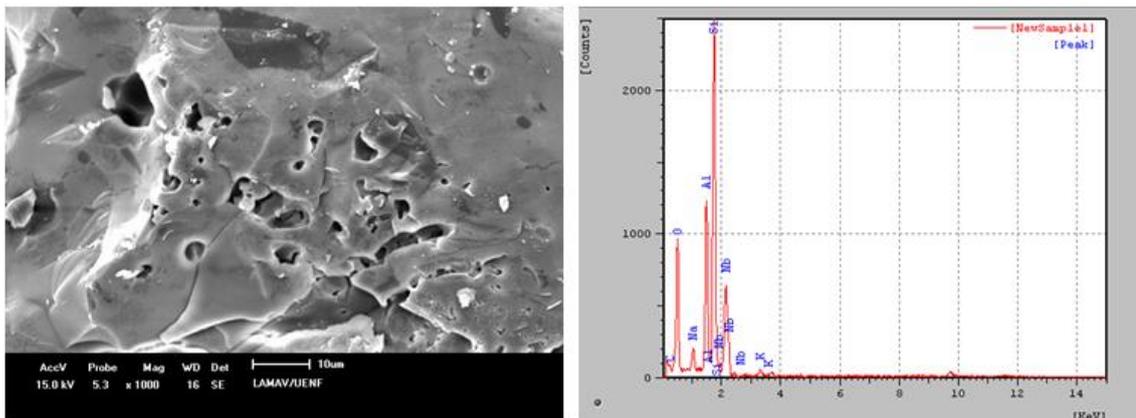
**Figura 4.23 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA0 queimada à temperatura de 1190 °C com ampliação de 1000X.**



**Figura 4.24 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA0 queimada à temperatura de 1210 °C com ampliação de 1000X.**



**Figura 4.25 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA0 queimada à temperatura de 1230 °C com ampliação de 1000X.**



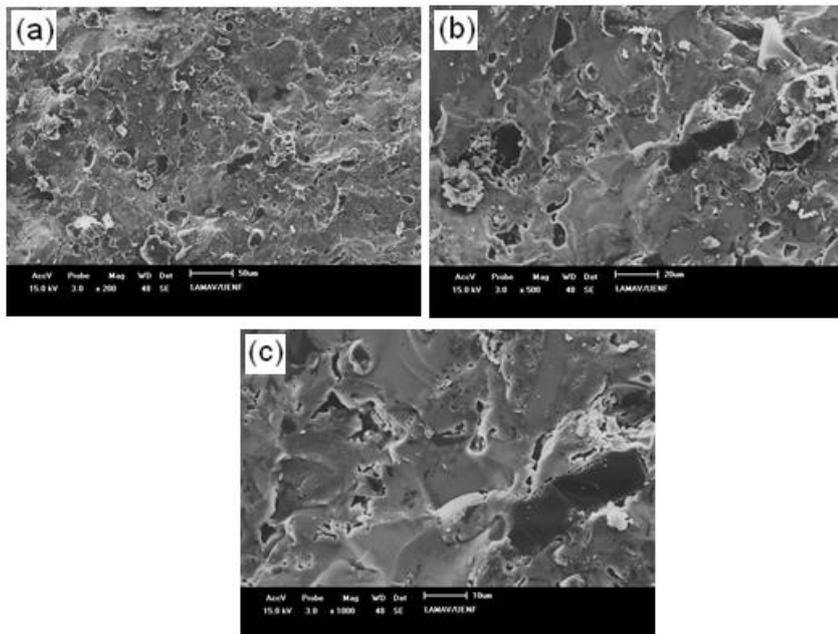
**Figura 4.26 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA0 queimada à temperatura de 1250 °C com ampliação de 1000X.**

As Figuras 4.27 a 4.34 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças preparadas com as massas cerâmicas MA1 (1,5 % de RCBCA) e MA2 (2,5% de RCBCA) queimadas em diferentes temperaturas.

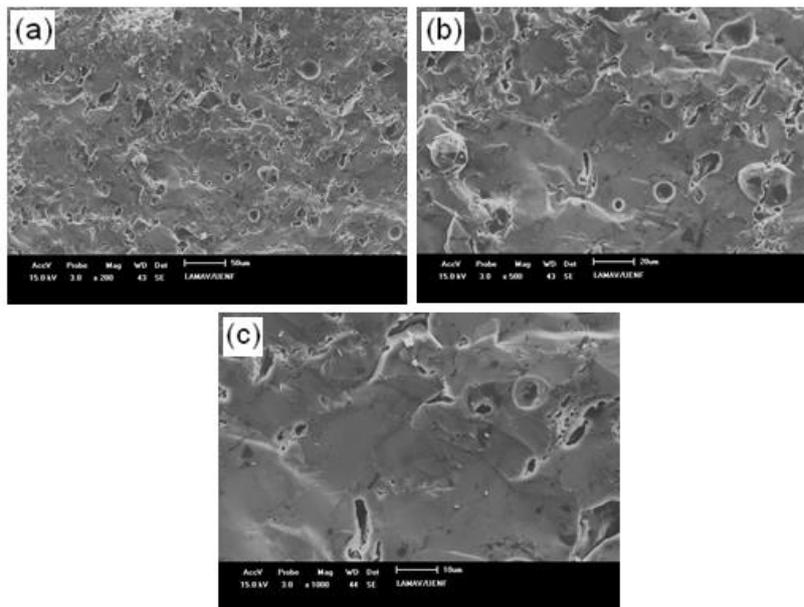
As figuras 4.27 a 4.34 mostram a microestrutura dos corpos cerâmicos referentes às massas MA1 e MA2, respectivamente, sinterizadas entre 1190°C – 1250°C. Podemos observar uma sequencia típica de aumento de densificação em

relação ao aumento de temperatura de sinterização. Este comportamento está relacionado com a maior formação de fase líquida com o aumento de temperatura e também, com a diminuição da viscosidade da fase líquida, que se distribui com mais facilidade pela estrutura das amostras.

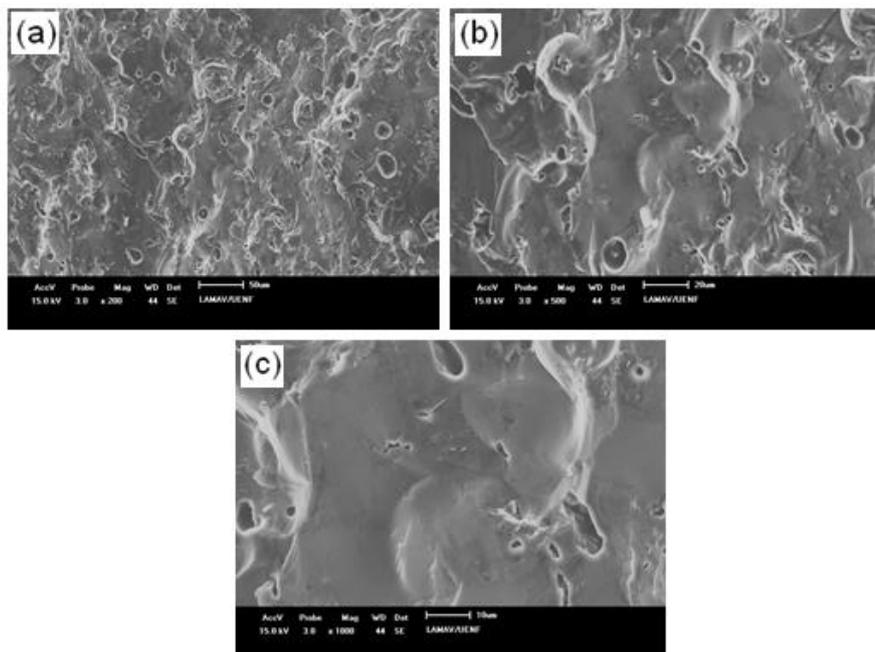
Verificamos também que a superfície da fratura para as maiores temperaturas é caracterizada por uma estrutura mais suave e menos rugosa, mas temos a presença de bolhas de ar, bolhas essas geradas por gases aprisionados no interior da peça durante o processo de sinterização, pode ser observado também poros arredondados principalmente porosidade fechada com o aumento da temperatura de sinterização.



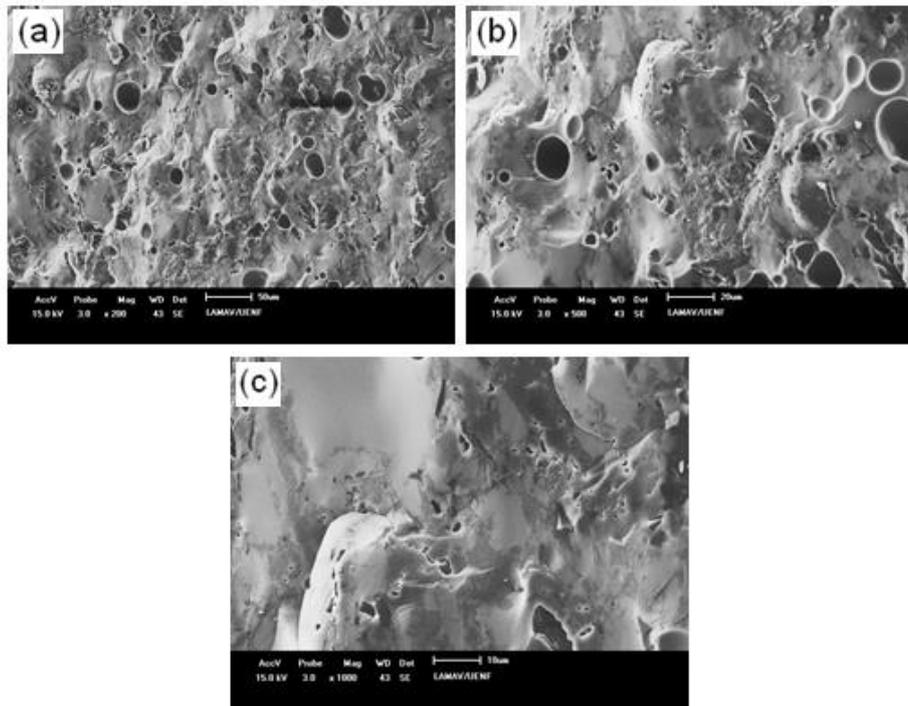
**Figura 4.27 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA1 queimada à temperatura de 1190°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



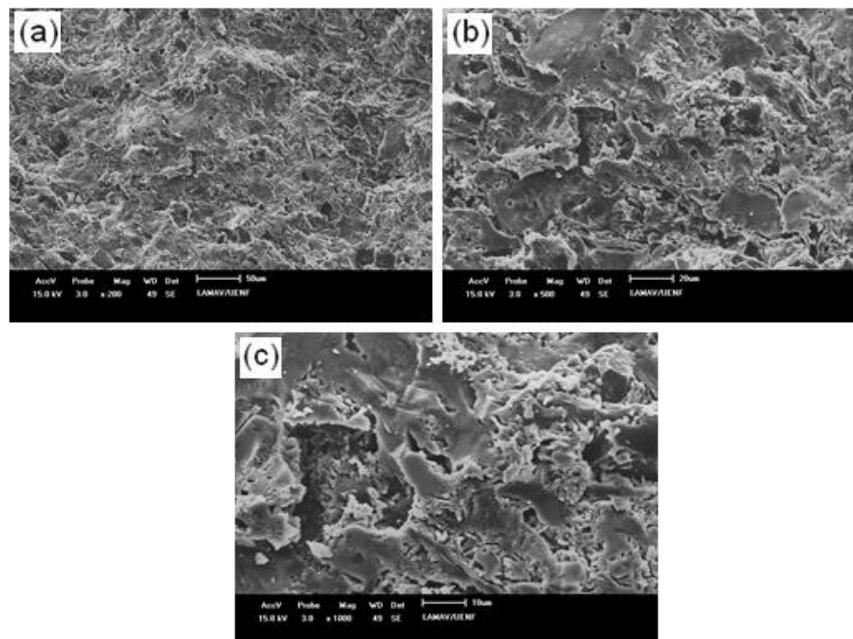
**Figura 4.28 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA1 queimada à temperatura de 1210°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



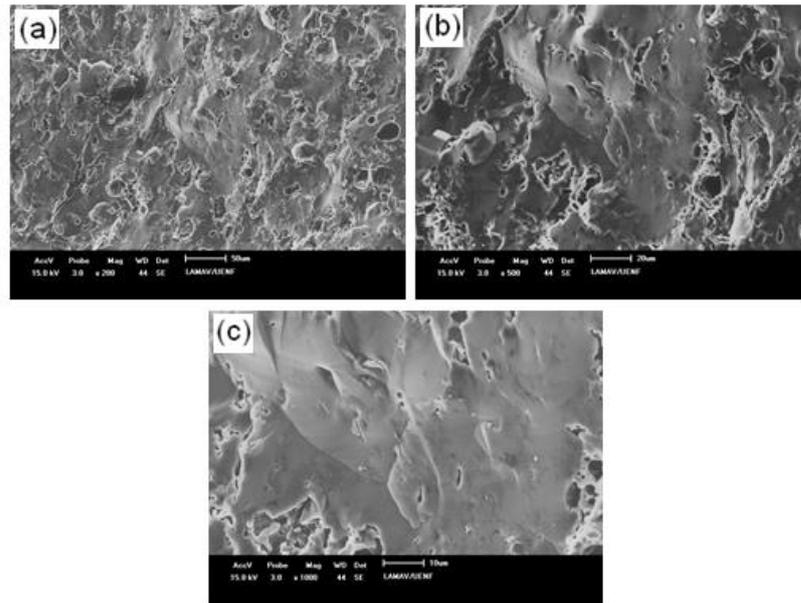
**Figura 4.29 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA1 queimada à temperatura de 1230°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



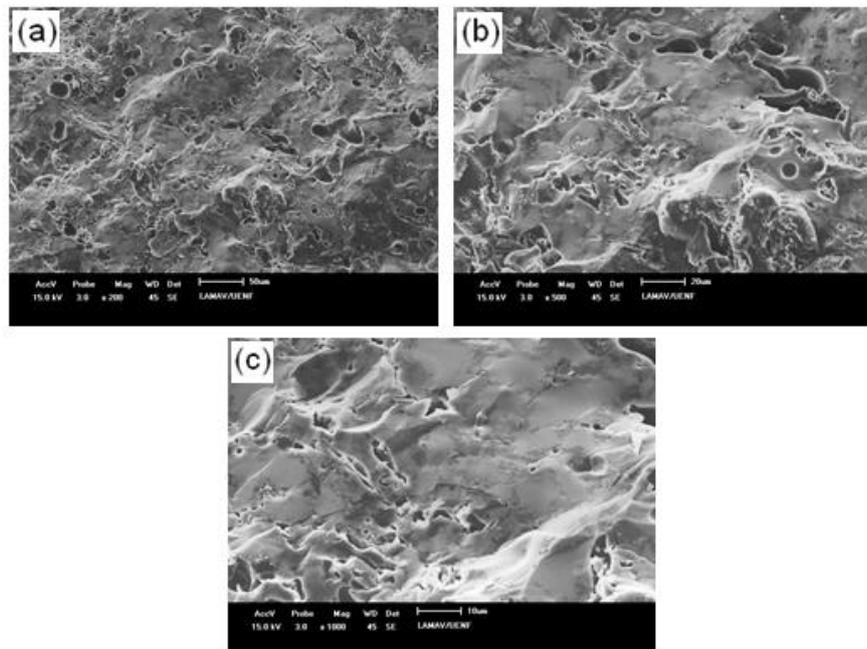
**Figura 4.30 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA1 queimada à temperatura de 1250°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



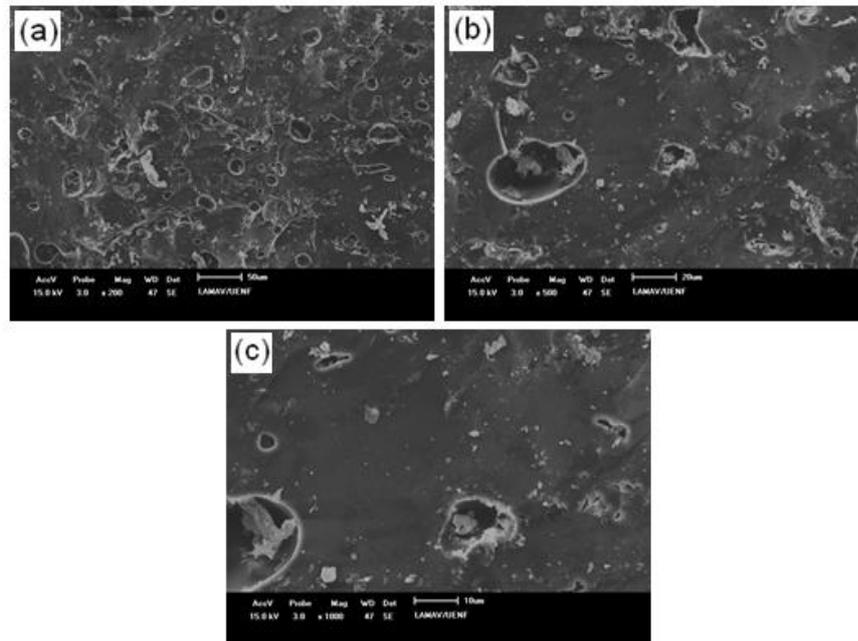
**Figura 4.31 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA2 queimada à temperatura de 1190°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.32 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA2 queimada à temperatura de 1210°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.33 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA2 queimada à temperatura de 1230°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.34 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA2 queimada à temperatura de 1250°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**

As Figuras 4.35 a 4.42 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura e o espectro de EDS para as peças preparadas com as massas cerâmicas MA1 (1,5 % de RCBCA) e MA2 (2,5% de RCBCA) queimadas em diferentes temperaturas.

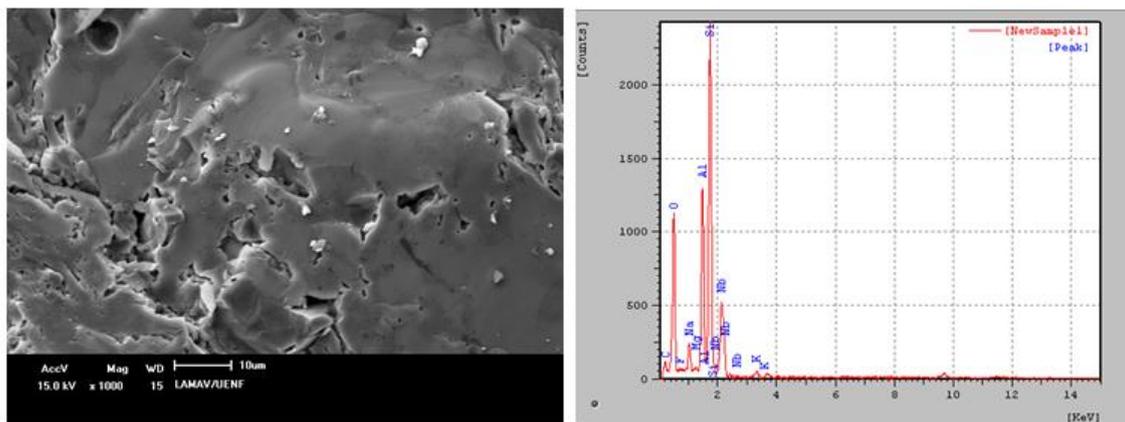
As Figuras 4.35 a 4.42 apresentam a superfície de fratura e o espectro de EDS das massas cerâmicas MA1 e MA2 queimadas de 1190 °C a 1250°C respectivamente. Nota-se uma superfície de fratura mais densa, menos rugosa e com presença de poros. O EDS mostra picos intensos de Silício e Alumínio, para as massas cerâmicas em todas as temperaturas de sinterização.

Encontramos picos menores para massa MA1 em 1190°C (figura 4.35), de Oxigênio, Carbono, Sódio, Magnésio, Nióbio, alumínio e Potássio. Para a massa MA2 em 1190°C (figura 4.39), foram encontrados os mesmos elementos com exceção do Potássio.

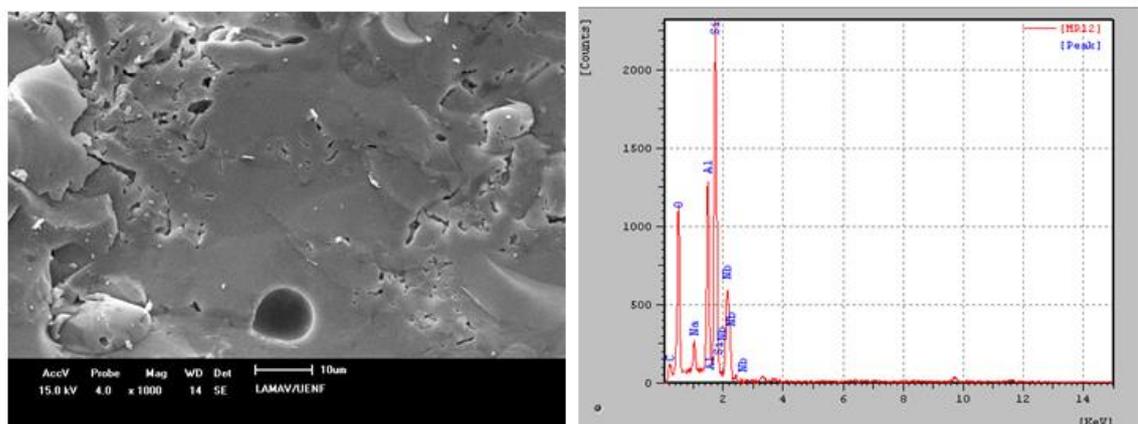
Já em 1210°C para a massa MA1 (figura 4.36), encontramos pequenos picos de Carbono, Oxigênio, Sódio, Nióbio e Alumínio. Na massa MA2 (figura 4.40), encontramos os mesmos elementos e ainda picos de Magnésio e Potássio.

Em 1230°C vemos que a massa MA1 (figura 4.37), obteve Oxigênio, Carbono, Sódio, Magnésio, Alumínio, Nióbio, Potássio e Cálcio, em picos menores e a massa MA2 (figura 4.41), obteve Oxigênio, Carbono, Sódio, Alumínio e Nióbio como elementos em picos menores.

Podemos observar também que para a temperatura de 1250°C as massas MA1 (figura 4.38), e MA2 (figura 4.42), apresentaram picos de Carbono, Oxigênio, Sódio, Magnésio e Alumínio, sendo que a massa MA1 apresentou ainda picos de Potássio e Fósforo.



**Figura 4.35 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA1 queimada à temperatura de 1190 °C com ampliação de 1000X.**



**Figura 4.36 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição**

MA1 queimada à temperatura de 1210 °C com ampliação de 1000X.

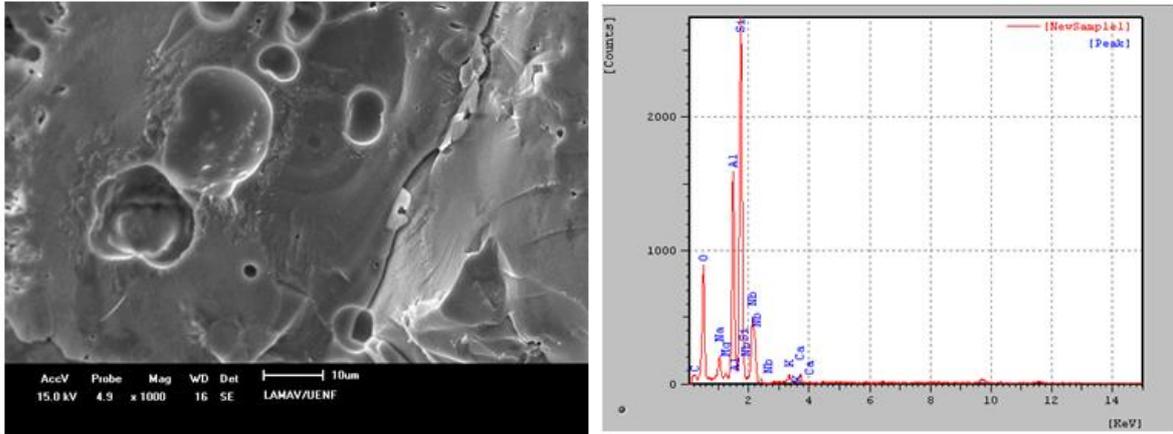


Figura 4.37 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA1 queimada à temperatura de 1230 °C com ampliação de 1000X.

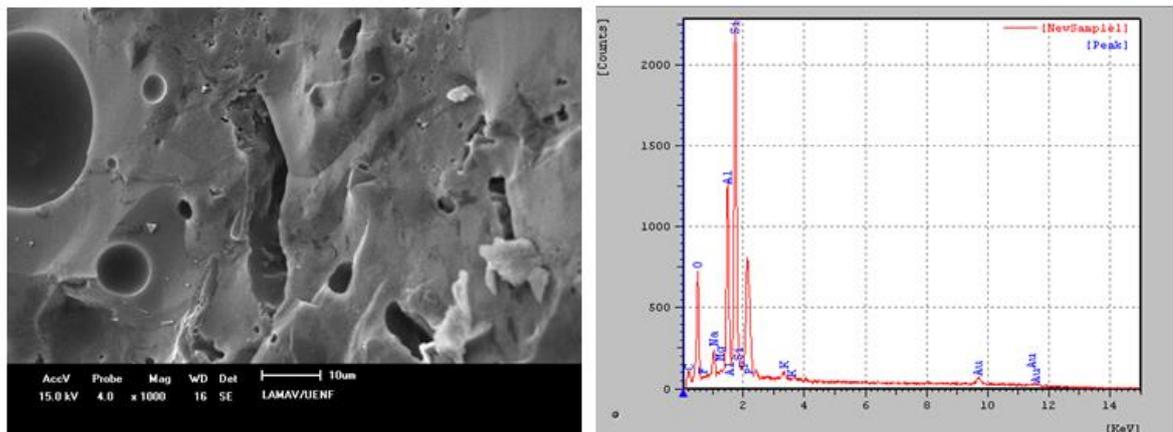


Figura 4.38 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA1 queimada à temperatura de 1250 °C com ampliação de 1000X.

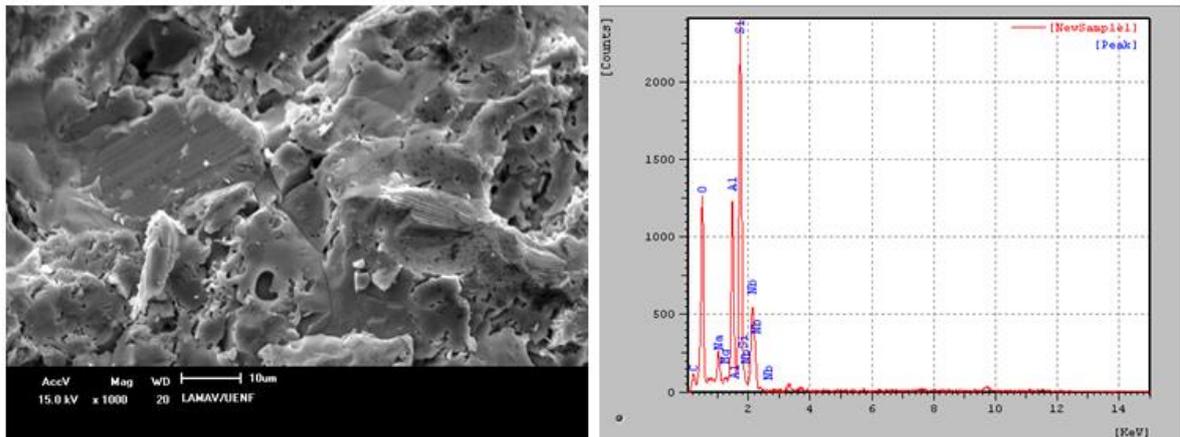


Figura 4.39 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA2 queimada à temperatura de 1190 °C com ampliação de 1000X.

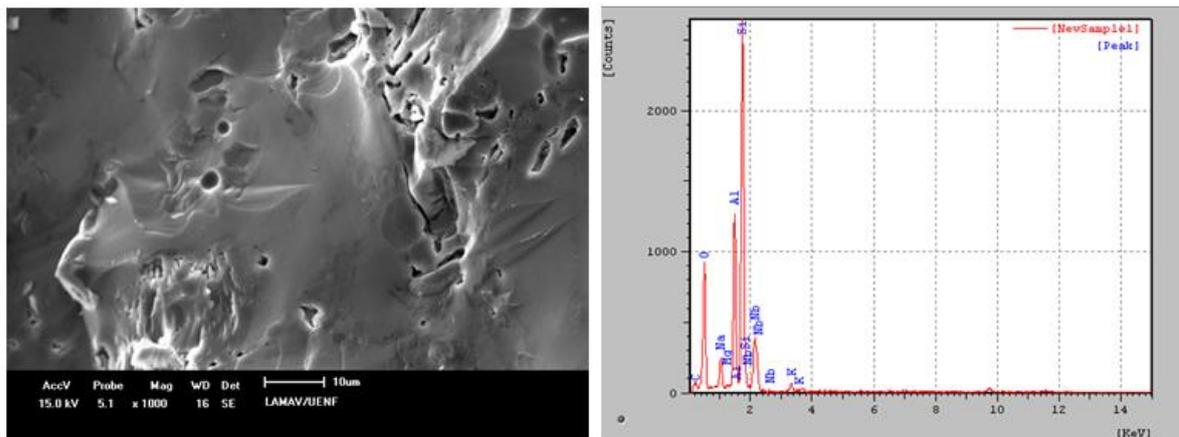
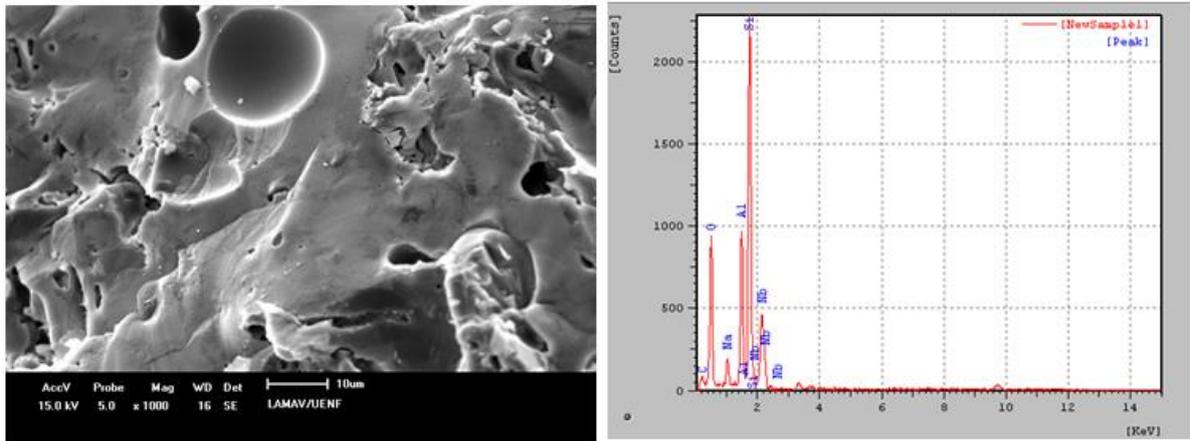
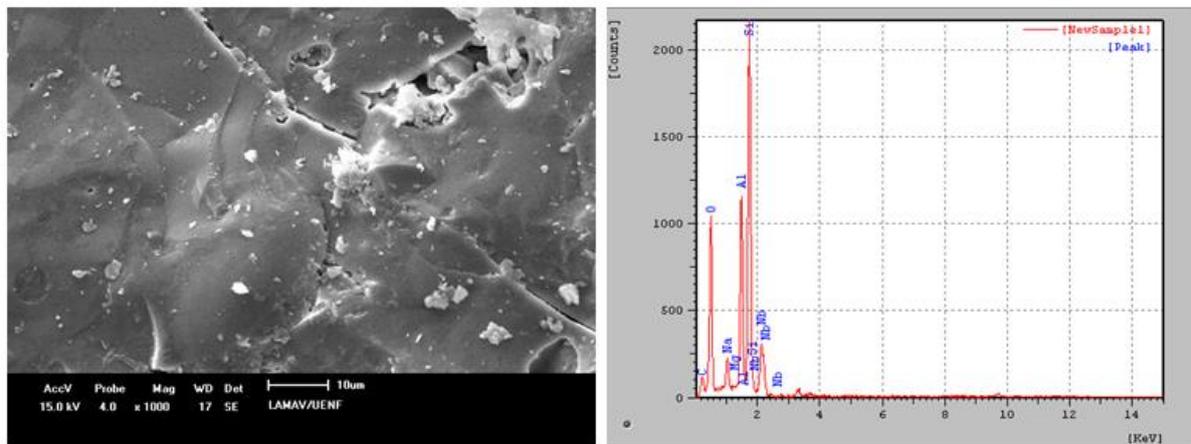


Figura 4.40 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA2 queimada à temperatura de 1210 °C com ampliação de 1000X.



**Figura 4.41 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA2 queimada à temperatura de 1230 °C com ampliação de 1000X.**



**Figura 4.42 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA2 queimada à temperatura de 1250 °C com ampliação de 1000X.**

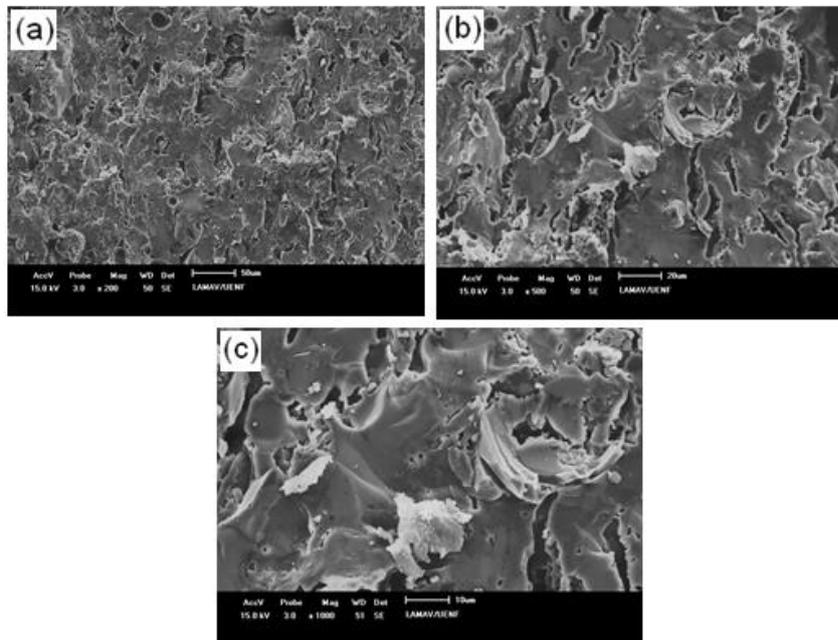
As Figuras 4.43 a 4.46 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças preparadas com a massa cerâmica MA5 (5 % de RCBCA) queimadas em diferentes temperaturas.

Em 1190°C (figura 4.43), nota-se uma superfície de fratura rugosa, com presença de poros e partícula de quartzo.

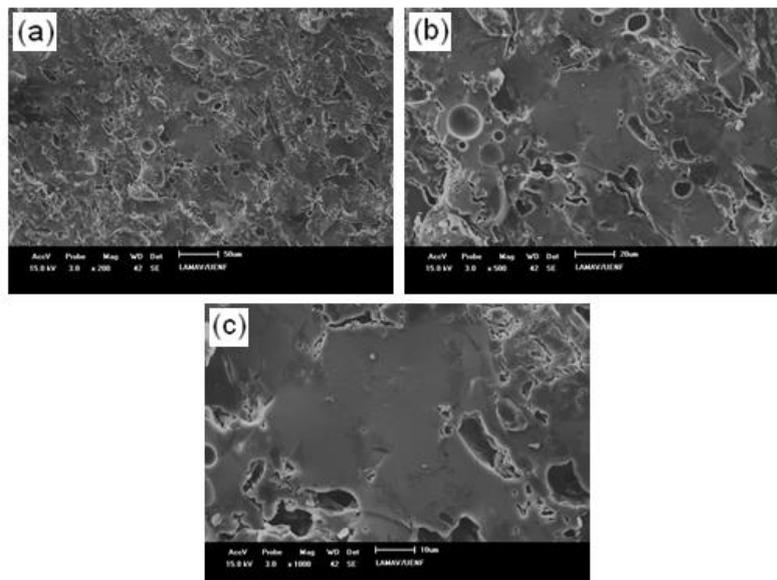
Em 1210°C e 1230°C (figuras 4.44 e 4.45) temos uma superfície de fratura

mais plana e densificada mais com quantidade relativamente alta de porosidade, e presença de bolhas de ar.

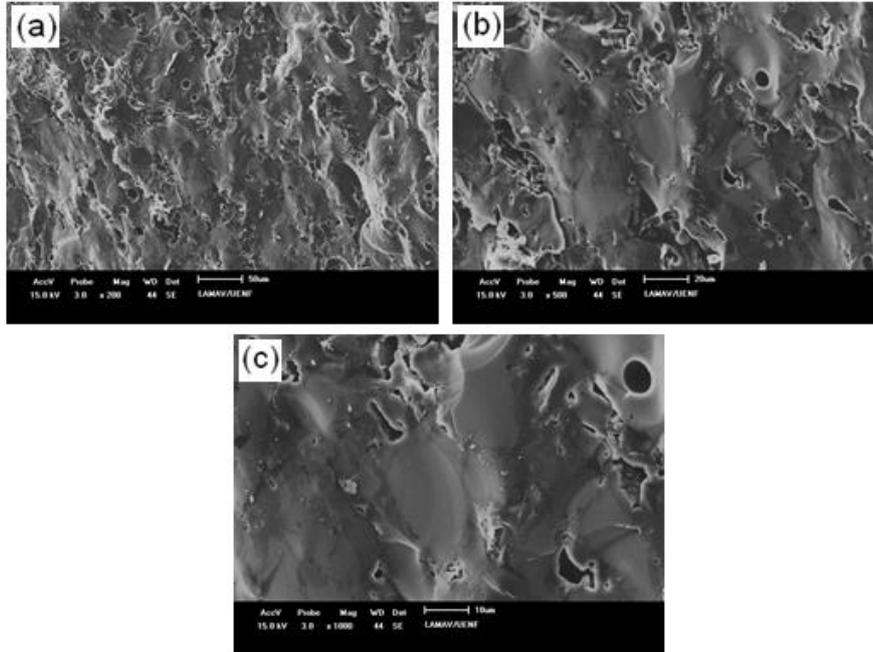
Já em 1250°C, (figura 4.46), pode ser observado que a estrutura apresenta uma maior densificação, e assim uma estrutura menos rugosa. Nesta faixa de temperatura vemos uma microestrutura da superfície de fratura apresenta muitos poros, partícula de quartzo e trincas. Isto está diretamente relacionado à quantidade de RCBCA incorporado a massa cerâmica, prejudicando assim as propriedades tecnológicas da peça cerâmica.



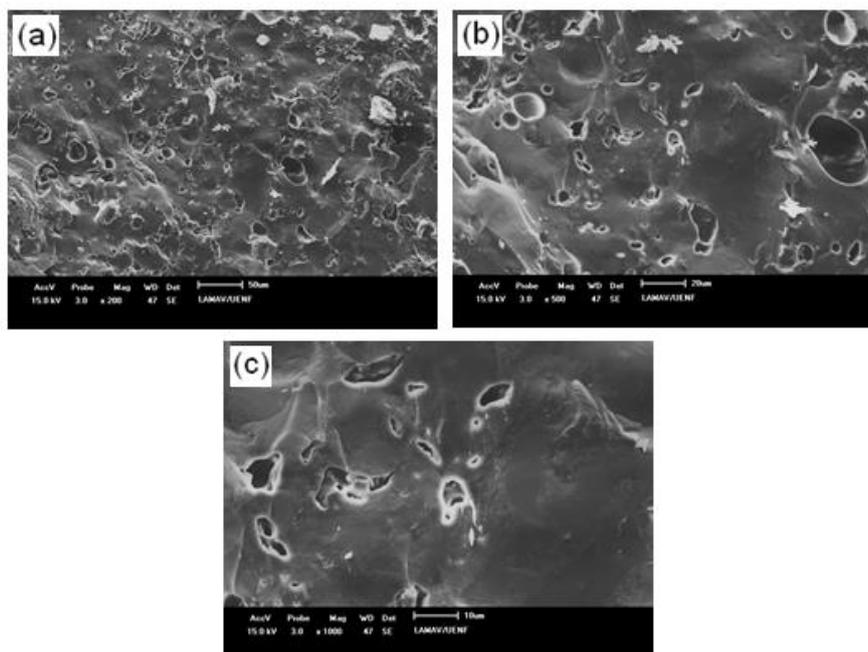
**Figura 4.43 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA5 queimada à temperatura de 1190°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.44 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA5 queimada à temperatura de 1210°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**



**Figura 4.45 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA5 queimada à temperatura de 1230°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**

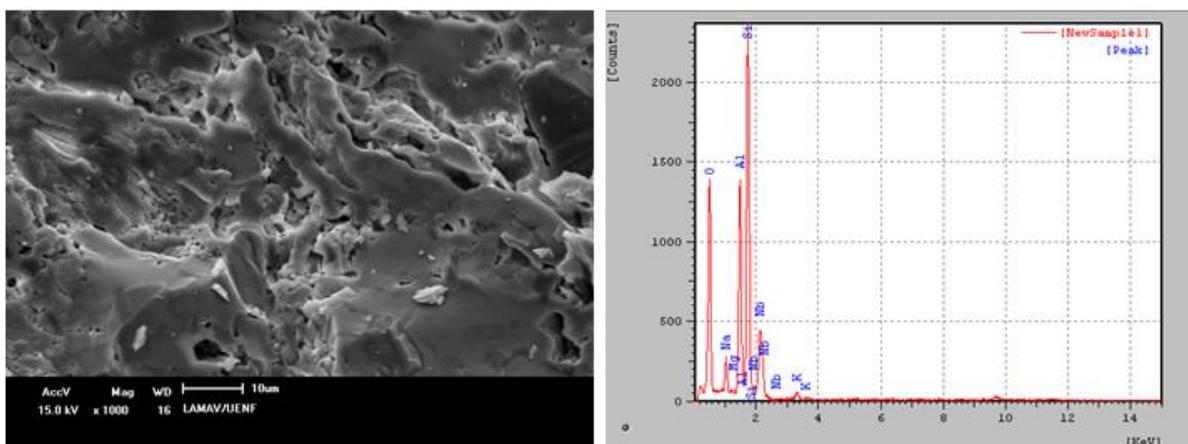


**Figura 4.46 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MA5 queimada à temperatura de 1250°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.**

As Figuras 4.47 a 4.50 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura e o espectro de EDS para as peças preparadas com a massa cerâmicas MA5 (5% de RCBCA) queimadas em diferentes temperaturas.

As Figuras 4.47 e 4.48 apresentam a superfície de fratura e o espectro de EDS das peças queimadas a 1190 °C e 1210°C respectivamente. Nota-se uma superfície de fratura rugosa e com presença de poros. O EDS mostra picos intensos de Silício e Alumínio, mesmos que foram identificados para a temperatura de 1210°C. Ainda, picos menores de Oxigênio, Carbono, Sódio, Magnésio, Nióbio e Potássio, também foram identificados para as duas temperaturas.

Nas figuras 4.49 e 4.50 temos a superfície de fratura e o espectro de EDS das peças queimadas a 1230°C e 1250°C. Observa-se que nestas temperaturas temos uma estrutura mais densificada. O EDS mostra que em 1230°C temos picos intensos de Silício e Alumínio e picos menores de Oxigênio, Carbono, Sódio, Nióbio e Potássio. Já em 1250°C temos grandes picos de Oxigênio e Silício e pequenos picos de Carbono, Alumínio, Sódio, Magnésio, Nióbio e Potássio.



**Figura 4.47 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA5 queimada à temperatura de 1190 °C com ampliação de 1000X.**

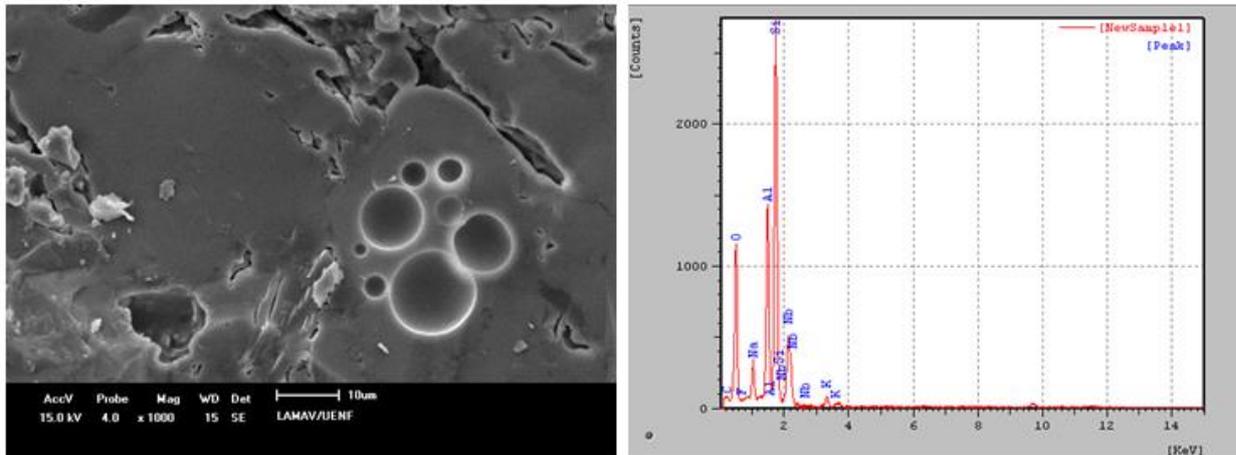


Figura 4.48 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA5 queimada à temperatura de 1210 °C com ampliação de 1000X.

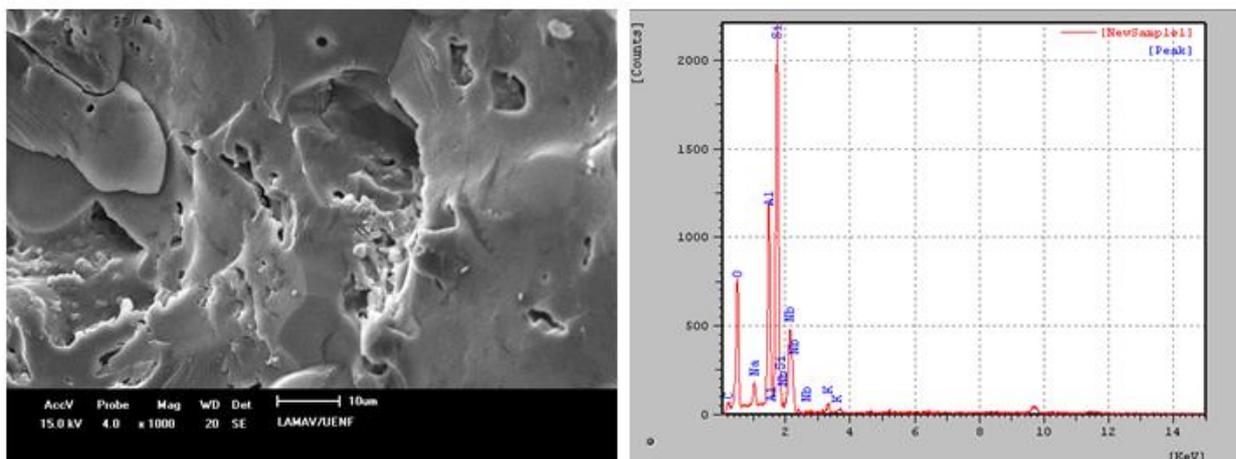
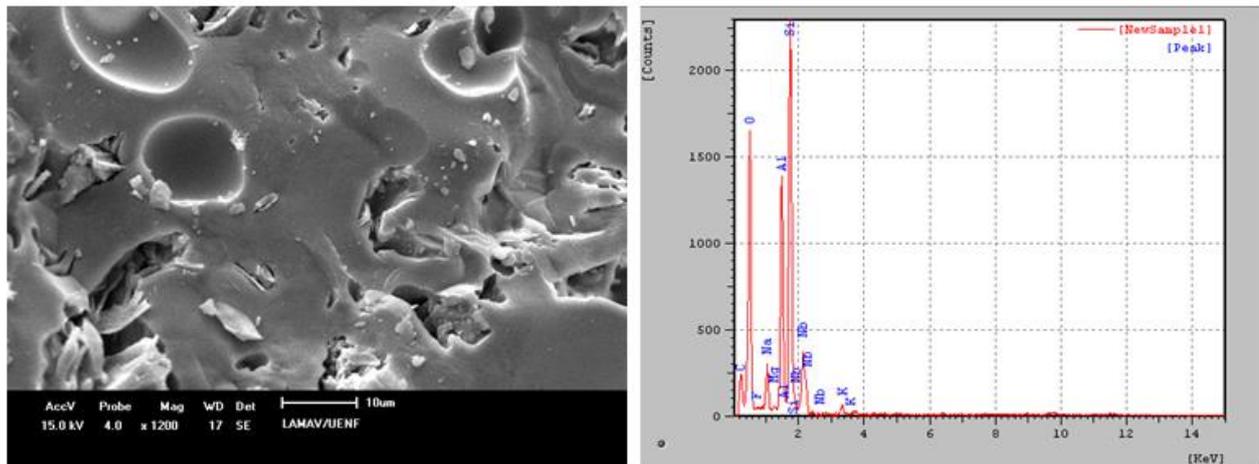


Figura 4.49 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA5 queimada à temperatura de 1230 °C com ampliação de 1000X.

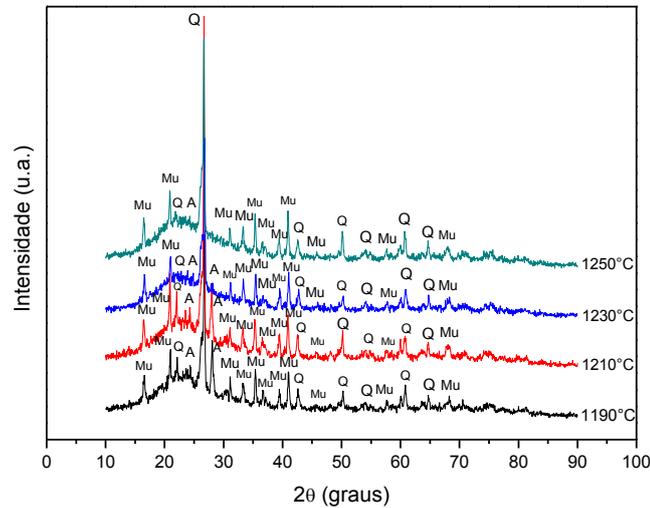


**Figura 4.50 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MA5 queimada à temperatura de 1250 °C com ampliação de 1000X.**

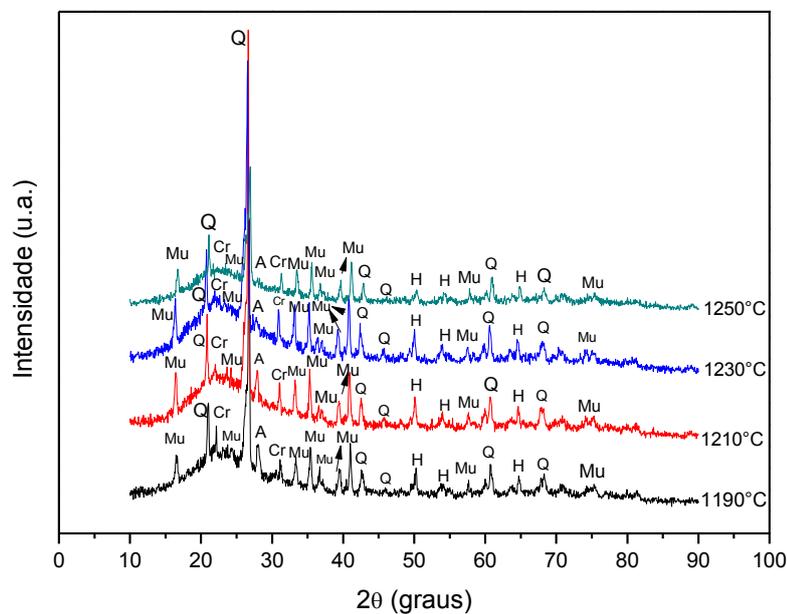
#### **4.6 – Análise de fases das peças cerâmicas sinterizadas**

Nas Figuras 4.51 – 4.54 são apresentados os difratogramas de raios-X para as amostras MA0 (massa cerâmica de referência), MA1 (com 1,5 % em peso de resíduo), MA2 (com 2,5 % em peso de resíduo) e MA5 (com 5 % em peso de resíduo) para as temperaturas de sinterização empregadas de 1190°C a 1250°C.

As análises mineralógicas qualitativa das peças sinterizadas indicaram que as fases cristalinas presentes são basicamente Albita, Mica, Mulita, Quartzo, Cristobalita além de Hematita, dependendo da temperatura de sinterização. A rigor têm-se as mesmas fases cristalinas em todas as amostras. No entanto, as intensidades dos picos de difração se diferenciam tanto em relação à adição do resíduo, quanto em relação ao aumento da temperatura de sinterização.



**Figura 4.51 – Difração de Raios-X das peças sinterizadas da massa cerâmica (MA0) queimadas em diferentes temperaturas: A – Albita; Mu- Mullita; Q- Quartzo.**



**Figura 4.52 – Difração de Raios-X das peças sinterizadas da massa cerâmica (MA1) queimadas em diferentes temperaturas: A – Albita; H – Hematita; Mu- Mullita; Cr- Cristobalita; Q- Quartzo.**

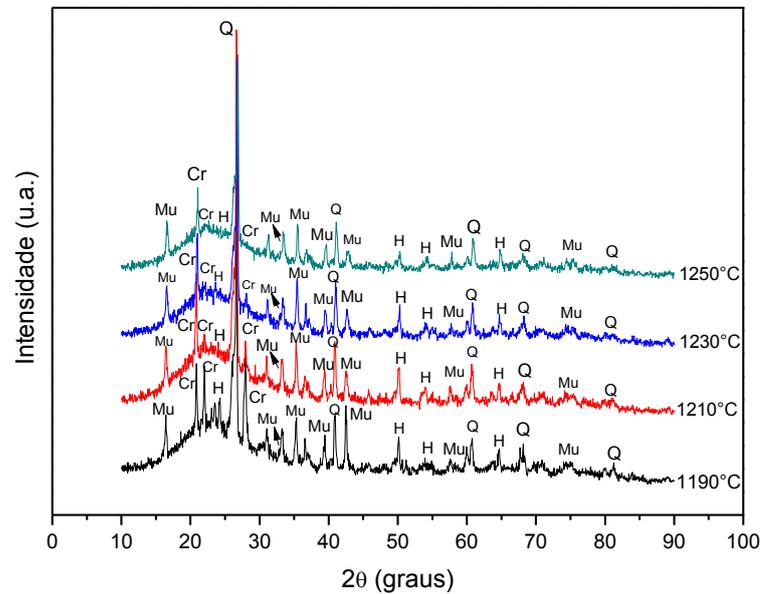


Figura 4.53 – Difração de Raios-X das peças sinterizadas da massa cerâmica (MA2) queimadas em diferentes temperaturas: H – Hematita; Mu- Mullita; Cr- Cristobalita; Q- Quartzo.

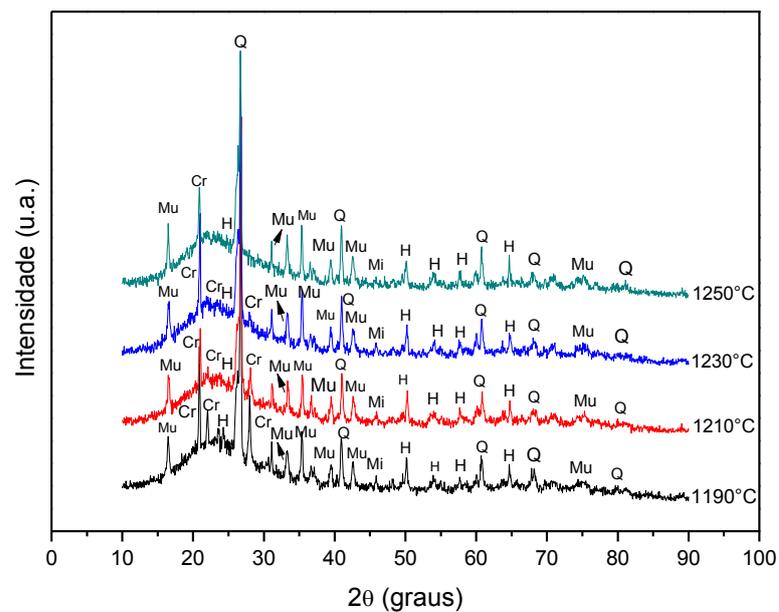


Figura 4.54 – Difração de Raios-X das peças sinterizadas da massa cerâmica (MA5) queimadas em diferentes temperaturas: H – Hematita; Mi – Mica; Mu-

**Mulita; Cr- Cristobalita; Q- Quartzo.**

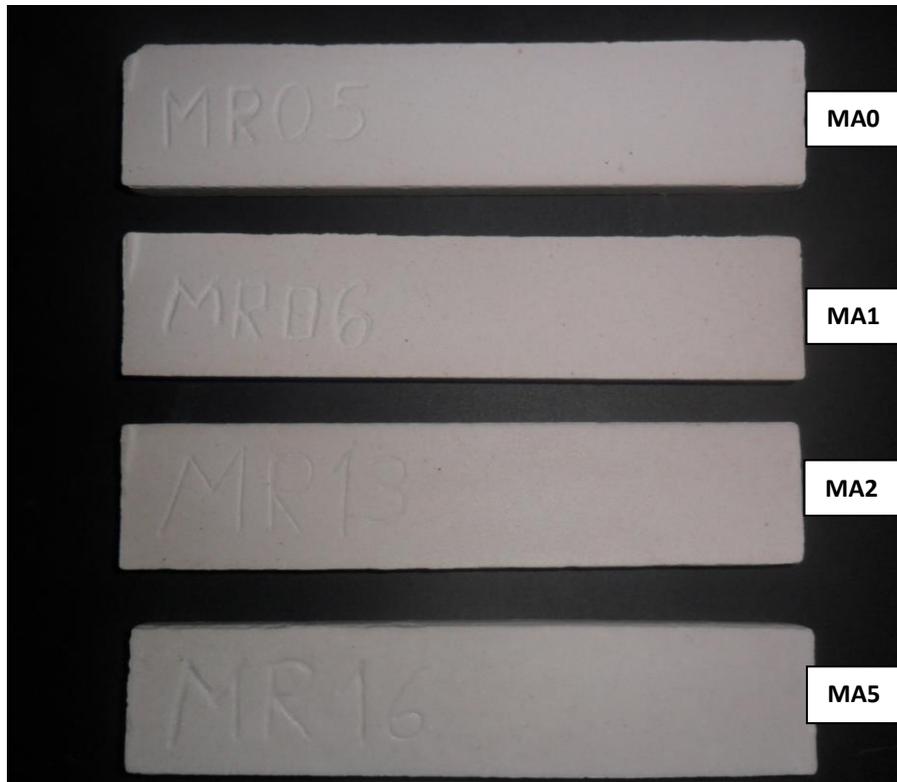
#### **4.7 – Análise das tonalidades dos corpos cerâmicos**

Uma característica importante é a cor dos corpos cerâmicos após a sinterização. Isto é importante, pois normalmente no processo de fabricação os corpos cerâmicos são submetidos ao processo de esmaltação.

Foi usado neste trabalho um resíduo de cinza de bagaço de cana – de açúcar proveniente de Campos dos Goytacazes, região Noroeste Fluminense.

A Figura 4.55 apresenta a coloração das peças de cerâmicas no estado seco (110 °C) incorporadas com RCBCA.

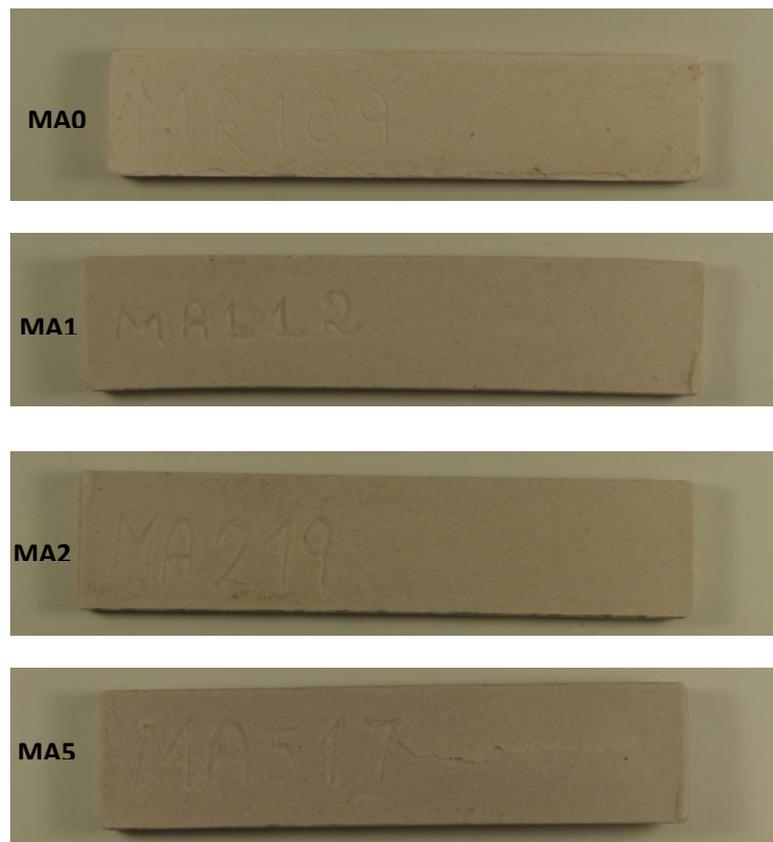
Nota-se que todas as peças secas apresentam cor Clara. No entanto, o efeito da adição do RCBCA foi o de modificar a tonalidade na direção de uma cor cinza.



**Figura 4.55 – Cor das peças cerâmicas secas a 110°C.**

De acordo com as Figuras 4.56 a substituição do Quartzo com RCBCA tende a alterar a tonalidade das peças cerâmicas. Em geral tem-se um pequeno escurecimento da tonalidade com o incremento do resíduo. Este efeito está relacionado fundamentalmente à cor do resíduo que é preta. Isso é proveniente da quantidade de matéria orgânica e carbono presentes no RCBCA como resultado da ineficiência da calcinação do bagaço nas fornalhas da usina (Freitas, 2005).

Portanto, adições de RCBCA nas quantidades estudadas (até 5 % em peso) provocam pequenas alterações na cor das peças cerâmicas queimadas.



**Figura 4.56 – Cor das peças cerâmicas queimadas em diferentes composições.**

#### 4.8 – Análise de defeitos encontrados nos corpos cerâmicos

Nas Figuras 4.57 e 4.58 são apresentados os defeitos encontrados para as amostras da massa cerâmica MA5 (com 5 % em peso de resíduo) para as temperaturas de sinterização empregadas de 1190°C a 1250°C.

A presença de coração negro em peças cerâmicas é relativamente comum. Estudos recentes levaram a um melhor entendimento da origem e desenvolvimento do coração negro. A origem do coração negro está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxidos de ferro.

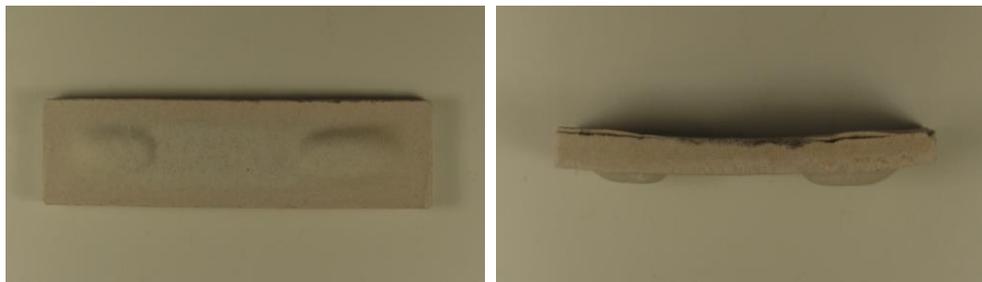
Resumidamente pode-se dizer que as principais reações responsáveis pelo desenvolvimento do coração negro são:

- A matéria orgânica sofre uma carbonização ou pirólise, catalisadas pelo silicato de alumínio também presente nos argilominerais, e se transforma em coque (C). O ferro reduzido ( $Fe_3O_4$  e  $FeO$ ) apresenta coloração mais escura e é mais fundente do que no seu estado oxidado. Assim sendo, a fundição da massa na região em que o ferro está reduzido (coração negro) é maior do que no restante da peça e isso dificulta a saída dos gases liberados pelas reações (Damiani, et al., 2001).

Como mostra a Figura 1, o coração negro consiste em uma região escura (geralmente cinza) que se estende paralelamente à face e próxima a meia altura da espessura, ao longo da peça. A região escura geralmente desaparece nas proximidades das bordas da peça.

Algumas das principais consequências danosas da presença do coração negro são:

- Inchamento das peças;
- Deformações piropásticas;
- Deterioração das características técnicas;
- Deterioração das características estéticas.



**Figura 4.57 – Inchamento e Deformação piropiásticas das peças cerâmicas sinterizadas da massa MA5.**



**Figura 4.58 – Presença de Inchamento, Deformação piropiásticas e trincas das peças cerâmicas sinterizadas da massa MA5.**

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 – CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos nos diversos experimentos realizados na presente tese de doutorado, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

1) Os resultados experimentais mostraram que o objetivo principal da presente tese de Doutorado foi alcançado. Verificou-se a possibilidade de fabricação de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato incorporado com resíduo de cinza de bagaço de cana – de – açúcar.

2) Os resultados experimentais mostraram que a substituição parcial do quartzo com resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar influencia diretamente na evolução de fases e microestrutura sinterizada de massa cerâmica.

3) Quimicamente o RCBCA é um material de cor preta e constituído quimicamente principalmente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Além disso, o RCBCA contém uma quantidade considerável de matéria orgânica (10,32 %). Do ponto de vista mineralógico, o RCBCA é constituído principalmente por quartzo e cristobalita, além de quantidades menores de carbonato de potássio, mulita primária e fosfato de cálcio. Do ponto de vista físico, o RCBCA utilizado apresenta alta quantidade de partículas na faixa acima de 63  $\mu\text{m}$  (87,8 %), principalmente de partículas de quartzo e cristobalita, bem como é um material não plástico.

4) No presente trabalho foram formuladas, preparadas e caracterizadas quatro massas cerâmicas contendo até 5% em peso de RCBCA. O RCBCA quando incorporado à massa cerâmica modifica as características físico-química e mineralógica dela. A adição do RCBCA provoca uma pequena diminuição na plasticidade das massas (IP = 13,2 – 12,6 %), bem como a adição de RCBCA contribui significativamente para melhorar a escoabilidade das massas cerâmicas. Isto ocorre devido, principalmente, à alteração na morfologia e textura dos grânulos.

5) Os corpos cerâmicos prensados apresentam propriedades após secagem

em 110°C, dentro dos valores recomendados para a produção de revestimentos cerâmicos.

6) Os corpos cerâmicos apresentam importantes mudanças de fases durante o processo de sinterização: caulinita, mulita primária e formação de fase vítrea, a qual tem papel importante na densificação dos corpos cerâmicos. Além disso, a adição do RCBCA tende a modificar as intensidades dos picos de difração. Foi verificado que a incorporação do RCBCA influencia a microestrutura sinterizada das peças cerâmicas. Em geral as peças cerâmicas contendo RCBCA são mais porosas e heterogêneas. O efeito da temperatura de queima foi o de promover uma maior densificação das peças cerâmicas, principalmente nas temperaturas mais altas. A absorção de água e a tensão de ruptura à flexão, propriedades importantes para a classificação do produto cerâmico, sofreram mudanças significativas, principalmente, para teores de incorporação de resíduo acima de 2,5 % em peso.

7) Foi verificado que a incorporação de 5% em peso de resíduo provocou o surgimento de deformação piropástica, inchamento e trincas nos corpos cerâmicos. Além disso, a incorporação de RCBCA causa um pequeno escurecimento na tonalidade dos corpos cerâmicos para toda faixa de temperatura de sinterização.

8) Finalmente, com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que o RCBCA seja adicionado à massa argilosa pura numa quantidade de até 2,5 % em peso para fabricação de produtos revestimento cerâmico.

## 5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para contribuir para a possibilidade de continuidade deste trabalho, algumas sugestões são apresentadas a seguir:

1) Desenvolvimento de protótipos de peças de grês porcelanato incorporadas com RCBCA , em condições de processamento industrial.

2) Análise térmica dos copos cerâmicos sinterizados, estudo das curvas de análise térmica diferencial (ATG) e análise térmica gravimétrica derivada ( DrTGA).

3) Avaliação do impacto ambiental das peças cerâmicas contendo RCBCA, com ênfase especial sobre o seu potencial poluidor (lixiviação e solubilização) e emissão gasosa durante o processo de queima.

## CAPÍTULO 6 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**A Indústria de Cerâmica para Revestimento, (2001).** Informe Setorial, Cerâmica, BNDES, Nº 17, P. 1-4.

**Albero, 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*. V.5, Nº 5, P. 23-28.

**Albero, J.L.A. (2000) B.** A operação de prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte II: Compactação. *Cerâmica Industrial*. V.5, Nº 6, P. 14-40.

**Associação Brasileira de Cerâmica (2010),** Informações técnicas. <http://www.abceram.org.br> (acessado 13/05/10).

**American Society for testing and materials – ASTM (1989).** Flexural Properties of ceramic Materials: C674 – 77. USA.

**American Society for testing and materials – ASTM (1994).** Standard test method for Water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravit of fired whiteware products: C373 – 88. USA.

**Associação Brasileira de Cerâmica (2009),** Informações técnicas, fluxogramas. <http://www.abceram.org.br/asp/fg03.asp> (acessado 17/06/09).

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** Solo: Análise Granulométrica: NBR 7181-84. Rio de Janeiro- RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** Solo: Determinação do Limite de Liquidez: NBR 6459 – 84. Rio de Janeiro – RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** Solo: Determinação do Limite de Plasticidade: NBR 7180 - 84. Rio de Janeiro- RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984).** Retração por secagem: MB - 305. Rio de Janeiro- RJ.

**Arantes, F.J.S., Galesi, D.F., Quinteiro, E., Boschi, A.O. (2001).** O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. *Cerâmica Industrial*, V.6, Nº 03, P. 18-15.

**Borlini, M.C., Mendonça, J.L.C.C., Vieira, C.M., Monteiro, S.N., (2006).** Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana-de-açúcar. *Revista matéria*, V. 11, Nº 4.

**Castro, C. A. M. R. (1995).** A problemática da agroindústria açucareira no Estado do Rio de Janeiro. Monografia de Bacharelado - Campos dos Goytacazes - RJ, Faculdade Cândido Mendes, 88p.

**Carty, W.M., Senapati, U., (1998).** Porcelain – raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*. Science Direct. V.81, Nº 1, P. 3-20.

**Cavalcante, P.M.T., Dondi, M., Almendra, E.R., Ercolani, G., Guarani, G., Melandri, C., Raimondo, M., (2004).** Influência das Características Superficiais na

Resistência a Manchas do Grés Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, V. 9, Nº 5,6. P. 29-41.

**Cordeiro, G. C.(2004).** Otimização do processo de moagem mecânica da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar visando seu emprego como aditivo mineral. Seminário de exame de qualificação para candidatura ao doutorado - Rio de Janeiro - RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 126p.

**Cordeiro, G. C.(2006).** Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço da cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Rio de Janeiro - RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 445p.

**Freitas, E. S. (2005).** Caracterização de cinza de bagaço da Cana – de - açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF.81p.

**Gomes, C.F. (1986).** Argilas o que são e para que servem. Editora Fundação Calouste Lisboa, Portugal, P. 457.

**Heck, C. (1996).** Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, V. 01, Nº 04, 05, P. 21 -24.

**Hutchings, I.M., Xu, Y., Sánchez, E., Ibañes, M.J., Quereda, M.F., (2005).** Porcelain tile microstructure: Implications polishability. *Journal of the European Ceramic Society*.

**Lolli, L., Nasseti, G., Marino, L.F.B. (2000).** A preparação a seco das massas cerâmicas. *Cerâmica Industrial*.V. 5, Nº 2, P. 23-27.

**Melo, M.M. (2006).** Formulação e caracterização de massas de grãs porcelanato

preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte e com adição de chamote de telhas. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 136f.

84

**Metha, P. K., Monteiro, P.J.M. (1994).** Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 1ª ed. São Paulo: Editora PINI, 616p.

**Machado, F.B.P., (2003).** Brasil, a doce terra – História do Setor. Disponível na internet <http://www.procana.com.br> (acesso em 21/05/2010).

**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* V. 7, N 01 Janeiro/Fevereiro: P. 33-40.

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

**Oliveira, A.P.N. (1998).** Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e tecnológicos. *Cerâmica Industrial*, V.03, Nº 03, P. 34 - 41.

**Paes, F. (2012).** 'Dinossauros' aceleram extinção de boias-frias no Rio de Janeiro.

<http://economia.ig.com.br/empresas/agronegocio/dinossauros-aceleram->

[extincao-de-boiasfrias-no-rio-de-janeiro/n1597729862923.html](http://economia.ig.com.br/empresas/agronegocio/dinossauros-aceleram-extincao-de-boiasfrias-no-rio-de-janeiro/n1597729862923.html). (Acessado em

19/02/2013)

**Paranhos, R.J.S., (2010).** Aproveitamento de Resíduos de Cinza de cana-de-açúcar em Massas Cerâmicas. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do

Rio Grande do Norte. Natal - RN,98f.

**Pinheiro, B.C.A., (2005).** Análise microestrutural de porcelana tradicional. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 115 P.

**Pinheiro, B.C.A, Silva, A.G.P, Holanda, J.N.F, (2005).** Analise microestrutural de porcelana tradicional. *49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais de 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro - SP, Brasil.*

**Pinheiro B. C. A. (2008).** Caracterização de Corpos Cerâmicos Vitrificados Incorporados com Resíduo de Petróleo. PPGECM/UENF. Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil.

**Perez, E.J.A., Terradas, R., Manent, M.R., Seijas, M., Martinez, S., (1996).** Inertization of industrial wastes in ceramic materials. *Industrial Ceramics*, V. 16, Nº 1, p. 7-10.

**Ramos, L.J. (2001)** Balanço Mineral Brasileiro.

**Saber Web (2010),** Informações técnicas.  
<http://www.saberweb.com.br/minerais/quartzo.htm>. (Acessado 17/05/10).

**Saboya, F., Xavier, G.C., Alexandre, J., (2007).** The use of the powder Marble by-product to enhance the properties of bricks ceramics. *Science Direct*, V. 21, Nº 10, P. 1950 - 1960.

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

**Sánchez, E., (2003) A.** Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte I. *Cerâmica industrial*. V. 8. Nº 2, P. 7–16.

**Sánchez, E., (2003) B.** Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte II. *Cerâmica industrial*. V. 8. Nº 3, P. 17–26.

**Teixeira, S.R., Souza, A.E., Santos, G.T.A., Peña, A.F.V., (2008).** Sugarcane Bagasse Ash as a Potential Quartz Replacement in Red Ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, V.91, 1883 – 1887.

**Santos, P. S. (1989).** Ciência e tecnologia das Argilas. 2ª edição, São Paulo, Edgard blücher. V.01, 408 p.

**Silva, A.G.P.,(2008).** Apostila de Sinterização. Curso – Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 30p.

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

**Silva, A.G.P., Júnior, C.A (1998).** A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*. V. 44, Nº 290. São Paulo- SP.

**Souza, A.J., (2008).** Estudo da substituição de fundente natural por resíduo de rocha ornamental em massa cerâmica para piso vitrificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 71 Pág.

**Souza, G.P., Holanda, J.N.F., (2003).** Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero. *Cerâmica*, V. 49. P. 128-132.

**Sousa F.J.P, Neves W.F, Alarcon O.E. (2004).** Estudo da viabilidade de obtenção de isoladores elétricos a partir de resíduo de esmaltação. *Cerâmica* V.50. P. 217 – 224.

**Sampaio, V.G., Pinheiro, B.C.A., Holanda, J.N.F., (2006).** Granulação e Caracterização de uma massa cerâmica para Porcelanato. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Foz do Iguaçu-PR, Brasil.

**Sousa, F.J.P, (2003).** Estudo e desenvolvimento de alternativas para o aproveitamento de resíduo das indústrias de revestimento cerâmicos. Dissertação Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 93 Fls.

**Schmidt, P.N.S., Guimarães, N.M., Minatti, J.L., Claro, A.P.R.A. (2008).** Avaliação de cerâmicas densas de  $\text{TiO}_2$  obtidas por prensagem a seco para aplicações odontológicas. *18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Anais do 18º congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas- PE, Brasil.

BIFFI, G. Defeitos de fabricação das placas cerâmicas. Tradução: Jaime

Pedrassani. São Paulo: Faenza Editri