

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MASSAS
CERÂMICAS INCORPORADAS COM O RESÍDUO BORRA DE
PETRÓLEO ENCAPSULADA PARA FABRICAÇÃO DE GRÊS
PORCELANATO**

BRUNO CARLOS ALVES PINHEIRO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2009

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MASSAS
CERÂMICAS INCORPORADAS COM O RESÍDUO BORRA DE
PETRÓLEO ENCAPSULADA PARA FABRICAÇÃO DE GRÊS
PORCELANATO**

BRUNO CARLOS ALVES PINHEIRO

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2009



FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

22/2009

Pinheiro, Bruno Carlos Alves

Processamento e caracterização de massas cerâmicas incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada para a fabricação de grês porcelanato / Bruno Carlos Alves Pinheiro. – Campos dos Goytacazes, 2009.

x, 205 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2009.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 196-205.

1. Grês porcelanato 2. Resíduo de petróleo 3. Microestrutura 4. Caracterização 5. Reciclagem I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.146

Dedico este trabalho aos meus pais, Mário Pinheiro e Gessy Alves Pinheiro pelo amor dedicado à mim e à toda a minha família pelo grande incentivo e apoio.

AGRADECIMENTOS

À DEUS por ser meu alicerce, guiando-me e iluminando-me para a concretização deste trabalho.

Ao Professor e orientador deste trabalho José Nilson França de Holanda pela seriedade, paciência, amizade, compreensão, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho. Jamais esquecerei de todos os momentos de aprendizagem e convívio.

Ao Professor Ângelus Giuseppe Pereira da Silva pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Roberto Trindade Faria Júnior LECFIS pela realização dos ensaios de difusividade térmica e análise da emissão de CO₂.

Ao Professor Herval Ramos Paes Júnior pela ajuda, incentivo e amizade durante toda a realização deste trabalho.

Ao Professor Eduardo Atem de Carvalho pela ajuda para a realização dos ensaios mecânicos e por toda contribuição para a realização deste trabalho.

À Doutora Rosane Toledo pelo apoio nos ensaios de difração de raios-X.

Ao técnico Milton Pereira Soares Júnior LECIV/UENF pela realização dos ensaios de granulometria e plasticidade.

Ao técnico Noil Gomes de Freitas pelo apoio nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio e suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Aos amigos Sidnei Souza, Antônio José (Toninho) e Cláudio André pelo apoio, amizade e incentivo.

Aos demais colegas de Pós-Graduação da UENF pela amizade.

Aos irmãos José Márcio e Mário Sílvio pela ajuda e incentivo.

À todos familiares.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram direta e indiretamente para realização deste trabalho.

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

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS INCORPORADAS COM O RESÍDUO BORRA DE PETRÓLEO ENCAPSULADA PARA REVESTIMENTO GRÊS PORCELANATO.

Bruno Carlos Alves Pinheiro

26 de março de 2009

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda.

O objetivo deste trabalho é processar e caracterizar massas cerâmicas incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada proveniente da Bacia de Campos para revestimento grês porcelanato. Foram preparadas massas cerâmicas com os seguintes percentuais de resíduo borra de petróleo encapsulada: 0, 1,25, 2,5, 5 e 10 % em peso. As massas cerâmicas preparadas pelo processo via seca foram caracterizadas quanto à composição química, difração de raios-X e comportamento térmico, análise de tamanho de partículas, distribuição de tamanho de grânulos, morfologia, massa específica aparente, massa específica vibrada, plasticidade, índice de Hausner e resíduo de peneira. Os corpos cerâmicos foram prensados sob 50 MPa, secos em estufa a 110 °C e sinterizados em seis temperaturas diferentes entre 1200 e 1250 °C usando um ciclo de queima rápido. A evolução na formação de fases cristalinas nos corpos cerâmicos durante a sinterização foi acompanhada por difração de raios-X. A microestrutura sinterizada foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Foram determinadas as propriedades físico-mecânicas: retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, porosidade fechada, porosidade total, massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão e carga de ruptura, bem como difusividade térmica e análise de emissão gasosa em função da temperatura de sinterização e percentual de resíduo borra de petróleo encapsulada. São apresentados também os resultados da classificação ambiental

do resíduo e das peças cerâmicas de grês porcelanato incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada.

Os resultados revelaram que a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada altera as características físico-química-mineralógica da massa de grês porcelanato pura, influencia a microestrutura, introduzindo, principalmente, porosidade fechada, e também o comportamento de densificação e as propriedades físico-mecânicas das peças cerâmicas obtidas. Foi constatado que é possível incorporar até 2,5 % em peso de resíduo borra de petróleo encapsulada na massa de revestimento do tipo grês porcelanato sem haver perda de suas qualidades essenciais e sem prejuízo ao meio ambiente e aos seus usuários do produto, considerando-se os voláteis analisados.

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

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS INCORPORADAS COM O RESÍDUO BORRA DE PETRÓLEO ENCAPSULADA PARA REVESTIMENTO GRÊS PORCELANATO.

Bruno Carlos Alves Pinheiro

26 de março de 2009

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda.

O objetivo deste trabalho é processar e caracterizar massas cerâmicas incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada proveniente da Bacia de Campos para revestimento grês porcelanato. Foram preparadas massas cerâmicas com os seguintes percentuais de resíduo borra de petróleo encapsulada: 0, 1,25, 2,5, 5 e 10 % em peso. As massas cerâmicas preparadas pelo processo via seca foram caracterizadas quanto à composição química, difração de raios-X e comportamento térmico, análise de tamanho de partículas, distribuição de tamanho de grânulos, morfologia, massa específica aparente, massa específica vibrada, plasticidade, índice de Hausner e resíduo de peneira. Os corpos cerâmicos foram prensados sob 50 MPa, secos em estufa a 110 °C e sinterizados em seis temperaturas diferentes entre 1200 e 1250 °C usando um ciclo de queima rápido. A evolução na formação de fases cristalinas nos corpos cerâmicos durante a sinterização foi acompanhada por difração de raios-X. A microestrutura sinterizada foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Foram determinadas as propriedades físico-mecânicas: retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, porosidade fechada, porosidade total, massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão e carga de ruptura, bem como difusividade térmica e análise de emissão gasosa em função da temperatura de sinterização e percentual de resíduo borra de petróleo encapsulada. São apresentados também os resultados da classificação ambiental

do resíduo e das peças cerâmicas de grês porcelanato incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada.

Os resultados revelaram que a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada altera as características físico-química-mineralógica da massa de grês porcelanato pura, influencia a microestrutura, introduzindo, principalmente, porosidade fechada, e também o comportamento de densificação e as propriedades físico-mecânicas das peças cerâmicas obtidas. Foi constatado que é possível incorporar até 2,5 % em peso de resíduo borra de petróleo encapsulada na massa de revestimento do tipo grês porcelanato sem haver perda de suas qualidades essenciais e sem prejuízo ao meio ambiente e aos seus usuários do produto, considerando-se os voláteis analisados.

Thesis abstract presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master degree in Materials Science and Engineering.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF PORCELAIN STONEWARE TILES MIXTURE INCORPORATED WITH OILY SLUDGE WASTE

Bruno Carlos Alves Pinheiro

March 26th, 2009.

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

The aim of this work is to study the possibility of the use of oily sludge waste, in ceramic mixture, for manufacturing of porcelain stoneware tiles. Mixture containing 0, 1,25, 2,5, 5 and 10 % wt waste were prepared. The ceramic mixtures prepared by dry process were characterized regarding, chemical composition, X-ray diffraction, thermal behavior, particle size analysis, granule size distribution, morphology, apparent density, tap density, plasticity, Hausner index. The ceramic bodies were pressed under 50 MPa and sintered from 1200 to 1250 °C in a fast firing cycle. The development of the microstructure was followed by XRD and SEM. The densification was measured by linear shrinkage, water absorption, apparent specific mass, flexural strength, load of rupture, thermal diffusivity and gas released during firing cycle. The results of environment characterization of the waste and ceramic bodies containing oily sludge waste were presented.

The results revealed that the oily sludge waste added modified the physical-chemical-mineralogical characteristics of the mixtures. The microstructure, behavior densification and physical-mechanical properties were influenced by the added oily sludge waste. A better mixture was achieved with the addition of oily sludge waste until the rate of 2,5 % wt with maintenance of the desirable characteristics, besides no negative effects to the environment.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Iniciais

O acúmulo de resíduos gerados pelas atividades industrial, urbana e agrícola é uma das maiores preocupações da sociedade moderna, tendo em vista o enorme volume de resíduos atualmente produzido. Uma das formas para enfrentar este problema é o reaproveitamento dos resíduos incorporando-os em massas cerâmicas para a fabricação de produtos cerâmicos para a construção civil. Estudos já demonstraram com sucesso, que a indústria cerâmica pode atuar como grande aliada para consumir alguns tipos de resíduos (Dondi et. al., 1997; Menezes et. al., 2002). Dentre os fatores que tornam a indústria cerâmica atrativa para a reciclagem de resíduos poluentes são: i) a indústria cerâmica utiliza enormes quantidades de matérias-primas naturais; ii) as matérias-primas usadas na fabricação de produtos cerâmicos para construção civil apresentam larga variabilidade do ponto de vista químico e mineralógico; iii) o processo de fabricação não é alterado com a utilização do resíduo; e iv) a matriz cerâmica vitrificada é uma caminho seguro para a inertização de resíduos perigosos.

Um dos setores industriais da região Norte Fluminense que gera enorme quantidade de resíduo poluente é o setor petrolífero. A Bacia de Campos, localizada na região Norte do estado do Rio de Janeiro, é responsável por cerca de 83 % do petróleo produzido no Brasil (Petrobras, 2005). No processo de extração de óleo cru nesta Bacia são geradas enormes quantidades de um resíduo oleoso denominado borra de petróleo. Este resíduo é proveniente da separação do óleo cru bruto de impurezas sólidas e líquidas nas plataformas marítimas de produção. Por ser um resíduo químico tóxico, classificado como perigoso, o mesmo não pode ser lançado diretamente no meio ambiente ou comercializado. Este resíduo foi ao longo dos anos armazenado em lagos, diques e tambores, e atualmente é submetido a um tratamento de inertização por encapsulamento, originando a borra de petróleo encapsulada. Após o encapsulamento, a borra adquire a forma de pó granular (Santos et. al., 2002) e é classificada como Classe II – Não Inerte, conforme determinações da norma NBR 10004 da ABNT.

A presente Tese de Doutorado focaliza a possibilidade de uma melhor valorização e melhor reaproveitamento do resíduo borra de petróleo encapsulada

gerado na Bacia de Campos através de uma alternativa interessante, e o mais importante, uma alternativa inédita, que é a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada proveniente da Bacia de Campos em massas cerâmicas para fabricação de revestimento do tipo grês porcelanato. O revestimento grês porcelanato além de apresentar abundância de fase vítrea (50 a 65 %) no produto acabado (Matteucci et. al., 2002), também é atraente pelos seguintes fatos: a) a flexibilidade no seu processo de fabricação, o que torna possível a mistura do resíduo borra de petróleo encapsulada com outras matérias-primas sem alterações significativas no processamento cerâmico; e b) a crescente produção mundial, o que faz do revestimento cerâmico grês porcelanato um receptor potencial de enormes quantidades de resíduos.

1.2 – Objetivos e Justificativas

O objetivo principal da presente Tese de Doutorado é obter peças cerâmicas de revestimento do tipo grês porcelanato – classe Bla/NBR 13818 (absorção de água $\leq 0,5$ % e tensão de ruptura à flexão ≥ 35 MPa), incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada, proveniente da Bacia de Campos, utilizando a rota da tecnologia dos pós.

São objetivos específicos deste trabalho:

- i. Formular massas cerâmicas para grês porcelanato contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada gerado na Bacia de Campos.
- ii. Preparar e caracterizar as massas cerâmicas pelo processo via seca.
- iii. Estudar o efeito da incorporação do resíduo no processamento e densificação das massas cerâmicas.
- iv. Estudar o efeito da temperatura de sinterização no comportamento de densificação e propriedades físico-mecânicas das massas cerâmicas.
- v. Analisar a microestrutura sinterizada e sua correlação com as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos vitrificados.
- vi. Analisar a influência do resíduo borra de petróleo encapsulada na tonalidade das peças cerâmicas obtidas.
- vii. Análise ambiental do resíduo borra de petróleo encapsulada e das peças cerâmicas de grês porcelanato contendo o resíduo.

As principais justificativas para a realização deste trabalho estão fundamentadas nos seguintes aspectos:

- i. Uma alternativa interessante, e inédita, é a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada proveniente da Bacia de Campos em massas cerâmicas para fabricação de revestimento do tipo grês porcelanato.
- ii. O estudo da interação em alta temperatura entre o resíduo e os demais constituintes da formulação de grês porcelanato é de grande valor acadêmico. Isto permite entender o efeito do resíduo borra de petróleo encapsulada sobre o comportamento de densificação e propriedades físico-mecânicas finais das massas cerâmicas.
- iii. Estudar a viabilidade técnico-científica de obtenção de novos produtos cerâmicos, tipo grês porcelanato, usando como matéria-prima a borra de petróleo encapsulada, que atualmente é considerada um resíduo. Esta é gerada em grandes quantidades por um dos setores industriais mais importantes da região Norte Fluminense – o setor petrolífero.

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, o “design”, aplicações, as principais matérias-primas empregadas na fabricação do grês porcelanato, o processo de fabricação, a secagem, a sinterização dos corpos cerâmicos, o aproveitamento de diversos tipos de resíduos em revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato, e uma descrição sobre o resíduo borra de petróleo. Para finalizar este capítulo são apresentados vários trabalhos que tratam da incorporação de resíduos oleosos em massas cerâmicas argilosas.

No Capítulo 3 esta tese apresenta os materiais e métodos de análise utilizados para a realização deste trabalho. Encerrados os capítulos 2 e 3, a presente Tese de Doutorado passa a tratar, no Capítulo 4, dos resultados obtidos e da discussão desses resultados. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as sugestões e as conclusões.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Grês Porcelanato

O grês porcelanato pode ser definido como sendo um revestimento cerâmico impermeável, totalmente vitrificado, (de acordo com a norma ISO – 13006 a absorção de água deve ser inferior a 0,5%), esmaltado ou não, cuja peça queimada é branca ou colorida por meio de adição de pigmentos na composição inicial, e feita a partir de uma mistura de caulim (ou argilas caulínicas), quartzo e feldspato (Luz e Ribeiro, 2005).

O grês porcelanato consiste de uma matriz vítrea feldspática, a qual constitui a maior parte do corpo cerâmico (50 – 65 %) (Matteucci et. al., 2002), contendo fases cristalinas dispersas tais como cristais de quartzo e mullita. A mullita é tipicamente encontrada em baixas quantidades (< 7 – 8 %) por causa do ciclo rápido de queima utilizado na manufatura do grês porcelanato. O quartzo é a maior fase cristalina. Mais de 70 % do quartzo inicial permanece não dissolvido devido também ao rápido ciclo de queima empregado (Hutchings et. al., 2005).

Este produto destaca-se por suas excelentes características técnicas, tais como: elevada resistência mecânica, elevada resistência a abrasão, elevada resistência ao gelo, a ácidos e álcalis, impermeabilidade, facilidade de manutenção, amplas possibilidades de composições, apresentando baixa porosidade e baixa absorção de água ($\leq 0,5\%$). Em função da sua baixíssima absorção de água, está classificado no grupo Bla, segundo a Norma Internacional ISO 13006. A Tabela 2.1 apresenta algumas especificações técnicas para o grês porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006 (Heck, 1996).

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

Tabela 2.1 – Especificações para o Grês Porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006 (Heck, 1996).

Características Técnicas	Especificações da Norma ISO 13006
Largura e comprimento (%)	± 0,5
Espessura (%)	± 5,0
Retitude de lados (%)	± 0,5
Ortogonalidade (%)	± 0,6
Planaridade (%)	± 0,5
Absorção de Água (%)	≤ 0,5
Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)	≥ 35
Carga de Ruptura (N)	≥ 1300
Resistência a Abrasão Profunda (mm ³)	Máx. 175

2.1.1- Matérias-Primas empregadas na fabricação de grês porcelanato

Não existe uma matéria-prima natural para a produção de revestimentos cerâmicos que, sozinha, apresente todas as características necessárias para se ter uma boa formulação (como por exemplo boa fundência, estabilidade dimensional, cor de queima). Por isso, é sempre necessário preparar uma mistura de vários componentes (Gibertoni et. al., 2004).

Dessa forma, a performance do produto somente pode ser conseguida por meio do projeto (design) do material. No caso do grês porcelanato, este consiste de uma matriz vítrea e um agente de reforço de natureza cristalina. A matriz vítrea constitui a maior parte do corpo cerâmico, e assegura a redução da porosidade em um ciclo de queima rápido com temperaturas relativamente baixas, enquanto o agente de reforço de natureza cristalina atua no sentido de reduzir a fragilidade da matriz vítrea. O campo da cerâmica oferece infinitas possibilidades para se obter o projeto (design) desejado para o material. Uma das combinações mais acessíveis e econômicas é baseada no sistema ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$, sendo R_2O um óxido alcalino fundente (Sanchez, 2003).

De um modo geral, as matérias-primas cerâmicas classificam-se em matérias-primas plásticas (minerais argilosos em geral) e matérias-primas não plásticas (fundentes, carbonatos, talcos, quartzo) (Motta et. al., 1998).

Portanto, em geral, composições ou misturas para a obtenção de grês porcelanato são formadas com base em um coeficiente 1:1 de material plástico (argila caulínica e/ou caulim) e de materiais não plásticos (principalmente feldspato e quartzo) (Sanchez, 2003). Em relação à matéria-prima plástica, de acordo com Sanchez et. al., (2001), pode-se também utilizar caulim e/ou argilas ilítico-caulínicas.

Podem ainda ser adicionados a uma composição de grês porcelanato, visando favorecer a formação de misturas eutéicas com baixa temperatura de fusão, ou seja, aumentar a fusibilidade na massa, alguns compostos de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO), como calcita, dolomita, talco, volastonita, e até mesmo bentonita (Sanchez et. al., 2001; Sanchez, 2003; e Rodrigues et. al., 2004).

Encontra-se também na literatura trabalhos que tratam da substituição parcial ou total de feldspato (fundente tradicional usado em composições de grês porcelanato) por outros tipos de fundentes como a nefelina-sienita (Esposito et. al., 2005), que será discutido a seguir.

As matérias-primas devem apresentar baixo teor de óxido de ferro, já que a eficácia dos pigmentos que são adicionados à composição para colorir-la depende diretamente da brancura do produto queimado (Sanchez et. al., 2001).

É importante destacar também, que esse tipo de composição ou mistura formada pelas matérias-primas deve permitir o tratamento térmico a temperaturas moderadas (por volta de 1200 a 1250 °C), para produzir um material com uma matriz vítrea composta de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$, quartzo dissolvido parcialmente e cristais de mulita.

A seguir, será apresentada uma abordagem sobre as seguintes matérias-primas: caulim (matéria-prima argilosa plástica), feldspato e quartzo (matérias-primas não plásticas). Isto será feito, pois, além dessas matérias-primas serem básicas para a fabricação de grês porcelanato, elas também serão utilizadas no presente trabalho. O resíduo borra de petróleo encapsulada também será utilizado, mas será abordado somente mais adiante.

2.1.1.1- Caulim

O caulim é uma argila formada por um grupo de silicatos de alumínio hidratados, principalmente caulinita, que queima com cores branca ou clara à 1250°C. O caulim após beneficiamento apresenta pouca contaminação de outros

minerais, apresentando em geral cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro e sem matéria orgânica (Santos, 1989, Motta et. al., 2004). Pode entrar em adição ou substituição às argilas plásticas, apresentando plasticidade e resistência mecânica a seco inferiores a estas argilas, mas o comportamento na queima é semelhante ou superior. É uma matéria-prima importante, sobretudo por tratar-se de um material plástico de queima branca mais abundante que as argilas plásticas (Motta et al., 1998).

Os caulins apresentam partículas mais grossas e estruturas cristalinas menos degradadas que as argilas por pertencerem a diferentes origens geológicas. Os minerais que geralmente estão presentes como impurezas no caulim bruto são o quartzo, feldspatos e a mica. Após beneficiamento o caulim apresenta percentual de caulinita superior a 80 % (Barba et. al., 2002).

O caulim, além de conferir brancura à massa, fornece óxido de alumínio (Al_2O_3) que, durante a fase de vitrificação da massa cerâmica, torna-se um regulador do equilíbrio das reações. De fato, a alumina pode tomar parte na formação de uma fase vítrea do tipo sílico-aluminosa em associação com elementos alcalinos fundentes, ou também a encontramos predominantemente no final da queima, como mulita que, contribui para o aumento da resistência mecânica (Gibertoni et. al., 2004).

A caulinita, argilomineral predominante no caulim, se apresenta com um empilhamento regular de uma folha tetraédrica de SiO_4^{4-} e de uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$), ligados entre si por um íon de oxigênio. Sua fórmula estrutural é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e sua composição: $\text{SiO}_2 = 46,54 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5 \%$ e $\text{H}_2\text{O} = 13,96 \%$. Uma grande quantidade de caulinita é fundamental, pois, esta se decompõe em mulita, a qual contribui para o aumento da resistência mecânica do produto acabado (Abadir et. al., 2002). A Figura 2.1 (Gardolinski et. al., 2003) mostra a estrutura cristalina da caulinita.

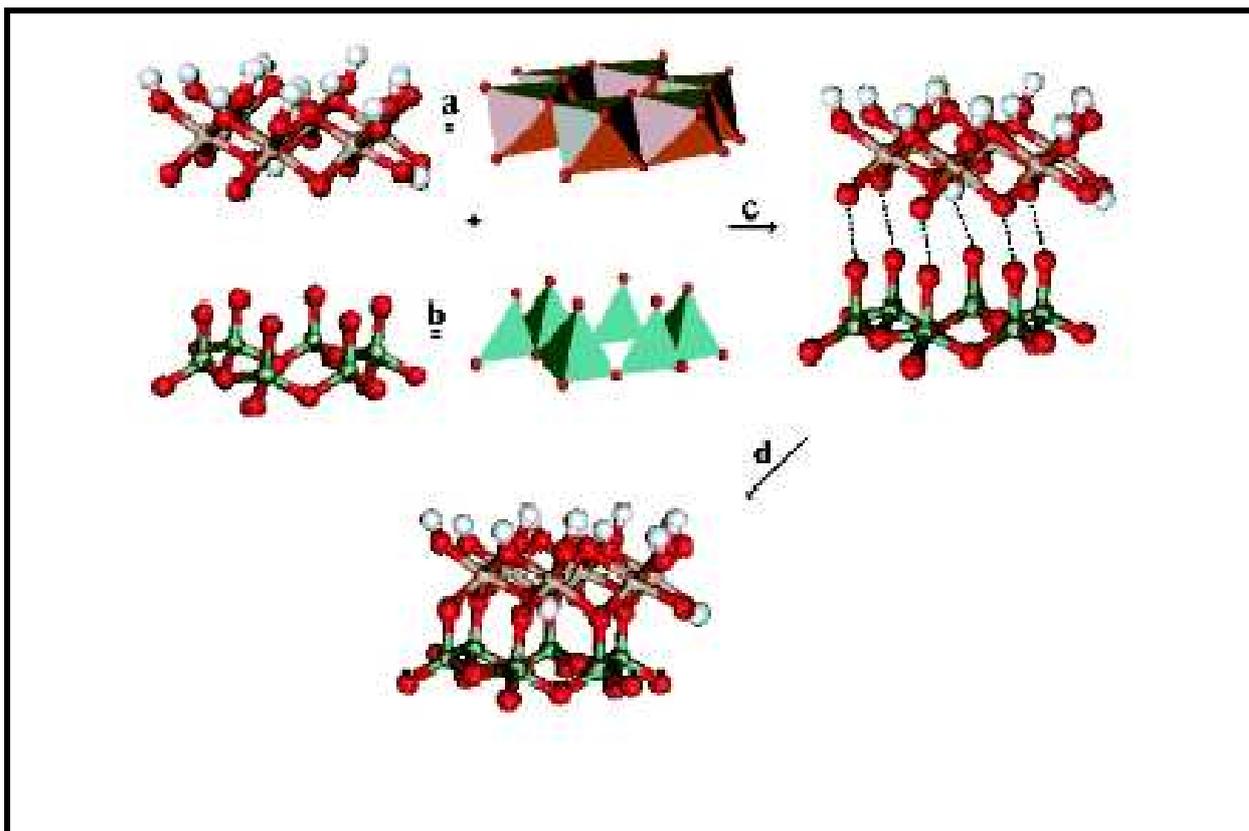


Figura 2.1- Estrutura da Gibsita (a), Sílica (b), O Processo de Montagem da Estrutura Ideal da Caulinita (c) e a Estrutura Final da Caulinita (d). (Gardolinski et. al., 2003).

2.1.1.2- Feldspatos

Os feldspatos são aluminossilicatos de potássio (ortoclásio ou microclina), sódio (albita) e cálcio (anortita). São constituídos de um reticulado tridimensional formado por tetraedros de SiO_4 com uma estrutura aberta na qual se situam os átomos de metais alcalinos Na^+ e K^+ e alcalino terroso Ca^{2+} . Para equilibrar a carga, uma porção do Si^{4+} é substituída pelo alumínio Al^{3+} (Norton, 1973).

Os feldspatos desempenham um papel fundamental nas massas cerâmicas de grês porcelanato. De fato, a importância destes materiais está na capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a queima, atuando como fundentes, devido à presença de óxidos como: Na_2O , K_2O , CaO em sua composição. Este líquido formado durante a queima preenche os poros e forma um esqueleto vítreo aproximando as outras fases cristalinas (Riella et. al., 2002). Portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação que mais

contribuem para a diminuição da porosidade das peças de grês porcelanato conferindo-lhes as propriedades desejadas (Rodrigues et. al., 2004).

O feldspato potássico (ortoclásio) e o feldspato sódico (albita) são os fundentes mais utilizados em composições de porcelana (Chatterjee et. al., 2001). O ortoclásio funde de maneira incongruente à 1150 °C, formando leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) e uma fase vítrea rica em sílica. A albita funde de maneira congruente em aproximadamente 1120 °C. Este feldspato fundido possui viscosidade menor que o ortoclásio (Mussolin, 1996 e Borba et. al., 1996). Uma quantidade suficiente de feldspato é necessário para obter a fase vítrea desejada (50-60 % para composições de revestimentos para piso) (Abadir et. al., 2002). Na prática, os feldspatos sódicos são mais frequentemente usados por sua baixa temperatura de fusão (Sánchez, 2003).

Chatterjee et al. (2001) investigaram a proporção entre feldspato sódico e feldspato potássico e seus efeitos sobre as propriedades finais de grês porcelanato. As composições com diferentes composições (C1, C2, C3, C4, C5, C6 e C7) (% massa) de feldspatos sódico e potássico são apresentadas na Tabela 2.2. A Tabela 2.3 apresenta um resumo das propriedades após queima na temperatura de 1190 °C destas composições.

Tabela 2.2 – Composições de grês porcelanato (% em massa) com quantidades variáveis de feldspatos sódico e potássico (Chatterjee et. al., 2001).

Materiais	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Argila	40	40	40	40	40	40	40
Feldspato							
Sódico	0	10,8	21,6	27	32,4	43,2	54
Feldspato							
Potássico	54	43,2	32,4	27	21,6	10,8	0
Quartzo	6	6	6	6	6	6	6

Tabela 2.3 – Propriedades dos corpos cerâmicos com diferentes relações entre feldspato sódico/potássico após queima (Chatterjee et. al., 2001).

Propriedade	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Retração de queima (%)	6,25	6,41	6,30	6,24	6,58	6,21	6,09
Absorção de água (%)	1,67	0,62	0,28	0,28	0,25	0,33	0,28
Tensão de ruptura à flexão (MPa)	37,20	41,02	51,59	48,69	45,81	48,81	48,69

A partir dos resultados foi observado que a adição de feldspato sódico em substituição ao feldspato potássico favoreceu a formação de fase líquida. Os autores apontam uma diminuição da temperatura de sinterização. A melhor opção tecnológica encontrada foi uma composição rica em feldspato sódico. Para altos teores de feldspato sódico, a retração linear das peças queimadas foi menor, com maior tensão de ruptura à flexão e absorção de água razoavelmente baixa.

Encontra-se também na literatura estudos sobre o uso de outros fundentes, como nefelina-sienito, em substituição ao feldspato numa composição de grês porcelanato. Esposito et al. (2005) investigaram o uso de nefelina-sienito como agente fundente em uma composição de grês porcelanato. A influência da nefelina-sienito na microestrutura e nas propriedades mecânicas das amostras sinterizadas foi avaliada. Partindo de uma composição padrão (referência - STD) o feldspato potássico foi substituído por 5, 10 e 15,6 % em peso de nefelina-sienito, originando as composições C1, C2 e C3, respectivamente. A nefelina-sienito favoreceu fortemente o comportamento de sinterização, causando elevada redução do tempo necessário para alcançar um valor de absorção de água inferior a 0.5 %. A Figura 2.2 apresenta a absorção de água das amostras queimadas em 1260 °C para diferentes tempos de molhamento. Pode-se observar que a amostra padrão (STD) alcança valores de absorção de água inferiores a 0,5 % depois de 100 min de tempo de molhamento. Para as composições contendo nefelina-sienito (C1, C2 e C3), a taxa de sinterização foi aumentada, e somente de 25 - 30 minutos de tempo de molhamento foram suficientes para obter amostras bem sinterizadas. Este comportamento foi atribuído à forte ação fundente da nefelina-sienito.

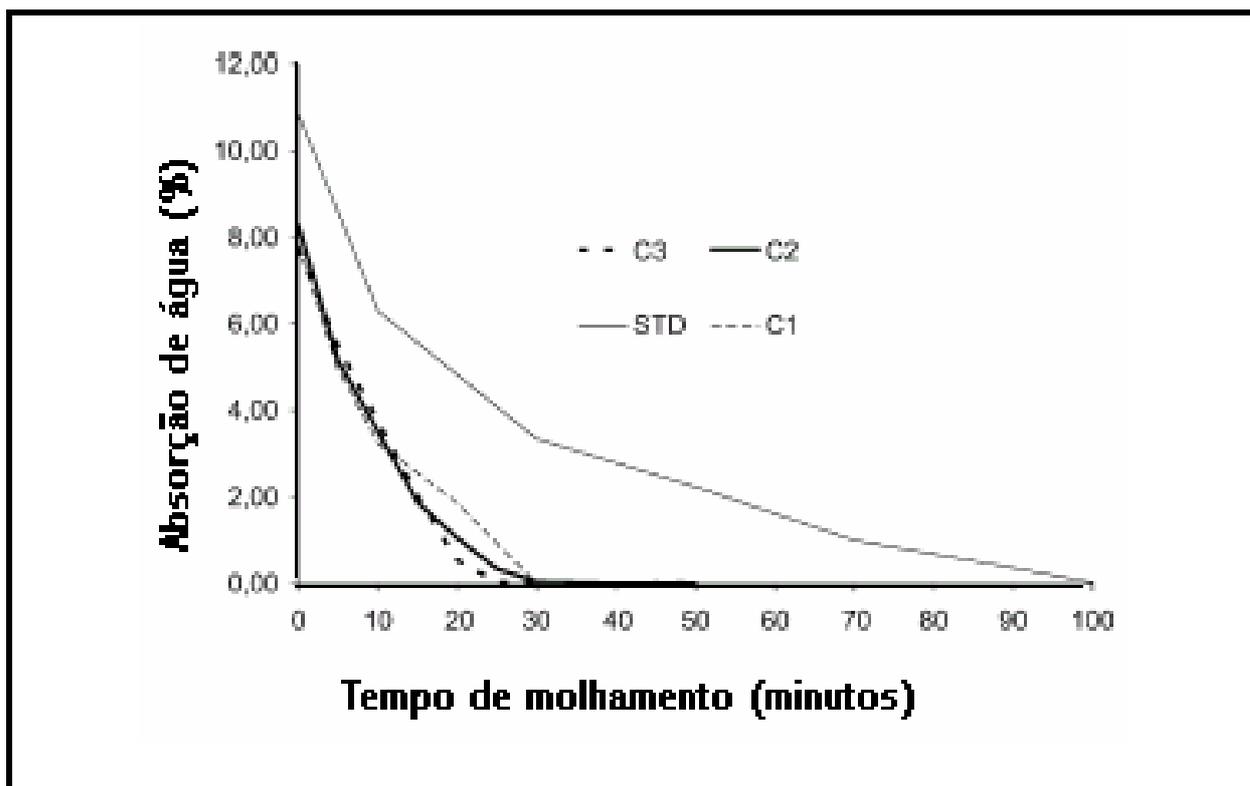


Figura 2.2- Absorção de água versus tempo de molhamento em 1260°C (Esposito et. al., 2005)

Foi observado também aumento nas propriedades mecânicas (dureza, tensão de ruptura à flexão e módulo de elasticidade) e do módulo de Weibull das amostras contendo nefelina-sienito, conforme mostrado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Características físico-mecânicas das amostras queimadas em 1260 °C (Esposito et. al., 2005).

Amostras	Porosidade total (%)	Dureza (GPa)	Tensão de ruptura à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Módulo de Weibull
STD	3,55	5,95	73,2 ± 4,1	61,4 ± 5,3	21,3
C1	2,71	7,10	85,0 ± 3,2	66,6 ± 4,3	30,9
C2	2,52	6,41	87,3 ± 4,9	65,3 ± 4,7	21,6
C3	2,52	6,70	86,5 ± 3,8	66,2 ± 4,2	27,4

Da Tabela 2.4, se pode observar que para as composições contendo nefelina-sienito (C1, C2 e C3) houve um maior aumento nos valores de tensão de ruptura à

flexão, aumento do módulo de elasticidade, bem como um ligeiro aumento de dureza. Pode-se observar também que o módulo de Weibull foi positivamente influenciado pela presença de nefelina-sienito. O aumento nas características físico - mecânicas está relacionado com uma melhor homogeneidade microestrutural (microestrutura mais compacta, com menor porosidade). Os melhores resultados deste estudo foram alcançados usando 5 % em peso de nefelina-sienito.

2.1.1.3 - Quartzo

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

Este material apresenta restrições quanto ao seu uso industrial (Schneider, 1991), devido às transformações polimórficas apresentadas pela sílica ao longo da faixa de temperatura de processamento dos produtos cerâmicos, inclusive produtos de cerâmica vermelha e revestimentos cerâmicos. Estas transformações alotrópicas podem ser acompanhadas por alterações na estrutura cristalina e, conseqüentemente, na massa específica do material. A Figura 2.3 (Richerson, 1992) mostra um esquema envolvendo as transformações polimórficas e mudanças de volume da sílica. Como pode ser observado, a sílica apresenta dois tipos de inversões ou transformações polimórficas: um é reversível, onde ocorre leve distorção da estrutura, mas não ocorre quebra de ligações Si-O (deslocativas), e o outro é irreversível, as quais envolvem um maior rearranjo da estrutura com algumas ligações sendo quebradas e outras se formando, originando novas estruturas (reconstrutivas).

Numa massa cerâmica para grês porcelanato a presença de quartzo é necessária para diminuir a retração de secagem e queima (Abadir et. al., 2002). Quando participa da fusão com os feldspatos, é um componente que equilibra a viscosidade da fase vítrea, já que ao se dissolver aumenta a quantidade de silício e, principalmente, mantém a viscosidade da fase vítrea elevada, reduzindo assim, a tendência do corpo a empenar ou distorcer durante a queima. O quartzo que não se dissolve na fase vítrea, constitui a matriz base das fases cristalinas presentes no

material e, conseqüentemente, no produto acabado, junto a uma modesta quantidade de mullita, resultante da decomposição da caulinita (Oliveira, 1998).

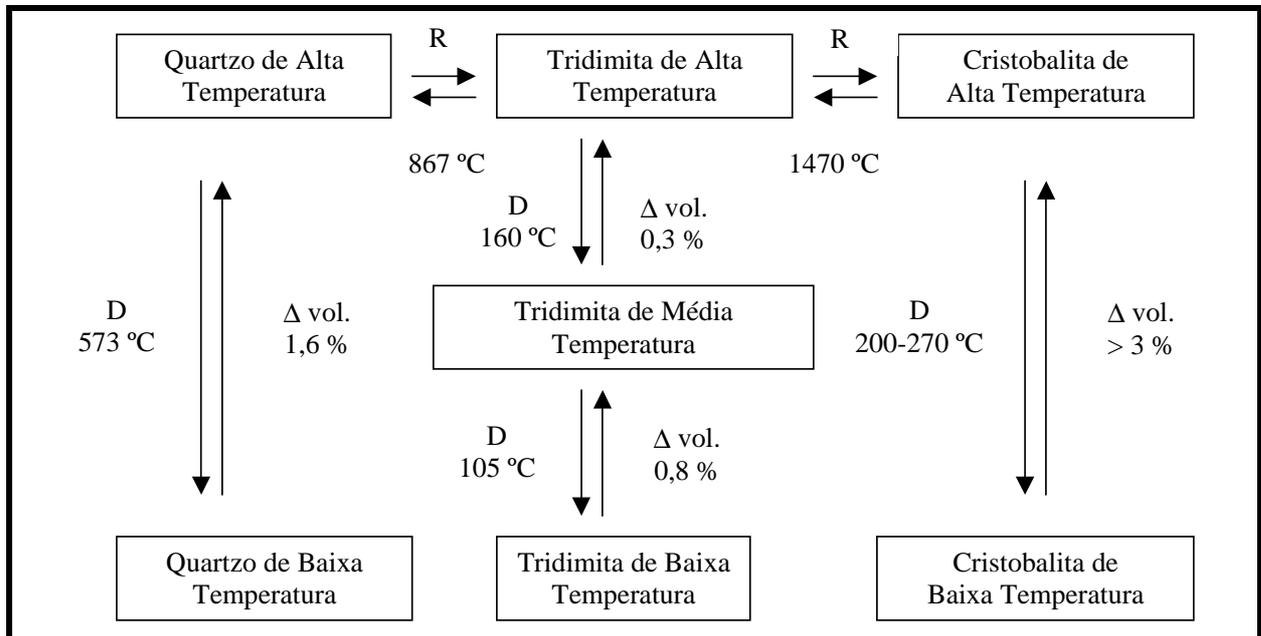


Figura 2.3 - Transformações polimórficas deslocativas (D) e reconstrutivas (R), e mudanças de volume da sílica (Richerson, 1992).

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

Como mencionado anteriormente (Hutchings et. al., 2005), o quartzo é a maior fase cristalina no grês porcelanato, pois, mais de 70 % do quartzo inicial permanece não dissolvido devido ao rápido ciclo de queima empregado na manufatura do grês porcelanato.

2.1.2 - Processo de fabricação do revestimento cerâmico grês porcelanato

O processo de fabricação industrial de revestimento cerâmico (placas cerâmicas) por via seca é apresentado na Figura 2.4.

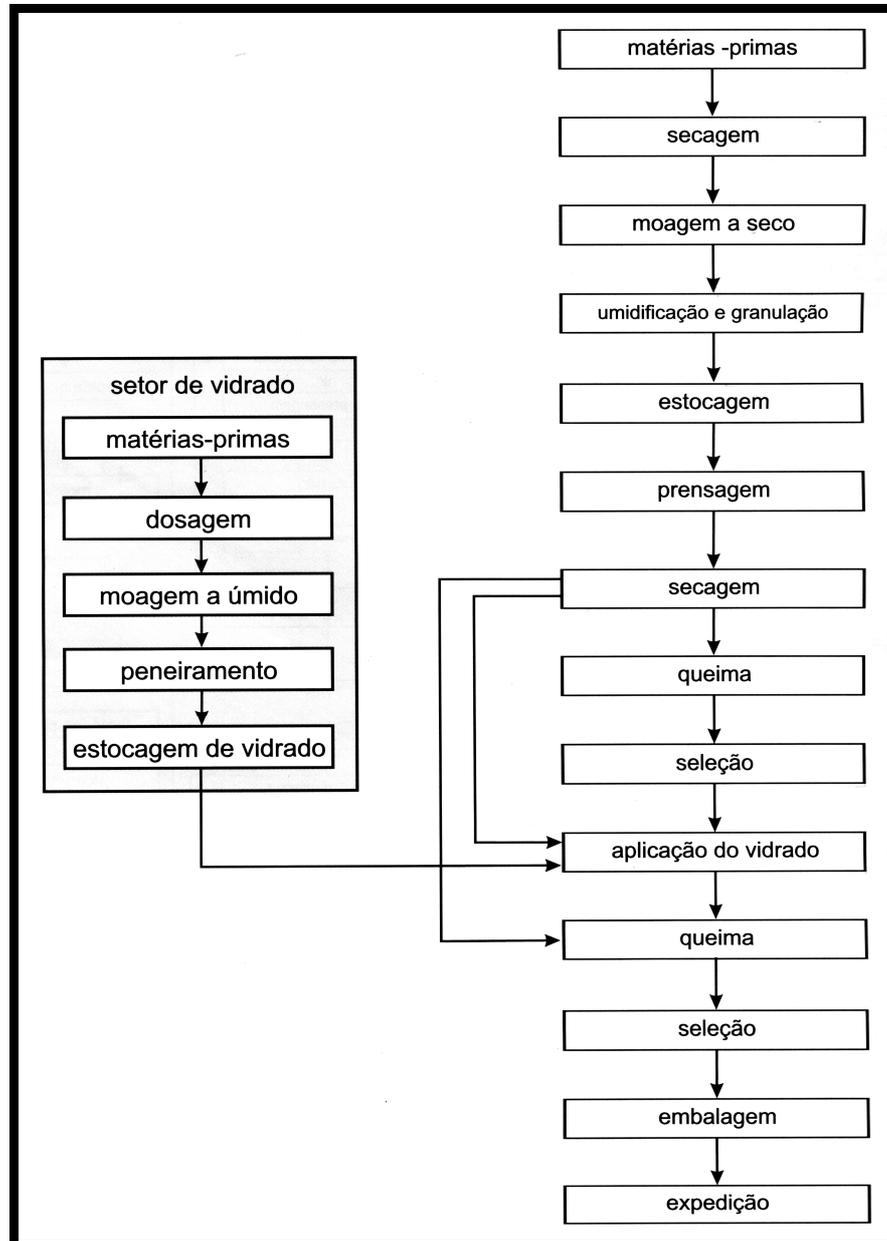


Figura 2.4 – Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico (ABC, 2003).

No presente trabalho é dado enfoque ao processo via seca, já que este, é o processo usado neste trabalho. Como este trabalho foi desenvolvido em escala laboratorial algumas etapas do fluxograma mostrado na Figura 2.4 não foram efetivamente realizadas. São elas: setor de vidro, estocagem, aplicação do vidro, seleção e expedição.

O desafio na produção do grês porcelanato começa na seleção das matérias-primas. Manter a homogeneidade do lote e atender às especificações é fundamental, a fim de evitar variações de tonalidade e na fundência da composição (Heck, 1996). Os papéis desenvolvidos pelas matérias-primas numa massa cerâmica para grês porcelanato já foram discutidos anteriormente. A partir deste ponto será discutida a preparação das massas cerâmicas.

2.1.2.1 - Preparação das massas cerâmicas

A preparação das massas cerâmicas é considerada uma das etapas mais importantes do processo. Esta etapa pode ser realizada por dois caminhos distintos conhecidos como processo via seca e processo via úmida. Em ambos os processos é realizada 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 sinterização e favorecer, portanto, a formação de novos compostos de modo relativamente intenso (Lolli et. al., 2000).

Embora o processo via úmida não seja utilizado no presente trabalho, torna-se bastante razoável apresentar uma breve comparação entre os processos via seca e via úmida.

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). Isto proporciona a obtenção de partículas finas e grânulos esféricos e ocos. A morfologia dos grânulos propicia uma boa fluidez da massa cerâmica durante o preenchimento da matriz de compactação. Além disso, os grânulos ocos se deformam mais facilmente aumentando o contato entre as partículas. Estes fatores favorecem a reatividade entre os componentes das massas cerâmicas, de modo que, uma maior densificação possa ser alcançada e com isso um aumento na resistência mecânica das peças sinterizadas. Além disso, as impurezas contidas na mistura são eliminadas ou reduzidas a quantidades extremamente pequenas.

O processo via úmida, no entanto, apresenta algumas desvantagens como: altos custos de maquinaria, equipamentos e operação, alto consumo de energia devido a necessidade de evaporação de consideráveis quantidades de água de moagem para obter pós com conteúdo de umidade adequado para prensagem.

O processo via seca compreende basicamente as etapas de moagem fina das matérias-primas e granulação do pó obtido (Nassetti e Palmonari, 1997).

As vantagens do processo via seca em relação ao via úmida são (Lolli et. al., 2000):

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

As vantagens mencionadas anteriormente trazem consigo uma vantagem geral de produção, que é a elevada produtividade do processo via seca em relação ao processo via úmida (Lolli et al., 2000).

Do ponto de vista tecnológico, algumas desvantagens do processo via seca são: a mesma fineza de moagem que é alcançada no processo via úmida, não é alcançada com o processo via seca. Portanto, a área superficial específica alcançada no processo via seca é menor do que aquela alcançada no processo via úmida. Além disso, o processo via seca não é eficiente na remoção de impurezas de grande tamanho que podem estar presentes na mistura.

De acordo com Lolli et al., (2000) o processo de preparação de massas cerâmicas por via seca vem sendo aperfeiçoado. Do ponto de vista tecnológico, este aperfeiçoamento está relacionado ao desenvolvimento de sistemas inovadores de moagem compostos por um moinho de elevada eficiência dotado de rolos moedores (moinhos verticais a rolos). Este moinho permite alcançar granulometrias consideravelmente menores que as obtidas com os sistemas tradicionais, comparáveis com aquelas provenientes dos moinhos cilíndricos a úmido, além de apresentar uma elevada produtividade. Esta granulometria mais fina permite desenvolver elevadas superfícies específicas das partículas moídas, o que favorece a gresificação do material na queima. Deste modo é possível aplicar o processo via seca à monoqueima, além da monoporosa. Além disso, a sucessiva granulação dos pós moídos a seco, através de um granulador de ação aglomerante por umidificação, o qual proporciona a obtenção de aglomerados de forma e granulometria semelhantes às aquelas obtidas com o processo via úmida e atomização. Isso permite a utilização de vários tipos de matérias-primas como no caso da via úmida e obtenção de produtos de qualidade. E ainda, a maior compacidade dos grãos obtidos por aglomeração resulta nas seguintes vantagens: obtenção de uma

maior densidade do suporte prensado a verde e uma menor retração de queima, em relação aos produtos conformados com os pós atomizados.

Este aperfeiçoamento do ponto de vista tecnológico é fortemente apoiado pela economia em relação ao consumo de energia, defloculantes e aditivos, além de considerável redução nas emissões gasosas. Ressalta-se a diminuição de dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio, o que faz com que este processo inovador seja favorável tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

2.1.2.2 - Compactação das massas cerâmicas

O método de conformação considerado no presente trabalho é o método de conformação por prensagem uniaxial de ação simples. A conformação por prensagem é método de conformação mais utilizado na indústria cerâmica para fabricação de revestimentos cerâmicos (Negre e Sanchez, 1998). Esta operação tem como objetivo obter peças uniformes de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, contribuir para a obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas, bem como fornecer resistência mecânica suficiente para manuseio e transporte das peças até o secador (Amorós, 2000).

Na técnica de prensagem uniaxial de ação simples o conjunto de ações sincronizadas nas diferentes etapas de prensagem é chamado de ciclo de prensagem ou programa de compactação. Normalmente o ciclo de prensagem empregado na conformação de revestimentos cerâmicos corresponde as seguintes etapas (Albaro, 2001):

- i) Preenchimento da matriz;
- ii) Primeira prensagem;
- iii) Período de desaeração;
- iv) Segunda prensagem; e
- v) Extração do corpo cerâmico.

Embora a prensagem, principalmente, a prensagem uniaxial seja a técnica mais usada para a conformação de materiais cerâmicos, sobretudo revestimentos cerâmicos, a realização incorreta desta operação pode levar a defeitos como: inadequada compacidade da peça cerâmica, desgaste da matriz por abrasão e formação de trincas. O fato das peças cerâmicas apresentarem inadequada compacidade pode estar relacionado à má preparação da massa cerâmica, principalmente, com relação ao teor de umidade. O desgaste da matriz por abrasão

pode levar a mudanças nas dimensões das peças. A formação de trincas pode resultar do desempenho inadequado da matriz, do ar aprisionado em excesso, excessiva expansão da peça durante a etapa da extração da matriz. Além disso, o elevado atrito entre a peça e as paredes da matriz durante a extração da peça da matriz também pode contribuir para a formação de trincas (Albaro, 2001).

Por fim, em relação às etapas do ciclo de prensagem mencionadas anteriormente, vale destacar que a etapa de preenchimento das cavidades da matriz é a etapa mais importante da operação de prensagem. Isto decorre do fato de que a homogeneidade e compactação da massa cerâmica irá depender, sobretudo, de um preenchimento eficiente e uniforme, obtido somente a partir de uma massa de boa fluidez. O preenchimento irregular da matriz leva a um acúmulo de tensões, que afetam as dimensões do corpo cerâmico, provocando inclusive sua quebra (Arantes et al., 2001).

2.1.2.3- Secagem

A secagem é uma etapa importante, bastante delicada e complexa na fabricação de muitos produtos cerâmicos. É comum nesta etapa ocorrerem defeitos de secagem nas peças e que são perceptíveis somente após queima. O objetivo da secagem é a eliminação da água, utilizada na etapa de conformação, necessária para a obtenção de uma massa plástica e, principalmente, garantir resistência mecânica ao corpo cerâmico para a etapa de sinterização.

A água utilizada na etapa de conformação é denominada água de conformação. Esta água pode ser dividida em dois tipos: o primeiro tipo é denominado de água intersticial. Este tipo de água está relacionada com a água necessária para preencher os poros das partículas. O segundo tipo é denominado de água livre ou água de plasticidade (Beltran et. al., 1996; Abajo, 2000 e Barba et. al., 2002). Essa água localiza-se entre as partículas argilosas, separando-as e facilitando a trabalhabilidade no processo de conformação. É este último tipo de água que é responsável pela retração das peças.

A retração linear e a resistência mecânica após secagem das peças cerâmicas são parâmetros de grande importância tecnológica. No caso de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato esses parâmetros devem apresentar os seguintes valores: retração linear após secagem < 0,3 % e resistência mecânica a seco > 2 MPa (ITC, 2003).

2.1.2.4 - Sinterização do grês porcelanato

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

A massa de grês porcelanato é muito rica em fundentes. Este fato somado à alta temperatura empregada, provoca a formação de grande quantidade de fase líquida viscosa. Isso que favorece a eliminação da maioria dos poros presentes e, conseqüentemente, a densificação do produto final e uma microestrutura mais fechada. Como resultado, uma maior retração linear é obtida devido, principalmente, à ação da força de capilaridade nos poros da peça sobre a fase líquida (Gibertoni et. al., 2004).

Para que a composição apresente um intervalo de sinterização adequado, é necessário que apresente as seguintes características durante a queima (Heck, 1996):

- i) Desenvolver fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a porosidade desejada; e
- ii) 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 retração linear, absorção de água e deformação pirolástica também o sejam.

O grês porcelanato é fabricado utilizando-se de ciclos de queima rápida. Esses ciclos obedecem a um intervalo de tempo total, de frio a frio, de no máximo 60 minutos, com intervalo de temperatura máxima entre 1250 – 1260 °C (Heck, 1996). Na literatura são encontrados outros valores como: intervalo de tempo total de 50 a 70 minutos, a temperaturas da ordem de 1200 a 1230 °C (Oliveira, 1998), intervalo de tempo máximo de 60 minutos e temperaturas entre 1190 a 1220 °C (Llorens, 2000). Esses conjuntos de valores são tidos como prática usual na indústria. Para casos de pesquisa tem-se intervalo de tempo total de 40 a 50 minutos e temperaturas da ordem de 1200 a 1230 °C (Abadir et. al., 2002).

A seguir são apresentados alguns estudos que tratam da formação de fases e do desenvolvimento microestrutural do grês porcelanato.

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

A Figura 2.5 mostra de forma simplificada as transformações ocorridas durante a sinterização do grês porcelanato (Zanelli et. al., 2003). De modo geral, pode-se observar que as várias transformações de fases que ocorreram durante a sinterização das peças de grês porcelanato foram: i) decomposição de argilominerais; ii) fusão parcial da composição eutética feldspatos-quartzo; iii) formação e solução/precipitação de mullita; e iv) progressiva dissolução do quartzo na fase líquida em ausência de feldspatos. Em particular, a quebra da estrutura do argilomineral ocasiona a formação de fase amorfa (metacaulinita) que, em torno de 1000 °C converte-se em mullita + sílica (da metacaulinita) ou mullita + fase líquida rica em potássio (da illita).

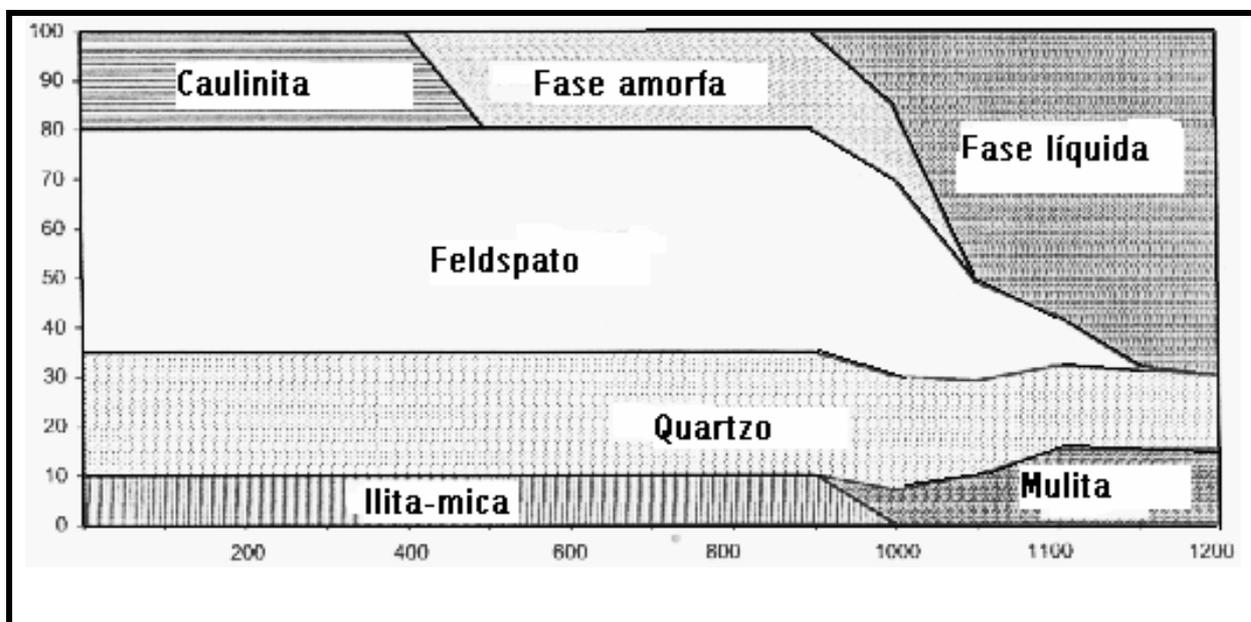


Figura 2.5 – Esquema das transformações de fases que ocorrem durante sinterização do grês porcelanato (Zanelli et. al., 2003).

A sinterização pode ser subdividida em três estágios de sinterização, a saber: a) estágio inicial; b) estágio intermediário; e c) estágio final. No estágio inicial de sinterização ocorre forte redução de superfície específica sem retração. As principais transformações são a quebra da estrutura de argilominerais com formação de componentes amorfos, os quais em aproximadamente 1000 °C dão origem a mullita e/ou uma fase viscosa.

No estágio intermediário, que é responsável por maior densificação, o rearranjo de partículas e fluxo viscoso são promovidos por rápido desenvolvimento, aproximadamente em 1050 °C, de uma fase líquida abundante, cuja composição

corresponde ao eutético feldspato - quartzo. Em 1100 °C, a maior parte do feldspato está fundido e a evolução química do fundido prossegue com uma razão Na/K quase constante, resultando em um enriquecimento gradual em sílica. Na temperatura de sinterização industrial (~ 1200°C) a composição da fase viscosa corresponde a fundidos de baixa temperatura no sistema $\text{SiO}_2 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$, que é similarmente aumentada a partir de composições sódicas para potássicas. O comportamento de formulações sódicas e potássicas diferem mais pela cinética de evolução de fase (mais rápida em corpos sódicos), e pela viscosidade da fase líquida (maior em corpos potássicos).

No estágio final, uma diminuição na taxa de densificação é contrastada por um efeito de engrossamento, promovido por uma ampla cadeia de poros e tamanho de partículas do compacto verde. Um importante papel é provavelmente desempenhado por mudanças na solubilidade de sólidos e gases na fase líquida. Uma contribuição pode ser devido ao ligeiro aumento na viscosidade em consequência da dissolução do quartzo na fase líquida.

Segundo Dondi et. al. (2003), diferentes mecanismos são ativos durante a sinterização do grês porcelanato. Os mais importantes são:

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

A densificação aumenta progressivamente no intervalo de 1050 – 1200 °C. A fusão de eutéticos de feldspato – quartzo, no entanto, ocorre já a 900 °C e, uma grande massa de fase líquida viscosa está presente em 1000 °C. A retração de sinterização não é proporcional à quantidade de fase líquida. Isto sugere que a densificação depende essencialmente da viscosidade da fase líquida, que manifestando mudanças limitadas na composição com o tempo, parece ser afetada principalmente pela temperatura. A taxa de sinterização é muito rápida acima de 70 – 80 % de remoção de poro, responsável por 2 – 5 % de retração volumétrica por minuto a 1200 °C (Dondi et. al., 2003).

O aprisionamento de gases nos poros fechados e o crescimento de poros são os principais mecanismos que afetam a microestrutura das peças finais. Os corpos de grês porcelanato tendem a expandir no estágio final de sinterização, embora este fenômeno ocorra em diferentes corpos com uma taxa variável. Em algumas composições, notadamente um crescimento de poro aparece exatamente após o máximo de densificação ter sido alcançado. Nessa etapa crítica, a quantidade de porosidade residual parece depender dos efeitos de competição de diminuição da taxa de densificação contra o aumento da taxa de crescimento do poro (Dondi et. al., 2003).

Romero et. al. (2005) investigaram a cinética de cristalização de mullita numa formulação de grês porcelanato. Esta formulação consiste de 50 % de argila caulínica, 40 % de feldspato e 10 % de areia quartzosa, por meio de ATD/TG, conforme mostrado na Figura 2.6.

Na curva de ATD, pode-se observar dois picos endotérmicos em aproximadamente 520 e 567 °C, respectivamente. O primeiro pico endotérmico (\approx 520 °C) corresponde à desidroxilação da argila caulínica. Nesta reação endotérmica, a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) perde suas hidróxilas e transforma-se em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). De acordo com a literatura (Santos, 1989), esta reação se inicia em 450 °C e completa-se em 600 °C. Na curva (TG), tem-se uma única perda de massa de aproximadamente 4,5 %, a qual está correlacionada com esta primeira reação endotérmica.

O segundo pico endotérmico (\approx 567 °C) corresponde à transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β . Pode-se notar que esta transformação produz um pequeno efeito endotérmico na curva de ATD e ocorre sem perda de massa. Segundo a literatura (Zauberas e Riella, 2001), esta inversão ocorre em 573 °C, é reversível e acompanhada por um aumento de volume das partículas de quartzo. Nota-se também um pico exotérmico em aproximadamente 984 °C. Este pico está relacionado à formação de mullita. Como pode ser observado também, na curva de TG, esta reação ocorre sem perda de massa.

De acordo com a curva de ATD (Figura 2.6 (Romero et al, 2005)), a temperatura de cristalização de mullita se dá por volta de 985 °C. O estudo também indicou que a nucleação de volume é o mecanismo dominante na cristalização de mullita. O crescimento dos cristais de mullita é tridimensional com morfologia tipo poliedro, controlado por difusão a partir de um número constante de núcleos.

Embora nada tenha sido mencionado, a mullita formada provavelmente deve se originar da decomposição da caulinita. Ela vem da seqüência de reações caulinita – mulita, sendo provavelmente mullita primária

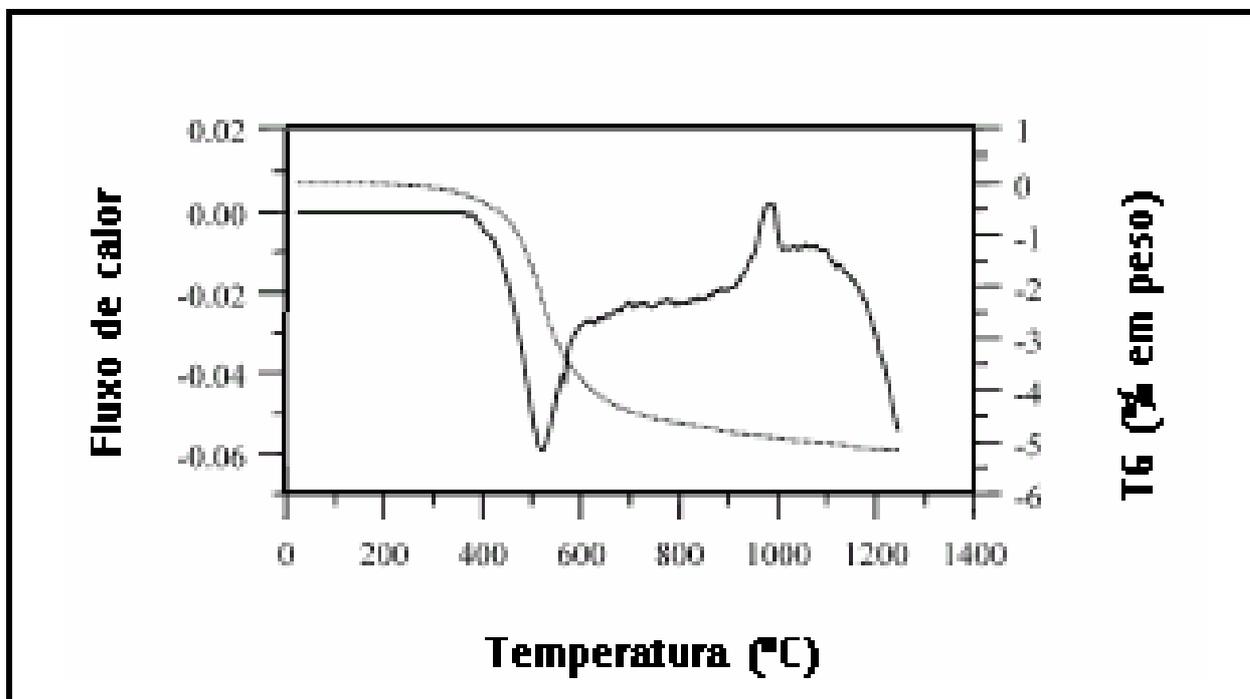


Figura 2.6 – Curvas ATD/TG de grês porcelanato aquecido em 1250°C (Romero et. al., 2005).

De acordo com Sanchez et. al. (2001), ocorre também dissolução parcial do quartzo na fase líquida. Entretanto, esta dissolução é provavelmente limitada devido ao rápido ciclo de queima utilizado como já mencionado anteriormente.

Um outro fator que pode ocorrer durante o ciclo de queima, é o fenômeno conhecido como inchamento dos poros (Arantes et. al., 2001). Este fenômeno pode ser o responsável pelo crescimento do poro e pela diminuição da taxa de densificação que ocorre no estágio final da sinterização. O gás aprisionado no interior dos poros dificulta o avanço do fluxo laminar da fase vítrea. A medida que este fluxo avança, a pressão do gás aprisionado no interior dos poros aumenta, em função da diminuição de volume dos poros, dificultando cada vez mais a densificação do corpo cerâmico. O aumento da temperatura também contribui para o aumento da pressão interna dos gases e também reduz a tensão superficial da fase vítrea. Quando se atinge um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, o volume dos poros passa a aumentar.

A gresificação de massas cerâmicas é a medida da evolução da microestrutura do material durante a queima. Normalmente, a curva de gresificação é representada por dois parâmetros: nível de porosidade aberta e grau de sinterização. O nível de porosidade pode ser medido pela absorção de água (método mais simples e mais utilizado), que corresponde ao nível de porosidade aberta, enquanto que o grau de sinterização é medido por retração linear (mais utilizado) (Sanchez-Munõz et. al., 2002).

A Figura 2.7 (Sanchez-Munõz et. al., 2002) mostra o diagrama de gresificação obtido para massas de grês porcelanato. Pode-se observar que se trata de uma massa otimizada (massa ideal), em que a retração linear máxima ($RL_{máx}$) é atingida ao mesmo tempo em que se obtém absorção de água mínima (AA_{min}), em uma região de estabilidade dimensional (região 3).

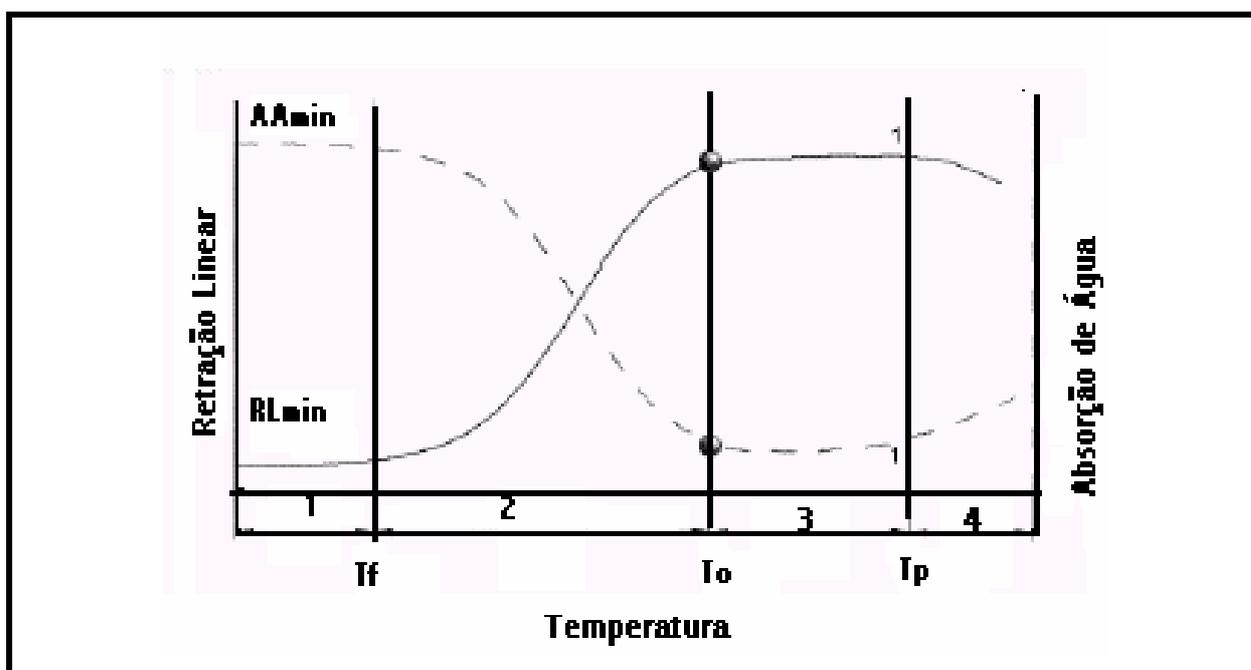


Figura 2.7 – Curva de gresificação para massa ideal de grês porcelanato (Sanchez-Munõz et. al., 2002).

Neste diagrama distingui-se quatro regiões 1, 2, 3 e 4, separadas por três temperaturas: T_F (temperatura de formação de fase fundida), T_O (temperatura ótima de queima) e T_P (temperatura de perda de estabilidade dimensional). Na região 1, antes da temperatura de formação de fase fundida (fase líquida) T_F , ocorrem as seguintes transformações: inversão do quartzo- α para quartzo- β e transformações da argila (caulinita – metacaulinita – mullita). Os fundentes não são afetados nesta

região, visto que, as temperaturas são baixas. O resultado final é uma microestrutura porosa na qual se tem máxima porosidade aberta, ou seja, absorção de água máxima.

Na região 2, compreendida entre T_F e T_O , ocorre formação de fase líquida. Segundo Sanchez-Munõz et. al. (2002), esta pode ser de dois tipos. Por um lado, tem-se a fusão parcial de material argiloso rico em sódio e potássio (ilita e montmorilonita), mas de acordo com Chinelatto e Souza (2004), a caulinita durante a sinterização também se decompõe e forma cristais de mulita e vidro (fase líquida). A alta viscosidade deste líquido impede sua propagação. Este por permitir o escape dos gases através da porosidade aberta não desenvolve porosidade fechada. Este líquido de alta viscosidade tende a fechar progressivamente a porosidade aberta, dando lugar à porosidade fechada. Por outro lado, tem-se a formação de uma fase líquida, que está relacionada com a fusão dos fundentes. Esta fase líquida se estende a partir das partículas de fundentes, apresenta viscosidade mais baixa e é, portanto, a principal responsável pela formação de porosidade fechada.

Pode-se notar que, com a formação de fase líquida, ocorre retração por parte da estrutura. Assim, as medidas de retração linear e de absorção de água, uma vez que esta mede o volume dos poros interligados com a superfície da amostra, denominada de porosidade aberta, estão, portanto, relacionadas. No diagrama da Figura 2.7, percebe-se então que enquanto a absorção de água vai diminuindo a retração linear vai aumentando, até que, na temperatura T_O (temperatura ótima de queima) coincide o mínimo da absorção de água e o máximo de retração linear. Isto é, o processo de sinterização chega ao final. Este comportamento, descrito para a região 2 do diagrama de gresificação termina com a fusão completa de todos os fundentes.

Na região compreendida entre T_O e T_P (região 3), pode-se notar que os valores de absorção de água e, principalmente, de retração linear são mantidos próximos a um valor constante, resultando em estabilidade dimensional. Nesta região ocorrem alguns efeitos, como a formação inicial de poros fechados e, principalmente, a expansão dos gases nos poros (inchamento de poros) devem ser equilibrados para manter a estabilidade dimensional. Mesmo assim, o volume da fase líquida continua aumentando e a viscosidade diminuindo com o aumento da temperatura. Quando a viscosidade da fase líquida é suficientemente baixa (seja devido ao aumento de

temperatura ou devido à composição) pode ocorrer deformação piropoplástica da peça cerâmica a T_P (temperatura de perda de estabilidade dimensional).

Na região 4, pode-se observar que os valores de absorção de água começam a aumentar enquanto os valores de retração linear diminuem, ocasionando a perda de estabilidade dimensional. Sanchez-Munõz et. al. (2002) propõem que ocorre intercomunicação da porosidade antes fechada por efeito da pressão interna dos gases, aparecendo defeitos na forma de bolhas visíveis. Conseqüentemente, forma-se uma porosidade aberta muito grossa que eleva os valores de absorção de água. Ao ter uma via de escape dos gases formados, a peça se deforma somente pelo efeito da baixa viscosidade. Para retardar o processo em que a peça se comporte de acordo com a região 4, deve-se utilizar fundente em baixa proporção, ao mesmo tempo de baixo ponto de fusão e alta viscosidade (para evitar ao máximo a expansão dos gases caso estes existam).

Verifica-se então que com o aumento da temperatura, ocorre aumento da porosidade, principalmente porosidade fechada, em decorrência da evolução de gases provenientes principalmente do feldspato. Estes gases por sua vez ficam aprisionados nos poros e se expandem dificultando o fluxo laminar da fase vítrea. Isto resulta em uma força contrária à retração do corpo cerâmico, pois a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros passa a se confrontar com o avanço do fluxo laminar da fase vítrea, explicando assim, a diminuição nos valores de retração linear. A evolução destes gases também pode gerar porosidade aberta e assim, tem-se o aumento de absorção de água das peças (Bragança e Bergman, 2003).

A partir do que foi exposto pode-se observar que:

- a) O principal mecanismo de sinterização que ocorre durante a queima do grês porcelanato é o mecanismo de fluxo viscoso.
- b) Algumas das principais reações que ocorrem durante a sinterização do grês porcelanato são: i) desidroxilação dos argilominerais, que no caso da caulinita leva à formação de uma fase amorfa – a metacaulinita. Esta, por sua vez origina mullita + sílica e provavelmente fase líquida; ii) inversão do quartzo (quartzo – α para quartzo – β e vice-versa); iii) formação de mullita (neste caso deve se dar por volta de 985 °C e deve ser mullita primária); iv) formação fase líquida e v) dissolução do quartzo.

- c) No caso da formação de fase líquida, pode-se ter a fase líquida gerada pela decomposição do argilomineral, mas também deve ser lembrado que no sistema ternário formado por quartzo – feldspato – caulim, existe um ponto eutético, o qual permite a formação de uma fase líquida (vítrea) abundante (Hernández-Crespo e Rincón, 2001). Provavelmente este ponto eutético ocorre entre a sílica amorfa liberada pela metacaulinita e o feldspato. A fase líquida também pode ser produzida, principalmente, pela fusão dos fundentes (feldspatos), em virtude do emprego de um elevado teor de fundentes na formulação da massa. O fato é que, esta fase líquida, por força de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, eliminando paulatinamente os pontos de interconexão existentes, promovendo a densificação do corpo cerâmico, e causando o desenvolvimento de uma estrutura constituída por uma matriz vítrea com fases cristalinas dispersas. Essa estrutura fornece resistência mecânica ao produto.
- d) O fenômeno conhecido como inchamento de poros é um dos principais fatores que afeta a microestrutura e provavelmente as propriedades das peças.

2.1.3- Aproveitamento de resíduos em grês porcelanato

Nesta seção são discutidos trabalhos que focam a utilização de resíduos oriundos de diversos processos de fabricação, em massas cerâmicas para a fabricação de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato.

Kumar et. al. (2001) investigaram o efeito da adição de cinza volante, coletada em uma usina termelétrica e produzida a partir de combustão de carvão pulverizado, nas propriedades mecânicas de grês porcelanato. A cinza volante é constituída principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 com quantidades menores de CaO , MgO e TiO_2 . Pode-se considerar essa cinza volante como uma fonte de alumino-silicatos de baixo custo. A cinza foi adicionada na proporção de até 40 % em peso em substituição à argila caulinítica. A Figura 2.8 mostra que a tensão de ruptura à flexão das peças verdes diminuiu com a adição do conteúdo de cinza volante. Este comportamento pode ser explicado pelo comportamento não plástico da cinza

volante. Entretanto, composições com até 25 % em peso de cinza volante apresentaram resistência mecânica suficiente para o manuseio.

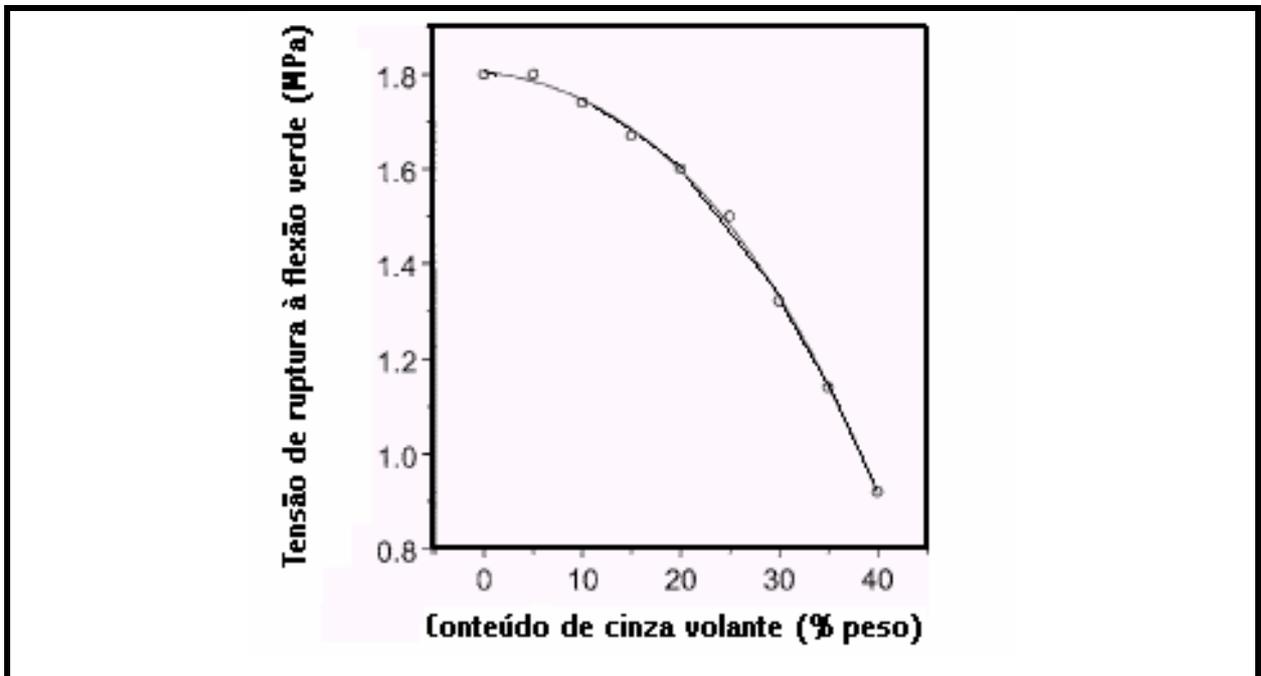


Figura 2.8 – Variação da tensão de ruptura à flexão a verde (Kumar et. al., 2001).

A Figura 2.9 mostra a variação da tensão de ruptura à flexão das peças queimadas com o conteúdo de cinza volante.

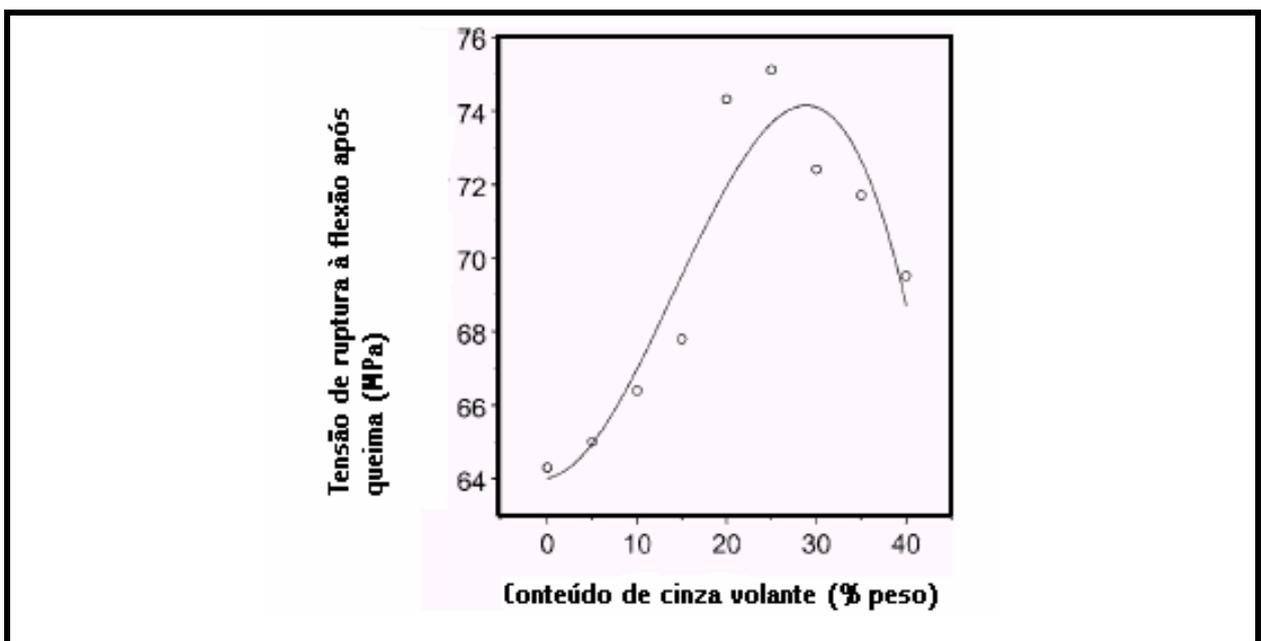


Figura 2.9 – Variação da tensão de ruptura à flexão após queima em relação ao conteúdo de cinza volante (Kumar et. al., 2001).

Como pode ser observado na Figura 2.9 a tensão de ruptura à flexão das peças queimadas aumentou com o conteúdo de cinza volante e alcançou valores máximos com 25 % em peso de cinza volante. A melhora nessa propriedade é devido à formação de uma microestrutura densa, a qual consiste de um esqueleto formado por cristais de mullita e quartzo envolvidos numa matriz vítrea. Para teores de cinza acima de 25 % em peso, houve redução na resistência mecânica devido um aumento no conteúdo de fase vítrea. Os resultados alcançados mostraram que a incorporação de até 25 % em peso de cinza volante em peças de grês porcelanato melhorou a resistência mecânica. Além disso, outra vantagem encontrada foi a possibilidade de usar a cinza volante (material considerado resíduo) como matéria-prima em massas cerâmicas para grês porcelanato.

Hernández-Crespo e Rincón (2001) usaram cinza volante proveniente de incinerador municipal de resíduos sólidos e dois tipos de resíduos de granito provenientes da indústria de serragem de granito denominados (B e C), em massas cerâmicas para fabricação de grês porcelanato. Foram preparadas quatro composições. Duas composições denominadas B e C foram formuladas corrigindo-se a composição com sílica e alumina até obtenção de uma massa cerâmica com razão sílica/alumina igual a 3,4. Esta razão é próxima de alguns produtos anteriormente estudados por outros autores (Barbieri et al., 1995). Outras duas composições foram formuladas, substituindo 10% de argila e feldspato em uma composição de referência, a qual consiste de 40% de argila, 40% de feldspato e 20 % de quartzo, pelo resíduo de granito B e pela cinza volante. Essas composições foram denominadas de 1A e 1F, respectivamente.

Foi observado que o comportamento de sinterização desses novos produtos obtidos foi afetado pela formação de uma fase vítrea ou “líquido transitório”, o que melhorou o processo de sinterização. A melhora no comportamento de sinterização foi atribuída ao fato de que em corpos de grês porcelanato a viscosidade da fase vítrea formada durante a sinterização não sofreu uma diminuição com a temperatura. A viscosidade foi reduzida pela formação de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e dissolução do quartzo, o que contribuiu para o incremento do processo de sinterização desses produtos.

As propriedades físico-mecânicas dos produtos finais são apresentados na Tabela 2.5. De acordo com os autores os materiais obtidos podem ser um novo e

interessante tipo de material de construção, com aplicações promissoras neste campo.

Tabela 2.5 – Resultados obtidos para algumas propriedades para grês porcelanato no estudo de Hernández-Crespo e Rincón (2001).

Propriedades	Resultados obtidos
Massa específica aparente (g/cm^3)	2,13 – 2,73
Módulo de elasticidade (GPa)	106 – 227
MicrodurezaVickers (GPa)	6,1 – 6,7
Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	2,5 (Composição C – 1190°C) 2,3 (Composição 1A - 1350°C)

Hernández-Crespo e Rincón (2001) também estudaram a viscosidade do grês porcelanato durante o processo de queima. De acordo com os autores a viscosidade do sistema não diminui com o aumento da temperatura de queima. A diminuição na viscosidade do sistema foi atribuída à formação de mullita e à dissolução do quartzo. Esta explicação está em desacordo com a literatura. De acordo com Restrepo e Dinger (2003), a viscosidade pode depender da temperatura e, também, da composição química. Trabalhos desenvolvidos por Sanchez et. al. (2001), Bragança et. al. (2001) e Sanchez (2003), atribuem a redução da viscosidade principalmente ao aumento da temperatura. Além do mais, a diminuição da viscosidade de um sistema, como por exemplo o sistema triaxial da porcelana tradicional (caulim - quartzo - feldspato), é compensada (aumentada) pelo quartzo livre dissolvido na fase vítrea (Bragança et. al., 2001).

Andreola et al. (2002) estudaram as propriedades mecânicas e o comportamento de sinterização de uma formulação de grês porcelanato incorporado com até 20 % em peso de escória de incinerador municipal. Os resultados foram comparados com os de uma formulação de grês porcelanato comercial usada como referência. A Figura 2.10 mostra o comportamento da massa específica aparente e retração linear de queima dos corpos de grês porcelanato estudados. Os resultados indicaram que a temperatura ótima de sinterização para os corpos cerâmicos contendo escória foi 1180 °C. Este resultado é importante uma vez que para os corpos cerâmicos de referência a temperatura ótima foi de 1200 °C. Pode-se observar também que, para cada temperatura, a adição de resíduo no corpo

cerâmico diminuiu a retração linear de queima e a massa específica aparente. Este fato foi atribuído ao aumento da porosidade e à mudança na microestrutura. A adição da escória promoveu o aparecimento de anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) com desaparecimento simultâneo de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

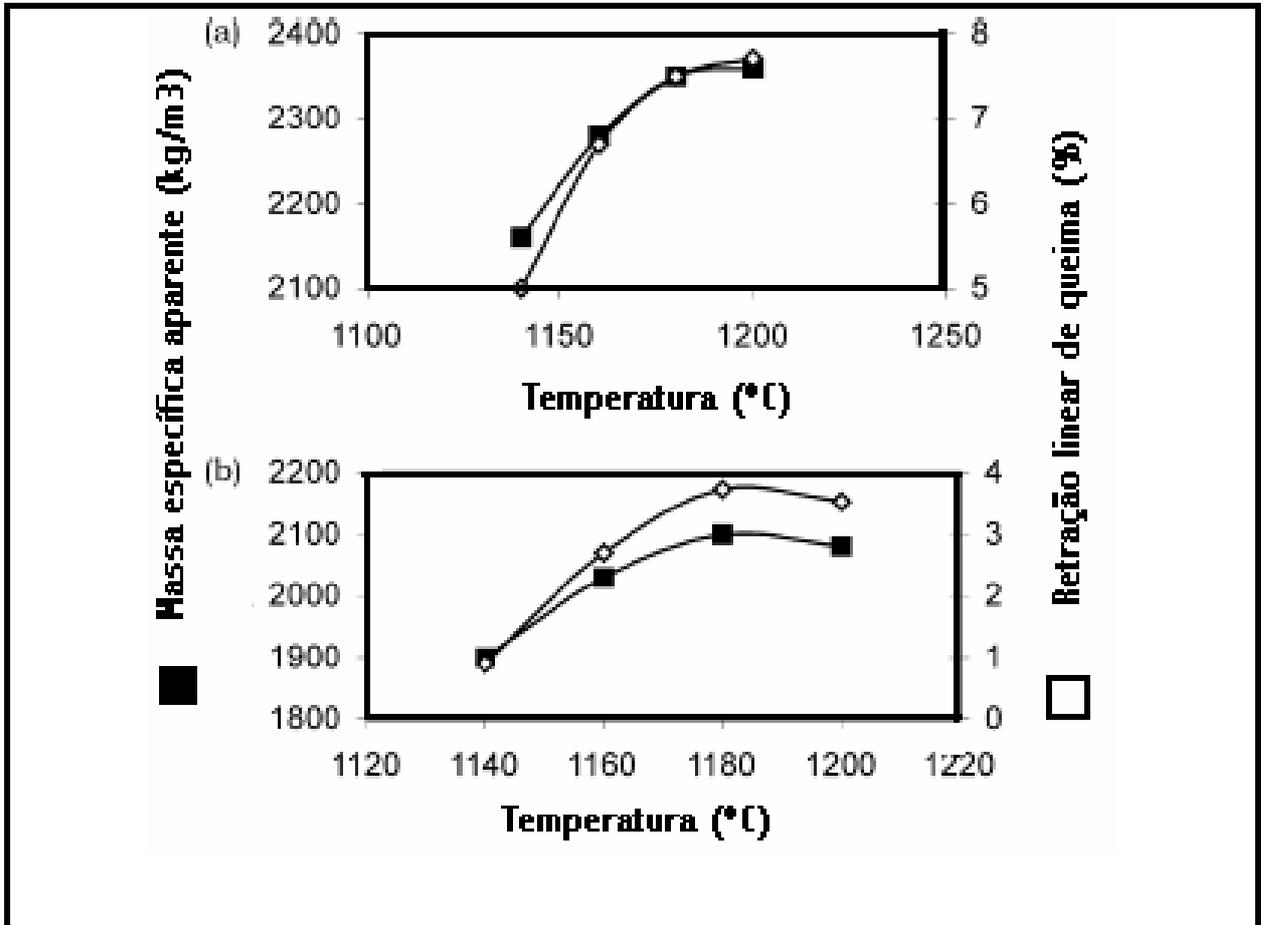


Figura 2.10 – Massa específica aparente e retração linear de queima em função da temperatura; (a) grês porcelanato; (b) grês porcelanato com 20% em peso de escória (Andreola et. al., 2002).

A Tabela 2.6 mostra os resultados experimentais de microdureza Vickers e módulo de Young para a amostra de referência (grês porcelanato - GP) sinterizada em 1200 °C e, também, para amostras incorporadas com 5 % em peso (GP5), 10 % em peso (GP10) e 20 % em peso (GP20) de escória, sinterizadas em 1189 °C.

Tabela 2.6 – Resultados de microdureza Vickers e módulo de Young (Andreola et. al., 2002).

Amostra	Microdureza Vickers (GPa)	Módulo de Young (GPa)
GP	7,0 ± 0,3	71,6 ± 0,1
GP5	7,0 ± 0,3	64,2 ± 0,1
GP10	6,9 ± 0,2	59,9 ± 0,1
GP20	7,0 ± 0,3	48,4 ± 0,1

Os resultados da Tabela 2.6 indicaram que o módulo de Young é dependente da quantidade de resíduo adicionado. Uma diminuição importante nessa propriedade pode ser percebida com adição de 20 % em peso de resíduo. O módulo de Young fornece informação da microestrutura, sendo um índice do grau de rigidez e, portanto, da solidez do material (Andreola et. al., 2002). Os autores concluíram que o efeito mais evidente da adição da escória foi o aumento na porosidade do material, o qual foi proporcional ao conteúdo de resíduo. Este aumento de porosidade causou diminuição na massa específica aparente, na retração linear de queima e, também, na rigidez do material. Os resultados também afirmam que o setor cerâmico pode representar uma alternativa adequada para uso deste resíduo. No entanto, recomendam a utilização deste resíduo em produtos menos nobres do que o grês porcelanato.

O efeito da adição de resíduo de serragem de granito em formulações de grês porcelanato (Tabela 2.7) foi investigado por Torres et. al. (2004). A Tabela 2.8 apresenta a composição (% em mol) dos fundentes principais e auxiliares no feldspato (F) e no resíduo de granito (GS). Neste trabalho o resíduo de granito foi adicionado às massas cerâmicas em substituição ao feldspato. Pode-se observar que a fração molar dos fundentes CaO, MgO, Na₂O e K₂O é 9.57 % para o feldspato e 10.62 % para o resíduo de granito (GS). Além disso, o resíduo de granito é também mais rico em outros fundentes auxiliares como Fe₂O₃. O Fe₂O₃ é provavelmente derivado das lâminas metálicas de serragem e abrasivos metálicos.

Tabela 2.7 – Formulações de grês porcelanato (Torres et al., 2004).

Formulação	Argila A	Argila E	Feldspato (F)	Resíduo de granito (GS)
1	20	30	0	50
2	25	25	0	50
3	20	25	5	50
4	15	30	5	50
5	20	30	30	20
6	20	30	25	25
7	20	30	20	30
8	20	30	15	35
9	20	30	10	40
10	20	30	5	45
11	24	36	20	20
12	24	36	15	25
13	24	36	10	30
14	24	36	5	35

Tabela 2.8 – Conteúdos de fundentes no feldspato (F) e no resíduo de granito (GS) (em % mol) (Torres et al. 2004).

Material	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	Fe₂O₃
F	0,84	0,33	6,15	2,25	0,13
GS	2,15	1,41	3,96	3,10	1,18

Das 14 formulações listadas na Tabela 2.7, foi feita uma seleção de acordo com os seguintes critérios: a) absorção de água (< 0.5%); b) máxima incorporação de resíduo; e c) cor adequada para fabricação de grês porcelanato comercial. Um outro critério de seleção foi introduzido baseando-se no menor nível de absorção de água alcançado na menor temperatura de sinterização. A Tabela 2.9 apresenta as formulações selecionadas e suas respectivas propriedades tecnológicas. Nessa Tabela são também apresentados os resultados de uma formulação de grês porcelanato comercial denominada (K), usada para fins de comparação.

Tabela 2.9 – Valores de algumas propriedades tecnológicas das formulações selecionadas em comparação com uma formulação comercial de grês porcelanato (Torres et. al., 2004).

Propriedades	Formulações selecionadas						
	3	5	6	7	8	9	K
Corpos secos (Pressão de compactação = 47 MPa; temperatura de secagem = 110 °C)							
Retração linear							
(%)	5,04	3,88	5,34	3,56	3,87	2,92	3,20
Tensão de ruptura à flexão							
(MPa)	3,22	3,53	3,43	2,75	3,26	3,28	3,64
Densidade aparente							
(g/cm ³)	1,79	1,81	1,77	1,80	1,83	1,82	1,85
Corpos sinterizados (Temperaturas de sinterização: 1140, 1180 e 1200 °C; Ciclo de sinterização rápida (< 60 min).							
Absorção de água (%)	0,08	0,26	0,07	0,13	0,21	0,27	1,31
Retração linear							
(%)	7,13	5,56	6,45	5,96	6,57	6,78	6,26
Tensão de ruptura à flexão							
(MPa)	58,26	60,02	54,79	59,21	60,26	59,79	47,84
Densidade aparente							
(g/cm ³)	2,26	2,22	2,20	2,23	2,25	2,27	2,27

Os resultados experimentais mostraram que a incorporação do resíduo de granito resultou em revestimentos com propriedades superiores em termos de absorção de água (0.07 %) e tensão de ruptura à flexão (> 50 MPa). Os autores apontam que a incorporação teve efeito insignificante na densidade aparente retração linear durante todos os estágios do processo de produção, não

necessitando assim, modificações na linha de produção industrial. Mas, ao analisar os resultados, principalmente, de retração linear de secagem e densidade aparente após secagem pode-se observar que estes não estão de acordo com valores recomendados pela literatura (ITC, 2003). A retração linear de secagem dos corpos cerâmicos apresentaram valores muito superiores a 0,3 % e a densidade aparente após secagem foi inferior a 1,9 g/ cm³.

Tucci et. al. (2004) estudaram os efeitos da adição de resíduo de vidro soda-cálcico como agente fundente em uma mistura cerâmica para a fabricação de grês porcelanato. O resíduo de vidro foi adicionado nas proporções de 5, 10, 15 e 20 % em peso, em substituição ao feldspato sódico. Foram realizados testes em escala laboratorial e industrial.

A caracterização mecânica com relação aos testes de laboratório foi realizada somente naqueles materiais que apresentaram os mais baixos valores de absorção de água na faixa de temperatura adotada na indústria para queima de grês porcelanato (1210-1240 °C). A Tabela 2.10 apresenta os resultados de laboratório obtidos para caracterização mecânica das peças cerâmicas. Vale ressaltar que a formulação de referência (STD), sinterizada em 1220 °C, não foi usada para comparação por ter apresentado absorção de água de 2.26 %, que é muito superior ao valor definido na norma ISO 13006 (< 0.5 %).

Tabela 2.10 – Características físico-mecânicas das peças usadas para testes em laboratório (Tucci et al., 2004).

Material	Absorção de água (%)	Tensão de ruptura à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Módulo de Weibull
STD (1240°C)	0,00	93,0	68,2	14,7
STD10(1220°C)	0,17	88,1	63,5	21,9
STD10(1240°C)	0,00	79,7	63,1	17,3

Os resultados mostraram que a substituição de 10 % em peso de feldspato sódico pela mesma quantidade de resíduo de vidro causou diminuição considerável na temperatura de queima. De modo que os revestimentos contendo este percentual de resíduo de vidro alcançaram absorção de água de 0 % em torno de 1220 °C, enquanto que os corpos sem resíduo alcançaram valores de absorção de água de

0% somente em 1240 °C. Já a formulação de referência sinterizada em 1220 °C alcançou absorção de água igual a 2.26 %. Isto pode ser explicado pelo fato de que a composição da mistura é tal que, tanto a viscosidade como a quantidade de fase líquida permitiu uma melhor vitrificação em baixas temperaturas. Pode ser observado também que o valor de tensão de ruptura à flexão para o material STD10 queimado em 1220 °C é alto, sendo muito próximo do material STD queimado em uma temperatura mais alta, 1240 °C. O módulo de Weibull nos materiais contendo resíduo é sempre maior do que no material de referência (STD), particularmente para STD10 sinterizado em 1220 °C. O aumento na tensão de ruptura à flexão dos revestimentos com 10 % em peso de resíduo de vidro foi atribuído a um melhoramento da homogeneidade microestrutural. E em particular, a estreita faixa de porosidade (menor porosidade), a qual contribuiu para diminuir as dimensões dos defeitos críticos. O aumento nos valores de módulo de Weibull (m) pode ser uma evidência da melhora da homogeneidade microestrutural.

A Tabela 2.11 mostra os resultados obtidos após testes preliminares em escala industrial. Nota-se que para o mesmo ciclo de queima, os revestimentos obtidos com a incorporação de 10 % em peso de resíduo (STD-I + 10 %), são mais compactos, com 0,00 % de absorção de água. Pode-se notar também um aumento significativo na tensão de ruptura à flexão em comparação ao material de referência (STD-I). Assim, os resultados dos testes industriais preliminares realizados com a mesma composição na qual 10 % em peso de feldspato foi substituído pelo resíduo de vidro soda-cálcico confirmaram as tendências mostradas pelos resultados de laboratório.

Tabela 2.11 – Características físico-mecânicas das peças usadas para testes em escala industrial (Tucci et. al., 2004).

Material	Absorção de água (%)	Retração linear de queima (%)	Tensão de ruptura à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
STD-I	0,39	7,6	55,6	53,2
STD-I + 10%	0,00	7,8	74,9	62,7

Os autores concluíram que a substituição de 10 % em peso de feldspato sódico por resíduo de vidro soda-cálcico em composições de grês porcelanato,

causa efeitos consideráveis como: i) diminuição considerável na temperatura de sinterização; e ii) aumento na tensão de ruptura à flexão.

Dana et al. (2005) estudaram os efeitos combinados da substituição parcial de quartzo e feldspato por cinza volante e escória de forno de fundição, respectivamente, em uma composição de grês porcelanato. As composições ou misturas analisadas neste trabalho são mostradas na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 – Composição das misturas estudadas por Dana et al., (2005).

Misturas	Argila caulinítica	Feldspato Potássico	Quartzo	Cinza volante	Escória
NP	45	30	25	0	0
FP	45	30	10	15	0
SP	45	15	25	0	15
FSP-1	45	27	19	6	3
FSP-2	45	24	22	3	6
FSP-3	45	22	18	7	7

A mistura denominada de NP refere-se a uma composição de referência. FP representa uma mistura que contém somente cinza volante como resíduo incorporado. SP refere-se à mistura contendo somente a escória de forno de fundição como resíduo. As misturas FSP1, FSP2 e FSP3 referem-se às misturas que contém combinações diferentes dos resíduos cinza volante e escória de forno de fundição. As peças cerâmicas foram sinterizadas em três temperaturas diferentes (1150, 1175 e 1200 °C). Os resultados deste trabalho foram avaliados em termos das seguintes propriedades: retração linear de queima, densidade bulk, absorção de água e tensão de ruptura à flexão em função da temperatura. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 2.11 - 2.14.

Os resultados mostraram que a cinza volante e escória de forno de fundição adicionadas na proporção de 1:1 (FSP-3) e 1:2 (FSP-2) melhoraram a tensão de ruptura à flexão, e propiciaram vitrificação numa temperatura mais baixa (1175 °C). Na Figura 2.13 é observado que a absorção de água das composições SP e FSP reduziram drasticamente para menos de 0,5 % em 1175 °C, enquanto que, para as composições NP e FP, a mesma vitrificação não foi atingida nem em 1200 °C.

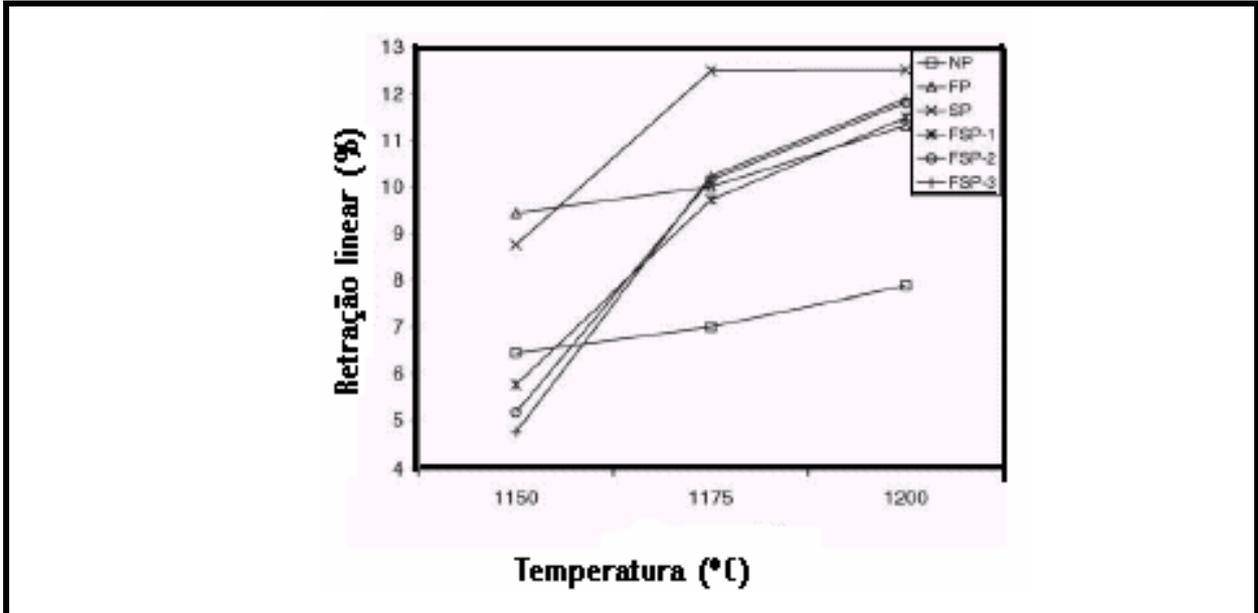


Figura 2.11 – Retração linear em função da temperatura de queima (Dana et. al., 2005).

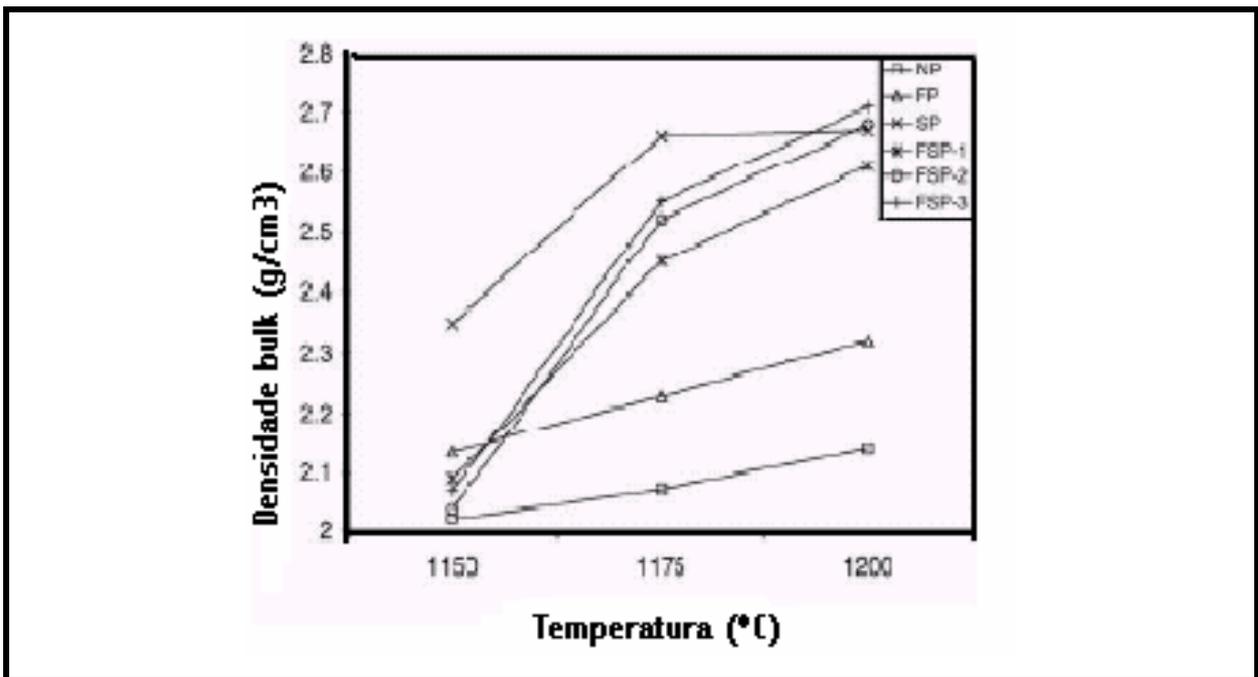


Figura 2.12 – Densidade bulk em função da temperatura de queima (Dana et. al., 2005).

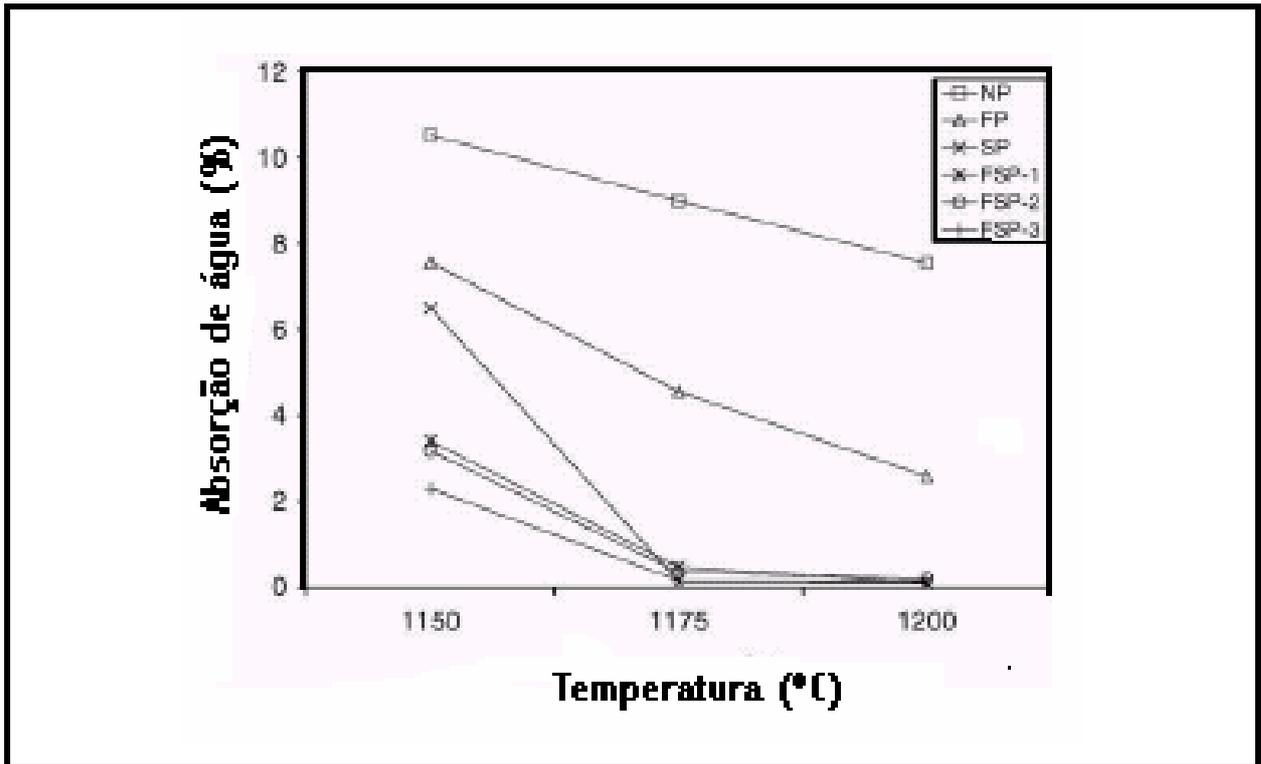


Figura 2.13 – Absorção de água em função da temperatura de queima (Dana et. al., 2005).

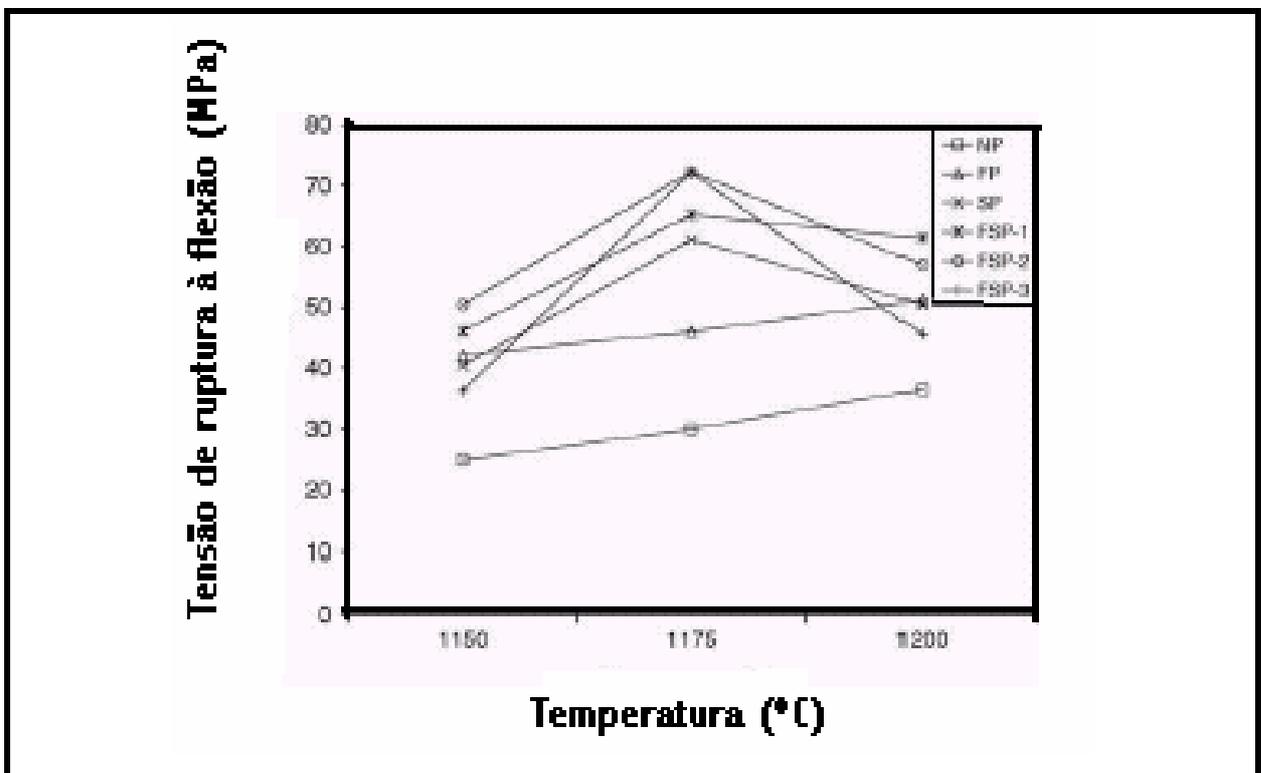


Figura 2.14 – Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima (Dana et. al., 2005).

Em relação à tensão de ruptura, verifica-se que as composições FSP-2 e FSP-3 apresentaram os maiores valores de tensão de ruptura à flexão (por volta de 70 MPa). A melhora na resistência mecânica é atribuída à presença de componentes microcristalinos, principalmente mullita, na cinza volante. A redução na temperatura de vitrificação é devido principalmente a presença de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) na escória de forno de fundição, os quais devido a sua forte ação fundente, podem ter auxiliado para formação mais rápida de fases vítreas e promovido a reação com os argilominerais presentes nesta temperatura.

Os resultados mostraram também que a substituição parcial de minerais naturais como quartzo e feldspato por cinza volante e escória de forno de fundição, reduzem o custo de matérias-primas e energia térmica sem alteração das propriedades físico-mecânicas.

Raimondo et al., (2007) estudaram o efeito da incorporação de resíduo de vidro de tubos catódicos de televisões (TV) e computadores (PC) e, também, o resíduo de vidro de telas dos monitores desses aparelhos em substituição parcial ao feldspato sódico em composições de grês porcelanato.

A Tabela 2.13 mostra as formulações experimentais utilizadas.

Tabela 2.13 – Formulações experimentais de grês porcelanato (Raimondo et. al. 2007).

% em peso	VO	VC5	VC10	VS5	VS10	VCS5
Ball clay	40	40	40	40	40	40
Areia quartsoza	10	10	10	10	10	10
Feldspato sódico	40	35	30	35	30	30
Feldspato potássico	10	10	10	10	10	10
C	-	5	10	-	-	5
S	-	-	-	5	10	5

Neste trabalho foram avaliados os efeitos dos resíduos de vidro sobre as propriedades tecnológicas, o comportamento de sinterização e microestrutura final

dos produtos sinterizados. É importante destacar que foi realizado testes de lixiviação para avaliar a inertização do chumbo contidos nos resíduos.

Os dois diferentes tipos de resíduos de vidro denominados (C) para o resíduo de vidro de tubos catódicos TV/PC e (S) para o resíduo de vidro de tela desses aparelhos, foram adicionados em porcentagens de 5 e 10% peso em substituição ao feldspato sódico.

A Tabela 2.14 mostra os resultados das propriedades tecnológicas analisadas.

Tabela 2.14 – Propriedades Tecnológicas das peças de grês porcelanato (Raimondo et. al. 2007).

Amostras	Temperatura (°C)	Retração Linear (%)	Absorção de Água (%)	Porosidade Total (%)	Densidade Bulk (g/cm ³)	Módulo de Ruptura (MPa)
V0	1180	6,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	6,9 ± 0,7	2,36 ± 0,01	49,6 ± 2,0
	1200	6,8 ± 0,1	0,3 ± 0,1	2,8 ± 0,3	2,41 ± 0,01	49,9 ± 0,9
	1220	6,8 ± 0,1	0,1 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,41 ± 0,01	41,5 ± 9,2
VC5	1180	7,1 ± 0,2	0,3 ± 0,1	4,2 ± 0,4	2,41 ± 0,01	48,9 ± 1,7
	1200	7,0 ± 0,1	0,03 ± 0,02	2,9 ± 0,3	2,41 ± 0,01	45,8 ± 0,7
	1220	6,7 ± 0,1	0,05 ± 0,02	3,1 ± 0,3	2,37 ± 0,01	35,3 ± 8,3
VC10	1180	7,0 ± 0,1	0,03 ± 0,02	4,3 ± 0,4	2,42 ± 0,01	49,9 ± 0,3
	1200	6,8 ± 0,1	0,03 ± 0,02	5,4 ± 0,5	2,37 ± 0,01	41,4 ± 0,9
	1220	6,0 ± 0,1	0,1 ± 0,1	6,1 ± 0,6	2,31 ± 0,01	31,0 ± 6,3
VS5	1180	6,4 ± 0,1	1,9 ± 0,2	7,9 ± 0,8	2,33 ± 0,01	43,3 ± 1,6
	1200	7,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	4,5 ± 0,5	2,39 ± 0,01	48,5 ± 0,7
	1220	7,0 ± 0,2	0,05 ± 0,01	2,5 ± 0,3	2,40 ± 0,01	40,7 ± 7,5
VS10	1180	5,1 ± 0,1	3,4 ± 0,4	12,1 ± 0,9	2,24 ± 0,02	36,9 ± 2,2
	1200	6,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2	7,6 ± 0,8	2,32 ± 0,01	43,8 ± 0,6
	1220	7,0 ± 0,2	0,05 ± 0,01	3,8 ± 0,4	2,38 ± 0,01	34,9 ± 13,9
VCS5	1180	6,4 ± 0,1	1,1 ± 0,2	7,6 ± 0,8	2,33 ± 0,01	42,0 ± 1,3
	1200	7,2 ± 0,2	0,1 ± 0,1	4,3 ± 0,4	2,34 ± 0,01	48,4 ± 1,3
	1220	6,7 ± 0,1	0,04 ± 0,03	4,7 ± 0,5	2,35 ± 0,01	38,9 ± 1,5

De acordo com os resultados experimentais (Tabela 2.14), foi visto que os dois tipos de resíduos são capazes de substituir parcialmente os fundentes

industriais tradicionais como os feldspatos sódico e potássico, sem causar impacto significativo nos processos de manufatura do grês porcelanato. Além disso, as propriedades tecnológicas e mecânicas não sofreram grandes modificações. A adição desses resíduos assegura desempenho tecnológico e mecânico similar àqueles dos corpos de referência industrial.

Com relação aos resultados do teste de lixiviação para o chumbo contido nos resíduos e nas peças cerâmicas estudadas sinterizadas em 1200 °C, os autores apontaram que o chumbo contido nos resíduos e nas peças cerâmicas foi totalmente inertizado pela matriz cerâmica.

2.1.4- Resíduo borra de petróleo

O setor petrolífero gera enormes quantidades de resíduos de diversos tipos e níveis de periculosidade. A Tabela 2.15 apresenta os principais resíduos oleosos na Indústria de Petróleo, bem como sua origem e destinação (Amaral e Domingues, 1990). Pode-se observar que existem diferentes tipos de resíduos oleosos que são provenientes de vários processos tecnológicos da indústria petrolífera. O resíduo utilizado no presente trabalho é oriundo do processo de extração de óleo cru

De forma simplificada, a refinaria recebe o óleo cru, executa processos catalíticos e/ou térmicos, transformando-o em subprodutos como combustíveis, solventes, graxas, produtos químicos em geral, óleos lubrificantes, gases, etc. Os tipos de resíduos provenientes deste processo são classificados em quatro categorias principais: materiais oleosos, resíduos químicos, resíduos catalíticos e outros (Souza, 2001).

Dos resíduos mencionados, o material oleoso é o mais abundante nas refinarias. Este resíduo apresenta a capacidade adesiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10 – 20 vezes maior que o resíduo inicial. São basicamente constituídos de hidrocarbonetos na forma de óleo, água e sólidos em diferentes proporções de acordo com cada área. Esses resíduos apresentam características distintas inerentes as suas diferentes origens. Além do mais, não podem ser simplesmente dispostos em lagos ou diques, o que dá origem a um problema de relevância ambiental, devido ao elevado teor de óleo (Santos et. al., 2002 e Souza e Holanda, 2003).

Tabela 2.15 – Origens dos principais resíduos oleosos na indústria do petróleo e sua destinação (Amaral e Domingues, 1990).

Resíduo	Origem	Destino
Resíduo de limpeza de tanques de petróleo	de Regiões de produção, terminais de refinarias	“Landfarming”, lagoas ou diques de borras
Resíduo de limpeza de tanques de derivados	de Refinarias, terminais e bases de distribuição	e “Landfarming”, lagoas ou diques de borras
Resíduo de limpeza de separadores de água e óleo (SAO)	de Regiões de produção, terminais, refinarias e bases de distribuição	“Landfarming”, lagoas ou diques de borras
Resíduo de limpeza de caixas e canaletas do sistema de efluentes	de Regiões de produção, terminais, refinarias e bases de distribuição	“Landfarming”, lagoas ou diques de borras
Resíduo oleoso salino	Regiões de produção (dessalgadoras)	Armazenamento em tambores, lagoas ou diques de borras
Cascalho oleoso de perfuração	de Distritos de perfuração	“Landfarming”, ou diques de borras
Resíduo de limpeza de equipamentos em geral	de Regiões de produção e refinarias	e “Landfarming”, lagoas ou diques de borras

No processo de extração de óleo cru na Bacia de Campos, localizada na Região Norte do Estado do Rio de Janeiro, são geradas enormes quantidades de um resíduo oleoso proveniente da separação do óleo cru bruto de impurezas sólidas e líquidas nas plataformas marítimas de produção. O resíduo oleoso resultante desta etapa é denominado borra de petróleo (Santos et. al., 2002).

Por ser um resíduo tóxico, a borra de petróleo oleosa produzida na Bacia de Campos é submetida a um processo de inertização, ou seja, um tratamento com o objetivo de torná-la inerte. Neste tratamento, a borra oleosa é misturada com um produto encapsulante, a bentonita oleofílica em forma de pó. A bentonita é um tipo de argila que apresenta a montmorilonita como argilomineral predominante, amplamente utilizada na indústria do petróleo como fluido de perfuração. O agente encapsulante tem como função o encapsulamento dos hidrocarbonetos e metais pesados do resíduo oleoso devido à formação de uma barreira física permanente

evitando a lixiviação destes componentes para o meio ambiente, sobretudo o solo e as águas superficiais (Souza, 2001; Ribeiro et. al., 2002).

O resíduo gerado na plataforma marítima é acondicionado em tambores. Em seguida é transportado para terra, e disposto em local impermeável por alguns dias, até que seja recolhido e misturado com a bentonita oleofílica. O resultado deste processo é a obtenção do resíduo borra de petróleo encapsulada. Este resíduo apresenta-se na forma de um pó granular com textura arenosa. Testes ambientais indicaram que este resíduo é classificado como Classe II – Não Inerte (Silva, 2000; Santos, 2001). A disposição final deste resíduo para capeamento de aterro sanitário vem sendo testada. Entretanto, esta solução não é considerada como sendo definitiva do ponto de vista ambiental (Santos et. al., 2002). Portanto, a busca de alternativas tecnológicas para a disposição final deste resíduo vem sendo estudada (Silva, 2000; Santos, 2001 e Souza, 2001)

2.1.5- Incorporação de resíduo de borra de petróleo em materiais cerâmicos

Um dos trabalhos precursores no Brasil relacionado a incorporação de resíduos oleosos em massas cerâmicas argilosas foi o de Amaral e Domingues (1990). Neste trabalho uma borra de petróleo oleosa proveniente de uma refinaria da Petrobras no Estado de São Paulo, na região de São José dos Campos, foi utilizada na fabricação de materiais cerâmicos. A borra foi usada com o objetivo de substituir o óleo queimado, nem sempre de fácil obtenção, na produção de produtos cerâmicos tais como tijolos. Pretendia-se aumentar a plasticidade da massa cerâmica antes de sua conformação. Para isto, corpos-de-prova de argila com adições de 2 – 5% de borra oleosa foram preparados. A Tabela 2.16 (Amaral e Domingues, 1990) apresenta os parâmetros de processamento e as propriedades das peças cerâmicas contendo resíduo em comparação com a argila pura.

Este trabalho mostrou que, mais que uma alternativa para a disposição do resíduo oleoso, sua utilização no setor de cerâmica vermelha trouxe lucro para a indústria do petróleo (economia com o tratamento e disposição em “landfarmings”) e para a indústria cerâmica (aumento de produção, redução de consumo de energia e melhoria da qualidade do produto final). A avaliação ambiental realizada através de ensaios de lixiviação e solubilidade mostrou que as peças contendo resíduo não apresentaram teores excessivos de elementos compostos poluentes, sendo o produto final ambientalmente limpo.

Tabela 2.16 – Efeito da adição de borra oleosa sobre variáveis de processamento de massas cerâmicas e propriedades das peças cerâmicas queimadas (Amaral e Domingues, 1990).

Parâmetro avaliado	Massa Cerâmica	
	Sem resíduo	Com resíduo
Variáveis de processamento		
Produção (ton/h)	9,5	13,9
Consistência do corpo extrudado	menos consistente	mais consistente
Amperagem do misturador (A)	30	25
Amperagem da extrusora (A)	170	120
Secagem	Menos eficiente	Mais eficiente
Características estéticas das peças	pior	melhor
Propriedades das peças cerâmicas após queima		
Perda ao fogo (%)	7,0	7,4
Contração linear (%)	0,1	0,1
Tensão de ruptura à flexão (MPa)	6,8	11,3
Absorção de água (%)	17,6	18,9
Porosidade Aparente (%)	31,1	33,0
Massa específica aparente (g/cm ³)	1,77	1,75

Monteiro et. al., (1998) desenvolveram um trabalho envolvendo a incorporação da borra oleosa, proveniente da Bacia de Campos em massas cerâmicas argilosas. O resíduo oleoso, em percentuais de 5, 10, 20 e 30% em peso, foi adicionado a uma argila caulinítica, proveniente da região da Baixada Campista-RJ. Foram elaborados corpos cerâmicos por extrusão. Em seguida esses corpos foram secos em estufa a 110 °C por 24 horas, e queimados em 750 e 950 °C. As seguintes propriedades foram medidas: tensão de ruptura à flexão, massa específica aparente, porosidade aparente, absorção de água e retração linear. A Tabela 2.17 (Monteiro et. al., 1998) apresenta os resultados alcançados.

Pode ser observado que adição de resíduo de até 10 % para a temperatura de sinterização de 750 °C provocou um ligeiro aumento na tensão de ruptura, na massa específica aparente e na retração linear. Ocorreu uma ligeira redução na porosidade aberta das amostras. Isto pode ser observado a partir dos valores de absorção de água e porosidade aparente. Maiores adições de resíduo provocaram a queda da tensão de ruptura, da retração linear e aumento da porosidade aparente. Em 950 °C a tensão de ruptura à flexão, a massa específica aparente e a retração linear de queima apresentaram valores superiores àqueles em 750 °C para toda a faixa de adição de resíduo. Já a porosidade aparente e a absorção de água das peças cerâmicas apresentaram valores inferiores àqueles apresentados em 750 °C. Pode-se notar uma tendência de queda nos valores de tensão de ruptura à flexão para as peças sinterizadas em 950 °C com o aumento do conteúdo de resíduo a partir de 10 %. Este comportamento foi atribuído à vaporização mais intensa do óleo durante a sinterização, o qual pode estar promovendo uma maior formação de porosidade fechada.

Tabela 2.17 – Resultados obtidos por Monteiro et. al., (1998).

Percentual de resíduo*	TRF (MPa)		M (x10 ³ kg/m ³)		PA (%)		AA (%)		RL (%)	
	Temperatura (°C)									
	750	950	750	950	750	950	750	950	750	950
0	6.17	10.4	1.47	1.58	45.4	44.2	30.8	28.1	6.68	9.50
5	6.89	12.1	1.48	1.62	45.7	42.7	30.8	26.5	6.74	9.9
10	6.26	10.9	1.50	1.66	45.2	42.0	30.1	25.2	6.70	10.1
20	4.17	7.2	1.46	1.6	47.7	44.1	32.8	27.6	6.68	10.3
30	3.44	6.8	1.50	1.64	46.0	42.7	30.7	26.0	5.56	8.6

* Adicionado; **TRF** – Tensão de ruptura à flexão; **M** – Massa específica aparente; **PA** – Porosidade aparente; **AA** – absorção de água; **RL** – Retração linear.

Silva (2000) avaliou a microestrutura de corpos cerâmicos argilosos contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada. Este resíduo foi incorporado nas proporções de 0, 10, 15, 20 e 30% em peso. Através de mapeamento de elementos por EDS foi detectado a presença de Al, Si, Ca, Fe, Ti, Ba, K e Sr no material cerâmico após sinterização. A presença de bário combinado ao enxofre indicam que

o resíduo contém provavelmente sulfato de bário. Além disso, por meio de imagens obtidas por MEV, foi possível observar as partículas de sulfato de bário. Foi sugerido que essas partículas poderiam estar atuando como concentradores de tensão na matriz argilosa, bem como elevando a porosidade dos corpos sinterizados.

Neste trabalho, avaliação ambiental por meio de testes de solubilidade em peças cerâmicas contendo 0, 5, 10, 15 e 20 % em peso de borra de petróleo encapsulada, sinterizadas em 850 °C e 1100°C foi realizada. Além disso, análises de emissões gasosas geradas durante a sinterização em 850 e 1100 °C das peças cerâmicas contendo 0, 10 e 20 % em peso do resíduo também foram realizadas. A Tabela 2.18 (Silva, 2000) mostra os principais resultados obtidos no ensaio de solubilidade. A Tabela 2.19 mostra os valores limites definidos pela norma NBR 10004 para testes de solubilização.

Tabela 2.18 – Resultados de análise química do solubilizado obtidos por Silva (2000).

TB	0%		5%		10%		15%		20%		
	T	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Al		0,55	0,55	1,13	0,69	1,23	0,83	1,47	0,93	1,68	0,98
Cd		<0,001	<0,001	<0,002	<0,004	<0,002	<0,004	<0,002	<0,005	<0,003	<0,004
Cr		0,05	<0,05	0,41	<0,05	0,99	<0,05	0,91	<0,05	1,61	<0,05
Cu		<0,07	<0,05	<0,07	<0,05	<0,07	<0,05	<0,07	<0,05	<0,07	<0,05
Mn		<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Na		5,07	<5,00	12,05	<5,0	13,28	<5,0	21,74	<5,0	21,56	<5,0
Pb		0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,05
Zn		<0,08	<0,1	<0,08	<0,1	<0,08	<0,1	<0,08	<0,1	<0,08	<0,1

TB = Teor de borra adicionado; T = Temperatura (°C), onde A = 850°C e B = 1100°C; Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Na, Pb e Zn são os componentes analisados.

Tabela 2.19 – Limites estabelecidos por norma NBR 10004 (teste de solubilidade) (Silva,2000).

Limite	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Na	PB	Zn
NBR 10004	0,20	0,005	0,05	1,00	0,10	200	0,05	5,00

A partir dos resultados dos testes de solubilidade pode ser observado que as concentrações de Cd, Cu, Mn, Na, Pb e Zn estão de acordo com os valores recomendados pela norma NBR - 10004, para as duas temperaturas de sinterização. Já para o Al, observou-se que as concentrações obtidas para todas as massas, inclusive a massa com 0% em peso de resíduo borra de petróleo encapsulada, estão acima do estabelecido pela norma. A concentração de cromo em 850 °C aumenta à medida que se adiciona o resíduo borra de petróleo encapsulada. A concentração desse elemento atinge valores bem acima daquele estabelecido pela norma. Já para a temperatura de 1100 °C, as concentrações de cromo, para todas as massas, apresentaram valores compatíveis com a norma.

Tabela 2.20 – Emissão gasosa média gerada na queima de massas cerâmicas Silva (2000).

TB	0%				10%				20%				
	T	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
SO₂	-	-	-	0,02	-	0,03	0,11	0,58	-	0,05	0,20	1,14	
CO	0,8	10,7	32,3	56,5	2,0	21,5	47,1	71,2	3,50	32,6	61,7	96,0	
CO₂	7,0	69	259	375	10	96	270	380	14	121	285	387	
CH₄	-	-	-	-	0,53	0,82	>0,5	>0,5	1,12	1,67	>0,5	>0,5	

TB = Teor de borra adicionado; **T** = Temperatura em (°C), onde **A** = 25-200°C, **B** = 200-400°C, **C** = 400-600°C e **D** = 600-800°C, **SO₂**, **CO**, **CO₂** e **CH₄** são os gases que foram analisados.

As análises de emissões gasosas geradas durante a sinterização das peças cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada indicaram a presença de dióxido de enxofre (SO₂) e metano (CH₄), além de elevadas concentrações de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂).

De acordo com o trabalho de Silva (2000), pode-se ver claramente que do ponto de vista ambiental, a incorporação de borra de petróleo encapsulada em massas argilosas para obtenção de produtos de cerâmica vermelha apresenta alguns pontos em aberto. Ao analisar a concentração de cromo, observou-se que em 850 °C, as concentrações deste ficaram bem acima do limite estabelecido por norma. Já em 1100 °C, as concentrações de cromo apresentaram valores compatíveis com a norma. Mas, ao analisar a faixa de temperatura usual para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha (aproximadamente 950 °C) (Santos, 1989) e aquela empregada pela maioria das empresas cerâmicas da região (aproximadamente 750 °C), pode-se ver que a temperatura de 1100 °C é inviável, pois causa aumento nos custos de fabricação.

Santos (2001) avaliou o reaproveitamento de borra de petróleo encapsulada da Bacia de Campos, como constituinte de massas cerâmicas, para a confecção de produtos de cerâmica vermelha. Neste trabalho, a borra de petróleo encapsulada foi incorporada à massa argilosa nas proporções de 0, 5, 10, 15 e 20 % em peso.

A Tabela 2.21 (Santos, 2001) apresenta os valores de absorção de água e tensão de ruptura à flexão obtidos.

Tabela 2.21 – Propriedades cerâmicas de massas argilosas contendo borra de petróleo encapsulada (Santos, 2001).

T (°C)	850	950	1000	1050	1100
O%B	25,4±0,7	23,7±0,3	22,4±0,2	19,4±0,8	9,4±0,6
5%B	24,0±0,3	22,8±0,3	23,0±0,5	21,8±0,6	12,0±1,1
AA 10%B	22,6±0,7	22,0±0,3	21,7±0,4	19,6±0,3	11,7±0,3
15%B	22,2±0,4	21,6±0,5	21,5±0,5	18,9±0,5	12,8±0,4
20%B	22,8±0,4	21,5±0,3	21,6±0,3	20,2±0,5	13,5±1,2
O%B	5,6±0,3	7,3±0,2	8,7±0,7	10,9±0,5	20,3±1,9
5%B	5,5±0,2	6,6±0,5	7,1±0,8	9,2±1,7	20,3±2,0
TR 10%B	5,1±0,1	7,5±0,4	7,3±1,1	9,3±0,8	17,4±1,5
15%B	5,1±0,4	5,8±0,5	6,7±0,9	8,5±0,5	12,7±1,8
20%B	5,1±0,3	5,8±0,4	7,2±0,3	7,2±0,7	12,4±1,3

T = Temperatura de queima; **AA** = Absorção de água (%) e **TR** = Tensão de ruptura (MPa).

Pode ser observado que a tensão de ruptura dos corpos cerâmicos diminuiu com a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada. A redução foi mais significativa para a temperatura de 1050 °C. A razão para isto, provavelmente, pode estar relacionada com o aumento do conteúdo de quartzo (sílica livre). O quartzo introduz tensões trativas e compressivas durante o aquecimento e resfriamento da matriz argilosa, devido a mudança de fase que experimenta à 573 °C. Além disso, deve ser destacado que o quartzo possui alta temperatura de fusão, o que dificulta sua adesão a massa argilosa. Além disso, apresenta clivagens em seus cristais, o que facilita o surgimento de trincas durante a ruptura do corpo-de-prova.

Foi feito também uma análise considerando os valores de absorção de água e tensão de ruptura mostrados na Tabela 2.21, para as massas contendo borra o resíduo borra de petróleo encapsulada. Os valores dessas propriedades especificados por normas técnicas brasileiras para cerâmica vermelha são mostrados na Tabela 2.22 (Santos, 2001).

Tabela 2.22 – Valores de absorção de água e tensão de ruptura especificados por normas brasileiras para produtos de cerâmica vermelha (Santos, 2001).

	Norma		
Absorção de água (%)	Tijolo < 25	Bloco < 25	Telha < 20
Tensão de ruptura (MPa)	Tijolo > 2,0	Bloco > 5,5	Telha >6,5

A análise mostrou que todas as massas cerâmicas estudadas podem ser utilizadas para a fabricação de tijolos maciços. Acima de 900 °C, as massas atingiram especificações de blocos cerâmicos, enquanto que em 850 °C somente a massa contendo 5 % de resíduo borra de petróleo encapsulada pode ser empregada para este fim. As especificações de normas para telhas foram alcançadas somente para temperaturas de sinterização superiores a 1050 °C.

Santos (2001) também realizou ensaios de lixiviação das peças cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada. Deve-se ressaltar que os corpos-de-prova analisados por Santos (2001) foram os mesmos analisados por Silva (2000) nos ensaios de solubilidade e emissões gasosas. Portanto, esses trabalhos são complementares. Os resultados dos testes de lixiviação são mostrados na

Tabela 2.23 (Santos, 2001) e a Tabela 2.24 (Santos, 2001) apresenta os valores de concentrações limites para os componentes analisados pela norma NBR 10004 para fins de comparação.

Tabela 2.23 – Resultados de análise de lixiviação obtidos por Santos (2001).

TB	0%		5%		10%		15%		20%	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Al	4,81	1,78	8,53	2,31	7,60	3,14	7,34	3,96	6,77	2,83
Cd	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr	0,005	*	0,186	0,001	0,469	*	0,589	0,006	0,66	*
Cu	0,05	0,061	0,054	0,069	0,034	0,067	0,055	0,099	0,058	0,078
Mn	02	0,040	0,191	0,08	0,158	0,075	0,142	0,10	0,145	0,080
Na	2,92	1,77	2,58	3,75	2,71	3,90	3,56	8,09	4,33	3,62
Pb	0,008	0,010	0,01	*	0,009	*	0,010	*	0,008	*
Zn	0,64	0,115	0,228	0,033	0,278	0,125	0,216	0,11	0,170	0,060

TB = Teor de borra adicionado; T = Temperatura (°C), onde A = 850°C e B = 1100°C; Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Na, Pb e Zn são os componentes analisados. * = abaixo do limite de detecção do equipamento.

Tabela 2.24 – Limites estabelecidos por norma NBR 10004 para análise dos teste de lixiviação (Santos, 2001).

Limite	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Na	Pb	Zn
NBR 10004	Ind	0,5	5,0	Ind	Ind	Ind	5,0	5,00

Ind = Limite não definido pela norma NBR 10004.

Os resultados mostraram que as concentrações dos elementos analisados (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e Na) em 1100 °C são bem menores do que em 850 °C. Isto é um indicativo de que na sinterização a temperaturas mais altas os metais ficam mais aderidos à matriz cerâmica vitrificada, sendo difícil seu arraste por meio líquido. Além disso, para todas as massas contendo o resíduo e para as duas temperaturas utilizadas, os valores obtidos das concentrações ficaram muito abaixo dos limites definidos pela norma NBR 10004. Embora os resultados obtidos por

Santos (2001) fossem um indicativo de que peças fabricadas contendo borra de petróleo encapsulada não apresentam toxicidade com relação a sua utilização, deve-se levar em consideração os resultados dos testes de solubilização e análise de emissões gasosas (Silva, 2000). Combinando esses resultados verifica-se que a inertização do resíduo do resíduo borra de petróleo encapsulada só foi alcançado na temperatura de 1100 °C. Ao considerar a faixa de temperatura de fabricação de produtos de cerâmica vermelha, a temperatura de 1100 °C é inviável. Além disso, as peças cerâmicas apresentaram concentrações elevadas de monóxido de carbono e dióxido de carbono nos ensaios de emissão gasosa. Portanto, estes fatos podem mostrar que do ponto de vista ambiental a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada em massas argilosas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha não é uma solução totalmente definitiva e demanda mais investigação.

Souza (2001) estudou a densificação de massa argilosa incorporada com o resíduo borra de petróleo encapsulada em uma argila caulínica proveniente do Município de Campos dos Goytacazes – RJ. Foram preparadas misturas contendo 0, 5, 10, 15 e 20 % do resíduo. Estas misturas foram sinterizadas em nove temperaturas entre 750 e 1150 °C. A distribuição granulométrica das massas cerâmicas é mostrada na Tabela 2.25 acima (Souza, 2001).

Tabela 2.25 – Distribuição granulométrica das massas cerâmicas preparadas (Souza, 2001).

Massa	Fração argila (%)	Site (%)			Areia (%)		M.E.R.G (g/cm ³)
		A	B	C	F	M	
M0	57	13,4	16,0	7,0	4,8	1,8	2,55
M5	56	13,8	15,0	8,4	4,8	2,0	2,66
M10	54	13,9	15,9	8,7	5,1	2,4	2,63
M15	50	13,0	14,5	11,0	8,2	3,3	2,62
M20	47	13,2	14,7	11,2	9,2	4,7	2,59

M0 = Massa com 0% de resíduo; **M5** = Massa com 5% de resíduo; **M10** = Massa com 10% de resíduo; **M15** = Massa com 15% de resíduo e **M20** = Massa com 20% de resíduo; **A** = Fino; **B** = Médio e **C** = Grosso; **F** = Fina e **M** = Média; **M.E.R.G** = Massa específica real dos grãos.

Pode ser observado que a adição de resíduo borra de petróleo encapsulada fez diminuir a fração argila e ao mesmo tempo aumentar o teor de areia. Com isso, as massas passaram a adquirir maior concentração de partículas não argilosas, tais com quartzo e sulfato de bário. Estas partículas têm diâmetro esférico equivalente na faixa de material siltoso e arenoso.

A Tabela 2.26 apresenta os resultados dos índices de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas preparadas.

**Tabela 2.26 – Plasticidade das massas cerâmicas preparadas
(Souza, 2001).**

Massa	Limites de consistência de Atterberg		
	Limite de liquidez (%)	Limite de plasticidade (%)	Índice de plasticidade (%)
M0	69	25	44
M5	64	28	36
M10	62	27	35
M15	56	26	30
M20	53	24	27

Os resultados mostram que as massas cerâmicas têm a plasticidade reduzida com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Este comportamento pode estar relacionado com a presença de partículas de quartzo e sulfato de bário. Estas partículas não apresentam a plasticidade característica da argila. Isso contribui para a redução da plasticidade das massas cerâmicas.

Os resultados também mostraram que o resíduo borra de petróleo encapsulada apresentou efeito significativo sobre a densificação das massas argilosas. Com a adição do resíduo houve redução na porosidade dos corpos cerâmicos até a temperatura de 1050 °C. Acima desta temperatura, ocorreu aumento na porosidade com a adição do resíduo. A resistência à compressão foi reduzida com a adição do resíduo, principalmente, acima de 5 % de resíduo borra de petróleo encapsulada. A retração linear dos corpos cerâmicos sinterizados diminuiu com a adição do resíduo. O efeito deletério na resistência mecânica dos corpos cerâmicos com a adição do resíduo pode ser explicado pela introdução de trincas e

porosidade. Este comportamento pode ser devido ao deslocamento e fratura das partículas de barita e quartzo provenientes do resíduo borra de petróleo encapsulada. Estes defeitos funcionam como concentradores de tensão no corpo cerâmico.

Souza e Holanda (2003) realizaram um estudo sistemático sobre o comportamento de sinterização de corpos cerâmicos contendo resíduo borra de petróleo encapsulada. Ênfase especial foi dada ao efeito do teor de resíduo borra de petróleo encapsulada e da temperatura de sinterização sobre a densificação dos corpos cerâmicos. O resíduo borra de petróleo encapsulada foi adicionado nas proporções de 5, 10, 15 e 20 % em peso, e os corpos cerâmicos foram sinterizados entre 750 e 1150 °C em intervalos de 50 °C.

A Figura 2.15 mostra o diagrama de gresificação para os corpos cerâmicos contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada.

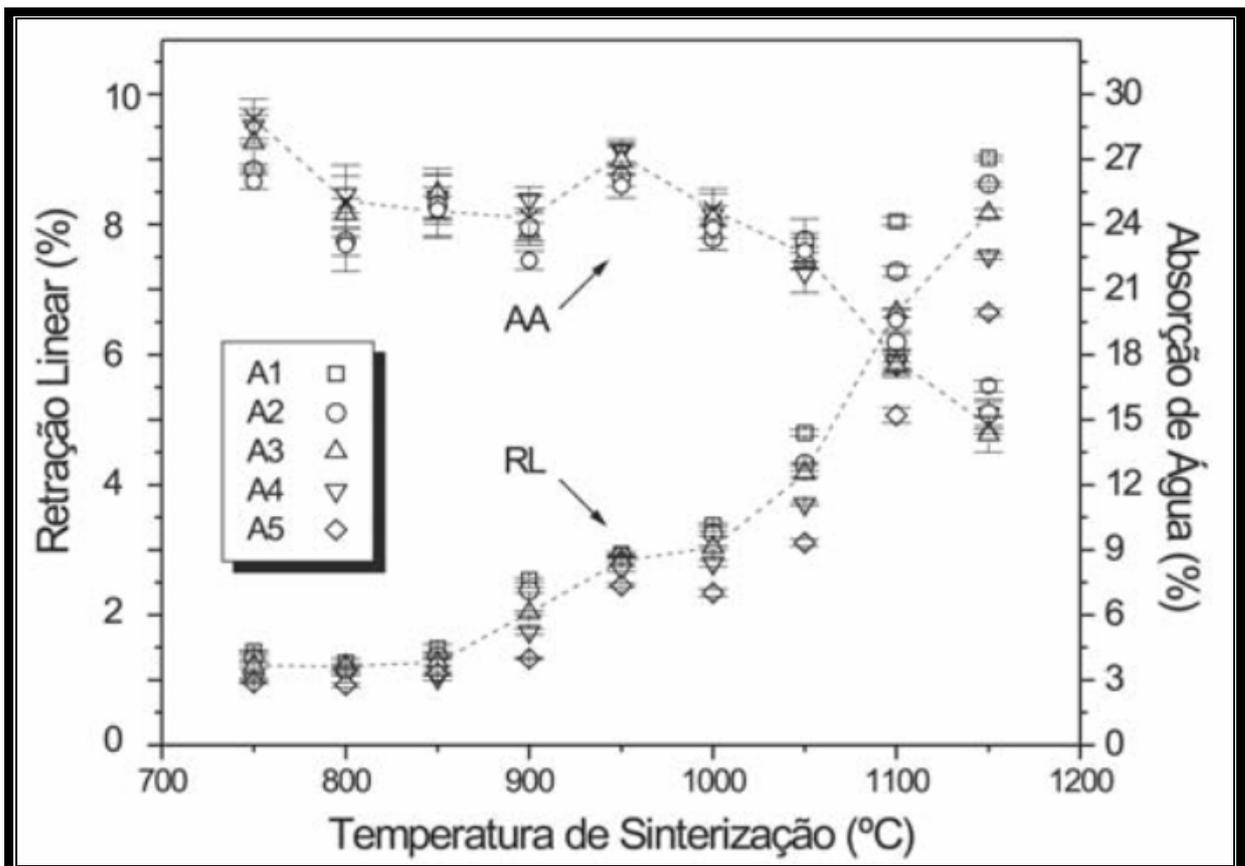


Figura 2.15 – Diagrama de gresificação das massas cerâmicas contendo resíduo (Souza et al. 2003).

Pode-se observar dois comportamentos distintos de sinterização dependendo da faixa de temperatura empregada. Entre 750 e 950 °C (região de menor grau de sinterização) tem-se basicamente um processo de sinterização por fase sólida governado por uma espécie de soldagem entre a matriz argilosa, principalmente das partículas de metacaulinita e as partículas dos minerais acessórios (quartzo e barita). Nesta faixa de temperatura, foram obtidos baixos valores de retração linear (0,92 – 2,94 %) e altos valores de absorção de água (22,34 – 28,51 %). A partir de 950 °C (região de maior grau de sinterização), a sinterização foi governada por um mecanismo de fluxo viscoso. Ocorreu variação significativa nos valores de retração linear (2,34 – 9,02 %) e absorção de água (14,31 – 24,66 %). Isto foi atribuído à maior densificação da estrutura devido à recristalização de novas fases cerâmicas como mullita e γ – Al_2O_3 provenientes da metacaulinita amorfa com concomitante início de vitrificação.

A Figura 2.15 também mostra que a retração linear diminuiu com a adição do resíduo, em toda a faixa de temperatura de sinterização. Isto está relacionado à composição das massas cerâmicas. De acordo com os autores, à medida que se aumenta o teor do resíduo borra de petróleo encapsulada, aumenta-se a concentração de materiais não plásticos como quartzo e barita. Estes materiais não sofrem as mesmas reações físico-químicas e transformações de fase da caulinita durante a sinterização, levando a uma diminuição global da retração linear dos corpos cerâmicos. Pode ser observado também que a absorção de água dos corpos cerâmicos praticamente não se altera com o aumento do conteúdo de resíduo até por volta de 1000 °C, apresentando apenas uma pequena tendência de redução. Acima de 1000 °C a absorção de água dos corpos cerâmicos tende a cair bruscamente. Este comportamento pode ser atribuído à cristalização de novas fases cristalinas tais como mullita e o espinélio γ – Al_2O_3 , mais do que as transformações nos componentes do resíduo borra de petróleo encapsulada.

A resistência à compressão dos corpos cerâmicos é mostrada na Figura 2.16. Pode ser observado que temperaturas acima de 1000 °C influenciaram significativamente a resistência à compressão dos corpos cerâmicos. O aumento observado na resistência à compressão acima de 1000 °C deve-se, sobretudo, ao início de vitrificação. Com relação à adição do resíduo, a resistência à compressão apresentou uma tendência de queda. O efeito prejudicial na resistência à compressão dos corpos contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada está

relacionado com a introdução de trincas e porosidade, principalmente devido ao deslocamento e fratura das partículas de quartzo e barita (que neste caso atuam como sítios de iniciação de fratura). Estes defeitos funcionam como concentradores de tensão na estrutura do corpo cerâmico.

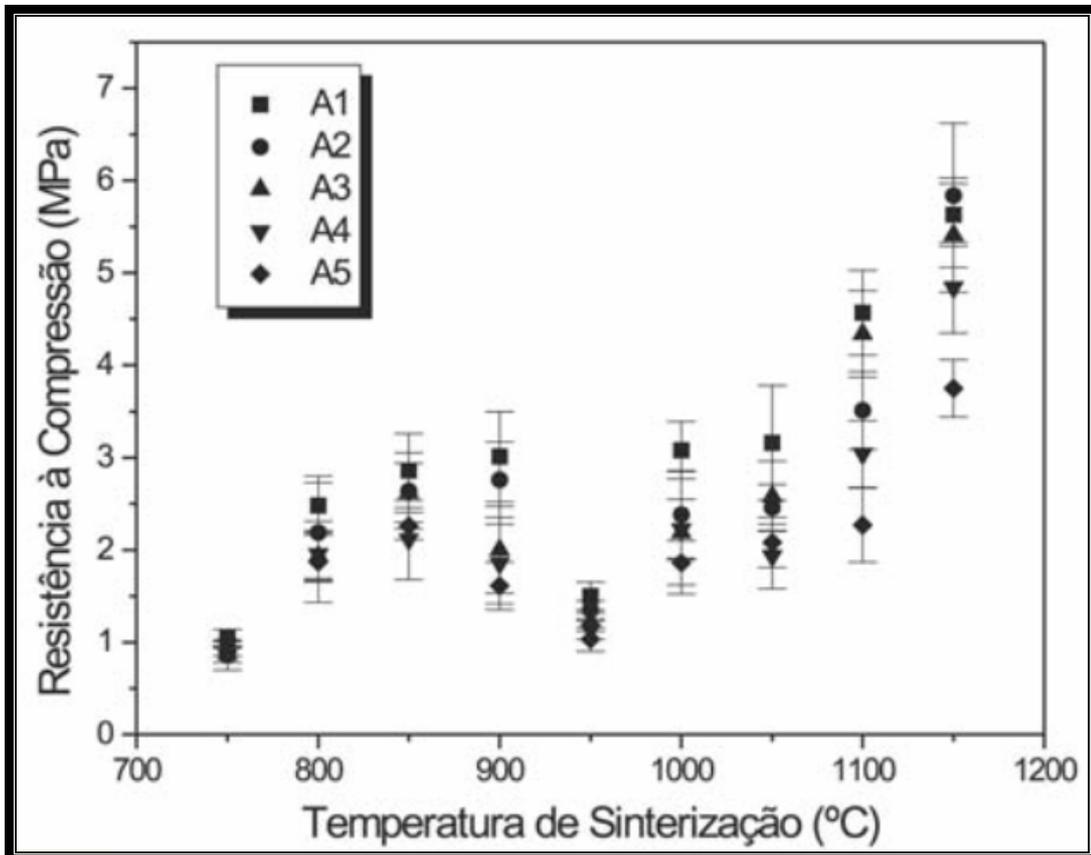


Figura 2.16 – Resistência à compressão em função da temperatura de sinterização e do percentual de resíduo borra de petróleo encapsulada(Souza et al. 2003).

Monteiro e Vieira (2005) estudaram o efeito da adição de resíduo borra de petróleo na sua forma bruta em massas cerâmicas argilosas, em percentuais de 5, 10, 20 e 30 % em peso. As propriedades tecnológicas determinadas foram: massa específica aparente, retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão. As peças cerâmicas foram sinterizadas em 750 e 950 °C. Os resultados obtidos neste estudo são mostrados na Tabela 2.27 (Monteiro e Vieira, 2005).

Tabela 2.27 – Resultados obtidos por Monteiro e Vieira (2005).

TR (%)	MEA (g/cm ³)		RLq (%)		AA (%)		TRu (MPa)	
	750	950	750	950	750	950	750	950
0	1,47±0,21	1,58±0,2	6,7±0,4	9,5±0,7	25,2±3,3	24,5±2,8	6,2±0,6	10,4±0,8
5	1,48±0,15	1,62±0,17	6,7±0,3	9,9±0,8	25,1±2,9	23,6±3,0	6,9±0,5	12,1±0,9
10	1,5±0,19	1,66±0,14	6,37±0,3	10,1±0,5	25,1±3,5	23,2±2,6	6,3±0,5	10,9±0,7
20	1,46±0,23	1,6±0,19	6,7±0,4	10,5±1,1	26,6±3,8	24,4±2,8	4,2±0,4	7,2±0,7
30	1,50±0,22	1,64±0,17	5,6±0,2	8,0±0,7	25,6±4,1	24,7±2,4	3,4±0,3	6,8±0,35

TR = Teor de resíduo adicionado; **RLq** = Retração linear de queima; **AA** = Absorção de água, **TRu** = Tensão de ruptura; **750** e **950°C** são as temperaturas de sinterização.

Pode ser observado que os valores médios de retração linear aumentaram com o aumento da temperatura. Enquanto que os valores de absorção de água diminuíram com o aumento da temperatura. De acordo com os autores em cada uma das temperaturas analisadas, dentro dos erros limites, nenhuma mudança significativa ocorreu nessas propriedades com a adição do resíduo borra de petróleo, exceto uma pequena redução na retração linear para a massa contendo 30 % de resíduo. A tensão de ruptura à flexão aumentou com adições de resíduo de 5 – 10 % em peso. Um novo aumento no conteúdo de resíduo tende a diminuir a tensão de ruptura das peças cerâmicas. O mecanismo proposto para o aumento inicial da tensão de ruptura à flexão pode estar relacionado a um melhor empacotamento das partículas do corpo cerâmico antes da sinterização. Este melhor empacotamento das partículas se deve à ação lubrificante dos filmes de óleo. A diminuição da tensão de ruptura à flexão com o aumento do conteúdo do resíduo pode estar associada à formação de porosidade. Essa porosidade pode estar relacionada às “bolsas” de óleo que surgiram em adição aos filmes de óleo. Isso pode ter contribuído para a diminuição da tensão de ruptura à flexão.

Como mostrado anteriormente, vários estudos foram realizados visando a utilização de resíduos industriais oriundos de diversos processos de fabricação em massas cerâmicas para a fabricação de grês porcelanato. Estes estudos mostraram que é viável a incorporação de resíduos poluentes como constituinte de massas cerâmicas para revestimento do tipo grês porcelanato. Mas, é importante destacar

que não existem estudos sobre os efeitos da incorporação de resíduo proveniente do setor petrolífero, principalmente, a borra de petróleo encapsulada gerada na Bacia de Campos, em massas cerâmicas para a fabricação de revestimento do tipo grês porcelanato.

Nos últimos anos, a incorporação de resíduo borra de petróleo em materiais cerâmicos tem ganhado destaque. Verifica-se, no entanto, que a totalidade dos trabalhos desenvolvidos foram voltados para a incorporação em massas cerâmicas argilosas para a fabricação de cerâmica vermelha para a construção civil. Isso reforça o que já foi observado anteriormente, ou seja, não existem estudos sobre a incorporação de resíduos oleosos, principalmente da borra de petróleo encapsulada gerada na Bacia de Campos em massas cerâmicas utilizadas para a fabricação de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato. Estes estudos mostraram que é viável a reciclagem do resíduo borra de petróleo encapsulada como constituinte de massas argilosas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha.

De acordo com o exposto anteriormente, observa-se claramente a necessidade de se buscar alternativas técnico-científicas que permitam uma melhor valorização do resíduo borra de petróleo encapsulada gerada na Bacia de Campos. Neste contexto, a presente Tese de Doutorado busca investigar e contribuir para melhor valorização e melhor reaproveitamento do resíduo borra de petróleo encapsulada, proveniente da Bacia de Campos, através de uma alternativa interessante, e o mais importante, que ainda não foi colocada em prática, ou seja, inédita, a qual visa a incorporação desse resíduo em massas cerâmicas para revestimento grês porcelanato. Este tipo de piso cerâmico, além de ter como característica uma matriz vítrea abundante, (50 - 65 %) no produto acabado, também apresenta flexibilidade no seu processo de fabricação, o que torna possível a mistura do resíduo borra de petróleo encapsulada com outras matérias-primas sem alterações significantes do processamento cerâmico e sacrifício das propriedades do produto final. Além disso, a crescente produção mundial faz do revestimento cerâmico grês porcelanato um receptor potencial de enormes quantidades de resíduos (Matteucci et al. 2002).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e os procedimentos experimentais que foram empregados na execução da presente Tese de Doutorado.

3.1 – Matérias-Primas

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

O resíduo borra de petróleo encapsulada é proveniente do processo de extração de petróleo da Bacia de Campos, localizada no Norte do estado do Rio de Janeiro. Ele foi fornecido pela Petrobras. O tratamento do resíduo oleoso até o seu encapsulamento, que consiste nas etapas de mistura e homogeneização com bentonita oleofílica seguido de secagem, foi realizado pela Petrobras. O resíduo tratado se denomina de resíduo borra de petróleo encapsulada e apresenta a forma de um pó granular. O detalhamento deste processo foi discutido no Capítulo 2.

3.2 – Beneficiamento das matérias-primas

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

3.3 – Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram submetidas a diversos tipos de caracterizações. São elas: mineralógica, química e física. Estas caracterizações são descritas em seguida.

3.3.1 – Caracterização química das matérias-primas

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

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

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

Estas análises são de fundamental importância na etapa de formulação das massas cerâmicas.

3.3.2 – Caracterização física das matérias-primas

Foram determinadas as seguintes características físicas das matérias-primas: distribuição de tamanho de partículas, massa específica real dos grãos e, no caso do caulim e o resíduo borra de petróleo encapsulada, foram determinados o limite de liquidez, o limite de plasticidade e o índice de plasticidade. A distribuição de tamanho de partículas foi feita segundo a norma NBR 7181 – 84 (ABNT), combinando técnicas de peneiramento e sedimentação. A massa específica real dos grãos foi determinada pelo método de picnometria de líquido, de acordo com a norma NBR 6508-80 (ABNT 1997b). Os limites de consistência de Atterberg (limite de liquidez e limite plástico) foram determinados segundo as normas NBR 6459-84 (limite de liquidez - LL) (ABNT,

1997c) e NBR 7180-84 (limite plástico - LP) (ABNT, 1997d). O índice de plasticidade (IP) corresponde a $IP = LL - LP$ (Gomes, 1988).

3.3.3 – Caracterização mineralógica das matérias-primas

Análise mineralógica qualitativa das matérias-primas foi feita por difração de raios-X. Os experimentos foram realizados em um difratômetro, marca Seifert, modelo URD 65, utilizando-se radiação $K\alpha$ de Co ($\lambda = 1,78987 \text{ \AA}$), sob ângulo 2θ de 10 até 80 °, com passo de 0,02 °. A identificação das fases cristalinas presentes foi feita através de comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar basal e da intensidade relativa dos picos de difração com fichas padrão JCPDS.

Foram realizados os seguintes ensaios de análises térmicas: i) para o caulim foi realizado o ensaio de análise térmica diferencial (ATD) em um analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT-2960, sob atmosfera de ar da temperatura ambiente até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min; ii) para o resíduo borra de petróleo encapsulada foram realizados os ensaios de análise térmica diferencial (ATD), termogravimétrico (TG) derivado (TGD) em um analisador térmico simultâneo, detector DTA 50, sob atmosfera de ar da temperatura ambiente até aproximadamente 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi realizada também para a borra de petróleo encapsulada, pelo laboratório LDCM Caracterização Térmica do Centro de Tecnologia Cerâmica – CTC (Criciúma – SC), análise dilatométrica a cru, utilizando instrumento DIL 402C, sob atmosfera de ar, da temperatura ambiente até aproximadamente 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4 – Formulação das massas cerâmicas

No presente trabalho o objetivo é incorporar o resíduo borra de petróleo em revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato. Assim, é necessário considerar alguns critérios específicos para se formular tal massa cerâmica. Tais critérios são (ITC, 2003):

- a) Moderada densidade aparente a seco: $> 1,9 \text{ g/cm}^3$
- b) Baixa expansão após prensagem da massa e baixa retração após secagem:
 - Expansão após prensagem: $< 1,0 \%$
 - Retração após secagem: $< 0,3 \%$

- c) Moderada resistência mecânica a seco: > 2,0 MPa
- d) Fundência adequada nas temperaturas de trabalho.
- e) Moderada viscosidade da fase vítrea.

Neste trabalho foi usada uma composição triaxial típica (caulim-feldspato-quartzo) para revestimento do tipo grês porcelanato (Bla). Essa composição consiste de 40 % de caulim, 47,5 % de feldspato sódico (albita) e 12,5 % de quartzo. Esta composição é considerada a massa cerâmica de referência. O resíduo borra de petróleo foi incorporado a essa massa cerâmica de referência em substituição ao caulim. A proporção do resíduo borra de petróleo encapsulada variou nos seguintes valores: 0 %, 1,25 %, 2,5 %, 5 % e 10 %. As formulações foram feitas combinando-se os métodos matemático e geométrico para formulação de massas para materiais cerâmicos (Morelli, 2000).

3.4.1 – Formulação das massas cerâmicas pelo método matemático

Considerando o sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$, primeiramente, os dados de composição química das matérias-primas foram aproximados a 100 % como se houvesse somente os óxidos de interesse ou majoritários SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O . Em seguida, a partir de sistemas lineares de equações semelhantes ao sistema de equações mostrado abaixo foi possível calcular os percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O nas misturas finais.

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

onde $A1$, $A2$, e $A3$ são, respectivamente, os percentuais dos óxidos de interesse SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O presentes no caulim. $B1$, $B2$ e $B3$ os percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O presentes no feldspato sódico (albita). $C1$, $C2$ e $C3$ os percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O presentes no quartzo. $D1$, $D2$ e $D3$ os percentuais SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O no resíduo

borra de petróleo encapsulada. Os percentuais R, S e T % representam a composição química desejada e α , β , γ e δ são as proporções das matérias-primas utilizadas no presente trabalho. Como se trabalha com um sistema ternário, o número máximo de matérias-primas que permite uma solução única é três. Para um número de matérias-primas maior, o número de soluções é infinito (Morelli, 2000).

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

Óxidos Principais	Albita	Quartzo	Caulim + Borra de Petróleo	Massa Cerâmica
% SiO₂ =	+ B1 x β	+ C1 x γ	+ M1 x θ	= R%
% Al₂O₃ =	+ B2 x β	+ C2 x γ	+ M2 x θ	= S%
% Na₂O =	+ B3 x β	+ C3 x γ	+ M3 x θ	= T%

onde M1, M2 e M3 são os percentuais dos óxidos de interesse SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O na mistura que contém as matérias-primas caulim e o resíduo borra de petróleo encapsulada e θ é a proporção dessa mistura.

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

3.4.2 – Formulação das massas cerâmicas pelo método geométrico

Primeiramente foram colocados os pontos referentes às matérias-primas caulim, feldspato sódico (albita), quartzo e o resíduo borra de petróleo encapsulada, expressas em termos dos seus óxidos principais ou majoritários (SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O), no diagrama de equilíbrio de fases do sistema SiO₂–Al₂O₃–Na₂O, para o qual a fase ou composição

desejada se situa. O diagrama de equilíbrio de fases que foi utilizado está representado de forma hipotética na Figura 3.1 (Morelli, 2000).

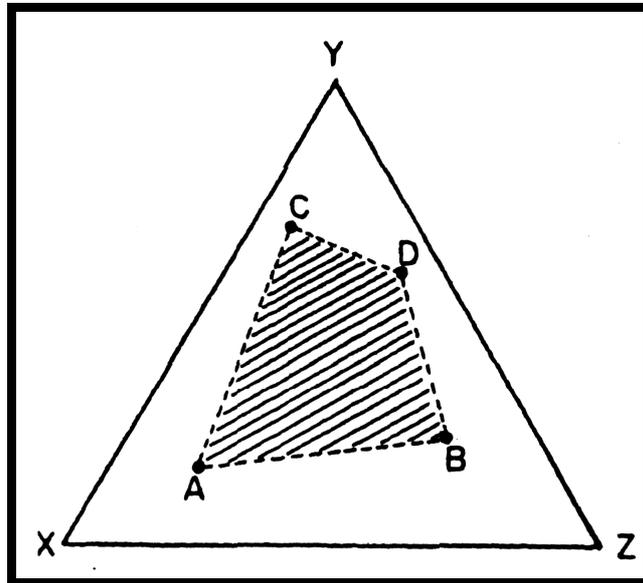


Figura 3.1 - Diagrama Triaxial hipotético para as Formulações (Morelli, 2000).

Os pontos A, B, C e D marcados no diagrama da Figura 3.1, representam as quatro matérias-primas que foram utilizadas. Os pontos X, Y e Z representam os óxidos majoritários ou principais das matérias-primas mencionados anteriormente. Assim, com o auxílio da Figura 3.1, pode-se verificar se necessariamente as composições que foram formuladas no presente trabalho estavam contidas no quadrilátero ABCD formado pelas matérias-primas caulim, feldspato sódico (albita), quartzo e o resíduo borra de petróleo encapsulada. Pois, um ponto fora do quadrilátero ABCD mesmo que seja constituído pelos óxidos principais significa que não existe uma combinação para se atingir o ponto da composição final desejada.

Em seguida, após verificação e de posse dos percentuais dos óxidos principais das massas cerâmicas (composições finais), localizou-se esses valores num diagrama ternário esquemático do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, o qual foi construído baseado no diagrama mostrado na Figura 3.2. Esse diagrama esquemático é apresentado no item 4.2 (Resultados e Discussão – Formulação das massas cerâmicas). Com isso, podem-se prever quais as fases presentes e em equilíbrio no produto final.

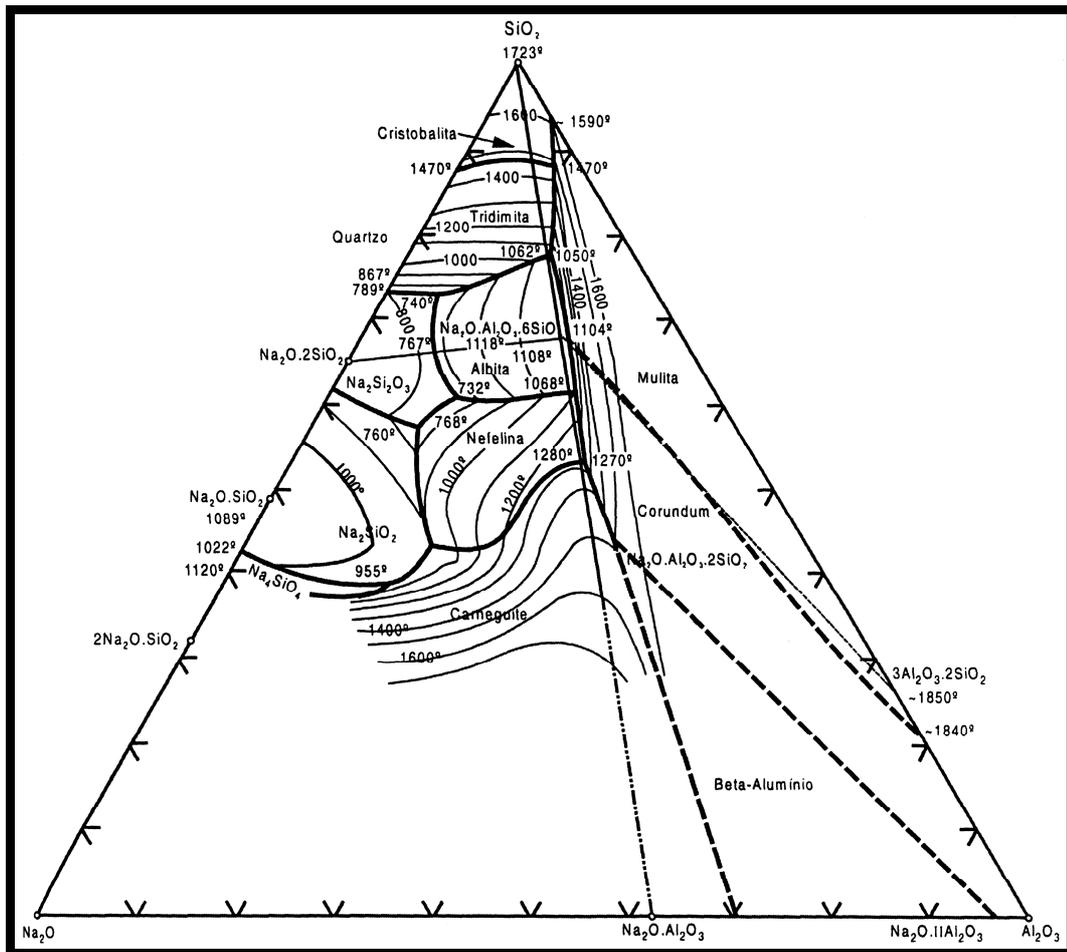


Figura 3.2 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Alper, 1995).

3.5 – Preparação das massas cerâmicas

Uma vez definidas as formulações, as matérias-primas foram secas em estufa até obtenção de um conteúdo de umidade inferior a 0,5 %. Neste trabalho as massas cerâmicas foram preparadas pelo processo via seca. Assim, as matérias-primas foram moídas a seco, separadamente, até atingirem granulometria passante em peneira 325 mesh (45 μm ABNT), como mencionado anteriormente. Em seguida, foram pesadas conforme a formulação desejada numa balança digital ($\pm 0,01$ g), marca GEHAKA, modelo BG 2000. Logo após a dosagem por medida de massa, as matérias-primas foram submetidas a um processo de mistura/homogeneização e microgranulação.

A etapa de mistura/homogeneização foi feita em aproximadamente 60 minutos em moinho de bolas, giramoinho marca Gardelim, tipo 1A MB5. Não foram utilizadas

nessa etapa bolas de alumina para que não ocorresse a redução do tamanho de partículas. O processo de microgranulação foi feito de maneira intensiva de fluxo contra corrente (Bernardes e Vitti, 1994), num misturador intensivo marca EIRICH, modelo R02, acoplado com um sistema de umidificação. O procedimento de microgranulação foi realizado da seguinte forma: inicialmente, as massas cerâmicas secas foram misturadas de maneira intensiva durante 1 min e, em seguida realizou-se a microgranulação. Nessa etapa, a umidificação das massas cerâmicas foi feita por meio do sistema de umidificação acoplado. A umidade das massas cerâmicas foi da ordem de 14 % em massa. Após a umidificação, o misturador intensivo continuou em operação até completar 5 minutos. Em seguida, as massas cerâmicas passaram por um agitador mecânico da marca Pavitest durante um período de 15 minutos onde foram classificadas por peneiramento. Nesta etapa somente os grânulos com diâmetro médio contido no intervalo de $212 \mu\text{m}$ (65 mesh) $\leq \Phi \leq 412 \mu\text{m}$ (~ 35 mesh), foram encaminhados para o controle final da umidade, o qual foi de cerca de 7% (massa úmida/massa seca). Por fim, as massas cerâmicas foram armazenadas em sacos plásticos e colocadas em dessecador durante 24 horas para garantir uma boa homogeneização da umidade.

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

Tabela 3.1 – Massas cerâmicas preparadas.

Massas Cerâmicas	Caulim (% em peso)	Albita (% em peso)	Quartzo (% em peso)	Resíduo (% em peso)
MB	40	47,5	12,5	0
MBI	38,75	47,5	12,5	1,25
MBII	37,5	47,5	12,5	2,5
MBIII	35,0	47,5	12,5	5,0
MBIV	30,0	47,5	12,5	10,0

3.5.1 - Determinação do resíduo de moagem

A determinação do percentual de resíduo em peneira de 63 μm 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. Para o cálculo deste parâmetro foi utilizada a seguinte expressão:

$$R = \frac{M_R}{M_I} \cdot 100 \quad (3.2)$$

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

3.6 - Caracterização das massas cerâmicas

As massas cerâmicas preparadas foram caracterizadas do ponto de vista físico, químico e mineralógico.

3.6.1 – Caracterização química das massas cerâmicas

A composição química de cada massa cerâmica utilizada neste trabalho foi estimada, relacionando os percentuais das quantidades utilizadas de cada matéria-prima com os percentuais dos óxidos presentes na composição química de cada matéria-prima.

3.6.2 - Caracterização física das massas cerâmicas

Foram determinadas as seguintes características físicas das massas cerâmicas: distribuição de tamanho das partículas primárias, distribuição de tamanho de grânulos, limite de liquidez, limite de plasticidade, massa específica aparente dos grânulos (ρ_p), índice de Hausner (IH) e a morfologia dos grânulos. A distribuição de tamanho de partículas primárias foi feita segundo a norma NBR 7181-84 (ABNT, 1997a). Até o tamanho de partícula de 200 mesh (75 μm – ABNT), as amostras foram classificadas por peneiramento. Para tamanhos inferiores a 200 mesh a classificação foi feita por sedimentação. Para a determinação da distribuição de tamanho de grânulos das

massas cerâmicas, após a o processo de microgranulação, as massas cerâmicas foram peneiradas em peneira de malha 20 mesh (833 μm - ABNT) para a eliminação de grânulos muito grandes, e de outros aglomerados de formatos irregulares, formados durante a microgranulação. Em seguida, a quantidade de cada massa cerâmica que passou pelo peneiramento feito em peneira de 20 mesh foi novamente selecionada granulometricamente por peneiramento em equipamento da marca Pavitest, durante um período de 15 minutos, com frequência de 40 Hertz. As peneiras utilizadas foram: 20, 40, 60, 100, 150, 200 e 325 mesh, correspondentes a 850, 420, 250, 150, 104, 75 e 45 μm , respectivamente. Após seleção do tamanho dos grânulos, as massas cerâmicas foram colocadas em estufa para redução do teor de umidade a 7,0 %, em massa. E por fim, as massas cerâmicas foram colocadas em sacos plásticos e armazenadas em dessecadores para homogeneização da umidade.

Os limites de Atterberg (limite de liquidez e limite plástico) foram determinados segundo as normas NBR 6459-84 (liquidez) (ABNT, 1997c) e NBR 7180-84 (plasticidade) (ABNT, 1997d).

A massa específica aparente dos grânulos foi definida como a razão entre a massa de grânulos (M_p), em gramas, que ocupa o volume aparente (V_0), em cm^3 , de um recipiente cilíndrico de volume conhecido (proveta). O índice de Hausner foi definido como a razão entre a massa específica vibrada dos grânulos (ρ_v) e a massa específica aparente dos grânulos (ρ_p). A massa específica vibrada foi obtida mediante a vibração intensa da massa de pó solto em 20 Hz durante 10 min, onde foi medido o volume ocupado pelos grânulos após vibração.

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

3.6.3 - Caracterização mineralógica das massas cerâmicas

Foram realizadas análises qualitativas por difração de raios-X, com o objetivo de identificar os minerais e as fases cristalinas presentes nas massas cerâmicas. O

comportamento térmico das massas cerâmicas foi avaliado por meio de análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (TGD), e análise dilatométrica. Os ensaios de análise térmica diferencial (ATD), termogravimétrico (TG)/derivado (TGD) foram realizados em um analisador térmico simultâneo, detector DTA 50, sob atmosfera de ar da temperatura ambiente até aproximadamente 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A análise dilatométrica foi realizada pelo laboratório LDCM Caracterização Térmica do Centro de Tecnologia Cerâmica – CTC (Criciúma – SC), utilizando instrumento DIL 402C, sob atmosfera de ar, da temperatura ambiente até aproximadamente 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.7 – Preparação dos corpos cerâmicos

A preparação dos corpos cerâmicos foi feita a partir da conformação por prensagem uniaxial em matriz de aço inoxidável retangular, em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa, modelo PHMA, capacidade máxima de 30 ton. Os corpos-de-prova obtidos consistiram de barras retangulares de dimensões de aproximadamente 11,5 x 2,54 cm², com espessura inferior a 7,0 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 50 MPa.

3.8 – Processo de Secagem

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa na temperatura de 110 °C durante 24 h. Após a etapa de secagem, foi determinada a retração linear de secagem (RL_s) dos corpos cerâmicos, de acordo com a norma MB-305 (ABNT) pela seguinte expressão:

$$RL_s = \frac{L_u - L_s}{L_u} \cdot 100 \quad (3.3)$$

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

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

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.4)$$

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

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

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

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

3.9 – Sinterização dos corpos cerâmicos

A etapa de sinterização dos corpos cerâmicos prensados foi realizada em forno de queima rápida, marca MAITEC, modelo FSQC-1300/3, em atmosfera oxidante nas temperaturas de 1200 até 1250 °C em intervalos de 10 °C. As etapas do ciclo de queima rápida utilizado, com aproximadamente 60 minutos de duração frio-a-frio, foram:

Etapa de Aquecimento

- Temperatura ambiente até 500 °C, com taxa de aquecimento de $70 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.
- 500 °C até 600 °C, com taxa de aquecimento de $25 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

- 600 °C até a temperatura máxima com taxa de aquecimento de 50 °C. min⁻¹.
- Patamar de temperatura máxima de queima de 6 min.

Etapa de Resfriamento

- Máxima temperatura de queima até 600 °C, com taxa de resfriamento de 120 °C.min⁻¹.
- 600 °C até 100 °C, com taxa de resfriamento de 25 °C.min⁻¹.

3.10 – Avaliação das propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos

Neste trabalho os corpos cerâmicos sinterizados foram avaliados através das seguintes propriedades físico-mecânicas: retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão, carga de ruptura, densidade real, porosidade total e porosidade fechada. Além do mais, foram obtidos diagramas de gresificação (absorção de água e retração linear em função da temperatura de sinterização).

3.10.1 – Retração linear de queima

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

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

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

3.10.2 – Absorção de água

A absorção de água foi medida de acordo com a norma C 373-72 (ASTM, 1989). O procedimento consistiu em: secagem dos corpos cerâmicos em estufa a 110 °C por um período suficiente para a obtenção de peso constante, resfriamento em dessecador, pesagem dos corpos cerâmicos secos e imersão num recipiente contendo água. A água

foi aquecida e mantida em ebulição pelo período de duas horas. Após eliminação do excesso de água superficial com um pano umedecido, os corpos cerâmicos foram pesados, e a absorção de água (AA) foi determinada pela seguinte expressão:

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

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

3.10.3 – Porosidade aparente

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

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

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

3.10.4 – Massa específica aparente

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

$$\rho_{ap} = \frac{M_{Si}}{V_{Si}} \quad (3.9)$$

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

3.10.5 – Tensão de ruptura à flexão

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

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

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

A carga de ruptura foi determinada de acordo com a expressão:

$$CR = \frac{F \cdot L}{b} \quad (3.11)$$

onde CR é a carga de ruptura, em N, F é a força de ruptura, em N, L é a distância entre os cutelos de apoio, em mm e b é a largura do corpo cerâmico, em mm.

3.10.6 – Massa específica real dos corpos cerâmicos

A massa específica real dos corpos cerâmicos foi medida através do ensaio de picnometria de líquido (água). O ensaio foi feito à temperatura ambiente ($\approx 26 \text{ }^\circ\text{C}$). As amostras (corpos cerâmicos) foram transformadas em pó e submetidas a um peneiramento em peneira 100 mesh ($75 \text{ }\mu\text{m}$ ABNT). A massa das amostras utilizadas

foi de aproximadamente 5 g. A equação utilizada para a determinação da massa específica real dos corpos cerâmicos foi:

$$DR = \left[\frac{W_1 - W_0}{(W_3 - W_0) - (W_2 - W_1)} \right] (D_L - D_A) + D_A \quad (3.12)$$

onde W_0 é a massa (g) do picnômetro com ar; W_1 é a massa (g) do picnômetro com ar e mais a amostra em pó; W_2 é a massa (g) do picnômetro mais líquido (água) e a amostra em pó; W_3 é a massa (g) do picnômetro cheio de líquido (água); D_L é a densidade do líquido usado (água) em (g/cm³) e D_A é a densidade do ar em g/cm³.

3.10.7 – Porosidade total

A porosidade total dos corpos cerâmicos foi determinada a partir da equação

$$PT = \left[1 - \frac{\rho_{ap}}{DR} \right] \cdot 100 \quad (3.13)$$

onde PT é a porosidade total da amostra (%); ρ_{ap} é a massa específica aparente da amostra (g/cm³); DR é a massa específica real da amostra (g/cm³).

3.10.8 – Porosidade fechada

Essa grandeza foi determinada pela expressão:

$$PF = PT - PA \quad (3.14)$$

onde PF é a porosidade fechada da amostra (%); PT é a porosidade total da amostra (g/cm³); PA é a porosidade aberta (porosidade aparente) da amostra (g/cm³).

3.11 – Difusividade térmica dos corpos cerâmicos

Para a realização das medidas de difusividade térmica (α), foram produzidos amostras cerâmicas em forma de pequenas pastilhas com as seguintes dimensões: 1 cm de diâmetro e espessura compreendida entre 0,025 cm e 0,045 cm. Para a produção dessas amostras foi utilizada uma prensa DAN-PRESSE com capacidade de 20 t. As amostras usadas para a determinação da difusividade térmica das peças cerâmicas obtidas no presente trabalho foram amostras referentes às massas MB, MBI e MBII. Essas amostras foram sinterizadas em um forno de queima rápida, marca MAITEC, modelo FSQC – 1300/3 nas seguintes temperaturas de sinterização: 1200, 1210, 1220, 1230 e 1240 °C. O tempo de permanência na temperatura de patamar foi de 6 min. O resfriamento das amostras se deu por inércia.

A determinação da difusividade térmica das amostras preparadas e sinterizadas conforme descrito acima foi realizada utilizando-se a técnica da célula fotoacústica aberta. O aparato experimental utilizado é mostrado na Figura 3.3.

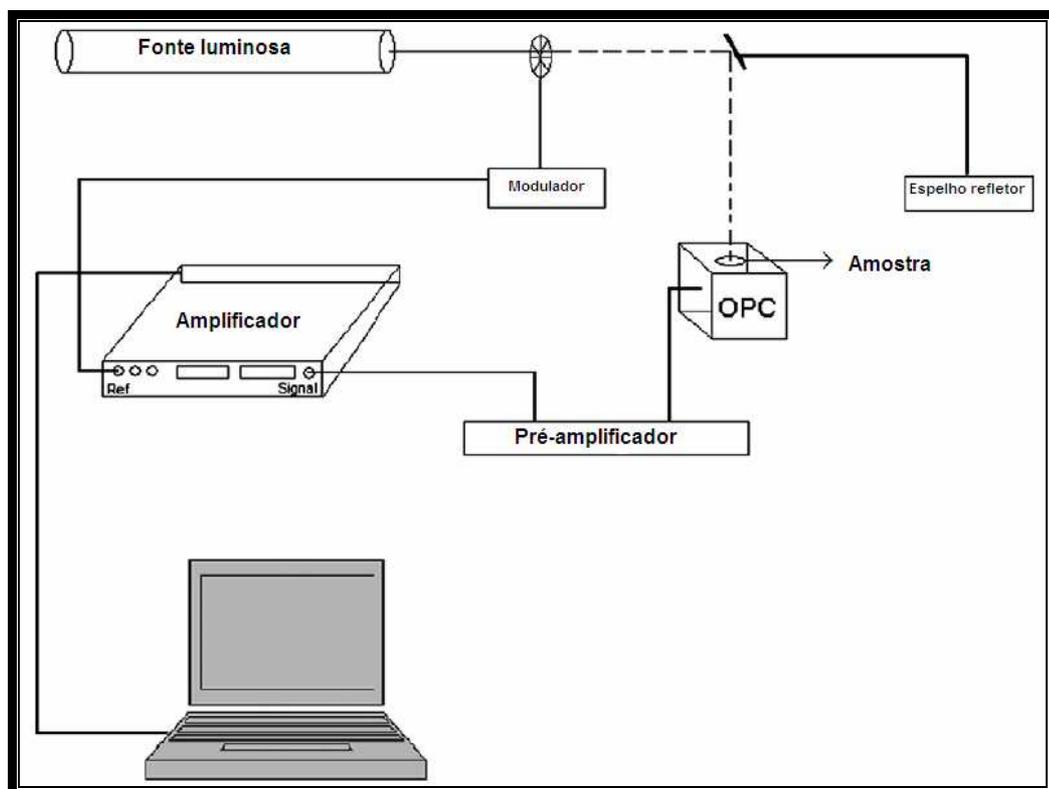


Figura 3.3 – Esboço esquemático do experimento de medida de difusividade térmica (Mota et al., 2008).

A amostra é colocada diretamente sobre um microfone de eletreto comercial, modelo WM-61A-Panasonic, fixada com graxa de silicone. O microfone de eletreto é um cilindro com uma abertura circular no centro de sua face superior. Nesta face tem-se uma camada de ar que é adjacente a um diafragma (membrana) metalizado. Entre a membrana e a placa de metal há uma camada de ar. E, a camada metálica da membrana está ligada à placa metálica de fundo por um resistor.

Em seguida, a amostra é iluminada por uma lâmpada de 12 mW de potência (fonte luminosa), cuja luz monocromática é modulada por um modulador mecânico (EG&G Instruments, modelo 651) para então incidir sobre a superfície da amostra.

A incidência da luz sobre a amostra gera o sinal fotoacústico no microfone, o qual está conectado a um pré-amplificador. Após o sinal fotoacústico gerado ser amplificado no pré-amplificador, ele segue para um amplificador, onde é digitalizado e enviado para o sistema de aquisição de dados Labview (National Instruments). O amplificador controla a frequência de rotação do modulador, além de ser também responsável pela medição da amplitude do sinal fotoacústico e da diferença de fase entre o sinal detectado e a frequência do modulador.

O aquecimento periódico da amostra pela absorção da luz modulada faz variar a pressão na câmara fotoacústica (OPC). Como resultado tem-se deflexões na membrana e, conseqüentemente, geração de voltagem (V) através do resistor (R).

De acordo com o modelo proposto por Rosencwaig e Gersho, (1976), para a difusividade térmica, a equação que fornece a variação de pressão (δP) na câmara é:

$$\delta P = \left[\frac{\gamma P_0 I_0 \left(\alpha_s \alpha_g \right)^{1/2}}{2 \pi T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \right] \quad (3.15)$$

onde I_0 é a intensidade da luz absorvida, α_g é a difusividade térmica da camada de ar que recebe o calor da amostra, α_s é a difusividade térmica da amostra, l_s espessura da amostra, l_g espessura da camada de gás aquecida, K_s é a condutividade térmica da

amostra, $\sigma_s = (1 + j) a_s$, $a_s = \sqrt{(\pi f / \alpha_s)}$ é o coeficiente complexo da difusividade térmica da amostra, γ é a razão C_P/C_V do ar.

Para materiais cerâmicos em geral, normalmente trabalha-se com amostras em regime opticamente opacas e termicamente grossas. Assim, a equação correspondente é:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2} \exp(-l_s \sqrt{\pi f / \alpha_s})}{\pi I_0 l_g k_s f} \exp j(\omega t - \pi/2 - l_s \alpha_s) \quad (3.16)$$

Pode-se ver a partir da equação (3.16) que a amplitude do sinal fotoacústico para amostras termicamente grossas decresce exponencialmente com a frequência de modulação como:

$$S_{PA} \propto f^{-1} \exp(-b\sqrt{f}) \quad (3.17)$$

onde:

$$b = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} \quad (3.18)$$

Assim, a difusividade térmica α das amostras, pode ser obtida pelo ajuste dos dados experimentais do coeficiente b no argumento da exponencial ($- b\sqrt{f}$) na equação

3.12 – Análise de fases e evolução microestrutural

Os experimentos de difração de raios-X das amostras sinterizadas foram realizados em um difratômetro, marca Seifert, modelo URD 65, utilizando-se radiação $K\alpha$ de Co ($\lambda = 1,78987 \text{ \AA}$), sob ângulo 2θ de 10 até 80 ° com passo de 0,02 °. A

identificação das fases cristalinas presentes foi feita através de comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar basal e da intensidade relativa dos picos de difração com fichas padrão JCPDS. O objetivo dessa análise foi identificar as fases cristalinas presentes remanescentes e as novas fases que se formaram durante a etapa de sinterização. Foi realizado também um acompanhamento da evolução da microestrutura dos corpos cerâmicos sinterizados, nas diversas temperaturas de sinterização, por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As superfícies de fratura (ensaio de flexão em carregamento de três pontos) das amostras sinterizadas foram observadas num microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo DSM962, utilizando uma voltagem de aceleração de elétrons da ordem de 15 kV.

Para a observação da morfologia da superfície de fratura as amostras foram cortadas utilizando-se serra circular de diamante. Em seguida, as amostras foram então colocadas em portas-amostra, aderidas por uma fita dupla face de carbono. Este conjunto foi submetido à secagem em estufa a 60 °C por um período de duas horas e então recoberto por uma fina camada condutora de ouro para evitar efeitos de carregamento das peças.

3.13 – Avaliação do impacto ambiental

3.13.1 – Alguns aspectos envolvendo a classificação ambiental do resíduo borra de petróleo encapsulada

A classificação ambiental do resíduo borra de petróleo encapsulada gerado na Bacia de Campos, foi feita com base nos resultados obtidos a partir de testes de lixiviação e solubilidade. O ensaio para obtenção do extrato lixiviado foi realizado conforme a norma ABNT NBR-10005 (2004). Neste ensaio, foram analisados os seguintes parâmetros: arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio e prata. Desta forma, através deste ensaio (teste de lixiviação) foi feita a caracterização da periculosidade ou não do resíduo borra de petróleo encapsulada. Os dados para a realização desse ensaio são mostrados abaixo. Os valores do extrato lixiviado foram comparados com os limites máximos definidos na listagem do anexo F da norma NBR – 10004.

- pH inicial: 7;
- pH final: 5;

- Volume gasto de ácido acético: 11,4 mL;
- Tempo: 18 horas;

O ensaio para a obtenção do extrato solubilizado foi realizado conforme a norma ABNT NBR-10006 (2004). Este ensaio foi realizado para que, caso o resíduo fosse considerado como Classe II – Não Perigoso, pudesse determinar sua classificação como Classe IIA – Não Inerte ou Classe IIB – Inerte. Os valores do extrato solubilizado foram comparados com os limites máximos definidos na listagem do anexo G da norma NBR – 10004. Para este ensaio foram analisados os seguintes parâmetros: dureza, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo total, ferro total, manganês, nitrato, alumínio, prata, arsênio, surfactantes, sulfatos e zinco. Os dados do ensaio são mostrados a seguir:

- Peso da amostra: 355,05 g;
- Volume de amostra: 1 L;
- Tempo: 7 dias;
- pH inicial: 7;

3.13.2 – Identificação e classificação das peças de grês porcelanato

A avaliação do impacto ambiental do uso de borra de petróleo encapsulada, como constituinte de massas cerâmicas para a fabricação de revestimento do tipo grês porcelanato também foi feita através de testes de solubilização e lixiviação de acordo com as normas ABNT NBR 10005:2004 para o ensaio de lixiviação e a norma ABNT NBR 10006:2004 para o ensaio de solubilização.

Os testes de lixiviação e de solubilidade foram realizados para as amostras MB, MBI e MBII sinterizadas nas temperaturas de 1240 °C e 1250 °C.

No ensaio de lixiviação foram analisados os seguintes parâmetros: arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio e prata. Através deste ensaio (teste de lixiviação) foi feita a identificação e classificação nos aspectos inorgânicos das peças cerâmicas de grês porcelanato com e sem a incorporação com o resíduo borra de petróleo encapsulada. Os valores do extrato lixiviado foram comparados com os limites máximos definidos na listagem do anexo F da norma NBR – 10004. Os dados para a realização deste ensaio foram:

- pH inicial: 5 para a amostra MB 1240 °C e 7 para as demais amostras;
- pH final: 5 para todas as amostras;
- Volume gasto de ácido acético: 11,4 mL;
- Tempo: 18 horas;

O ensaio para a obtenção do extrato solubilizado foi realizado conforme a norma ABNT NBR 10006:2004. Este ensaio foi realizado para que, caso as peças cerâmicas de grês porcelanato com e sem a adição do resíduo fosse considerado como Classe II – Não Perigoso, pudesse determinar sua classificação como Classe IIA – Não Inerte ou Classe IIB – Inerte. Os valores do extrato solubilizado foram comparados com os limites máximos definidos na listagem do anexo G da norma NBR – 10004. Para este ensaio foram analisados os seguintes parâmetros: dureza, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo total, ferro total, manganês, nitrato, alumínio, prata, arsênio, surfactantes, sulfato e zinco. Os dados do ensaio são mostrados a seguir:

- Peso das amostras: MB 1240 °C = 355,05 g; MB 1250 °C = 250,9 g; MBI 1240 °C = 254,35 g; MBI 1250 °C = 252,9 g; MBII 1240 °C = 266,43 g; MBII 1250 °C = 250,95 g;
- Volume de amostra: 1 L para todas as amostras;
- Tempo: 7 dias;
- pH inicial: 7 para todas as amostras;

3.14 – Análise da emissão gasosa

Na presente Tese de Doutorado se pretendia determinar as concentrações dos seguintes gases durante o processo de sinterização: dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de nitrogênio (NO) amônia (NH₃) e metano (CH₄). No entanto, devido a problemas no aparato experimental foi feito somente a análise da concentração de CO₂ liberado durante a queima das peças cerâmicas com e sem a adição de resíduo borra de petróleo encapsulada. Para esta análise foram utilizados corpos-de-prova referentes às massas MB, MBI, MBII e MBIII. Esses corpos-de-prova possuíam formato retangular com dimensões de 114,7 x 25,5 x 5,78 mm e massa de 37,05 g.

Os equipamentos utilizados para a quantificação de CO₂ foram um sistema analisador de gás na faixa do infravermelho da ABB (URAS 14), um forno tubular digital

INTI, MAITEC, modelo FT-1200BI, com controlador microprocessado com precisão de queima de 0,5 °C, modelo FE50RP da FLEYEVER equipamentos, um sistema para a aquisição de dados gráficos e gases utilizados durante a calibração (N₂ e O₂) do sistema URAS – 14.

O CO₂ foi coletado nas temperaturas de 150, 300, 450, 550, 650, 800, 950, 1050 e 1100 °C após uma permanência de 20 min (tempo de escala laboratorial). Para que a queima fosse homogênea, foi conectado na entrada de ar do forno gás oxigênio, cujo fluxo (1,2 litros/hora) foi controlado por um fluxômetro (Rangel, 2007).

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

4.1.1 – Caracterização química das matérias-primas

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados de composição química para as matérias-primas utilizadas na formulação da massa cerâmica padrão (amostra MB).

Tabela 4.1- Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso) na preparação da massa cerâmica padrão (massa MB).

Amostras	Caulim	Feldspato Sódico	Quartzo
SiO ₂	49,14	69,55	98,98
Al ₂ O ₃	33,76	18,82	0,41
Fe ₂ O ₃	0,23	0,14	< 0,01
TiO ₂	< 0,01	0,017	0,019
CaO	0,30	0,17	< 0,01
MgO	0,061	0,09	< 0,01
K ₂ O	1,97	1,47	0,18
Na ₂ O	0,52	9,63	0,13
P.F.	14,01	0,32	0,26

P.F.= Perda ao Fogo

Verifica-se que o caulim é constituído principalmente por SiO₂ e Al₂O₃, os quais correspondem a 82,9 %. O conteúdo de SiO₂ pode ser devido a silicatos (argilominerais, micas e feldspatos) e, também, à sílica livre. A alumina (Al₂O₃) está em sua maior parte combinada formando os argilominerais (Santos, 1998).

A alta concentração de SiO_2 e Al_2O_3 pode ser um indicativo de que o caulim seja constituído principalmente pelo argilomineral caulinita. A composição química da caulinita pura é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde a quantidade de SiO_2 é 46,54 %. Como o caulim utilizado apresentou 49,12 % de SiO_2 , o excesso de SiO_2 presente no caulim pode estar relacionado à sílica livre principalmente na forma de quartzo.

Geralmente se utiliza a razão sílica/alumina como um parâmetro indicativo do conteúdo de argilominerais presentes numa argila. O caulim utilizado neste trabalho apresentou uma razão sílica/alumina de aproximadamente 1,45. A razão sílica/alumina da caulinita teórica é de aproximadamente 1,18. De acordo com Souza et. al. (2002), quanto menor for esta razão, menor será o teor de sílica livre, maior será então o teor de argilominerais que estará presente na argila. A caulinita teórica apresenta 39,50 % de Al_2O_3 enquanto que o caulim utilizado apresentou um valor de Al_2O_3 menor do que o da caulinita teórica (33,78 %). A diminuição no valor de Al_2O_3 pode estar relacionada principalmente ao aumento de SiO_2 , o qual pode ser devido ao excesso de sílica livre na forma de quartzo. Este excesso de sílica livre na forma de quartzo pode explicar também o desvio da razão sílica/alumina do valor teórico da caulinita.

Uma pequena quantidade de óxido de ferro (Fe_2O_3) foi detectada. Isto faz com que o caulim seja apontado como um material de queima clara. O teor de TiO_2 (0,01 %) está bem abaixo de 2,0 %, o que indica a provável origem residual do caulim utilizado (Pinheiro et al., 2007). Pode-se observar que o conteúdo total, isto é, a soma desses óxidos corantes (Fe_2O_3 e TiO_2) também é baixa (0,23 %).

Os teores de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) são baixos (0,36 %). O cálcio não costuma ocorrer em caulins, exceto quando se origina de feldspatos cálcicos. O magnésio também não é um componente normal de caulins. Sua presença pode estar associada a um mineral acessório como a mica moscovita (Cardoso et al., 1998).

Os teores de óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) também são relativamente baixos (2,49 %). A presença desses óxidos pode também estar associada à presença de compostos tais como a mica moscovita, cuja composição nominal é $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}, \text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Os valores de perda ao fogo do caulim utilizado (14,02 %) e da caulinita teórica (13,96 %) são muito próximos. A perda ao fogo do caulim se deve principalmente à presença de caulinita e mica moscovita (Pinheiro e Holanda, 2008).

O feldspato sódico (albita, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) utilizado neste trabalho é constituído principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O , os quais fazem parte da estrutura desse mineral e correspondem a 98 %. O óxido de sódio (Na_2O) é um dos elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida, sendo também responsável por formar fases líquidas que apresentam menores valores de viscosidade (Riella et.al., 2002). A baixa perda ao fogo está relacionada à perda de água adsorvida na superfície das partículas de albita.

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

A Tabela 4.2 apresenta a composição química do resíduo borra de petróleo encapsulada. Pode-se observar que o resíduo borra de petróleo encapsulada é composto predominantemente por SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO e BaO .

Tabela 4.2- Composição química do resíduo borra de petróleo encapsulada utilizado (% em peso).

SiO_2	41,74
Al_2O_3	10,93
Fe_2O_3	7,63
TiO_2	0,52
CaO	7,76
MgO	5,87
K_2O	0,95
Na_2O	0,44
BaO	5,00
MnO	0,03
SrO	0,29
P_2O_5	0,09
P.F.	18,75

P.F.= Perda ao Fogo

O teor de SiO_2 pode ser devido à presença de argilominerais como a montmorilonita e, principalmente, à presença de quartzo livre originado do cascalho que é produzido durante a operação de perfuração do poço de petróleo. O composto Al_2O_3 pode estar associado à presença de argilominerais como a motmorilonita, já que este resíduo passou por um processo de inertização o qual utiliza bentonita como agente encapsulante. O teor de MgO também pode estar principalmente relacionado com a presença de montmorilonita. De acordo com Santos (1989), a fórmula estrutural da montmorilonita é $\text{Al}_4\text{Si}_{87}\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$, mas a fórmula estrutural pode ser considerada como intermediária entre as fórmulas estruturais do talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, onde x % Al substitui x%Si e y % Al substitui y % Mg e da pirofilita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, onde x % Al substitui x % Si e y % Mg substitui y % Al.

O CaO pode estar relacionado à presença de sulfato de cálcio e carbonato de cálcio. O teor de BaO pode estar relacionado à presença de partículas de sulfato de bário (barita). Pode-se observar que o resíduo apresenta um teor elevado de Fe_2O_3 , o qual pode estar relacionado com a presença de hematita. Este óxido pode influenciar a cor após queima dos corpos cerâmicos. Foram identificados ainda pequenos teores de SrO , P_2O_5 , TiO_2 , K_2O , Na_2O e MnO . A alta perda ao fogo (18,74 %) pode estar associada à presença de materiais orgânicos (ou microorganismos) fossilizados e hidrocarbonetos (óleo cru), já que a borra de petróleo está relacionada a atividades de extração de óleo de águas profundas do oceano (Souza, 2001). Além disso, a decomposição de carbonato e sulfatos, e a desidroxilação da montmorilonita contribuem para a alta perda ao fogo do resíduo borra de petróleo encapsulada.

4.1.2 - Caracterização mineralógica das matérias-primas

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios-X do caulim utilizado neste trabalho. Os resultados mostram que o caulim é constituído principalmente das seguintes fases cristalinas: caulinita ($2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$), quartzo (SiO_2) e de mica moscovita $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}, \text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Chen et al., 2000). A presença de mica pode ser responsável pela presença principalmente de MgO , K_2O e Na_2O . É fato conhecido que os caulins apresentam juntamente com seu argilomineral constituinte, alguns minerais acessórios como as micas, minerais de ferro e o quartzo (Melchiades et al., 2002). Pode-se perceber que o argilomineral predominante no caulim é a caulinita, evidenciado pelos seus picos característicos

bastante intensos e de forma bem definida. O desvio da razão sílica/alumina do valor teórico da caulinita é explicado pela presença de quartzo, o que confirma que o excesso de SiO_2 está mesmo na forma de quartzo livre.

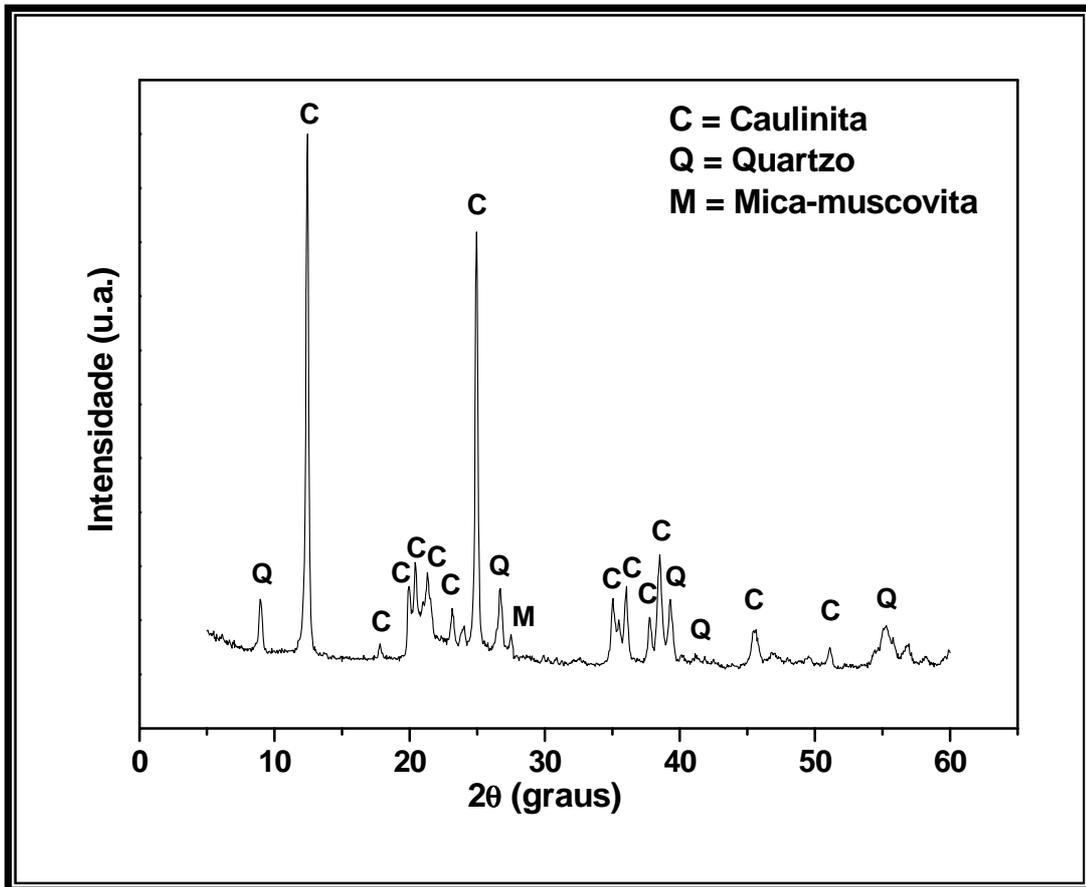


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X do caulim utilizado.

A Figura 4.2 mostra o difratograma de raios-X do quartzo utilizado no presente trabalho. Foram identificados picos característicos de quartzo (SiO_2) que se apresentam bastante intensos e de forma bem definida. Pode-se ver que não foram identificados outros minerais, o que evidencia que esta matéria-prima possui um elevado grau de pureza com 98,97 % de SiO_2 conforme a composição química. Segundo a literatura (Norton 1973), o quartzo possui em sua estrutura atômica vazios abertos pequenos de modo que outros átomos não podem entrar, o que está de acordo com sua elevada pureza.

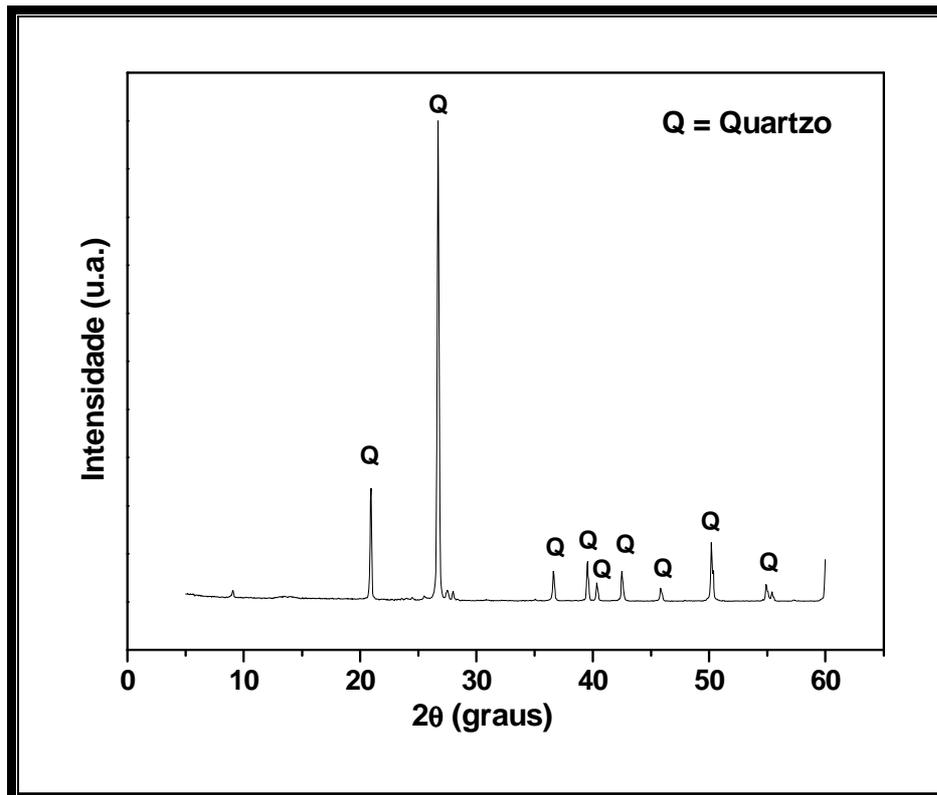


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X do quartzo utilizado.

A Figura 4.3 mostra o difratograma de raios-X do feldspato sódico (albita).

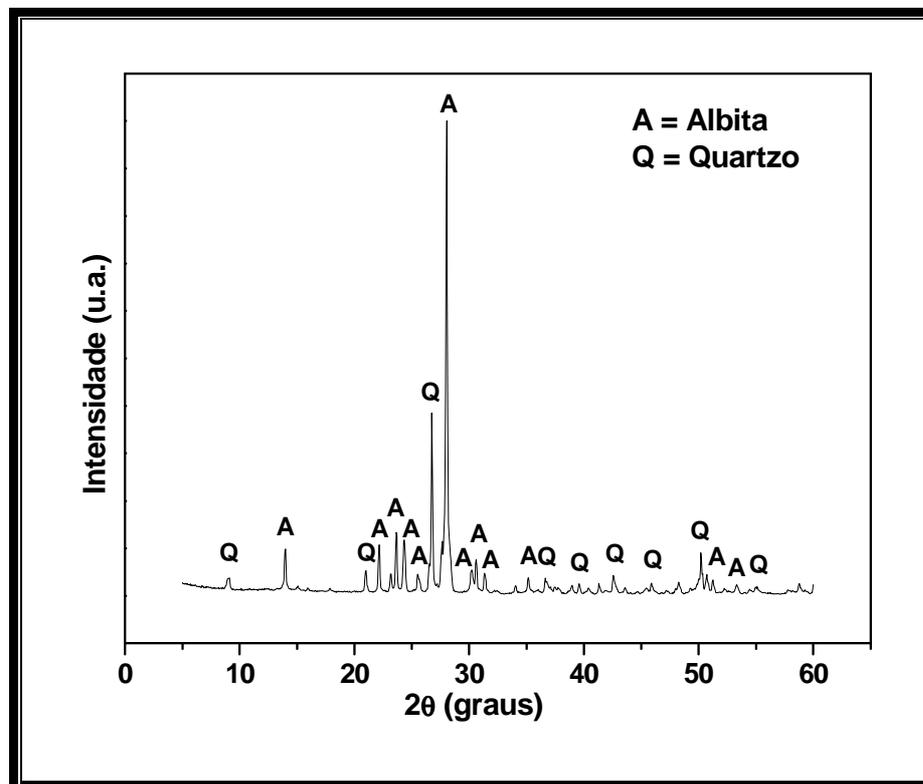


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X da albita utilizada.

A partir da Figura 4.3 pode-se observar que a amostra de albita utilizada apresenta picos característicos dos seguintes minerais: albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e quartzo (SiO_2).

O difratograma de raios-X do resíduo borra de petróleo encapsulada utilizada no presente trabalho é mostrado na Figura 4.4.

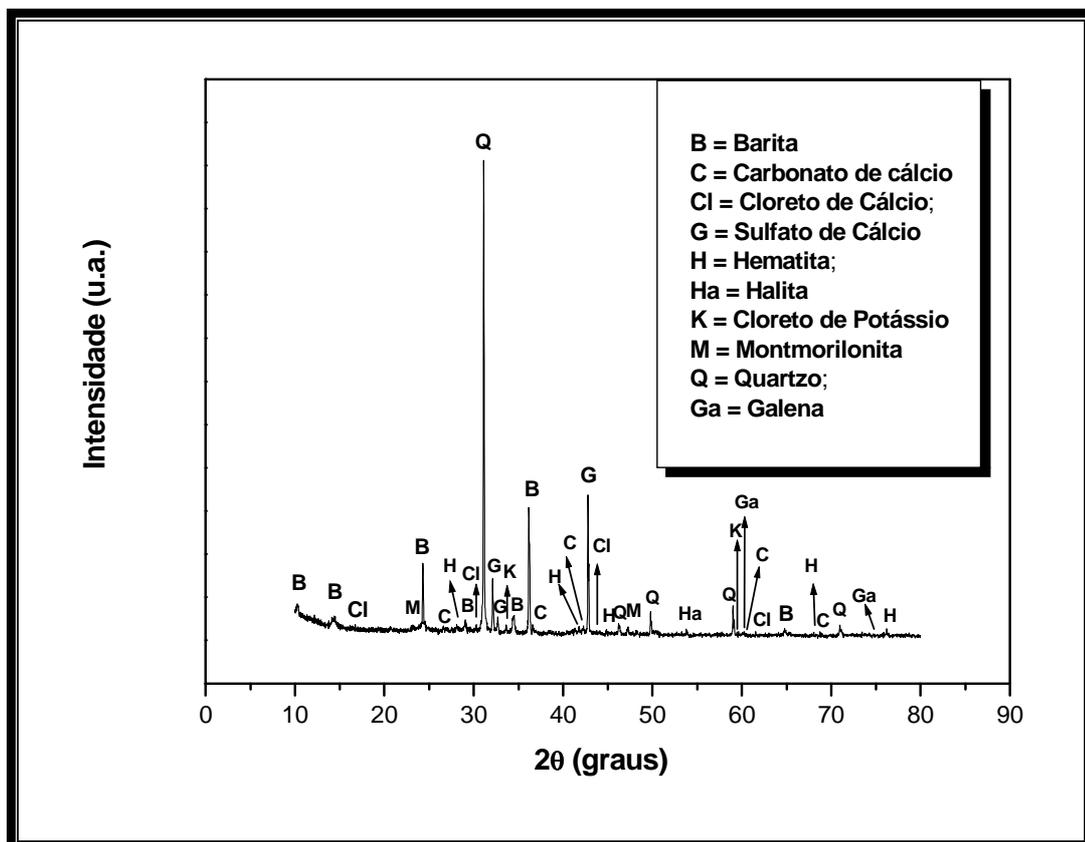


Figura 4.4 – Difratograma de raios-X do resíduo borra de petróleo encapsulada.

Pode-se observar a presença de barita (sulfato de bário, BaSO_4), quartzo (SiO_2), carbonato de cálcio (CaCO_3), cloreto de cálcio (CaCl_2), sulfato de cálcio, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hematita (Fe_2O_3), galena (sulfeto de chumbo, PbS), cloreto de potássio (KCl), halita (NaCl) e montmorilonita.

A presença de quartzo confirma que o teor de SiO_2 está em sua maior parte na forma de quartzo livre. Como mencionado anteriormente, este quartzo provavelmente é originado do cascalho produzido durante a etapa de perfuração do poço de petróleo.

A presença de barita (sulfato de bário) explica a presença de óxido de bário. Apesar de a barita ser um constituinte universal em suspensão nos oceanos (Monin et. al., 1999), a maior parte da barita encontrada na borra de petróleo encapsulada

provavelmente se origina do fluido de perfuração empregado na extração de petróleo. Este material é utilizado para aumentar o peso do fluido de perfuração com o objetivo de controlar a pressão hidrostática no interior do poço devido a sua elevada massa específica (4,2 – 4,5 g/cm³) (Souza, 2001 e Schaffel, 2002).

A montmorilonita encontrada na borra de petróleo encapsulada justifica a presença de Al₂O₃. A montmorilonita está associada à bentonita, a qual é usada como agente encapsulante no processo de inertização da borra de petróleo. A bentonita também pode ser usada como viscosificante, tendo a função de conferir viscosidade aos fluidos de perfuração e, também, como agente “reduzidor de filtrado” controlando a “perda de fluido” (Schaffel, 2002). A presença de montmorilonita pode também explicar a presença de MgO encontrado na borra de petróleo encapsulada.

O carbonato de cálcio pode justificar o alto teor de CaO encontrado no resíduo. A presença deste material na borra de petróleo encapsulada pode ser devido ao fluido de perfuração. O carbonato de cálcio (CaCO₃) é utilizado também como agente para aumentar o peso do fluido de perfuração como uma alternativa à barita, pode ser utilizado como controlador do pH dos fluidos de perfuração e também pode atuar no sentido de reduzir as taxas de corrosão e estabilizar as emulsões (Schaffel, 2002). O sulfato de cálcio presente no resíduo pode também explicar a presença de CaO. Este material também origina-se do fluido de perfuração, podendo estar associado a um tipo principal de fluido à base de água tratado com gesso (Schaffel, 2002). A hematita presente no resíduo é responsável pelo elevado teor de Fe₂O₃. Este composto provavelmente também origina-se do fluido de perfuração. Semelhante à barita e ao carbonato de cálcio, ele também é usado para conferir (aumentar) o peso do fluido de perfuração (Schaffel, 2002). A presença de sulfeto de chumbo (PbS) na borra de petróleo encapsulada se deve ao fato de que materiais como o PbS são tipicamente encontrados em solos marinhos (Chinamud Handbook, 1998).

A presença dos compostos CaCl₂, NaCl e KCl no resíduo também se deve ao fluido de perfuração. Como os compostos mencionados anteriormente, esses compostos também são adicionados aos fluidos de perfuração com o objetivo de desempenharem as mais diversas funções. No caso desses compostos (CaCl₂, NaCl e KCl), eles são adicionados aos fluidos de perfuração como salmouras, as quais são utilizadas como fase aquosa ou para balancear as interações dos fluidos de perfuração com argilas ou sais solúveis das formações. As salmouras tipicamente

utilizadas em fluidos de perfuração (lama de perfuração) à base de água são NaCl e KCl, e nos fluidos sintéticos ou à base de óleo é o CaCl_2 (Schaffel, 2002).

A Figura 4.5 mostra a curva de análise térmica diferencial (ATD) do caulim usado neste trabalho.

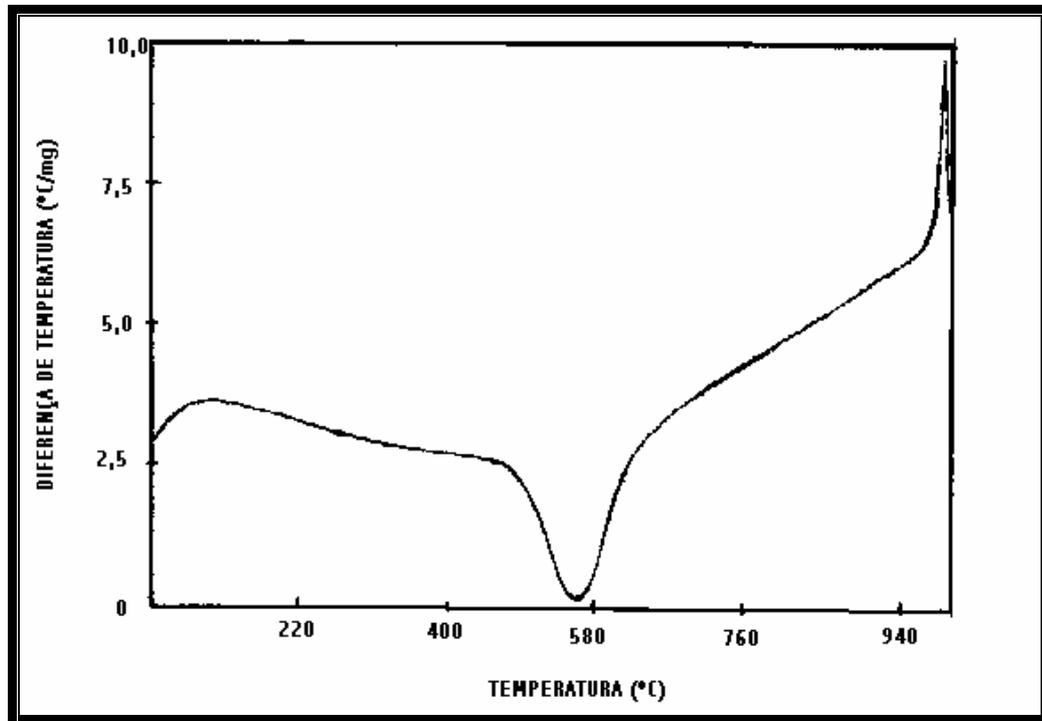


Figura 4.5 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) do caulim utilizado.

Pode-se notar um comportamento típico do mineral caulinita, o que também confirma que a caulinita é o argilomineral predominante no caulim utilizado. Pode-se notar um pico endotérmico em aproximadamente 550 °C e um pico exotérmico em aproximadamente 980 °C. O pico endotérmico em aproximadamente 550 °C corresponde à desidroxilação da caulinita, a qual se transforma em metacaulinita. A formação da metacaulinita a partir da caulinita é dada por:



O pequeno pico endotérmico que ocorre em aproximadamente 573 °C, relacionado à inversão do quartzo- α para quartzo- β , provavelmente pode ter sido sobreposto. Essa transformação pode ser dada por:



O pico exotérmico em aproximadamente 980 °C corresponde à decomposição da metacaulinita, formando novas fases como uma fase espinélio Al-Si, com liberação de sílica amorfa, ou se transforma em γ -Al₂O₃. Porém, muitas discussões existem na literatura sobre quais destas estruturas realmente se forma (Chen et al., 2000). Além disso, tem sido relatado na literatura que neste intervalo de temperatura mullita primária, em certa extensão, também começa a se formar (Sonuparlak, et al., 1987; McConville, et al., 1998 e Chen, et al., 2000).



A Figura 4.6 mostra a curva de análise térmica diferencial (ATD) da borra de petróleo encapsulada.

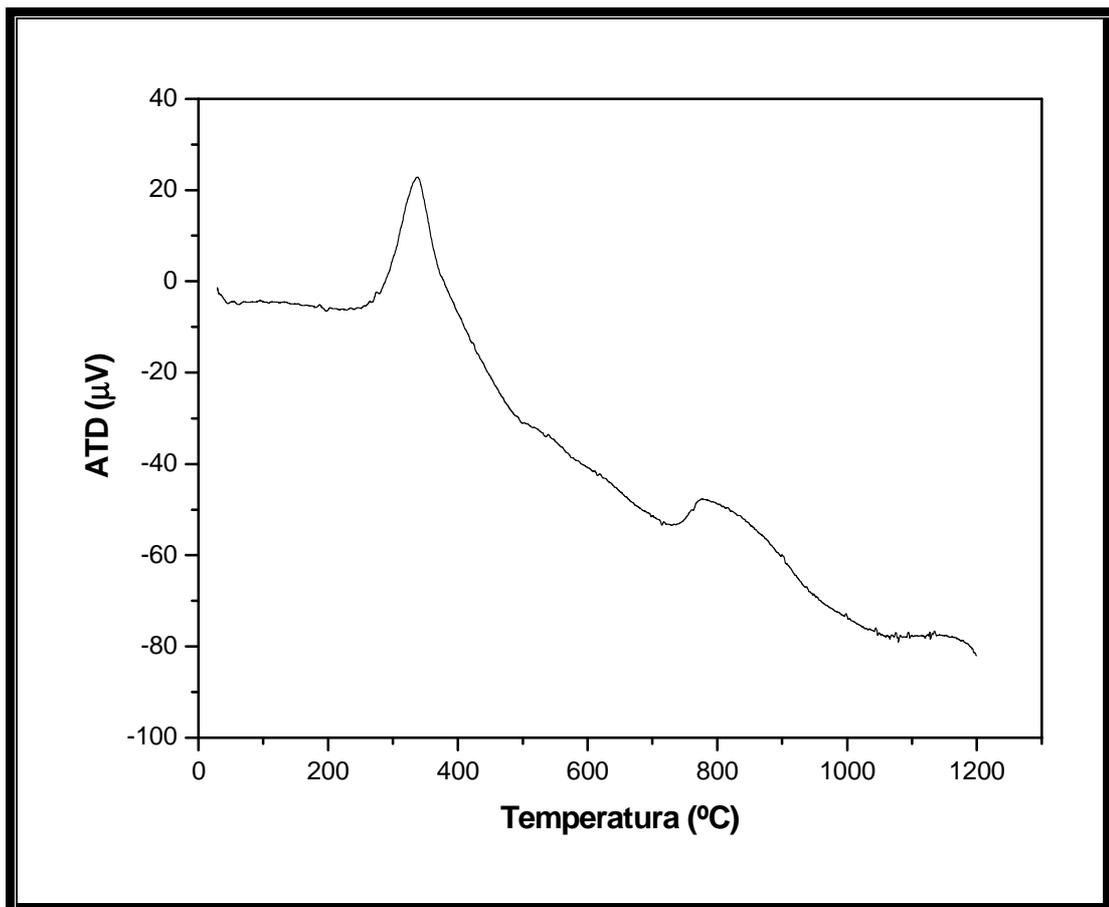


Figura 4.6 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) do resíduo borra de petróleo encapsulada.

Pode-se observar um vale endotérmico em aproximadamente 60 °C, um pico exotérmico com máximo em aproximadamente 337,68 °C e um outro vale endotérmico com máximo em aproximadamente 728,92 °C. O primeiro vale endotérmico pode estar relacionado com a liberação de umidade adsorvida na superfície das partículas sólidas do resíduo. O pico exotérmico pode estar associado à decomposição de hidrocarbonetos presentes no resíduo, e principalmente à combustão de matéria orgânica. Como a borra de petróleo está relacionada a atividades de extração de petróleo em águas profundas do oceano, é possível a presença de materiais orgânicos (ou microorganismos) fossilizados. De acordo com a literatura (Santos, 1989), a combustão de matéria-orgânica ocorre entre 200 – 400 °C. A reação que representa a combustão de matéria orgânica pode ser dada por:



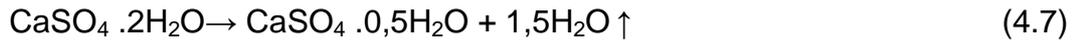
O vale endotérmico observado na Figura 4.6 está relacionado principalmente à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) para formar óxido de cálcio (CaO) e gás carbônico (CO_2). Este vale endotérmico também pode estar associado à fusão de alguns componentes como o KCl e o CaCl_2 presentes no resíduo borra de petróleo encapsulada. A equação 4.6 mostra a reação para a decomposição do CaCO_3 .



A Figura 4.7 mostra as curvas que representam as evoluções térmica gravimétrica (TGA) e térmica gravimétrica derivada (DrTGA) do resíduo borra de petróleo encapsulada. Pode-se observar que os eventos térmicos associados ao resíduo borra de petróleo encapsulada são acompanhados por um intenso processo de transferência de massa. A perda de massa ocorre em quatro etapas. Na primeira etapa, tem-se uma perda de massa de 0,34 %, a qual ocorre entre 100-170 °C. Essa perda de massa pode estar relacionada a dois fatores: i) liberação de umidade livre adsorvida na superfície das partículas do resíduo, e ii) perda de água por parte do sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) existente na borra de petróleo encapsulada conforme mostrado na Figura 4.4. Das duas moléculas de água do sulfato de cálcio, uma e meia está fracamente ligada (combinada) e a outra meia molécula se

encontra fortemente ligada (combinada). Isto pode explicar o fato de o sulfato de cálcio apresentar duas perdas de massa associadas com a desidratação. Assim, essa perda de água ou desidratação se dá em duas fases:

- Na primeira fase entre 100-150 °C ocorre o desprendimento da água fracamente combinada, como mostra a equação 5.7:



- Na segunda fase entre aproximadamente 150-170 °C, se desprende a água fortemente combinada, conforme mostra a equação 4.8:

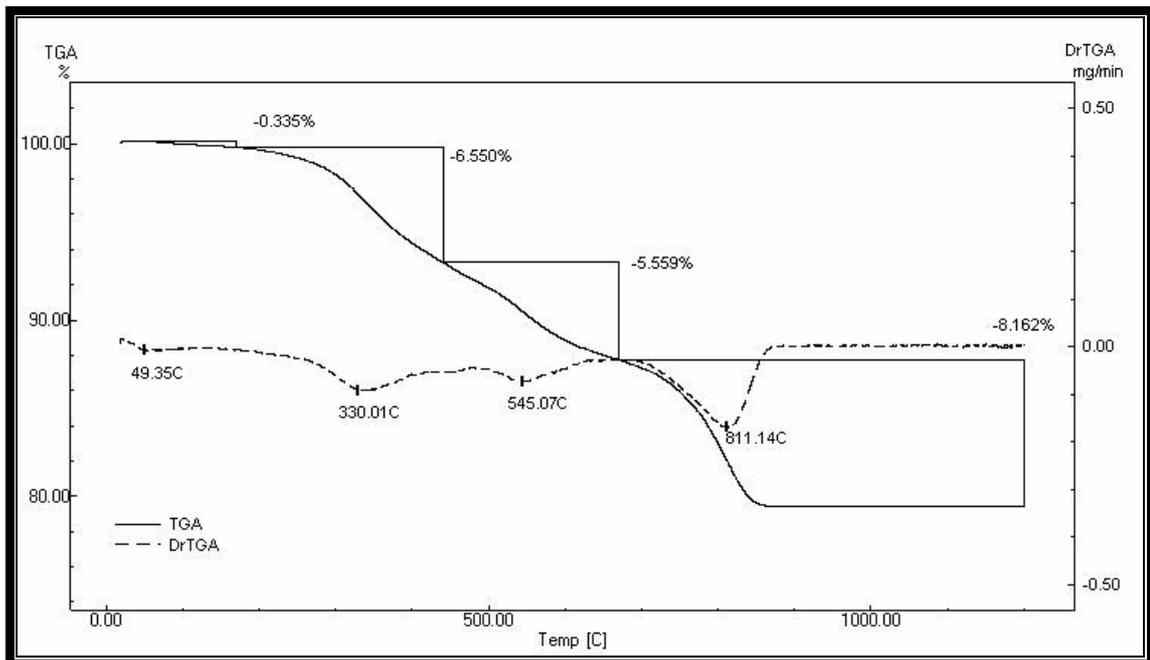


Figura 4.7 – Curvas TGA e DrTGA do resíduo borra de petróleo encapsulado.

Na segunda etapa, que ocorre entre 200-450 °C, tem-se uma maior perda de massa (6,55 %). Essa perda de massa pode estar associada principalmente à combustão de matéria orgânica e volatilização de óleo proveniente do resíduo de petróleo. Na terceira etapa, entre 450-700 °C aproximadamente é observada uma

perda de massa um pouco menor que a da segunda etapa (5,56 %). Essa perda de massa pode estar relacionada principalmente à remoção dos grupos OH do argilomineral montmorilonita existente no resíduo borra de petróleo encapsulada. Na quarta etapa, entre 700-850 °C, com taxa máxima em 811,14 °C, uma maior perda de massa (8,16 %) pode ser observada. Nesta etapa, a perda de massa pode estar relacionada à decomposição do carbonato de cálcio contido no resíduo de petróleo para formar principalmente CaO com liberação de CO₂, conforme mostrado na equação 5.6. Pode ser observado também que a amostra do resíduo borra de petróleo encapsulada apresenta uma perda de massa total durante o aquecimento de aproximadamente 20,61 %. O resultado de perda de massa total da curva TGA está em concordância com os dados de composição química para o resíduo borra de petróleo encapsulada (Tabela 4.2). Pode-se observar uma relação próxima entre os valores de perda ao fogo e perda de massa total (18,75 e 20,61 %, respectivamente). A pequena diferença notada pode estar relacionada com a dessorção da umidade livre que fica adsorvida na superfície das partículas do resíduo. Pois, a curva de TGA foi obtida a partir da temperatura ambiente. Em contraste, a perda ao fogo é sempre determinada com a amostra seca em 110 °C.

A curva dilatométrica do resíduo borra de petróleo encapsulada é apresentada na Figura 4.8.

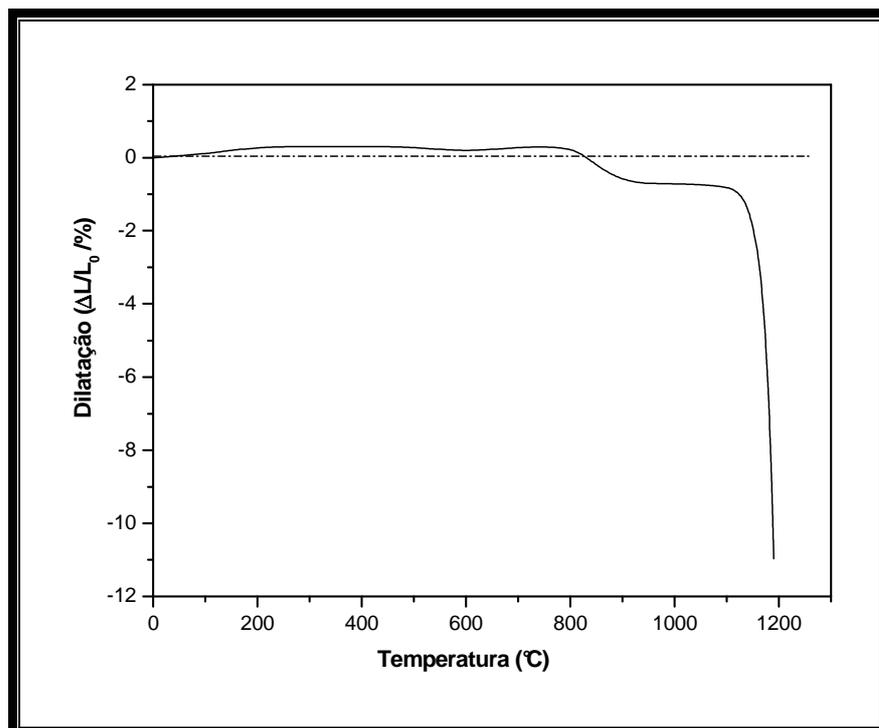


Figura 4.8 – Curva dilatométrica do resíduo borra de petróleo encapsulada.

Como pode ser observado, o resíduo apresenta inicialmente, a partir de 100 °C, um comportamento caracterizado por uma pequena expansão térmica linear que vai até cerca de 500 °C. Essa pequena expansão pode ser causada pela expansão térmica normal das partículas sólidas que constituem o resíduo. Entre 500 e 600 °C, pode-se observar uma ligeira inflexão que pode ser causada pela transformação do quartzo (α - β) existente na borra de petróleo encapsulada na forma de sílica livre, conforme Figura 4.4. Esta reação já foi descrita anteriormente.

No intervalo de temperatura entre 600 a 750 °C nota-se uma nova e pequena expansão térmica linear. Este comportamento pode estar relacionado à decomposição do carbonato de cálcio presente na borra de petróleo encapsulada. Esta decomposição, a qual faz com que ocorra liberação de CO₂, leva a amostra a uma expansão e pode contribuir para a formação de porosidade.

Entre 800 e 900 °C a amostra exibe uma rápida sinterização evidenciada pelo início de uma retração que ocorre neste intervalo de temperatura em aproximadamente 832 °C. Esta retração pode estar relacionada à formação de fase líquida devido à fusão de alguns componentes existentes no resíduo. Componentes como o KCl, CaCl₂ e NaCl, os quais se fundem em 776 °C, 782 °C e 801 °C, respectivamente. Esta fase líquida formada provavelmente preenche parcialmente a porosidade da amostra e adere às partículas sólidas, aproximando-as e rearranjando-as de modo a promover a retração observada.

Em aproximadamente 1140 °C, a retração torna-se mais acentuada de modo que a temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 1190 °C. Esta maior retração observada pode ser provocada pela maior quantidade de fase líquida formada. Essa maior retração pode ter sido provocada também pelo fato da viscosidade da fase líquida formada diminuir com o aumento da temperatura. Isso faz com que o líquido flua mais facilmente, e por forças de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove uma maior redução gradativa do volume de poros, eliminando os pontos de interconexão existentes na porosidade. Este líquido também adere e aproxima as partículas sólidas, permitindo que estas deslizem e rearranjam levando a estrutura para uma configuração mais densa.

A partir do exposto anteriormente, algumas considerações importantes sobre o resíduo borra de petróleo encapsulada devem ser feitas:

- I. O resíduo apresenta um total de óxidos fundentes como o Na₂O, K₂O, CaO, MgO e Fe₂O₃, maior que as demais matérias-primas. Isso pode ser um

indicativo de dois fatos importantes: a) o resíduo pode contribuir para uma melhor densificação das peças cerâmicas, e b) altos teores deste resíduo podem provocar a formação de fase vítrea em excesso. Isso faz com que a resistência mecânica do material diminua por ser uma fase menos resistente, podendo até proporcionar o colapso da peça por torna-se fluida durante a sinterização.

- II. Os compostos cristalinos presentes na borra de petróleo encapsulada originam-se principalmente dos materiais resultantes característicos da perfuração de poços de óleo e gás, os quais são o cascalho e o fluido de perfuração.
- III. Durante a etapa de perfuração de um mesmo poço de petróleo podem ser utilizados diferentes fluidos de perfuração para cada fase desta etapa, originando assim, resíduos borra de petróleo com diferentes composições mineralógicas.

4.1.3 – Caracterização física das matérias-primas

A Tabela 4.3 apresenta os dados de distribuição de tamanho de partículas primárias das matérias-primas utilizadas.

Tabela 4.3 - Distribuição de tamanho de partículas (% em peso) e massa específica real das matérias-primas.

Tamanho de Partícula	Caulim	Albita	Quartzo	Resíduo Borra de petróleo
< 2µm	22,90	12,00	5,00	9,60
2 < Ø < 60 µm	73,90	83,00	89,00	73,60
60 < Ø < 200µm	3,10	5,00	6,00	16, 80
Massa específica real (g.cm⁻³)	2,57	2,62	2,66	2,63

Pode-se observar que as matérias-primas apresentaram 83,00 – 96,80 % de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 60 µm. O caulim apresentou um conteúdo de partículas inferiores a 2 µm (fração argila) de 22,90 % em massa,

73,90 % na fração silte ($2 < \varnothing < 60 \mu\text{m}$) e 3,10 % de areia fina ($60 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$). Para uma argila rica em caulinita, o pó parece ser muito grosso. Entretanto, os caulins apresentam partículas mais grossas e estruturas cristalinas menos degradadas que as demais argilas por pertencerem a diferentes origens geológicas (Barba et. al., 1997). Outro fator a ser considerado é a contaminação do caulim por quartzo, como mostrado na Figura 4.1. De acordo com Carty (2002), impurezas tais como o quartzo reduz o teor de Al_2O_3 (alumina), reduzindo assim o teor de argilominerais (fração argila). A Tabela 4.3 também mostra que o quartzo, a albita e o resíduo borra de petróleo encapsulada são notadamente mais grossos que o caulim. Para o quartzo, o conteúdo de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a $2 \mu\text{m}$ é de 5,00 %, enquanto 89,00 % na fração silte e 6,00 % de areia fina. Para a albita, o conteúdo de partículas com diâmetro equivalente inferior a $2 \mu\text{m}$ é de 12,00 %, 83,00 % na fração silte e 5,00 % de areia fina. Já o resíduo borra de petróleo encapsulada possui conteúdo de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a $2 \mu\text{m}$ de 9,60 %, 73,60 % na fração silte e 16,80 % de areia fina.

O elevado conteúdo de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a $60 \mu\text{m}$ pode indicar um bom nível de cominuição das matérias-primas. Esta granulometria mais fina pode favorecer a reatividade entre as partículas na etapa de sinterização. Isto é devido ao fato destas partículas desenvolverem elevadas superfícies específicas. Uma granulometria mais fina permite também reduzir as dimensões das impurezas contidas nas matérias-primas de modo que não causam problemas aos esmaltes. Além disso, de acordo com Lolli, *et al.* (2000), a segregação de componentes tais como materiais plásticos e materiais não plásticos, não ocorre se a granulometria das matérias-primas é reduzida a valores inferiores a $50 - 60 \mu\text{m}$.

A Tabela 4.3 exhibe ainda a massa específica real dos grãos de cada matéria-prima utilizada no presente trabalho. Pode-se observar que o quartzo apresentou maior valor de massa específica, seguido pelo resíduo borra de petróleo encapsulada, pela albita e depois pelo caulim. A elevada massa específica apresentada pelo quartzo pode ser explicada pelo fato deste mineral possuir uma estrutura atômica constituída por um retículo tridimensional de tetraedros SiO_4 ligados em uma estrutura bem compacta. O valor de massa específica apresentado pela albita está de acordo com os dados apresentados pela literatura (ABC, 2003). O

valor de massa específica apresentado pelo caulim ($2,57 \text{ g/cm}^3$) está praticamente dentro da faixa de alguns caulins industriais do Brasil usados para materiais sanitários ($2,58 - 2,63 \text{ g/cm}^3$) (Santos, 1989). O elevado valor de massa específica apresentado pela borra de petróleo encapsulada reflete a sua composição mineralógica. De forma que o alto valor de massa específica pode ser devido à presença de materiais tais como o quartzo e, principalmente, barita originada do fluido de perfuração empregado na extração de petróleo da Bacia de Campos. Este material é particularmente usado principalmente devido a sua elevada massa específica, auxiliando no controle da pressão hidrostática no interior do poço de óleo e gás (Souza, 2001).

A Tabela 4.4 apresenta os limites de consistência de Atterberg obtidos para o caulim e o resíduo borra de petróleo encapsulada.

Tabela 4.4 – Limites de consistência de Atterberg.

Matéria-prima	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
Caulim	42,9	24,7	18,2
Borra de petróleo encapsulada	30,4	24,7	5,7

Pode-se observar que o caulim apresentou um índice de plasticidade igual a 18,2 %. O quartzo e a albita não foram submetidos aos ensaios de determinação dos limites de Atterberg por apresentarem uma natureza não-plástica. Souza et al. (2000) aponta que ensaios de plasticidade realizados com o resíduo borra de petróleo encapsulada indicaram que o resíduo borra de petróleo encapsulada é um material não-plástico. No entanto, o resíduo borra de petróleo utilizada no presente trabalho apresentou um índice de plasticidade de 5,7 %. Isto pode ser explicado pelo fato de o resíduo borra de petróleo encapsulada utilizada neste trabalho ter sido moído e peneirado em peneira de 325 mesh ($45 \mu\text{m}$ ABNT). Esse processo reduziu o tamanho de partículas do resíduo e, conseqüentemente, aumentou a sua área superficial específica. Portanto, o resíduo borra de petróleo encapsulada moído pode ser considerado como um material de baixa plasticidade.

As Figuras 4.9 – 4.12 mostram a morfologia dos pós das matérias-primas utilizadas no presente trabalho. A Figura 4.9 mostra a morfologia do pó de caulim utilizado. Pode-se observar que este pó é notadamente fino. As micrografias mostram partículas finas. São aglomerados de pequenas plaquetas de caulinita. Algumas vezes, estas plaquetas estão empilhadas. Em geral, as plaquetas formam pequenos aglomerados.

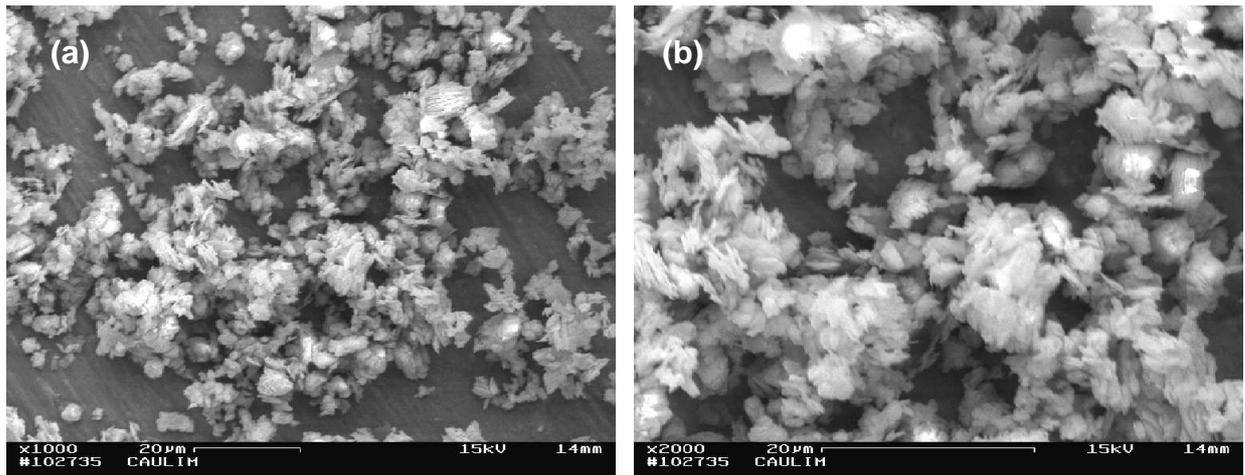


Figura 4.9 – Morfologia das partículas de caulim. (a) 1000x; (b) 2000x.

A Figura 4.10 mostra a morfologia do pó de albita utilizado. Pode-se notar que as partículas possuem um formato característico de um material frágil que foi mecanicamente fraturado apresentando morfologia angular. Além disso, pode-se observar também uma larga distribuição de tamanho de partículas corroborando com os dados granulométricos da Tabela 4.3. As partículas pequenas tendem a se aglomerar entre si ou sobre a superfície das partículas maiores.

A Figura 4.11 mostra a morfologia das partículas de quartzo utilizado. Pode-se observar que o quartzo também possui partículas com morfologia angular.

A morfologia das partículas do resíduo borra de petróleo encapsulada é mostrada na Figura 4.12. Pode-se observar alguns aglomerados de partículas juntamente com partículas isoladas. As partículas apresentam um formato característico de um material que foi mecanicamente fraturado (morfologia angular). Como mencionado anteriormente, esse material passou por um processo de moagem para a redução de seu tamanho de partícula.

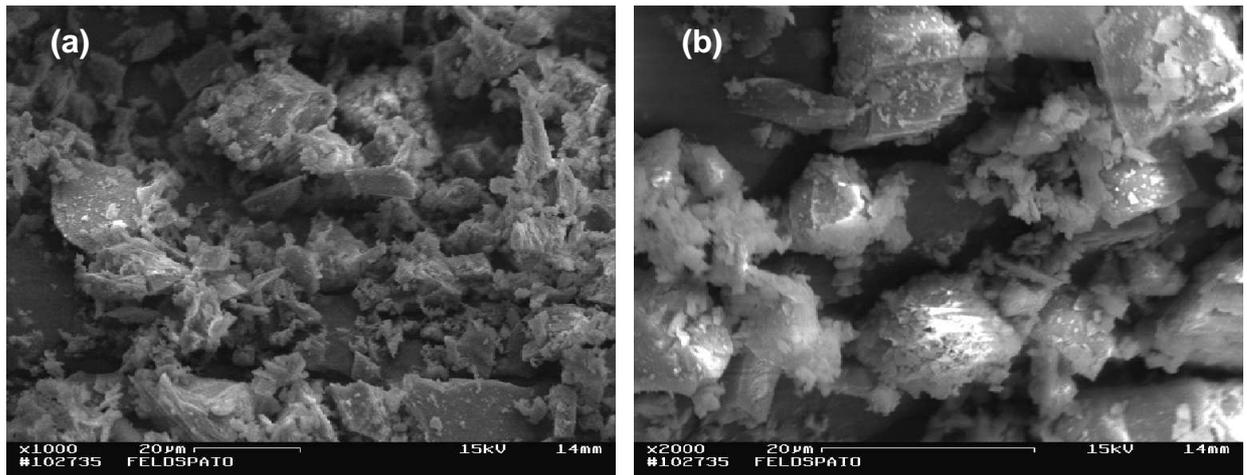


Figura 4.10 – Morfologia das partículas de albita. (a) 1000x; (b) 2000x.

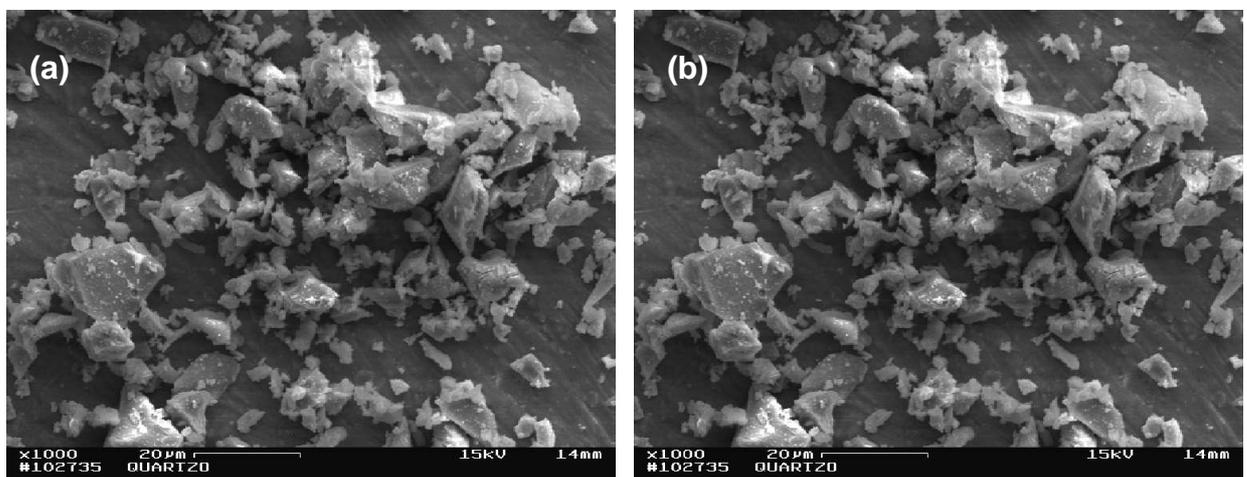


Figura 4.11 – Morfologia das partículas de quartzo (a) 1000x; (b) 2000x.

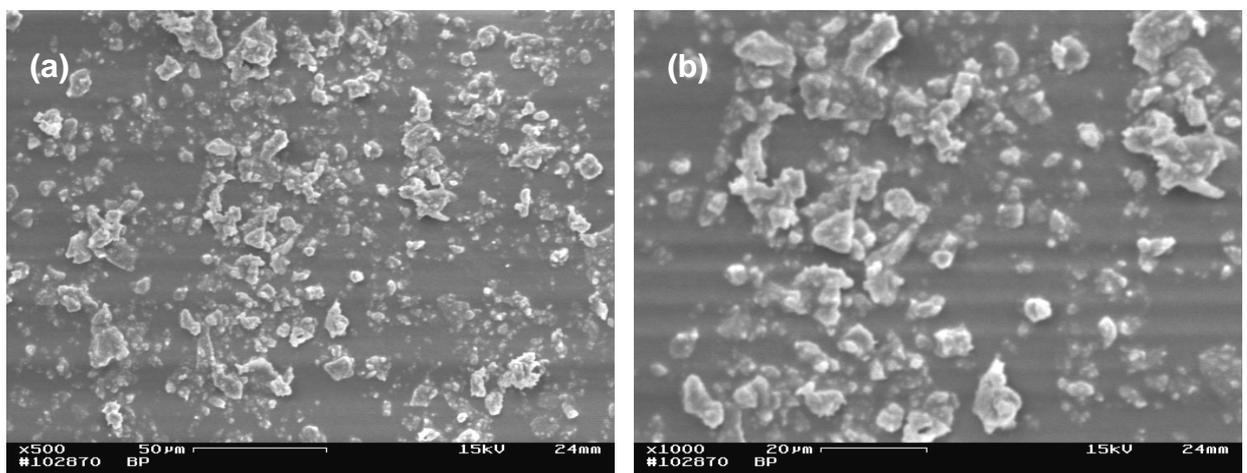


Figura 4.12 – Morfologia das partículas do resíduo borra de petróleo encapsulada. (a) 500x; (b) 1000x.

4.2 – Formulação das Massas Cerâmicas

Para a formulação das massas cerâmicas foi utilizada uma combinação dos métodos matemático e geométrico de formulação de materiais cerâmicos (Morelli, 2000).

No presente trabalho foram formuladas cinco massas cerâmicas denominadas MB, MBI, MBII, MBIII e MBIV, conforme apresentado na Tabela 4.1. A massa cerâmica MB é considerada a massa cerâmica de referência ou massa cerâmica padrão para fins de comparação.

Para piso cerâmico vitrificado de baixa absorção de água (grês porcelanato) estudado no presente trabalho, os óxidos majoritários e de maior interesse são SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O . Dessa forma, o diagrama de equilíbrio de fases de maior interesse é o do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$. Os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 são os principais componentes da estrutura cristalina dos argilominerais e, também, fazem parte das fases formadas durante a sinterização do corpo cerâmico. O Na_2O é um dos principais responsáveis pela formação de fase líquida e densificação da estrutura do material durante a sinterização.

Os passos adotados para a formulação das massas cerâmicas pelo método matemático foram os seguintes:

- Primeiramente, os dados de composição química das matérias-primas individuais apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, foram aproximados a 100 % como se houvesse somente os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O . A Tabela 4.5 apresenta a composição química das matérias-primas (% em peso), em termos dos óxidos principais, para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$.
- Em seguida, as composições químicas das massas cerâmicas foram calculadas através dos sistemas lineares de equação apresentadas nas Equações 4.9 – 4.23.

Tabela 4.5 – Óxidos majoritários para o sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ (% em peso).

Óxido	Caulim	Quartzo	Albita	Borra
% SiO_2	58,91	99,46	70,97	78,60
% Al_2O_3	40,47	0,41	19,20	20,58
% Na_2O	0,62	0,13	9,83	0,82
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

$$\begin{array}{r} \text{Caulim} \\ \% \text{SiO}_2 = 58,91 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 69,70\% \end{array} \quad (4.9)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 40,47 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 25,36\% \end{array} \quad (4.10)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,62 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,94\% \end{array} \quad (4.11)$$

$$\begin{array}{r} \text{Caulim + Borra} \\ \% \text{SiO}_2 = 59,52 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 69,95\% \end{array} \quad (4.12)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 39,85 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 25,11\% \end{array} \quad (4.13)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,63 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,94\% \end{array} \quad (4.14)$$

$$\begin{array}{r} \text{Caulim + Borra} \\ \% \text{SiO}_2 = 60,14 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 70,20\% \end{array} \quad (4.15)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 39,23 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 24,86\% \end{array} \quad (4.16)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,63 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,94\% \end{array} \quad (4.17)$$

$$\begin{array}{r} \text{Caulim + Borra} \\ \% \text{SiO}_2 = 61,37 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 70,69\% \end{array} \quad (4.18)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 37,98 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 24,37\% \end{array} \quad (4.19)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,65 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,94\% \end{array} \quad (4.20)$$

$$\begin{array}{r} \text{Caulim + Borra} \\ \% \text{SiO}_2 = 63,83 \times 0,40 + 70,97 \times 0,475 + 99,46 \times 0,125 = 71,67\% \end{array} \quad (4.21)$$

$$\begin{array}{r} \text{Albita} \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 35,50 \times 0,40 + 19,20 \times 0,475 + 0,41 \times 0,125 = 23,37\% \end{array} \quad (4.22)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \% \text{Na}_2\text{O} = 0,67 \times 0,40 + 9,83 \times 0,475 + 0,13 \times 0,125 = 4,96\% \end{array} \quad (4.23)$$

É importante ressaltar que o método matemático estabelece as quantidades, mas não garante que se atinja a composição química desejada. Assim, se fez uso do método geométrico. Esse método é usado como recurso de visualização através de triângulos de compatibilidade de fases conjugadas, para verificar se as

composições estabelecidas pelo método matemático levam à formação das fases cristalinas desejadas no produto final. Assim, este método foi utilizado para verificar no diagrama ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (triaxial cerâmico), apresentado na Figura 4.13, se as composições formuladas no presente trabalho estavam contidas ou não no interior da figura geométrica formada pelas matérias-primas utilizadas.

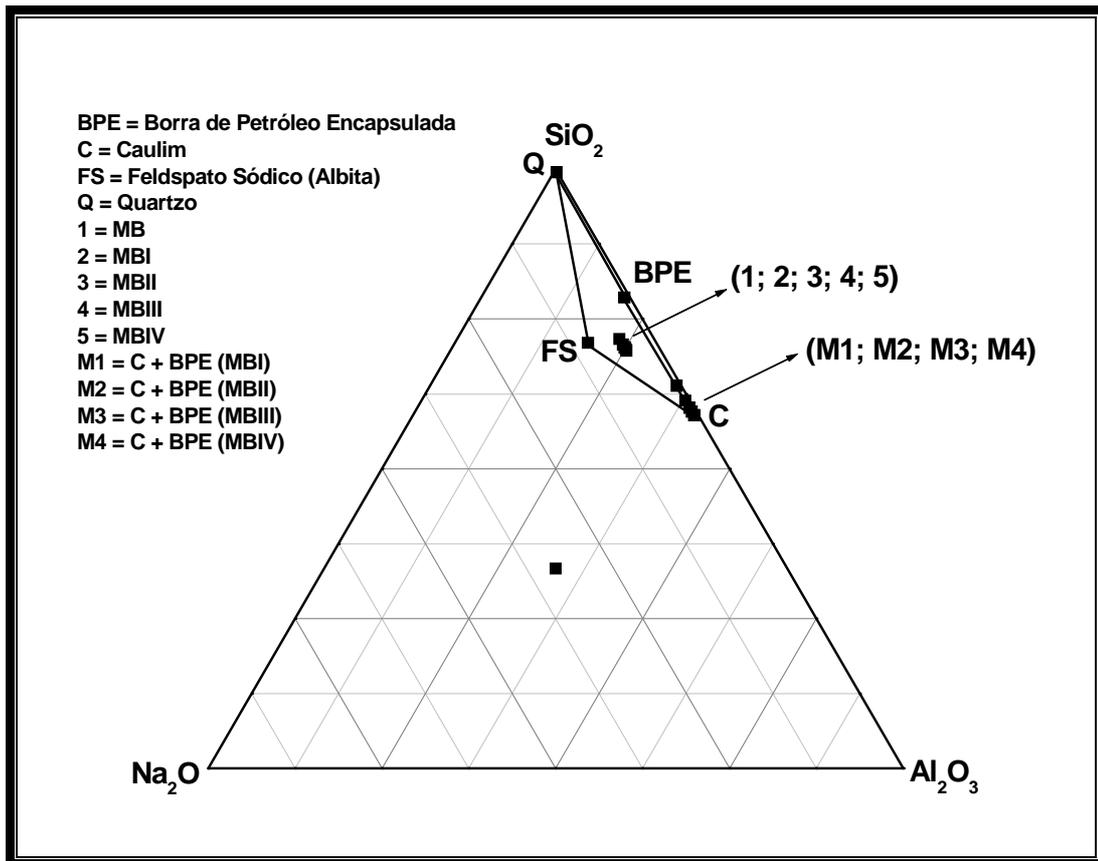


Figura 4.13 – Triaxial cerâmico para as massas formuladas.

Pode-se verificar visualmente a partir da Figura 4.13 que as massas cerâmicas formuladas no presente trabalho situaram-se no interior da figura geométrica formada pela união, por linhas retas, dos pontos que representam as matérias-primas utilizadas. Isso significa que, de acordo com os métodos de formulação de massas (Morelli, 2000) aqui utilizados, as composições finais desejadas serão atingidas. Vale destacar também que um ponto localizado fora da região mostrada na Figura 4.13, mesmo que seja constituído pelos óxidos de interesse, significa que não existe uma combinação para se atingir a composição final desejada.

As composições das misturas das matérias-primas utilizadas naquelas proporções apresentadas anteriormente, em termos dos óxidos principais, acabaram por definir cinco composições químicas finais (também em termos dos óxidos de interesse). Essas composições foram representadas no diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$, apresentado na Figura 4.14, para prever quais as fases existirão em equilíbrio no produto final. Esse diagrama foi elaborado com base no diagrama ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ apresentado na Figura 3.2.

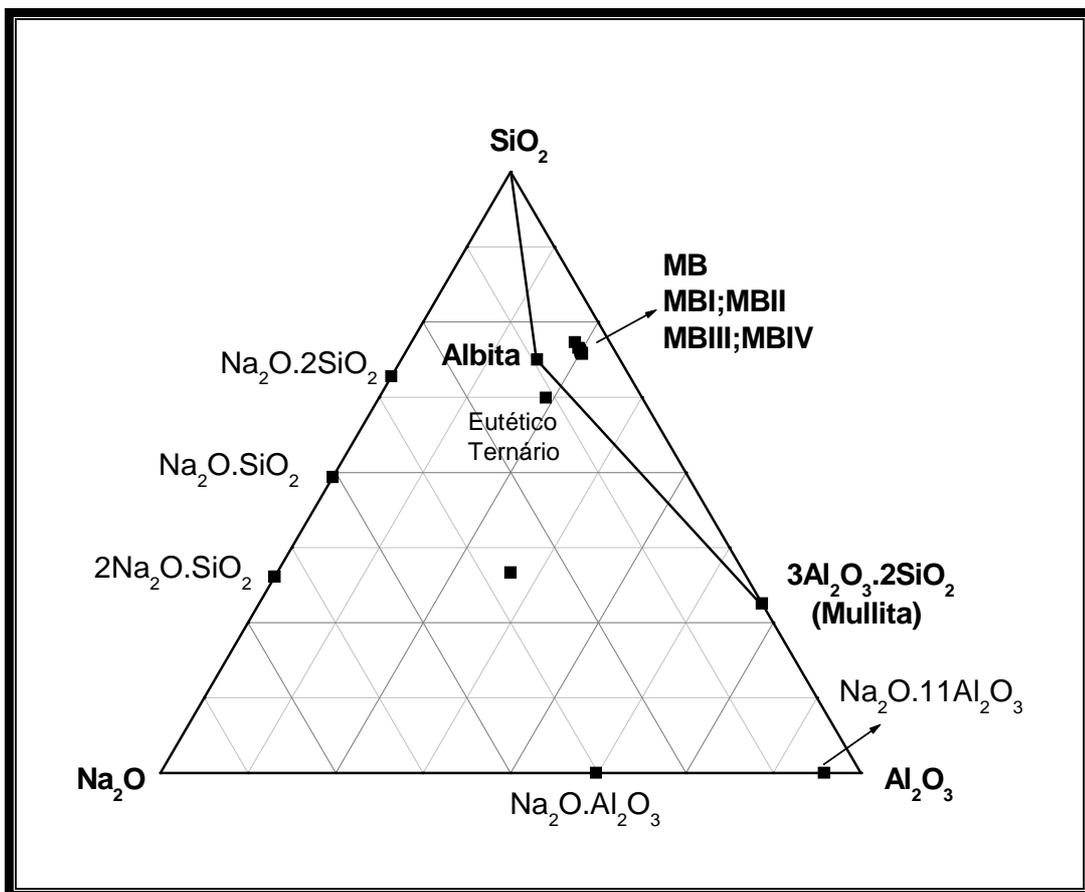


Figura 4.14 – Localização das composições das massas cerâmicas formuladas no sistema ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$.

Pode-se observar que existirão em equilíbrio as fases da sílica (SiO_2), albita ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) e mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), pois as composições finais das massas cerâmicas estão situadas no triângulo de coexistência das fases mencionadas em equilíbrio à temperatura ambiente.

4.3 – Caracterização das Massas Cerâmicas

4.3.1 – Caracterização química das massas cerâmicas

A Tabela 4.6 apresenta a composição química estimada das massas cerâmicas estudadas neste trabalho. Pode-se observar que nas massas cerâmicas os óxidos majoritários são a sílica (SiO_2), a alumina (Al_2O_3) e o óxido de sódio (Na_2O). São esses óxidos que são responsáveis pela determinação das atividades físico-químicas principais do corpo cerâmico. Essas atividades estão relacionadas às funções distintas especificadas como:

- I. formação do corpo cerâmico propriamente dito;
- II. formação do esqueleto ou estrutura do corpo cerâmico durante o ciclo térmico;
- III. formação de fase vítrea.

Tabela 4.6 – Composição química estimada das massas cerâmicas.

MC	% em massa												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SrO	PF
MB	65,06	22,49	0,00	0,16	0,20	4,80	1,50	0,00	0,01	0,07	0,00	0,00	5,79
MBI	64,97	22,21	0,06	0,25	0,30	4,80	1,49	0,00	0,02	0,14	0,00	0,00	5,85
MBII	64,88	21,92	0,13	0,34	0,39	4,80	1,48	0,00	0,03	0,21	0,00	0,01	5,91
MBIII	64,69	21,35	0,25	0,53	0,58	4,79	1,45	0,00	0,04	0,36	0,00	0,01	6,03
MBIV	64,32	20,21	0,50	0,90	0,95	4,79	1,40	0,00	0,07	0,65	0,01	0,03	6,26

P.F.= Perda ao Fogo

Verifica-se que o teor de SiO_2 varia de 64,32 - 65,06 %. A introdução do resíduo borra de petróleo encapsulada na composição das massas cerâmicas tende a diminuir levemente o teor de SiO_2 . O teor de SiO_2 observado nas massas cerâmicas está associado à estrutura cristalina do argilomineral caulinita, ao mineral albita (feldspato sódico), à introdução de borra de petróleo encapsulada e principalmente à introdução de quartzo livre na composição das massas cerâmicas. Este óxido será responsável pela formação da estrutura ou esqueleto do corpo cerâmico. Vale destacar também que o SiO_2 pode aumentar a viscosidade da fase líquida formada, pois os cristais de quartzo podem sofrer uma dissolução parcial

quando em contato com a fase líquida. Isso reduz a tendência de as peças cerâmicas empenar ou distorcer durante a sinterização.

O teor de Al_2O_3 obtido para as massas cerâmicas também sofre diminuição com a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada. O teor de Al_2O_3 varia de 20,21 % a 22,49 %. A presença desse óxido está associada à introdução de borra de petróleo encapsulada, ao feldspato sódico (albita) e principalmente à estrutura cristalina do argilomineral caulinita advindo do caulim, o qual é responsável pela formação do corpo cerâmico propriamente dito. O óxido Al_2O_3 juntamente com o SiO_2 são os componentes majoritários da estrutura cristalina do argilomineral caulinita e, conseqüentemente, fazem parte da fase cristalina mullita formada durante sinterização e presente na microestrutura do material de acordo com a Figura 4.14.

O teor de Na_2O é praticamente o mesmo para todas as massas cerâmicas. A presença desse óxido se deve principalmente ao feldspato sódico (albita), o qual é o responsável pela formação de fase vítrea (exerce a função de fundente do sistema). A presença de Na_2O nas massas cerâmicas é de extrema importância, pois esse componente é um dos elementos mais eficientes para promover a formação de fase vítrea.

Com relação aos componentes menos freqüentes, seus teores são baixos: BaO (0,00 – 0,50 %), Fe_2O_3 (0,16 – 0,90 %), CaO (0,20 – 0,95 %), K_2O (1,50 – 1,40 %), MnO (0,00 %), TiO_2 (0,01 – 0,07 %), MgO (0,07 – 0,65 %), P_2O_5 (0,00 – 0,01 %) e SrO (0,00 – 0,03 %). O teor do óxido alcalino K_2O diminui com a incorporação da borra de petróleo encapsulada nas massas cerâmicas. A presença desse óxido pode estar relacionada principalmente com o caulim, que contém mica moscovita como impureza. O teores dos óxidos BaO , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , MgO , P_2O_5 e SrO aumentam com a adição de borra de petróleo encapsulada nas massas cerâmicas. O teor de BaO está associado à presença de barita (sulfato de bário) presente no resíduo borra de petróleo encapsulada. O teor de Fe_2O_3 está associado à hematita presente no resíduo borra de petróleo encapsulada. O aumento do teor de Fe_2O_3 pode causar uma alteração na cor dos produtos finais. Além disso, dependendo da sua interação com outros óxidos durante a sinterização das peças cerâmicas o mesmo pode atuar como formador de fase líquida. O teor de CaO obtido para as massas cerâmicas está relacionado principalmente com a presença de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio presentes também no resíduo borra de petróleo encapsulada. A presença de

MgO nas massas cerâmicas está relacionada principalmente com a montmorilonita associada à bentonita presente na borra de petróleo encapsulada.

A perda ao fogo das massas cerâmicas aumenta com a introdução do resíduo borra de petróleo encapsulada. O teor de perda ao fogo pode estar relacionado à perda de água estrutural da caulinita, e principalmente, à presença de materiais orgânicos (ou microorganismos) fossilizados e hidrocarbonetos (óleo cru), desidroxilação da montmorilonita e decomposição de carbonatos e sulfatos presentes no resíduo borra de petróleo encapsulada.

Na Tabela 4.6 se pode observar também que a soma dos óxidos fundentes ($\text{SOF} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) para as massas cerâmicas aumenta com o aumento do teor de resíduo borra de petróleo encapsulada. A soma de óxidos fundentes é de 6,73 % para a massa MB, 6,98 % para a massa MBI, 7,22 % para a massa MBII, 7,71 % para a massa MBIII e 8,69 % para a massa MBIV. Isso também pode mostrar que, como mencionado anteriormente, a introdução do resíduo borra de petróleo encapsulada pode melhorar o comportamento de densificação das peças cerâmicas. Porém, altos teores de resíduo borra de petróleo encapsulada podem levar à formação de fase vítrea em excesso, o que pode deteriorar as propriedades do produto final.

A Tabela 4.7 apresenta alguns parâmetros tecnológicos referentes à composição química das massas cerâmicas estudadas e de algumas massas cerâmicas para revestimento do tipo grês porcelanato reportadas da literatura e utilizadas industrialmente (Novaes, 1998). A massa cerâmica 1 representa uma composição de grês (grês químico), a qual é queimada em forno túnel. As massas cerâmicas 1 e 2 representam massas típicas de base normalmente utilizadas em produção e as massas 3 e 4 são massas típicas de base, porém, com um incremento no grau de brancura. Este incremento ocorre devido a adições de matérias-primas tais como: silicato de zircônio, alumina, óxido de zinco, etc. Pode-se observar que as massas cerâmicas apresentam um teor de SiO_2 e de Al_2O_3 dentro do intervalo de valores reportados na literatura. Os valores da razão sílica/alumina das massas cerâmicas estudadas também se encontram dentro do intervalo especificado. No entanto, pode ser observado que a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada produziu um aumento nessa relação. Sendo, 2,89 para MB, 2,92 para MBI, 2,96 para MBII, 3,03 para MBIII e 3,18 para a massa MBIV.

Tabela 4.7 – Parâmetros tecnológicos das massas cerâmicas preparadas e de algumas massas cerâmicas utilizadas industrialmente: (1) grês; (2 – 3) grês porcelanato; (4 – 5) grês porcelanato (massa super branca).

MC	Parâmetros Tecnológicos						
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)	P.F (%)
1	65,00	24,00	2,71	4,50	0,30	-	6,10
2	67,00	21,00	3,19	6,20	0,80	-	4,20
3	71,00	18,00	3,94	5,80	0,90	-	3,40
4	68,00	18,00	3,78	4,90	0,60	4,40	3,40
5	64,00	21,00	3,05	6,80	1,00	3,10	3,40
MB	65,06	22,49	2,89	6,30	0,17	-	5,79
MBI	64,97	22,21	2,92	6,29	0,27	-	5,85
MBII	64,88	21,92	2,96	6,28	0,37	-	5,91
MBIII	64,69	21,35	3,03	6,24	0,57	-	6,03
MBIV	64,32	20,21	3,18	6,19	0,97	-	6,26

MC = Massas Cerâmicas; P.F.= Perda ao Fogo

A soma dos óxidos K₂O + Na₂O está dentro do intervalo de valores reportados da literatura. Com relação à soma dos óxidos Fe₂O₃ + TiO₂ pode-se verificar que as massas cerâmicas MB, MBI, MBII e MBIII apresentam essa soma dentro do intervalo de utilização industrial. Enquanto que a massa MBIV apresenta um valor ligeiramente acima dos valores reportados da literatura. As massas cerâmicas preparadas não contêm ZrO₂. Somente a massa MBIV apresenta valor de perda ao fogo um pouco acima dos valores recomendados. As demais massas cerâmicas apresentaram valores de perda ao fogo dentro do intervalo recomendado.

4.3.2 – Caracterização mineralógica das massas cerâmicas

A Figura 4.15 mostra os difratogramas de raios-X das massas cerâmicas utilizadas. Pode-se verificar que independente da adição do resíduo borra de petróleo encapsulada o argilomineral predominante nas massas cerâmicas é a caulinita. Além da caulinita são observados picos característicos de minerais como o quartzo, albita e barita. Na Figura 4.15 é possível verificar também que a intensidade dos picos de difração observados tende a ser modificada conforme o resíduo borra de petróleo encapsulada é adicionado. Ainda, devido a composição mineralógica do resíduo pode estar ocorrendo sobreposição de picos.

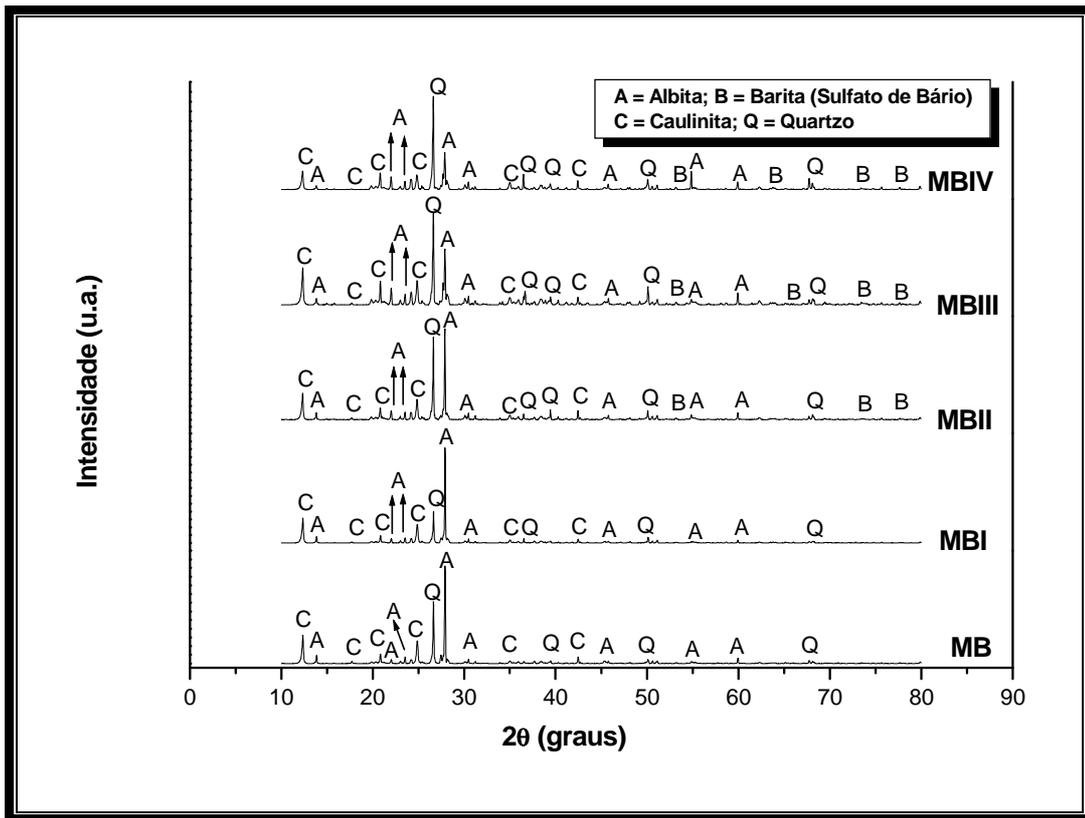


Figura 4.15 – Difratoograma de raios-X das massas cerâmicas.

A Figura 4.16 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) das massas cerâmicas estudadas no presente trabalho. Pode-se verificar que, de forma geral, as massas cerâmicas apresentaram um comportamento similar. Todas as massas cerâmicas estudadas apresentaram dois vales endotérmicos e um pico exotérmico. Os valores das temperaturas nos quais esses eventos térmicos ocorrem são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Temperaturas dos eventos térmicos das massas cerâmicas estudadas.

Massas Cerâmicas	Temperatura do 1° vale endotérmico (°C)	Temperatura do 2° vale endotérmico (°C)	Temperatura do pico exotérmico (°C)
MB	42,11	511,36	1000,77
MBI	44,03	577,52	997,83
MBII	43,17	532,93	1001,00
MBIII	46,02	515,45	1001,06
MBIV	50,14	543,35	1001,57

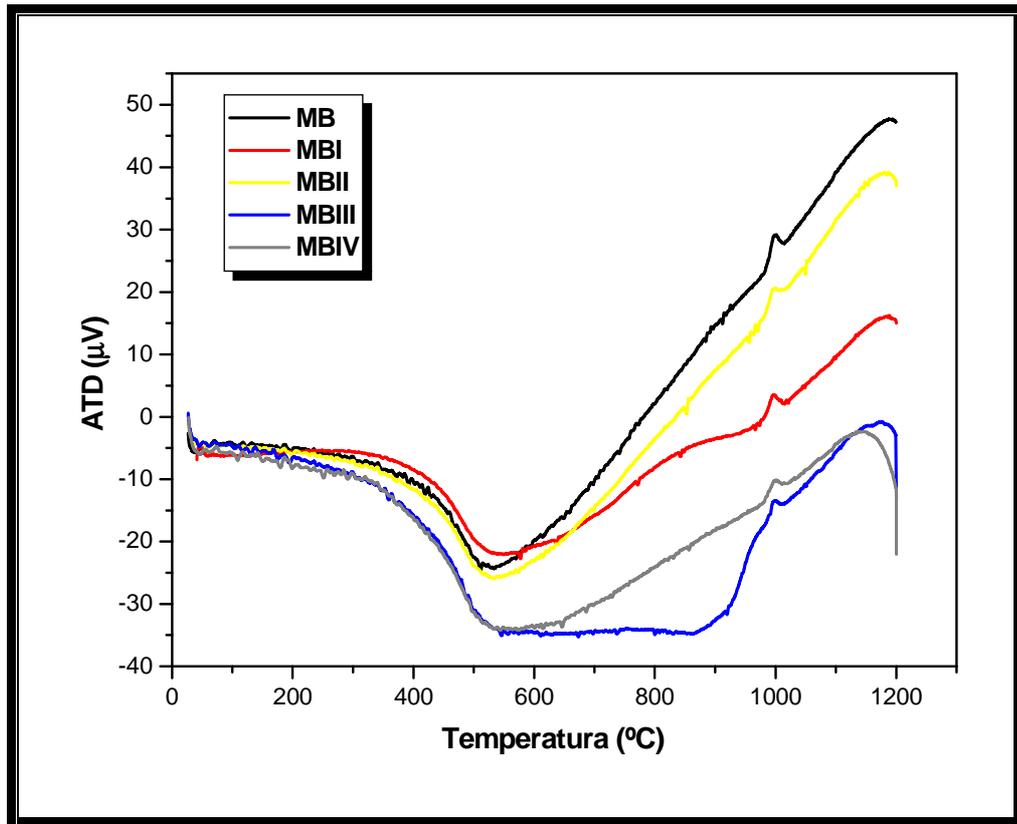


Figura 4.16 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) para as massas cerâmicas.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.8 e da Figura 4.16, é possível observar o seguinte comportamento:

- I. As temperaturas correspondentes ao primeiro vale endotérmico estão entre 42 e 50 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Esse vale endotérmico pode estar associado principalmente com a vaporização de água adsorvida na superfície do argilomineral caulinita.
- II. As temperaturas do segundo vale endotérmico observado para as massas cerâmicas estudadas neste trabalho estão entre 511,36 $^{\circ}\text{C}$ e 577,52 $^{\circ}\text{C}$. Esse vale endotérmico observado corresponde à desidroxilação do argilomineral caulinita, a qual transforma-se em metacaulinita. Nesta reação endotérmica, a caulinita perde as hidroxilas da folha octaédrica de gibsitá. De acordo com Santos (1989), esta reação se inicia por volta de 450 $^{\circ}\text{C}$ e completa-se em 600 $^{\circ}\text{C}$. Essa reação já foi apresentada anteriormente na equação (4.1). O

vale endotérmico relacionado à transformação do quartzo $\alpha - \beta$, o qual ocorre em 573 °C, provavelmente, deve ter sido sobreposto.

- III. O pico exotérmico observado para as massas cerâmicas entre as temperaturas 997,83 °C e 1001,57 °C, corresponde à decomposição da metacaulinita para a formação de novas fases cristalinas como o espinélio Al-Si com liberação de sílica amorfa, ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e/ou mullita primária (Sonuparlak et al. (1987); McConville et al, (1998); e Chen et al, (2000)). Essas reações também foram apresentadas anteriormente pelas equações (4.3) e (4.4).

As curvas que apresentam as evoluções térmica gravimétrica (TGA) e térmica gravimétrica derivada (DrTGA) das massas cerâmicas são mostradas nas Figuras 4.17 – 4.21. Pode ser observado que, de modo geral, as massas cerâmicas apresentam um comportamento bem similar. Nota-se que a perda de massa apresentada pelas massas cerâmicas ocorre em apenas uma etapa. Além disso, as temperaturas máximas associadas a essa perda de massa são bem próximas (572,9 – 583,7 °C).

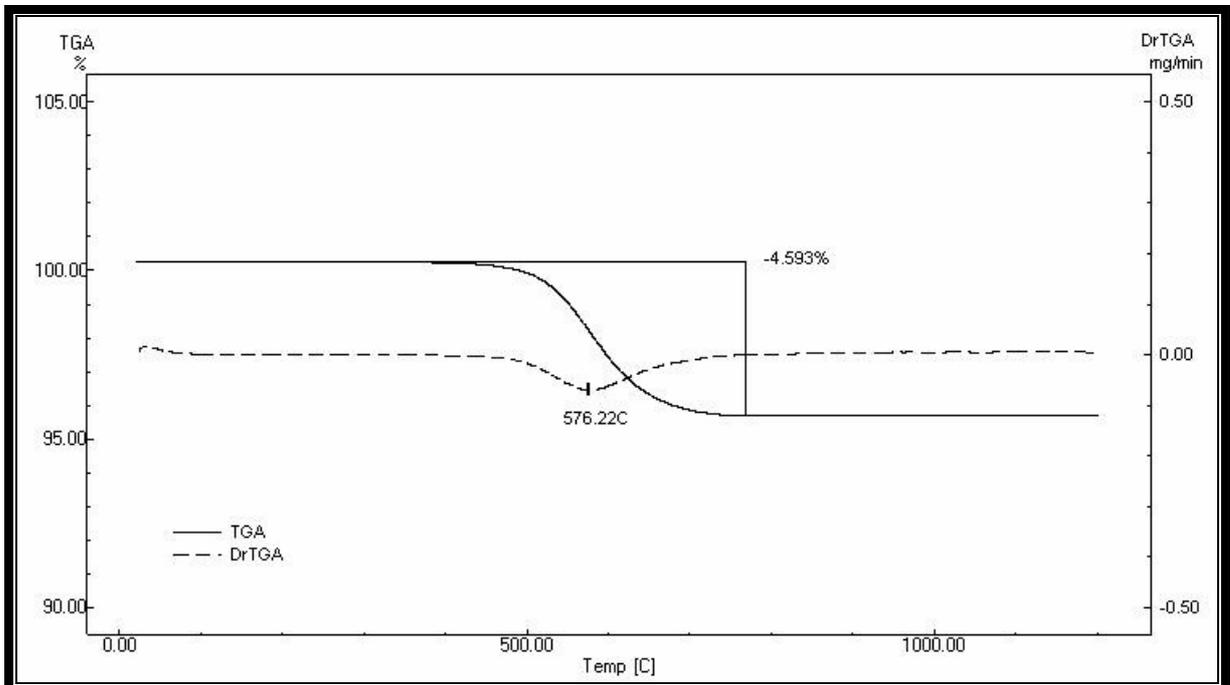


Figura 4.17 – Curvas TGA e DrTGA da massa cerâmica MB.

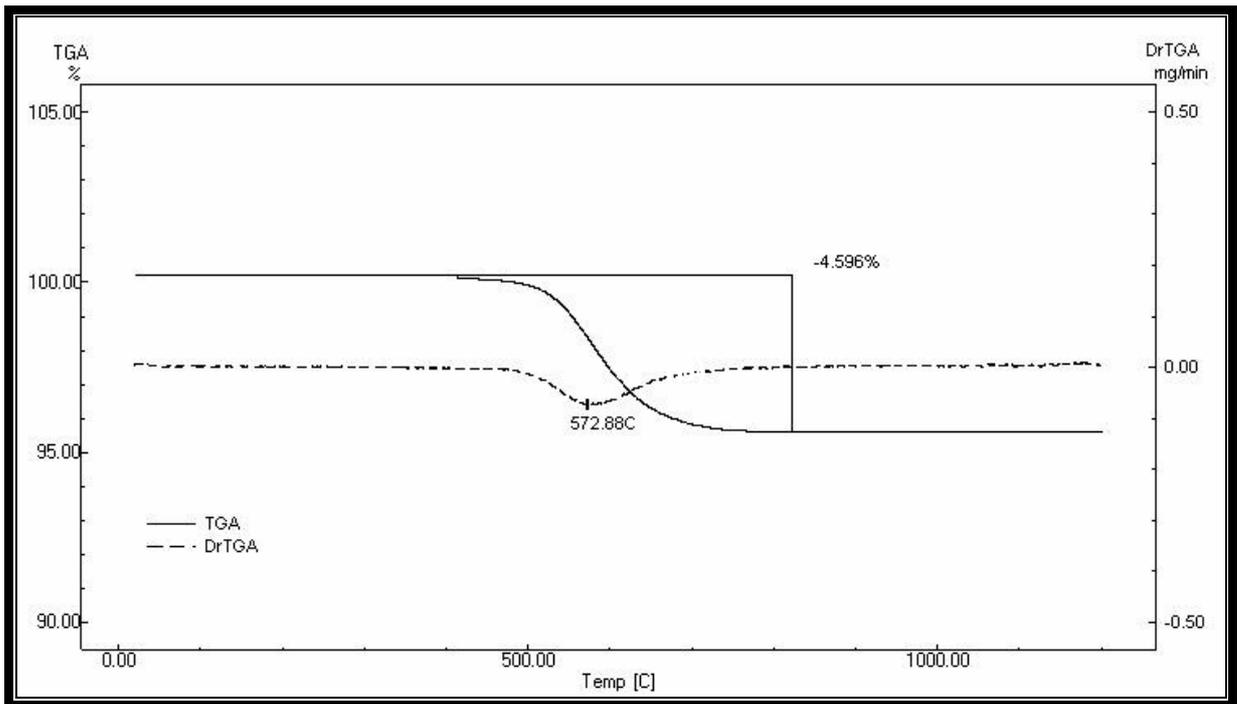


Figura 4.18 – Curvas TGA e DrTGA da massa cerâmica MBI.

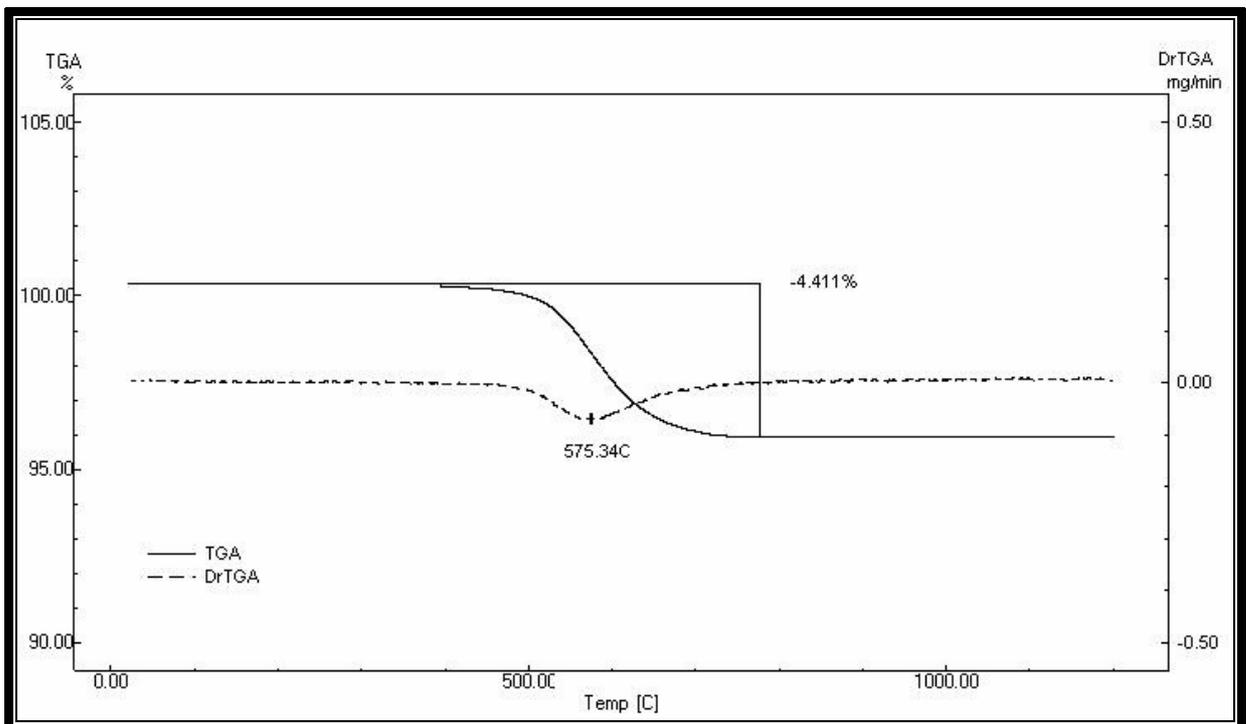


Figura 4.19 – Curvas TGA e DrTGA da massa cerâmica MBII.

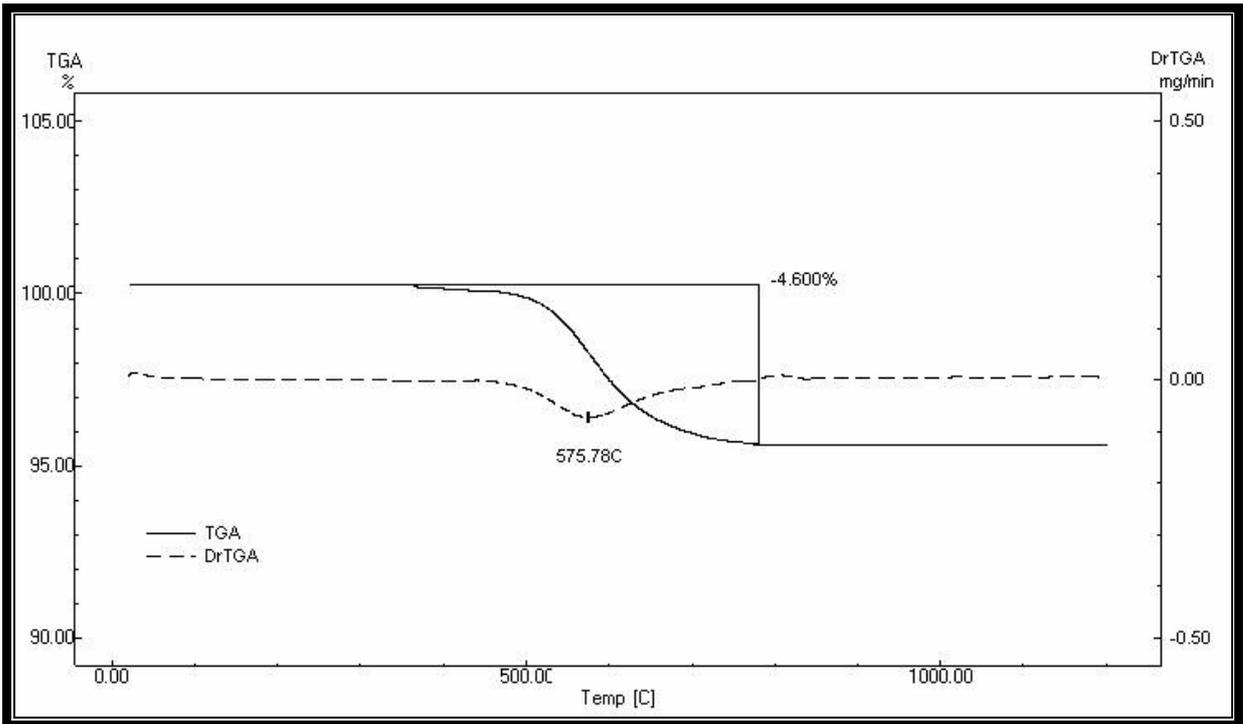


Figura 4.20 – Curvas TGA e DrTGA da massa cerâmica MBIII.

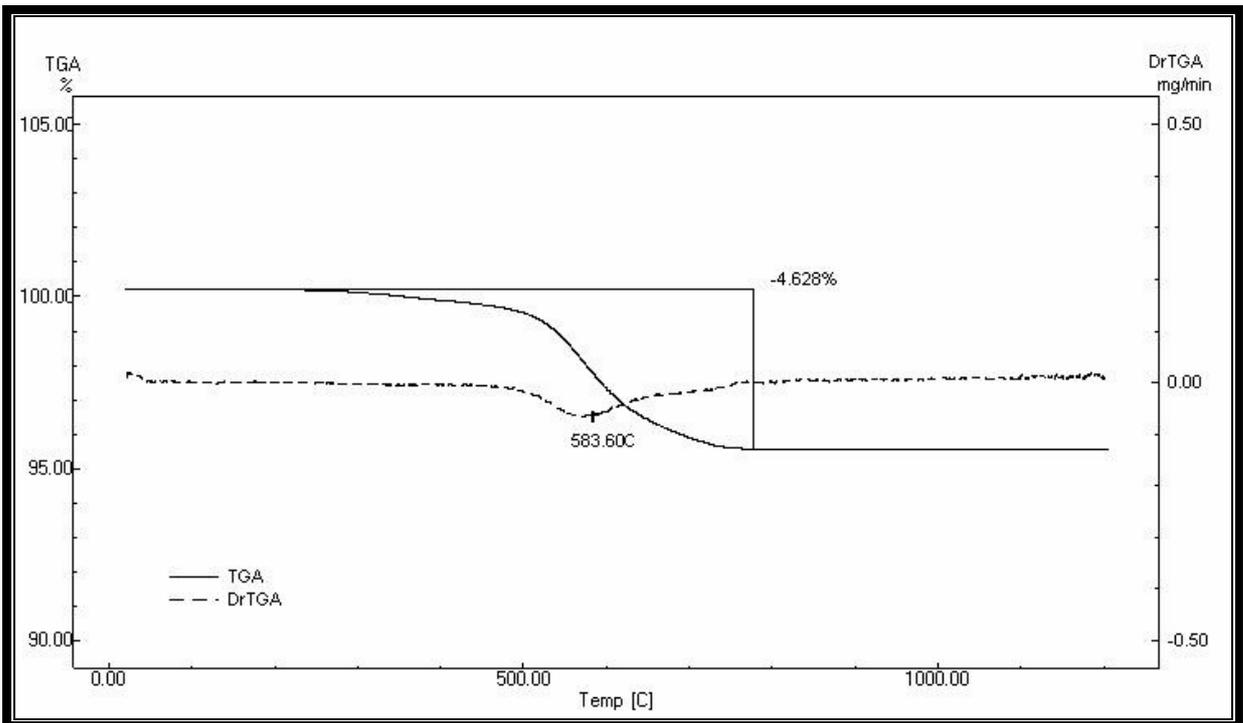


Figura 4.21 – Curvas TGA e DrTGA da massa cerâmica MBIV.

Apenas algumas ligeiras diferenças são observadas. Isto se deve principalmente aos diferentes conteúdos de resíduo borra de petróleo encapsulada incorporados nas massas cerâmicas. As diferenças observadas estão relacionadas

com as temperaturas de início associadas à etapa de perda de massa. Para a amostra cerâmica MB a perda de massa ocorre entre 450 – 750 °C com máximo em 576,22 °C. Essa perda de massa pode estar relacionada, principalmente, com a desidroxilação do argilomineral caulinita, o qual transforma-se em metacaulinita. Para as massas cerâmicas MBI e MBII a perda de massa ocorre entre 400 – 750 °C, com máximos em 572,88 e 575,34 °C, respectivamente. Para essas amostras a perda de massa pode estar associada, principalmente, à desidroxilação do argilomineral caulinita. Além disso, a desidroxilação da montmorilonita e a decomposição de carbonato podem contribuir para a perda de massa. Para as amostras MBIII e MBIV as temperaturas relacionadas ao processo de perda de massa são 350 – 750 °C e 300 – 750 °C, com máximos em 575,78 e 583,60 °C, respectivamente. Para essas amostras a perda de massa pode ser atribuída à combustão de matéria orgânica, decomposição de hidrocarbonetos, desidroxilação dos argilominerais caulinita e montmorilonita e, também, à decomposição de carbonato de cálcio.

Pode ser verificado também que os eventos térmicos observados para as amostras cerâmicas são acompanhados por um processo de transferência de massa, mostrado nas Figuras 4.17 – 4.21. As amostras apresentam uma perda de massa total durante o aquecimento dentro da faixa de 4,41 a 4,63 %. Pode-se notar uma ligeira diferença nos valores de perda de massa total. A amostra MBIV, a qual possui maior conteúdo de resíduo borra de petróleo apresenta o maior valor de perda de massa.

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

- Nas primeiras etapas do aquecimento se elimina a água fisicamente adsorvida, principalmente, aquela água adsorvida na superfície das partículas de caulinita. O primeiro vale endotérmico entre 42 e 50 °C observado na Figura 5.16 corresponde à eliminação desta água.
- Para as massas MBI, MBII e, principalmente, MBIII e MBIV, devido à presença do resíduo borra de petróleo encapsulada pode-se ter entre 100 e 400 °C, perda de água por parte do sulfato de cálcio e a liberação de dióxido

de carbono devido à combustão de matéria orgânica. As reações que representam esta etapa são mostradas a seguir.



- O evento endotérmico observado na Figura 4.16 no intervalo de temperatura de 511,36 – 577,52 °C pode corresponder à desidroxilação da caulinita, a qual transforma-se em metacaulinita. Esta reação é dada por:



- Para as massas cerâmicas MBI, MBII, MBIII e MBIV, entre 600 – 750 °C pode ocorrer a decomposição de carbonato de cálcio presente no resíduo borra de petróleo encapsulada. Esta reação pode ser dada por:



- Os picos exotérmicos entre 997,83 – 1001,57 °C podem estar associados à nucleação e formação de mullita a partir da metacaulinita. Estas reações podem ser dadas por:



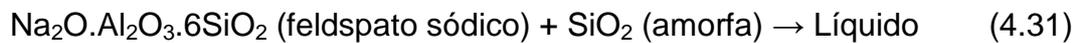
Podem-se ter reações que não foram identificadas, tais como:

- Fusão dos componentes KCl, CaCl₂ e NaCl.

- Devido à presença de hematita no resíduo borra de petróleo encapsulada pode ter ainda a transformação da hematita em magnetita, com despreendimento de oxigênio, a qual ocorre em temperaturas acima de 1050 °C. Esta reação pode ser dada pela seguinte equação :



- A formação de fase líquida em função da reação eutética entre o feldspato sódico e a sílica amorfa liberada da decomposição da metacaulinita, que ocorre em aproximadamente 1062 °C (Bragança e Bergman, 2003). Esta reação pode ser dada por:



As curvas dilatométricas das massas cerâmicas são apresentadas na Figura 4.22 – 4.26. A partir das Figuras 4.22 – 4.26 pode ser observado que, de um modo geral, as massas cerâmicas apresentam um comportamento bem similar. Ligeiras diferenças podem ser notadas. Essas diferenças podem ser atribuídas à incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada e, principalmente, aos diferentes conteúdos de resíduo utilizados.

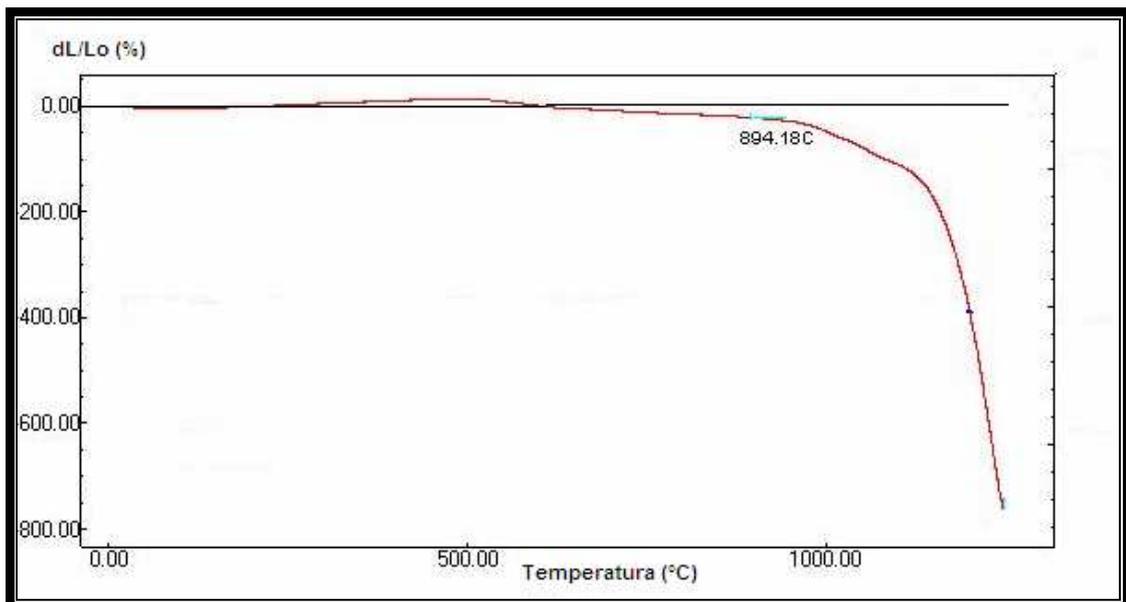


Figura 4.22 – Curva dilatométrica para a massa cerâmica MB.

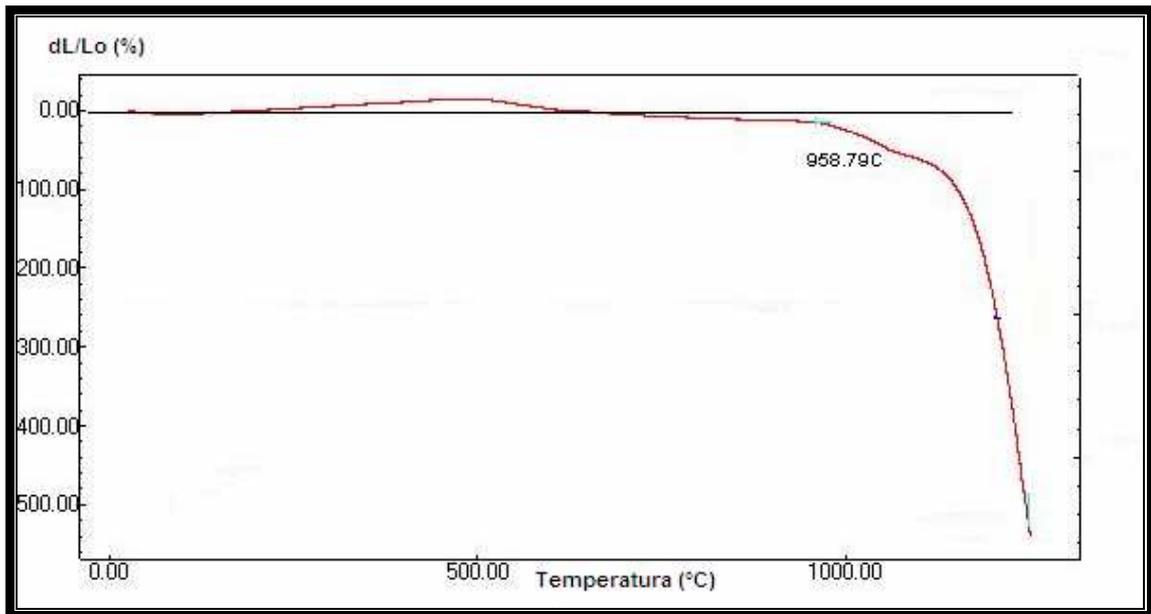


Figura 4.23 – Curva dilatométrica para a massa cerâmica MBI.

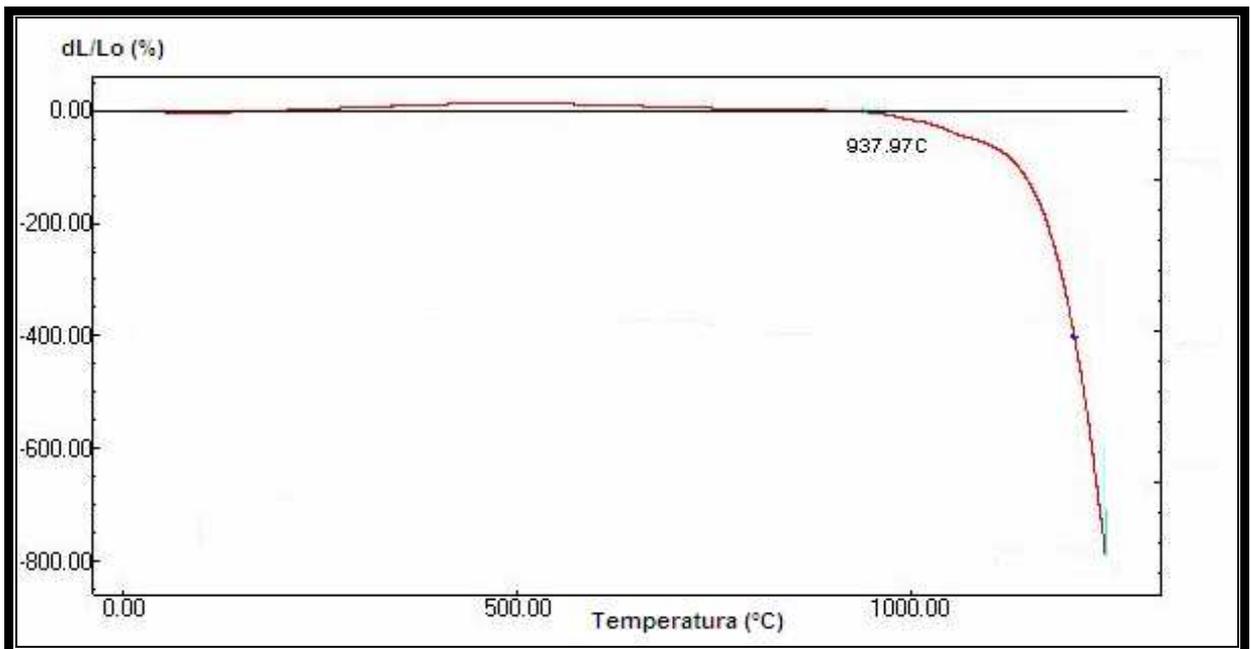


Figura 4.24 – Curva dilatométrica para a massa cerâmica MBII.

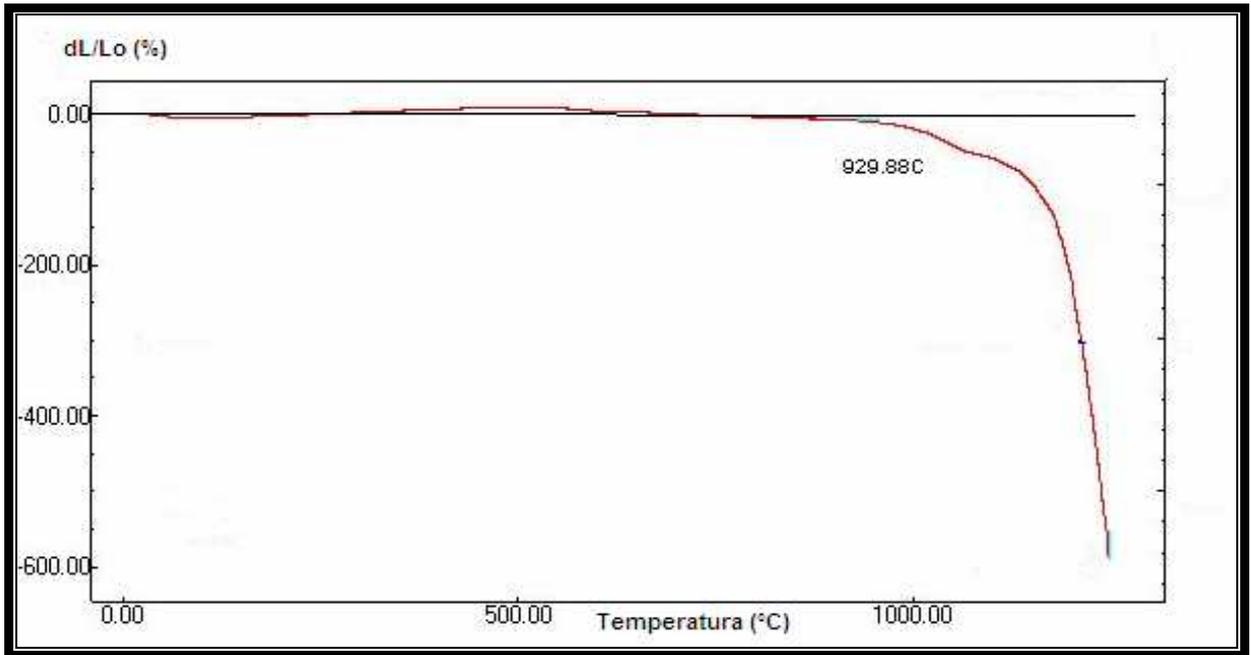


Figura 4.25 – Curva dilatométrica para a massa cerâmica MBIII.

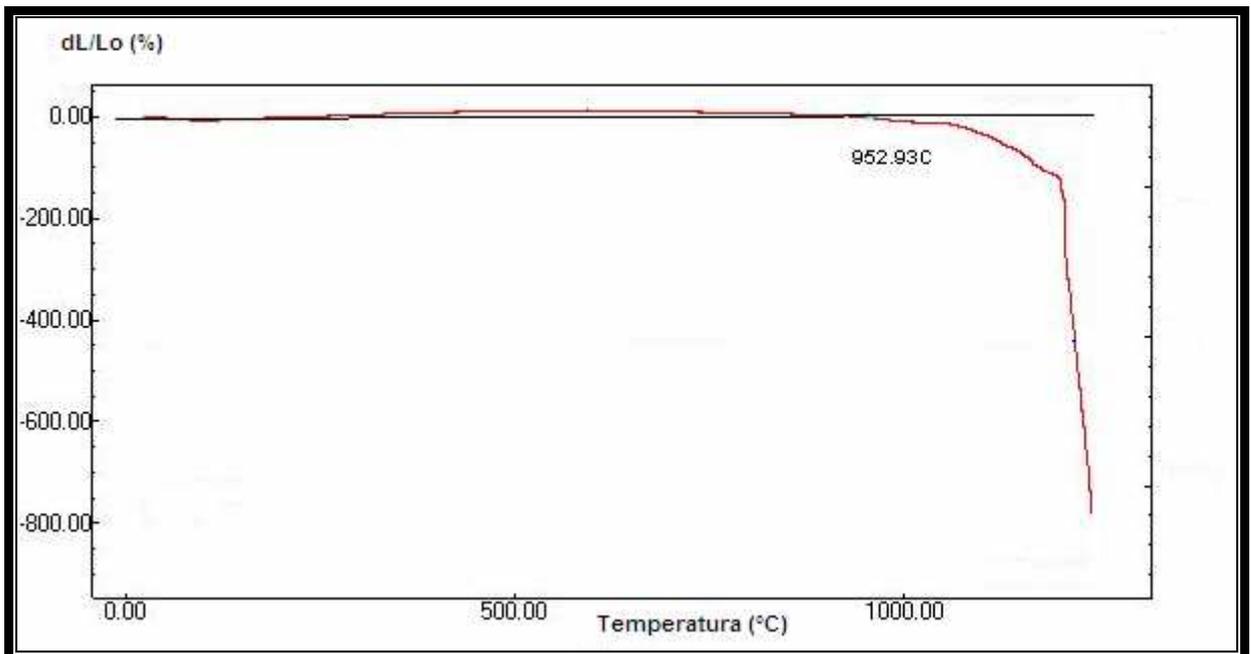


Figura 4.26 – Curva dilatométrica para a massa cerâmica MBIV.

Inicialmente, todas as massas cerâmicas apresentam uma expansão linear que vai até aproximadamente 600 °C para as massas MB, MBI, MBII e MBIII. Para a massa MBIV essa expansão ocorre até por volta de 900 °C. (Figuras 4.22 - 4.26). A partir de 600 °C, as massas cerâmicas MB, MBI, MBII e MBIII experimentam uma retração. Essa retração não é observada para a massa MBIV. A massa MB

apresenta uma nova retração entre 894,18 – 1100 °C, a qual torna-se mais acentuada a partir de 1100 °C. Para as demais massas essa nova retração ocorre entre 929,88 – 1100 °C, tornando-se mais acentuada também a partir de 1100 °C. A expansão inicial observada para as massas MB, MBI, MBII e MBIII até por volta de 600 °C pode estar relacionada com a expansão térmica linear normal que as partículas sólidas componentes dessas massas cerâmicas experimentam durante o aquecimento. No caso da massa MBIV, além dessa expansão normal tem-se, principalmente, a expansão causada pela decomposição de carbonato de cálcio existente no resíduo borra de petróleo encapsulada em CaO com liberação de CO₂, a qual ocorre em temperaturas próximas de 700 °C. A retração observada para as massas MB, MBI, MBII e MBIII a partir de 600 °C pode estar relacionada com a transformação da caulinita em metacaulinita com perda de água estrutural. Essa retração é ligeiramente mais acentuada para a massa MB. Pode-se observar que a medida em que se aumenta o conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada, essa retração vai diminuindo, não sendo observada para a massa MBIV, como mencionado anteriormente. Ou ainda, quanto maior o teor de resíduo borra de petróleo maior é a expansão. Isto, provavelmente, pode estar relacionado ao maior conteúdo de resíduo incorporado, o qual introduz nas massas cerâmicas, principalmente, carbonato de cálcio. Isso pode ser um indicativo de que o resíduo borra de petróleo encapsulada pode diminuir a retração linear de queima quando incorporado às massas cerâmicas.

As retrações que ocorrem entre 894,18 – 1100 °C para a massa MB e a partir de 929,88 – 1100 °C para as demais massas cerâmicas podem ser atribuídas à recristalização de fases cerâmicas (formação e nucleação de mullita a partir da metacaulinita) e a formação de fase líquida. A diferença nos valores das temperaturas de início para essas retrações pode ser devido à incorporação de resíduo borra de petróleo.

O fato de as retrações observadas nas Figuras 4.22 – 4.26 tornarem-se mais acentuadas a partir de 1100 °C pode estar relacionado com a uma maior formação de fase líquida. Esta fase líquida formada reduz a porosidade das amostras, aproxima e permite um melhor rearranjo das partículas sólidas, levando as amostras à conseqüente densificação. Pode ser observado que a retração observada a partir de 1100 °C (Figuras 4.22 – 4.26) é mais expressiva para a massa MBIV do que para as demais massas. Este comportamento pode ser atribuído a formação de maior

quantidade de fase líquida devido ao maior percentual de óxidos fundentes presentes nesta massa cerâmica, como observado na Tabela 4.6.

4.3.3 – Caracterização física das massas cerâmicas

A granulometria das partículas primárias e massa específica real das massas cerâmicas estudadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Frações granulométricas (% em massa) e massa específica real das massas cerâmicas preparadas.

Tamanho de partícula	Massas Cerâmicas				
	MB	MBI	MBII	MBIII	MBIV
< 2 μm	11,83	17,10	18,90	20,50	22,00
2 < \varnothing < 60 μm	80,80	79,70	75,70	72,70	70,50
60 < \varnothing < 200 μm	7,90	3,20	5,30	6,80	7,50
Massa específica real (g.cm^{-3})	2,60	2,61	2,61	2,62	2,59

Pode-se observar que todas as massas preparadas consistem de um material constituído de partículas na faixa de 2 até 200 μm . A fração argila varia de 11,83 a 22 %, seguido pelo silte de 70,5 a 80,8 % e areia fina de 3,2 a 7,9 %. A adição do resíduo borra de petróleo encapsulada na massa cerâmica pura provoca modificação na granulometria. O conteúdo da fração argila aumenta com concomitante diminuição do teor de silte. O conteúdo de areia também diminuiu. Isto indica que a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada tende a deslocar o tamanho de partícula das massas cerâmicas para uma granulometria mais fina. Como mencionado anteriormente, este resíduo passou por um processo de moagem e peneiramento em peneira 325 mesh (45 μm ABNT) o que fez reduzir sua granulometria.

Pode-se notar também que as massas cerâmicas preparadas apresentam cerca de 92,63 % - 96,80 % de partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 60 μm . Isto indica que as massas cerâmicas possuem um bom nível de cominuição. Quanto mais fina for a granulometria da massa cerâmica, maior será a reatividade das partículas durante a etapa de sinterização. Uma boa reatividade entre as partículas favorece as reações físico-químicas em altas temperaturas para a

formação de novas fases cerâmicas e densificação do corpo cerâmico. Em relação ao grês porcelanato tem-se a formação de grande quantidade de fase vítrea amorfa, mullita e, também, a dissolução parcial do quartzo (Sampaio et al., 2007). A massa específica real das massas cerâmicas estudadas não sofreu alteração significativa com a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada, com os valores mantendo-se aproximadamente iguais.

A Tabela 4.10 apresenta os limites de consistência de Atterberg obtidos para as massas cerâmicas estudadas.

Tabela 4.10 – Limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas.

Massa	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
MB	31,0	17,0	14,0
MBI	28,7	15,9	12,9
MBII	29,4	15,9	13,6
MBIII	30,0	17,0	13,0
MBIV	29,4	16,7	12,7

Pode-se observar que a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada tende a diminuir a plasticidade global das massas cerâmicas. Isto pode ser constatado pelos valores do Índice de Plasticidade (IP) e Limite de Plasticidade (LP) das massas cerâmicas, o qual reflete a mineralogia dessas massas. Este resultado já era esperado uma vez que o resíduo borra de petróleo encapsulada é um material de baixa plasticidade (IP = 5,7 %). O resíduo borra de petróleo encapsulada, como mostrado na Figura 4.4, é rico principalmente em partículas de quartzo e sulfato de bário, que são materiais não-plásticos. 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. Materiais menos plásticos apresentam menor conformabilidade e menores retrações de secagem e de queima. É importante destacar que os valores do Índice de Plasticidade (IP) para as massas cerâmicas estudadas estão dentro dos valores recomendados pela literatura (IP = 10 – 20 %) para fabricação de piso gresificado (Sánchez et. al., 1996).

Como mencionado anteriormente, quanto mais fina for a granulometria das matérias-primas, maior será a reatividade das partículas durante a etapa de sinterização. Além disso, uma boa reatividade favorece a formação de novas fases cristalinas as quais são responsáveis pelas propriedades finais do revestimento. Se por um lado a reatividade aumenta com a diminuição do tamanho médio das partículas, por outro a compacidade das massas cerâmicas poderá diminuir para determinadas pressões de compactação e umidade. As partículas excessivamente finas dificilmente sofrem redução significativa do seu volume durante a operação de compactação. Estas partículas contribuem muito pouco para o aumento da massa específica dos compactos verdes. Sendo assim, as massas cerâmicas foram submetidas a um processo de microgranulação.

O processo de microgranulação das matérias-primas moídas a seco proporciona a obtenção de aglomerados de partículas. Estes aglomerados aumentam a compacidade das massas cerâmicas, proporcionam um aumento da massa específica dos compactos verde prensados, além de promoverem uma diminuição da retração de queima (Nassetti *et al.*, 1992).

A Figura 4.27 mostra a distribuição de tamanho de grânulos para as massas cerâmicas granuladas através do processo via seca.

Pode ser observado que a massa cerâmica padrão MB (sem adição de resíduo) apresenta maior percentual mássico dentro do intervalo compreendido entre 250-850 μm , o qual está dentro do intervalo de tamanho de grânulos para pós produzidos por via seca (Nassetti e Palmonari, 1997). Pode-se observar que a massa cerâmica MB apresentou baixa concentração de grânulos com tamanhos inferiores a 150 μm . Isto é importante, pois este intervalo de tamanho de grânulos é caracterizado por apresentar baixa escoabilidade da massa de pó (Sampaio *et al.*, 2007).

Para as massas cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada (MBI, MBII, MBIII e MBIV), pode-se observar que a adição do resíduo deslocou o tamanho dos grânulos para a fração de 45 μm . Diferentemente da massa cerâmica padrão, as massas contendo resíduo apresentaram alta concentração de grânulos com tamanhos bem inferiores a 150 μm , confirmando assim, o que havia sido constatado a partir dos resultados apresentados na Tabela 4.9. Além de provocar a diminuição da escoabilidade, grânulos excessivamente finos não sofrem uma redução significativa do seu volume durante a compactação (operação de

prensagem). Assim, estes grânulos contribuem muito pouco para o aumento da massa específica dos compactos verdes. Mas, por outro lado, o óleo presente no resíduo borra de petróleo encapsulada pode atuar como lubrificante durante a etapa de prensagem.

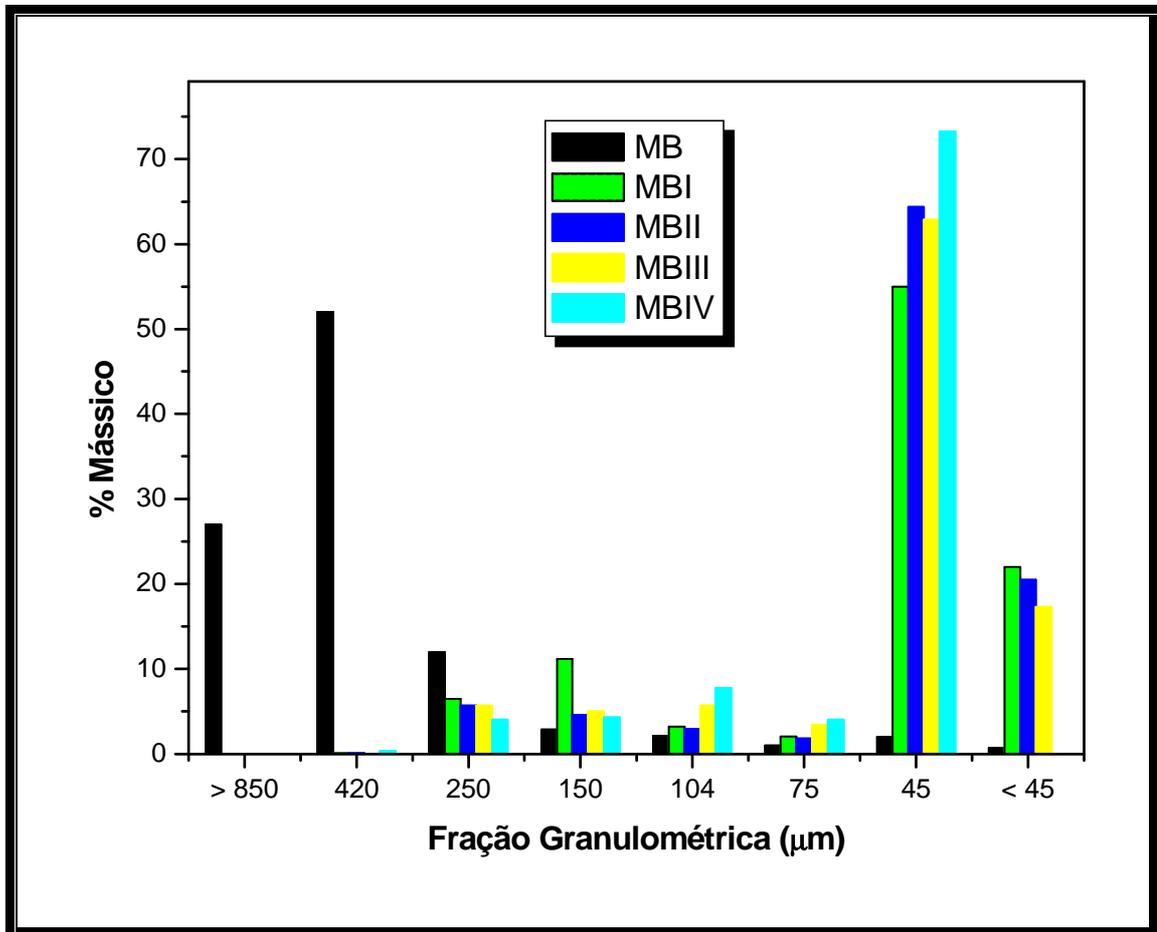


Figura 4.27 – Distribuição de tamanho dos grânulos para as massas cerâmicas granuladas pelo processo via seca.

A Figura 4.28 mostra a morfologia dos grânulos obtidos para a massa cerâmica MB (massa padrão – 0 % em peso de resíduo borra de petróleo encapsulada).

Pode-se observar que a massa MB é composta por um mix de partículas finas e grânulos. Esses grânulos apresentam morfologia irregular com superfície rugosa. No processo de granulação a seco, os grânulos são obtidos por aglomeração mecânica e, por isso, apresentam este tipo de morfologia. Além do mais, os grânulos obtidos são densos. Ao contrário dos grânulos obtidos por via úmida, os quais são ocós e apresentam morfologia mais regular (mais esféricos).

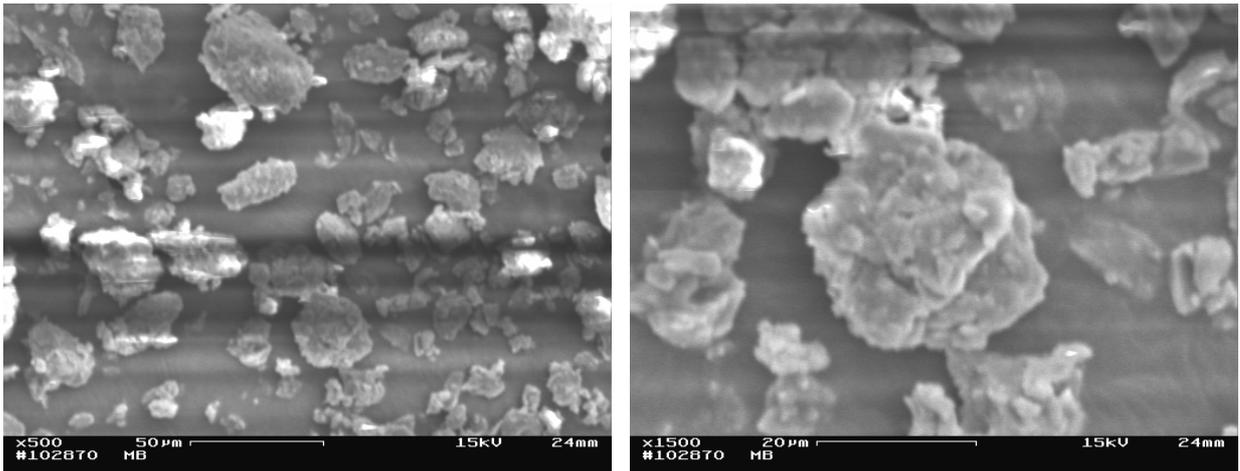


Figura 4.28 – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MB.

A morfologia dos grânulos obtidos para a massa cerâmica MBII (massa com 2,5 % em peso de resíduo borra de petróleo encapsulada) é mostrada na Figura 4.29. Diferentemente da massa cerâmica MB, na massa cerâmica MBII quase não se vê partículas finas. A concentração de grânulos formados aparentemente é maior. Pode-se observar que os grânulos da massa cerâmica MBII apresentam morfologia mais regular (arredondado) do que os grânulos da massa MB. Os grânulos da massa MBII também apresentam uma superfície com textura mais suave. Estas características obtidas para os grânulos das massas cerâmicas com a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada podem estar relacionadas com o óleo presente no resíduo. E ainda, essas características obtidas podem contribuir para melhorar a escoabilidade da massa de pó.

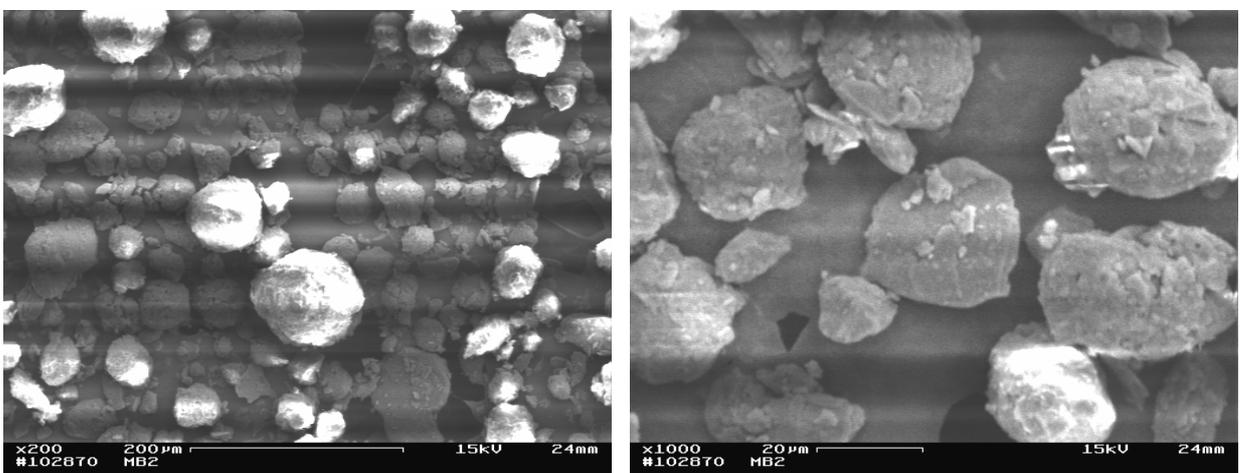


Figura 4.29 – Morfologia dos grânulos para a massa cerâmica MBII.

A Tabela 4.11 apresenta os dados de massa específica aparente (g.cm^{-3}), massa específica vibrada (g.cm^{-3}) e o Índice de Hausner (IH) para as massas cerâmicas granuladas por via seca. Os resultados mostram que as massas cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada apresentam maior massa específica aparente, especificamente cerca de 20 – 34 % superior. Isto se deve fundamentalmente ao resíduo adicionado. Principalmente, por possuir óleo, este resíduo pode promover um maior empacotamento do pó granular das massas cerâmicas. A Figura 4.29 corrobora esses resultados. Além disso, o resíduo borra de petróleo encapsulada também possui partículas de elevada densidade, tais como o quartzo e a barita. E ainda, a larga distribuição de tamanho de grânulos apresentada pelas massas cerâmicas contendo o resíduo (Figura 4.27), o que faz reduzir a porosidade intergranular. Estes fatores também podem contribuir para o aumento da massa específica aparente das massas cerâmicas. Esses resultados sugerem que o resíduo borra de petróleo encapsulada quando adicionado às massas cerâmicas pode aumentar a massa específica a verde dos corpos cerâmicos.

Tabela 4.11 – Parâmetros físicos das massas cerâmicas microgranuladas.

Massa Cerâmica	MB	MBI	MBII	MBIII	MBIV
Massa específica aparente (g.cm^{-3})	0,68	0,91	0,83	0,89	0,82
Massa específica vibrada (g.cm^{-3})	0,70	0,95	0,86	0,93	0,85
Índice de Hausner (IH)	1,03	1,04	1,04	1,04	1,04

Pode ser observado também que a massa específica vibrada foi cerca de 21 – 36 % superior para as massas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada. Este resultado também mostra que o resíduo borra de petróleo encapsulada quando adicionado às massas cerâmicas promove um melhor empacotamento do pó granular e, principalmente, um melhor rearranjo dos grânulos. Este melhor rearranjo dos grânulos pode estar associado ao óleo presente no resíduo. O óleo pode atuar no sentido de diminuir o atrito entre os grânulos, principalmente, por promover a formação de grânulos com morfologia mais regulares (mais arredondados) e superfície com textura mais suave (menos rugosa). A Figura 4.29 também corrobora esses resultados. Verifica-se que a adição do resíduo não provoca mudanças

significativas no IH das massas cerâmicas. Elas apresentaram praticamente o mesmo valor de Índice de Hausner (1,03 para MB e 1,04 para as massas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada). Como pode ser observado, os valores do Índice de Hausner estão bem próximos da unidade. Isto indica que as massas granuladas apresentam uma boa escoabilidade, sendo importante para o preenchimento uniforme da matriz, que é a etapa mais crítica da operação de compactação. Estes resultados também podem ser atribuídos ao resíduo borra de petróleo encapsulada. O óleo cru presente no resíduo promove menor atrito entre os grânulos das massas. Estes resultados indicam também a influência positiva do resíduo borra de petróleo encapsulada na escoabilidade das massas cerâmicas. A incorporação deste resíduo proporcionou a obtenção de grânulos com uma morfologia mais regular (grânulos arredondados) e menos rugosos para as massas MBI, MBII, MBIII e MBIV do que os grânulos da massa cerâmica padrão (MB).

É importante destacar que as condições experimentais a que foram submetidas as massas cerâmicas foram as mesmas. Verificou-se que a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada diminuiu a plasticidade das massas cerâmicas e levou a diferentes distribuições granulométricas. No entanto, a escoabilidade das massas cerâmicas praticamente não foi afetada. Este é um aspecto muito importante no processamento de grês porcelanato via a rota da tecnologia dos pós.

A Tabela 4.12 apresenta os resultados do resíduo de moagem das massas cerâmicas estudadas no presente trabalho. É de grande importância manter um controle efetivo deste parâmetro para impedir que partículas grosseiras e impurezas possam vir a produzir defeitos nas peças.

Tabela 4.12 – Resíduo de moagem das massas cerâmicas microgranuladas.

Massa Cerâmica	MB	MBI	MBII	MBIII	MBIV
Resíduo < 63 µm (%)	4,15	3,87	3,69	3,47	3,29

Pode-se observar que a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada altera o resíduo em peneira de 63 µm das massas cerâmicas. Em geral, a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada tende a diminuir o resíduo de moagem das massas cerâmicas, corroborando com os dados de distribuição de tamanho de partículas primárias (Tabela 4.3) e distribuição de tamanho de grânulos

(Figura 4.27). De acordo com a literatura (Nasseti e Hessling, 2003), o resíduo de moagem das massas cerâmicas estudadas estão dentro da faixa de resíduo de moagem para massas de grês porcelanato esmaltado, que são em torno de 4 %.

4.4 – Secagem dos corpos cerâmicos

A Figura 4.30 apresenta a retração linear de secagem dos corpos-de-prova conformados em função do percentual de resíduo borra de petróleo encapsulada. Pode-se observar que há uma tendência de diminuição na retração linear de secagem dos corpos conformados com a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada. Esta diminuição se deve principalmente à presença de partículas não-plásticas como o quartzo e a barita presentes no resíduo. De acordo com a literatura (ITC, 2003), o valores recomendados para a retração linear após secagem das peças de grês porcelanato devem estar entre 0 e 0,3 %, para se evitar trincas e fissuras localizadas. De forma que os corpos cerâmicos estudados apresentaram valores de retração linear bem inferior a 0,3 % para todas as faixas de adição de resíduo.

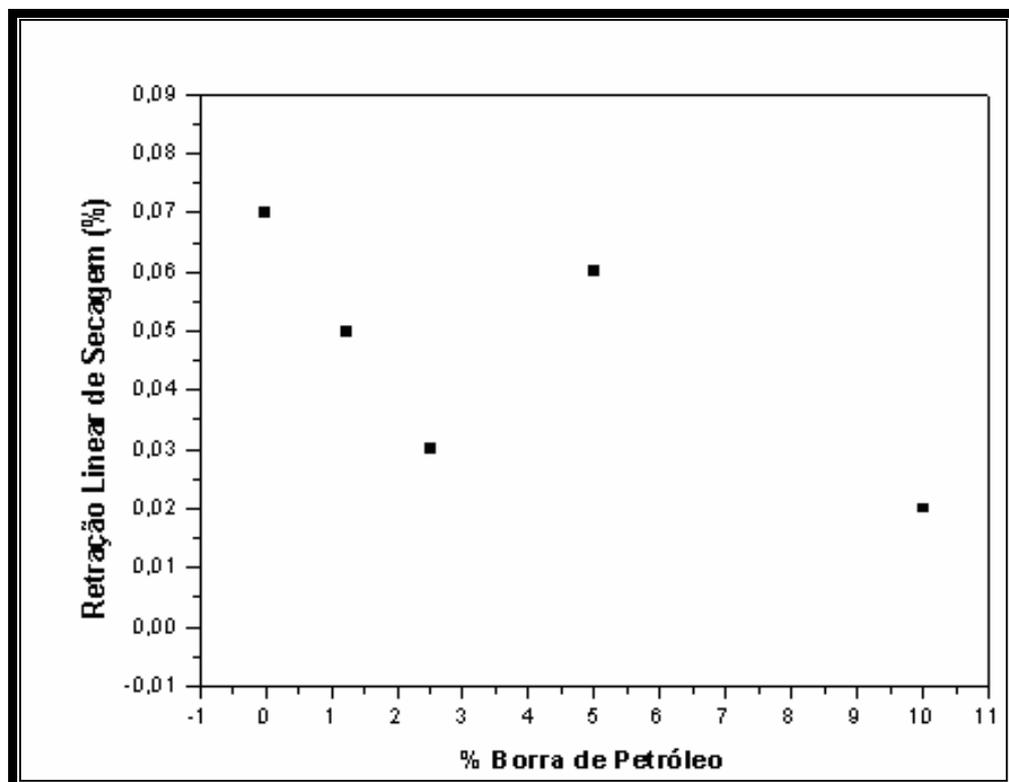


Figura 4.30 – Retração linear de secagem em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

A Figura 4.31 apresenta a massa específica aparente após a secagem dos corpos-de-prova em função do percentual de resíduo borra de petróleo encapsulada. Pode-se observar que a massa específica aparente é praticamente a mesma para adições de até 2,5 % de resíduo. A adição de mais resíduo tende a aumentar a massa específica dos corpos-de-prova. Isto se deve ao óleo existente no resíduo, o qual promove um melhor empacotamento da massa de pó. A massa específica verde industrial mínima recomendada para a fabricação de grês porcelanato é da ordem de $1,89 \text{ g/cm}^3$ (Arantes et. al., 2001). De acordo com a Figura 4.31, este valor é alcançado para todas as massas cerâmicas estudadas.

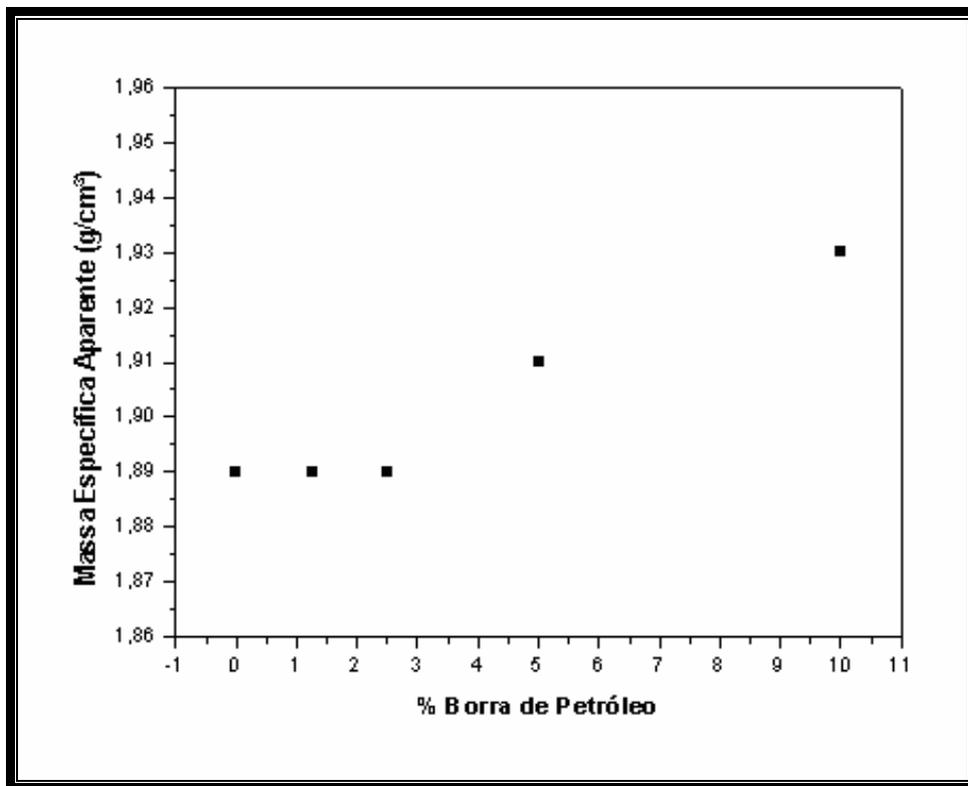


Figura 4.31 – Massa específica aparente após secagem em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

A Figura 4.32 mostra a variação da tensão de ruptura à flexão dos corpos-de-prova cerâmicos após secagem em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada. Pode-se observar uma tendência de aumento na tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos. De acordo com a literatura (ITC, 2003), os valores recomendados para a tensão de ruptura à flexão após secagem de peças cerâmicas

de grês porcelanato deve ser ≥ 2 MPa. Como pode ser observado, todas as massas cerâmicas atingiram valores de tensão de ruptura à flexão superiores a 2 MPa.

De modo geral, os corpos-de-prova cerâmicos se tornaram mais densos e mais resistentes, (maior tensão de ruptura à flexão). Assim, as propriedades após secagem dos corpos cerâmicos são melhoradas com a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada.

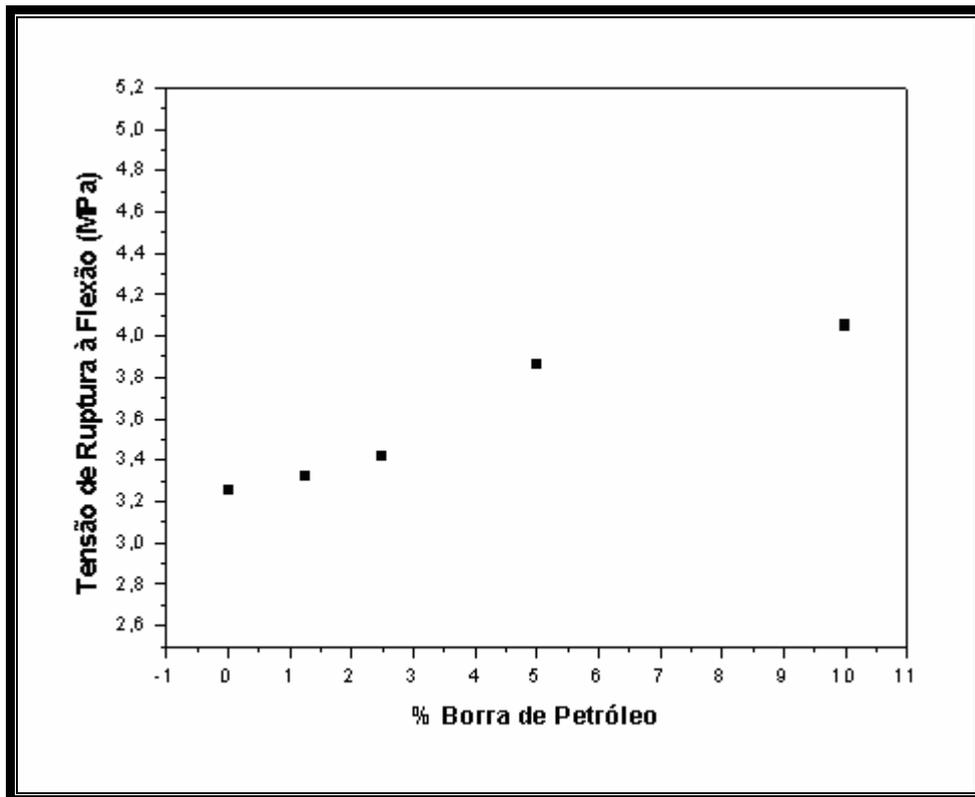


Figura 4.32 – Tensão de ruptura à flexão em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

4.5– Análise de fases e microestrutural dos corpos cerâmicos

4.5.1 - Análise de fases dos corpos cerâmicos

Para acompanhar as mudanças de fases durante o processo de sinterização das massas cerâmicas estudadas foram realizados experimentos de difração de raios-X conforme mostrado nas Figuras 4.33 – 4.37. A partir desses difratogramas pode-se observar que:

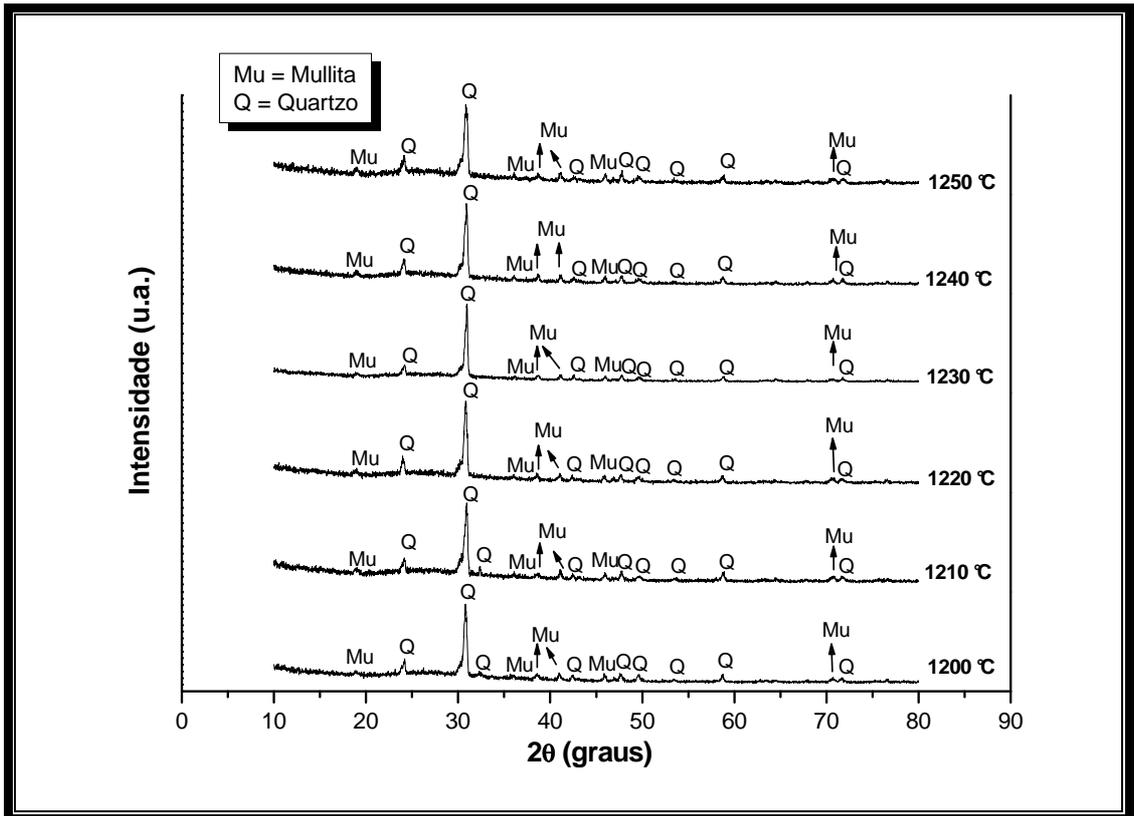


Figura 4.33 – Difratoograma de raios-X para a massa cerâmica MB.

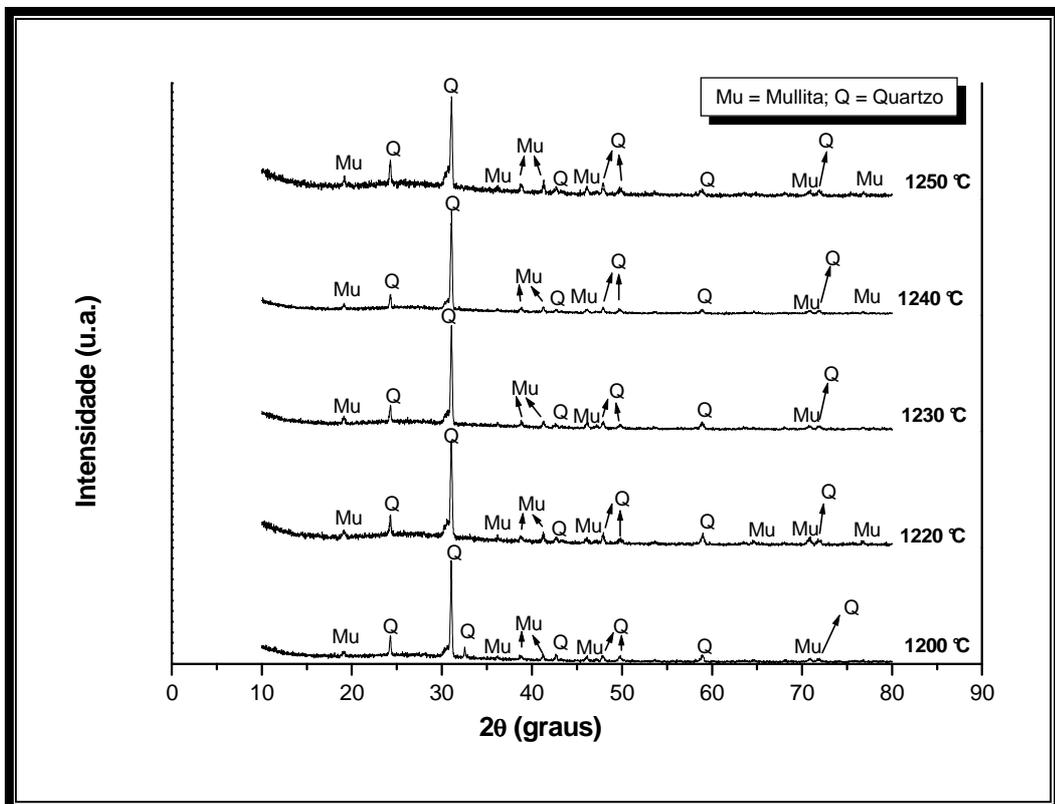


Figura 4.34 – Difratoograma de raios-X para a massa cerâmica MBI.

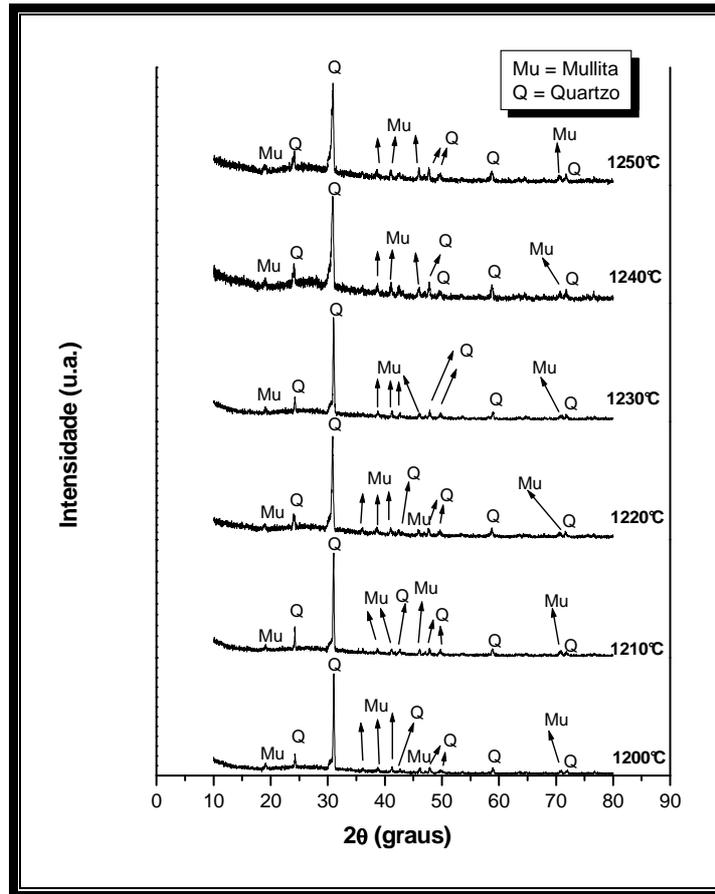


Figura 4.35 – Difratoograma de raios-X para a massa cerâmica MBII.

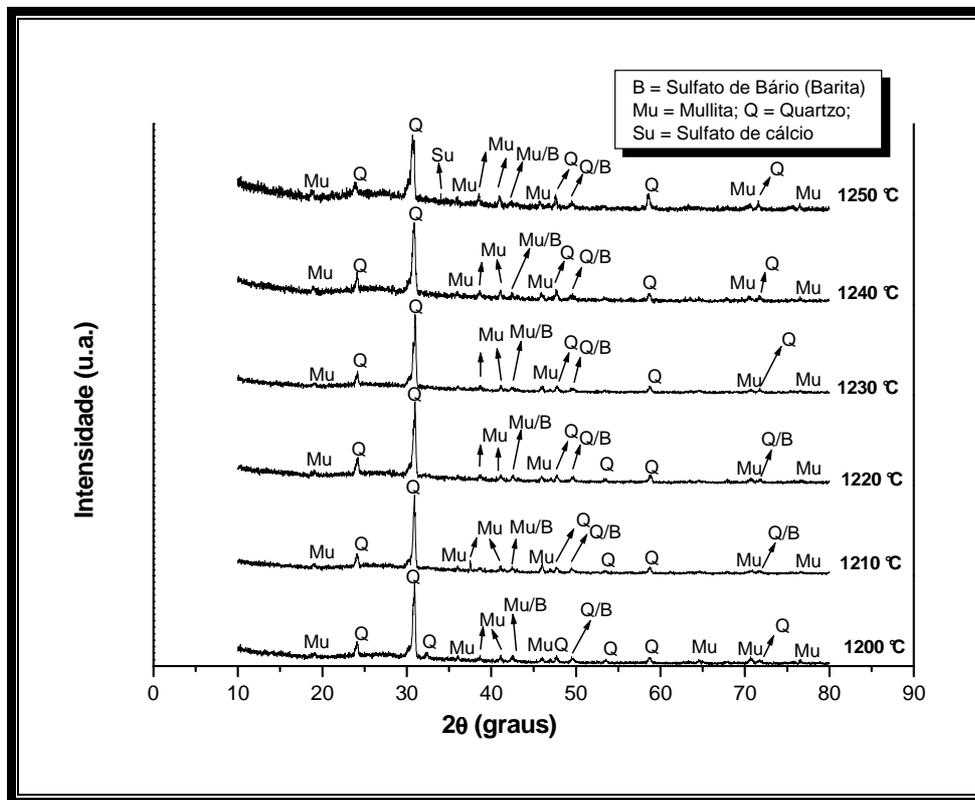


Figura 4.36 – Difratoograma de raios-X para a massa cerâmica MBIII.

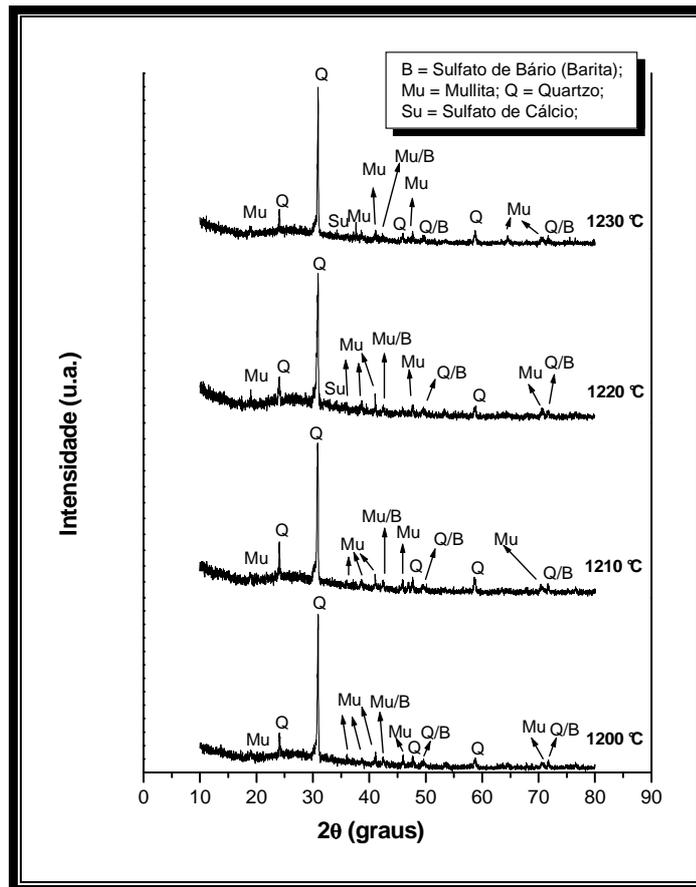


Figura 4.37 – Difratoograma de raios-X para a massa cerâmica MBIV.

- O quartzo é a principal fase cristalina remanescente para todas as massas cerâmicas em todas as temperaturas de sinterização estudadas.
- A mullita é a nova fase cristalina formada durante a etapa de sinterização. Picos de baixa intensidade característicos dessa fase já são observados em 1200 °C. Esses picos têm suas intensidades aumentadas em temperaturas superiores, principalmente em 1240 e 1250 °C.
- No difratograma da massa cerâmica MBIII a 1250 °C há indício da presença de CaSO_4 . A presença de CaSO_4 desse componente na massa cerâmica é possível, pois, sua decomposição só ocorre entre 1250 – 1300 °C (Norton, 1973).
- Nos difratogramas das massas cerâmicas MBIII e MBIV há indícios também da presença de partículas de sulfato de bário (barita). No entanto, a baixa intensidade dos picos torna pouco precisa a identificação dos mesmos.

- Entre 10 e 35 °, aproximadamente, há uma elevação da linha de fundo da curva de difração de todas as massas cerâmicas em todas as temperaturas avaliadas. Esta elevação caracteriza a existência de uma fase líquida (fase amorfa) que é mais abundante em 1250 °C.

A identificação das fases cristalinas como a mullita e da fase vítrea (fase amorfa) corrobora com os resultados de análise térmica diferencial mostrada na Figura 4.16 e de dilatométrica mostrados nas Figuras 4.22 – 4.26. Além disso, a identificação das fases quartzo, mullita e fase vítrea está de acordo com o diagrama triaxial para o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Figura 4.14). As presenças de sulfato de bário e sulfato de cálcio nas estruturas das peças de grês porcelanato se deve fundamentalmente a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada.

4.5.2- Análise microestrutural dos corpos cerâmicos

As Figuras 4.38 - 4.41 mostram o efeito da temperatura de sinterização sobre a microestrutura das peças cerâmicas referentes às massas cerâmicas MB, MBI, MBII e MBIII, respectivamente.

A Figura 4.38 (a-f) apresenta a seqüência da microestrutura para amostras cerâmicas da massa padrão (massa MB) sinterizadas entre 1200 – 1250 °C.

Entre 1200 °C e 1210 °C (Fig. 4.38 (a) e (b)), nota -se uma textura altamente grosseira, heterogênea e porosa. Embora já se tenha a presença de fase líquida nestas temperaturas, a quantidade de fase líquida formada não é suficiente para cobrir a superfície inteira das amostras. A textura altamente grosseira (rugosa) e a porosidade é um indicativo de que a fase líquida ainda não está completamente distribuída pela estrutura.

Em 1220 °C e 1230 °C (Fig. 4.38 (c) e (d)) pode ser observado que a estrutura caminha para uma maior densificação. A porosidade começa a reduzir e a superfície de fratura muda de aspecto, tornando-se mais densa e menos rugosa. Provavelmente, nesta faixa de temperatura, ocorre maior formação de fase líquida. Essa fase líquida formada se distribui melhor pela estrutura promovendo maior redução gradativa do volume de poros e maior retração da estrutura. Isso resulta em uma estrutura mais densa e mais resistente.

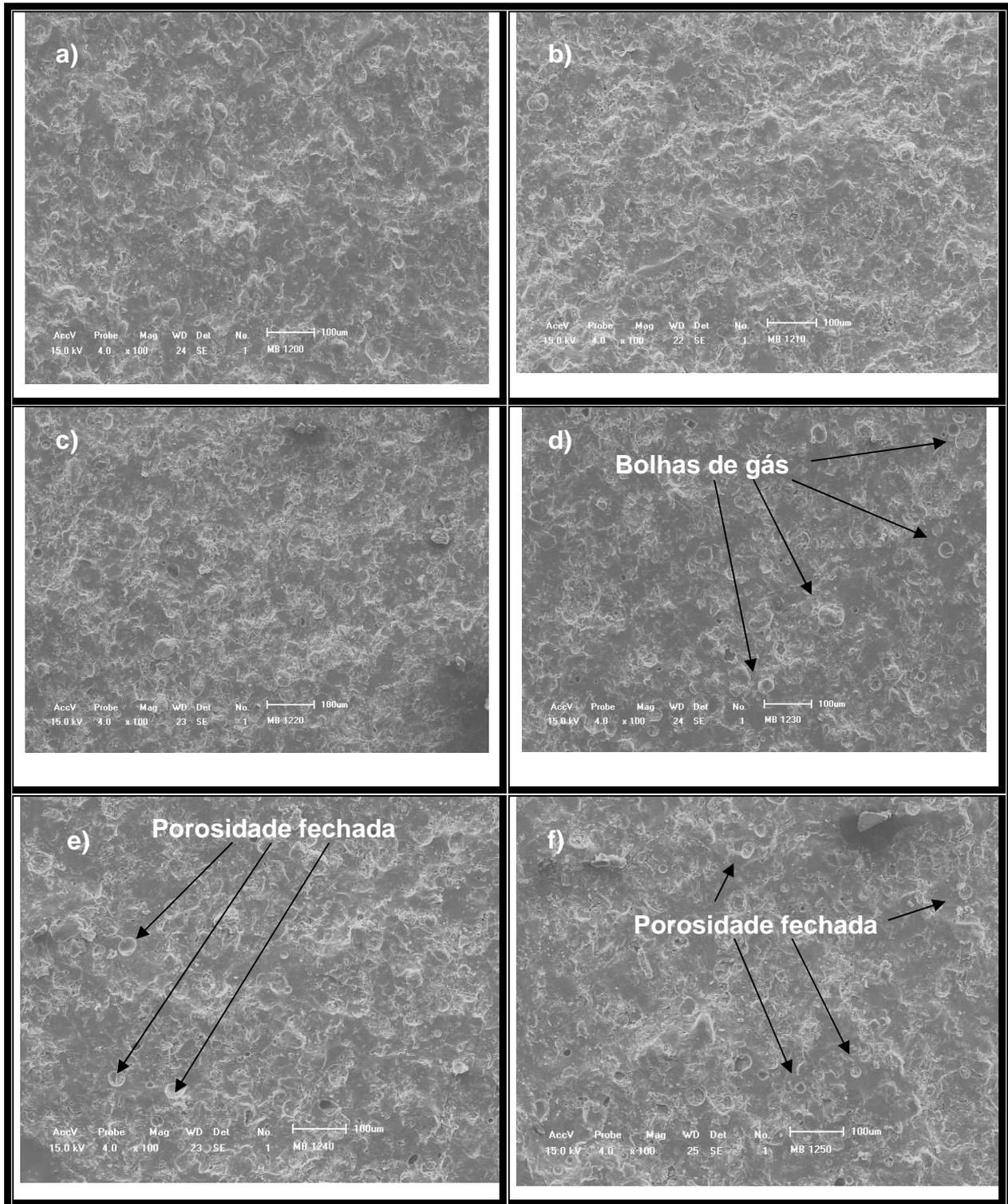


Figura 4.38 – Microestrutura das peças cerâmicas (massa MB) sinterizadas em: a) 1200 °C; b) 1210 °C; c) 1220 °C; d) 1230 °C; e) 1240 °C e f) 1250 °C.

Em 1240 °C e 1250 °C (Fig. 4.38 (e) e (f)), nota-se claramente que a estrutura já está definitivamente bem densificada. As amostras apresentam um estágio avançado de sinterização. Pode ser observada a presença de bolhas de gás, poros

isolados e aproximadamente esféricos, sendo essencialmente porosidade fechada. Nesta faixa de temperatura ocorre grande redução da porosidade, principalmente, da porosidade aberta. Isto está fundamentalmente relacionado à maior quantidade de fase líquida formada. Além disso, a melhor distribuição da fase líquida pela estrutura das amostras também contribui para a maior densificação alcançada. A melhor distribuição da fase líquida pela superfície das amostras pode estar relacionada com o fato da viscosidade da fase líquida diminuir com o aumento da temperatura. Assim, a fase líquida por tornar-se mais fluida nestas temperaturas de sinterização se distribui de forma mais uniforme pela estrutura das amostras.

As Figuras 4.39 (a-e) e 4.40 (a-f) mostram a microestrutura dos corpos cerâmicos referentes às massas MBI e MBII, respectivamente, sinterizadas em 1200 – 1250 °C. Pode ser observada uma seqüência típica de aumento de densificação com o aumento da temperatura de sinterização. Este comportamento pode estar relacionado, principalmente, com uma maior formação de fase líquida com o aumento da temperatura e, também, com a diminuição da viscosidade da fase líquida, a qual se distribui mais facilmente pela estrutura das amostras.

As micrografias também mostram que a superfície de fratura das peças cerâmicas é caracterizada pela presença de bolhas de gás, poros arredondados, essencialmente porosidade fechada. Esses poros são isolados e aproximadamente esféricos. Sendo característicos do mecanismo de sinterização por fluxo viscoso. Poros esféricos podem resultar de um curto equilíbrio alcançado entre a pressão de vapor do gás e a viscosidade da fase líquida. Além disso, pode ser observado também que as amostras apresentam um aumento da porosidade, principalmente, da porosidade fechada com o aumento da temperatura de sinterização.

A Figura 4.41 (a-f) apresenta uma seqüência da microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas (Massa MBIII) entre 1200-1250 °C. Nota-se que entre 1200-1230 °C as amostras apresentam uma estrutura com uma textura mais suave e menos rugosa. Nota-se a presença de poros isolados e aproximadamente esféricos, e também zonas densas. Com o aumento da temperatura (1240 e 1250 °C) pode ser observado que a superfície das amostras vai mudando de aspecto, tornando-se

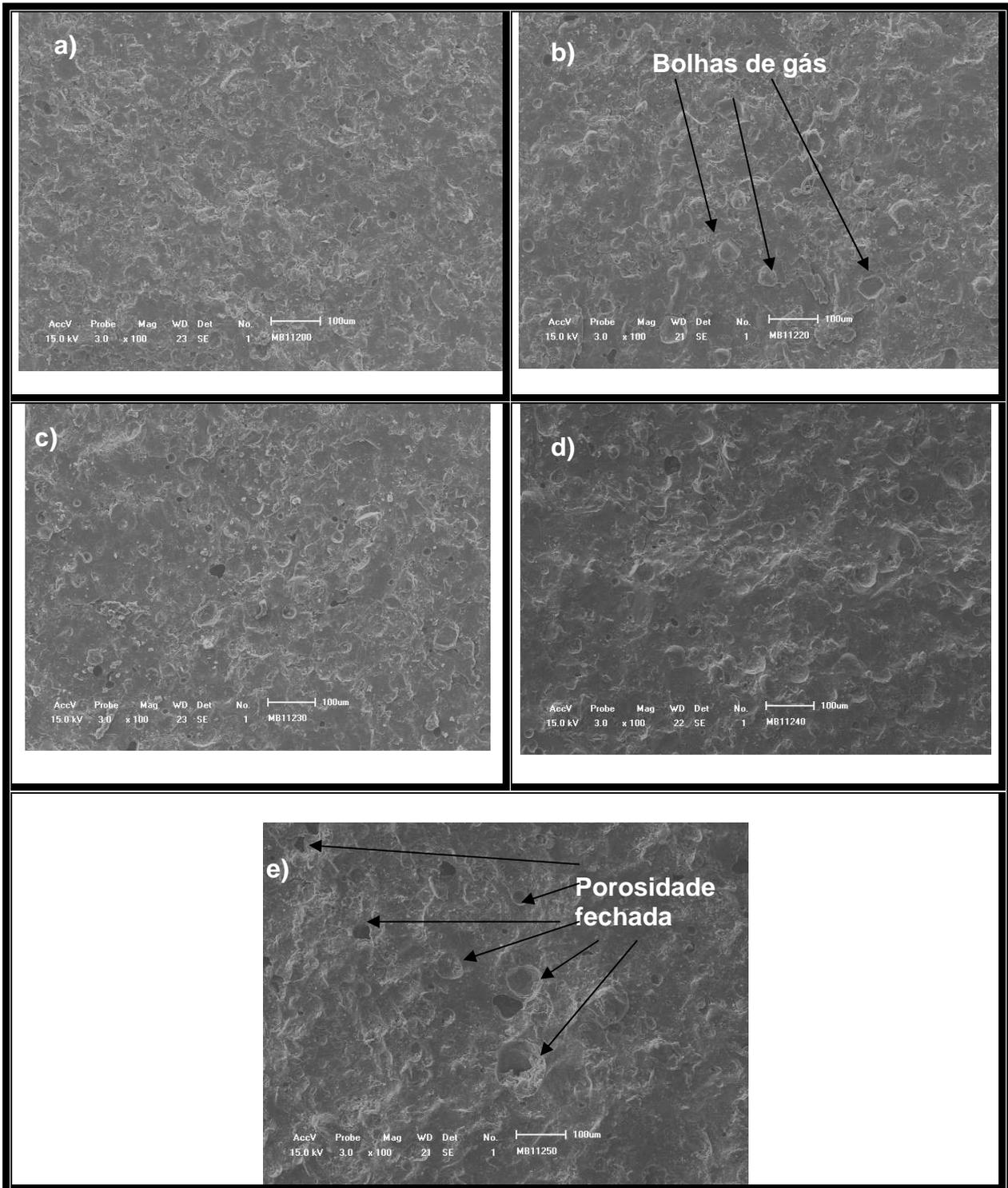


Figura 4.39 – Microestrutura das peças cerâmicas (massa MBI) sinterizadas em: a) 1200 °C; b) 1220 °C; c) 1230 °C; d) 1240 °C; e e) 1250 °C.

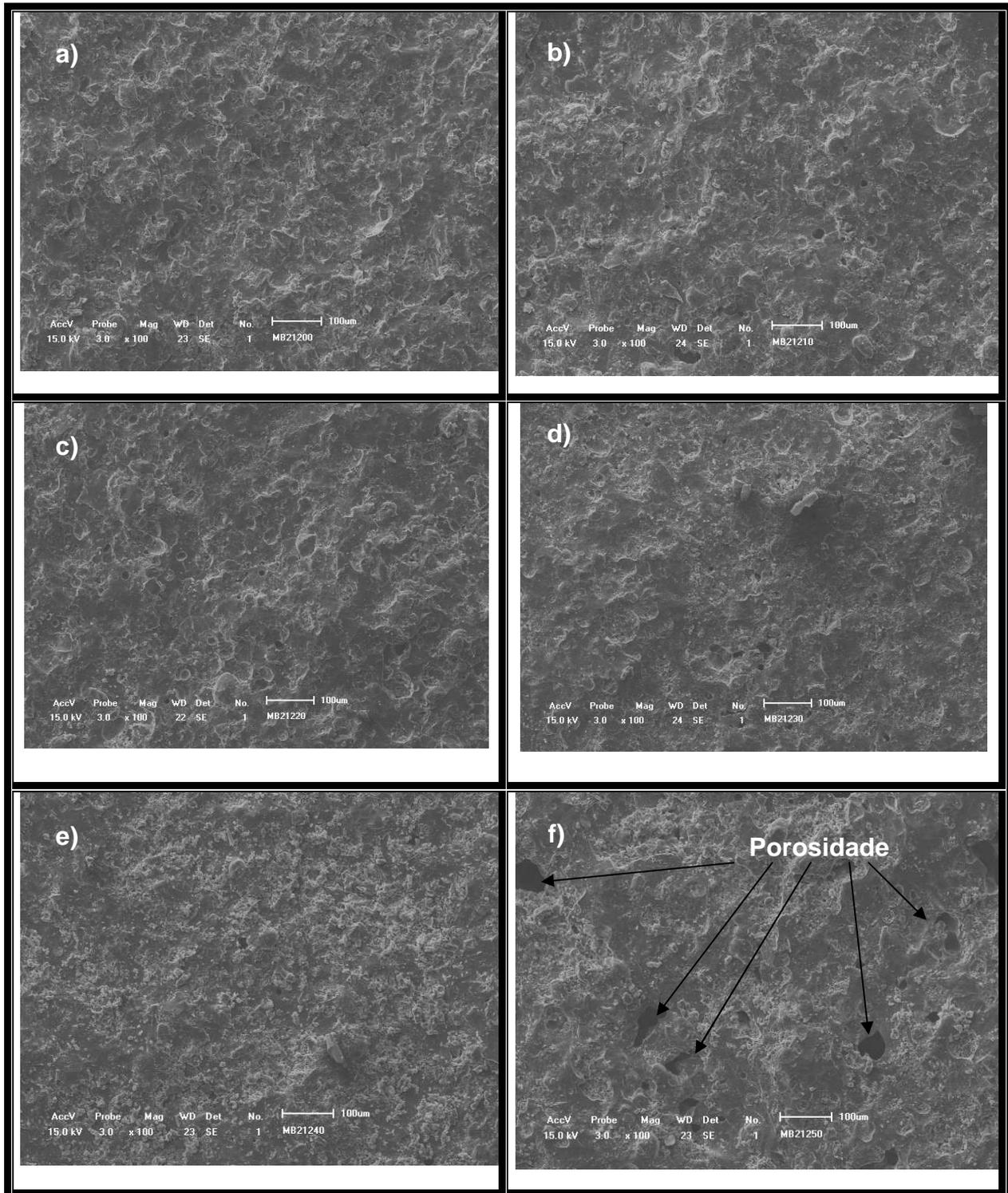


Figura 4.40 – Microestrutura das peças cerâmicas (massa MBII) sinterizadas em: a) 1200 °C; b) 1210 °C; c) 1220 °C; d) 1230 °C; e) 1240 °C e f) 1250 °C.

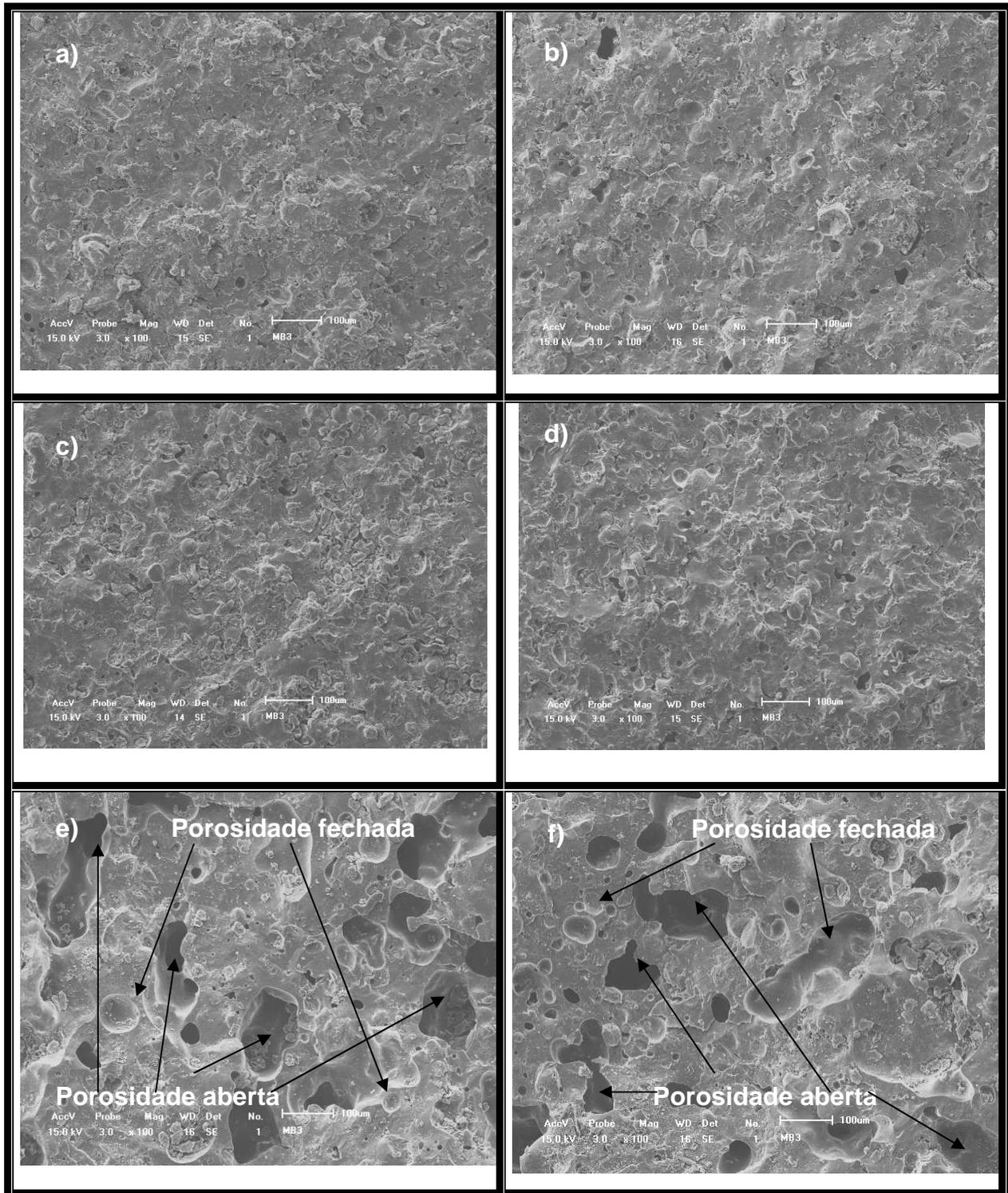


Figura 4.41 – Microestrutura das peças cerâmicas (massa MBIII) sinterizadas em: a) 1200 °C; b) 1210 °C; c) 1220 °C; d) 1230 °C; e) 1240 °C e f) 1250 °C.

menos densa e mais rugosa. Pode-se observar claramente uma estrutura altamente porosa, típica de revestimento cerâmico poroso. Além disso, os poros são maiores, mais irregulares e se encontram interconectados. Este comportamento pode estar relacionado com o fenômeno conhecido como inchamento de poros. O aumento da

temperatura contribui para o aumento da pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros, tornando-se cada vez mais difícil a densificação. Além disso, a fase vítrea sofre uma redução em sua tensão superficial com o aumento da temperatura. Isso faz com que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supere a tensão superficial da fase vítrea fazendo com que o volume dos poros e, principalmente, o tamanho dos poros passe a aumentar. Isso pode explicar o aumento da porosidade e também o aumento no diâmetro dos poros observado em 1240 e 1250 °C. Além de ser responsável pelo aumento da porosidade fechada e pelo aumento do tamanho dos poros o inchamento dos poros também causa o aumento da porosidade aberta, aumentando assim, a absorção de água das peças cerâmicas. Além disso, este fenômeno causa também diminuição da massa específica, da retração linear e da tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas.

A Figura 4.42 (a-e) mostra a superfície de fratura das amostras MB, MBI, MBII, MBIII e MBIV, respectivamente, sinterizadas em 1200 °C. Pode-se observar, a partir da Figura 4.42 (a) que as amostras referentes à massa padrão (massa MB) apresentam uma textura ainda irregular (grosseira e rugosa). Provavelmente, uma grande quantidade de porosidade aberta existe na estrutura. Isto pode estar relacionado com uma baixa quantidade de fase líquida formada. Nesta temperatura de sinterização, a quantidade de fase líquida ainda não é suficiente para cobrir toda a superfície da amostra, ou seja, a quantidade de fase líquida não é suficiente para envolver todas as partículas mais refratárias da amostra. Na Figura 4.42 (b) (massa MBI), 4.42 (c) (massa MBII) e 4.42 (d) (massa MBIII) as micrografias mostram uma seqüência típica de aumento de densificação com o aumento do conteúdo de resíduo adicionado. Este comportamento pode ser explicado por uma maior formação de fase líquida. Essa maior formação de fase líquida pode ser devido ao maior conteúdo de materiais fundentes presentes no resíduo borra de petróleo encapsulada. Pode-se notar que as amostras apresentam uma estrutura menos grosseira (menos rugosa) e mais densa. Nota-se também uma redução da porosidade, principalmente, da porosidade aberta. A Figura 4.42 (b) (massa MBI), 4.42 (c) (massa MBII) e 4.42 (d) (massa MBIII) também mostra que a superfície de fratura dessas amostras é caracterizada pela presença de poros mais arredondados, essencialmente porosidade fechada. Esse tipo de porosidade vai aumentando com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Aumentando-se o

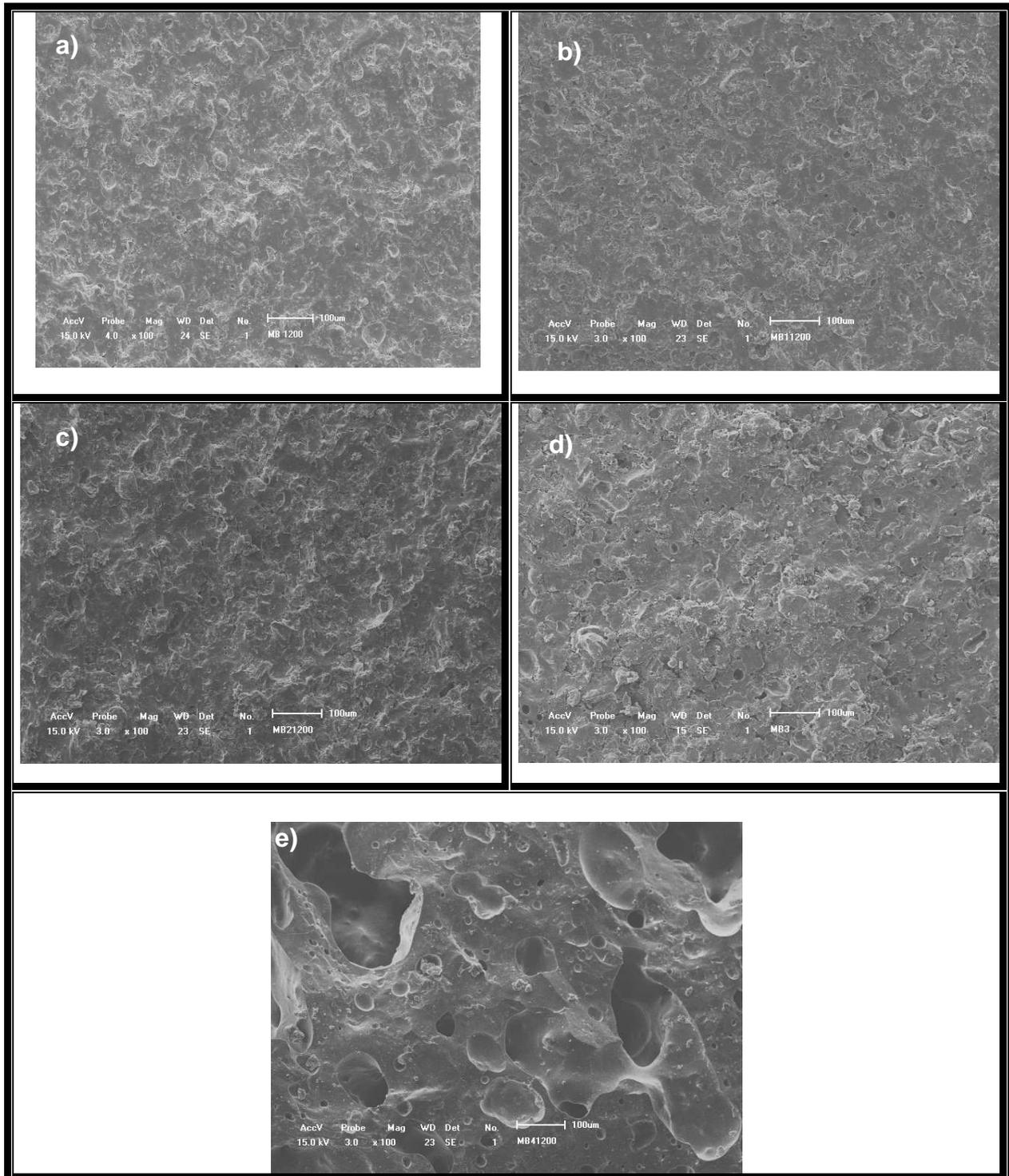


Figura 4.42 – Microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas em 1200 °C.

a) MB; b) MBI; c) MBII; d) MBIII e e) MBIV.

conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada para 10 % em peso (Fig. 4.42 e) pode-se observar claramente que a estrutura vai mudando de aspecto, se tornando mais rugosa, menos densa e apresentando alta porosidade, principalmente, porosidade fechada. Nota-se também a ocorrência de porosidade aberta, aumento

no tamanho dos poros, e poros com formatos irregulares. A porosidade fechada pode ser atribuída, fundamentalmente, à maior evolução de gases devido à decomposição de alguns componentes voláteis do resíduo que ficam presos na estrutura. Além disso, os fatores porosidade aberta, aumento no tamanho dos poros e a morfologia bem irregular dos poros podem estar relacionados com o fenômeno conhecido como inchamento de poros.

As Figuras 4.43 (a-c) mostram a superfície de fratura das amostras MB, MBII e MBIII, respectivamente, sinterizadas em 1210 °C. Conforme observado anteriormente, também nesta temperatura de sinterização ocorre aumento de densificação com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Porém, o aumento do conteúdo de resíduo faz aumentar a porosidade, principalmente, a porosidade fechada das peças cerâmicas.

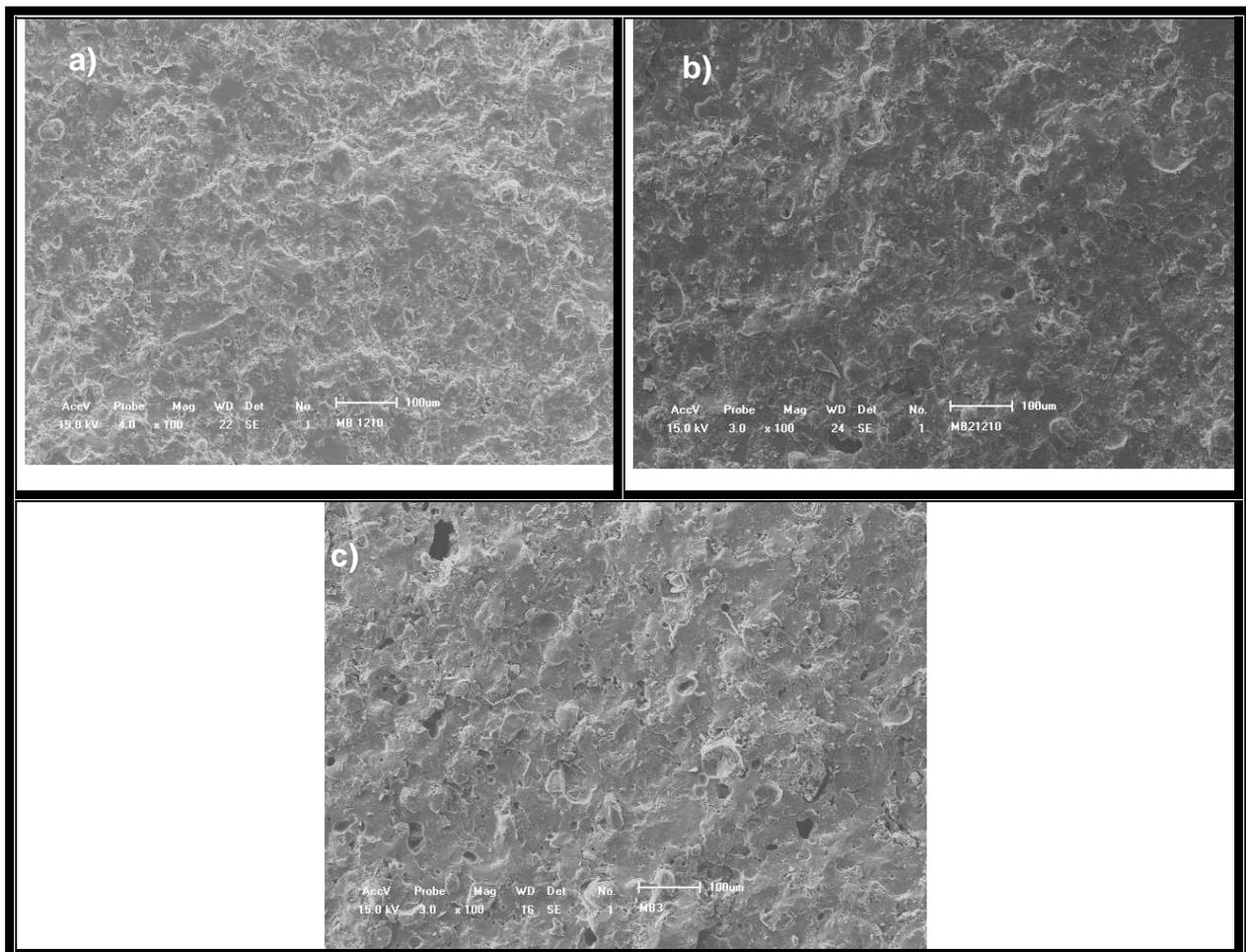


Figura 4.43 – Microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas em 1210 °C.

a) MB; b) MBII; e c) MBIII.

A Figura 4.44 (a-d) mostra a superfície de fratura das amostras MB, MBI, MBII e MBIII sinterizadas em 1220 °C, respectivamente.

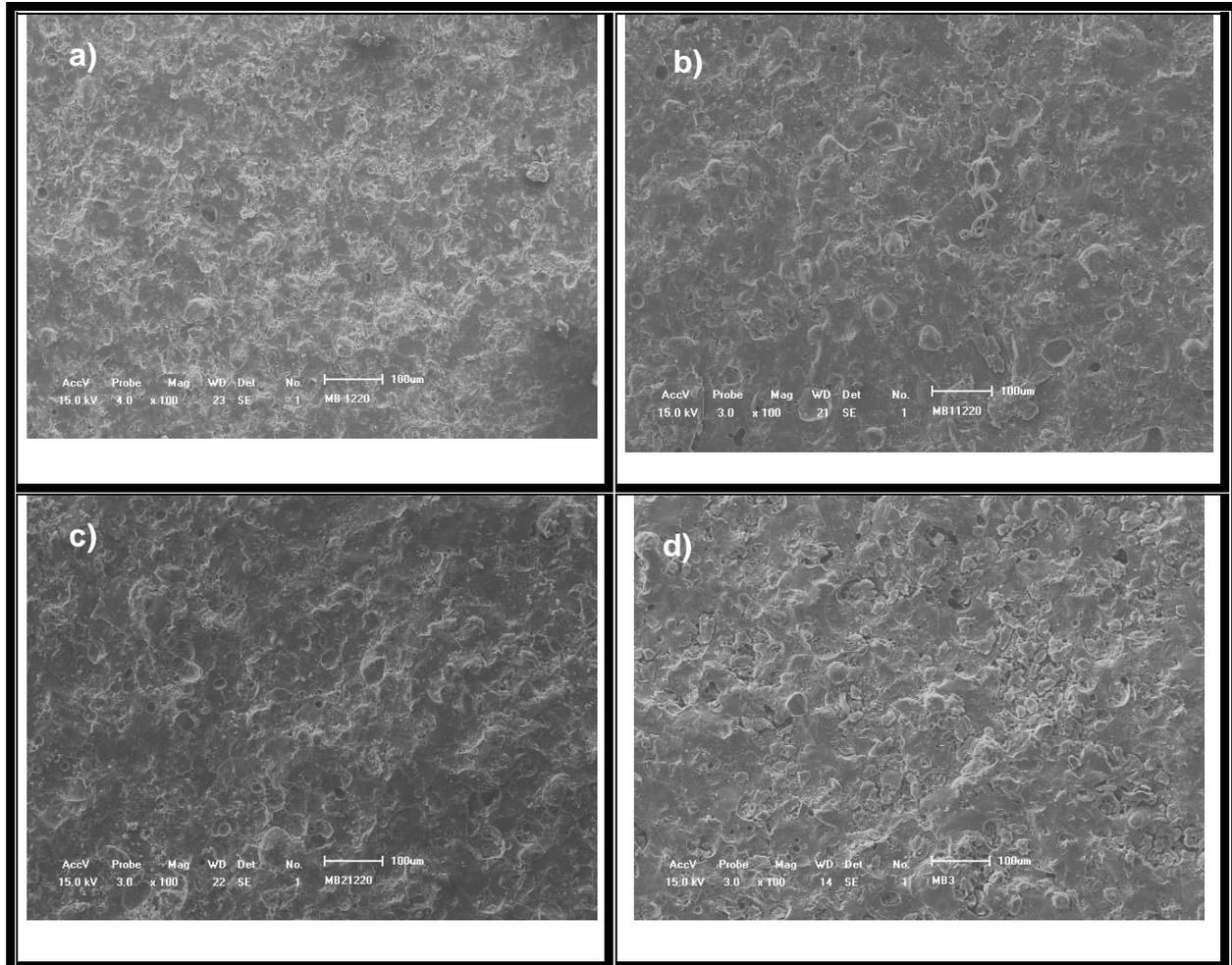


Figura 4.44 – Microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas em 1220 °C.

a) MB; b) MBI; c) MBII; e d) MBIII.

Pode ser observado também um aumento de densificação da estrutura com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Na Figura 4.44 (a) (massa MB) nota-se uma estrutura com textura grosseira e rugosa. Com o aumento do conteúdo de resíduo (Fig 4.44 (b) – 1,25 % em peso de resíduo; Fig. 4.44 (c) – 2,5 % em peso de resíduo e Fig. 4.44 (d) – 5 % em peso de resíduo) a estrutura muda de aspecto, apresentando uma textura mais suave (menos grosseira) e regiões mais densas. Isso pode ser atribuído à maior formação de fase líquida devido ao maior conteúdo de materiais fundentes presentes no resíduo borra de

petróleo encapsulada. Por outro lado, o aumento do conteúdo de resíduo faz aumentar a porosidade fechada das amostras.

A Figura 4.45 (a-d) apresenta as micrografias das superfícies de fratura das amostras MB, MBI, MBII e MBIII sinterizadas em 1230 °C, respectivamente. Como observado anteriormente, também nesta temperatura de sinterização ocorre aumento de densificação com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. As micrografias também mostram um aumento de porosidade fechada com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada, principalmente, para 5 % em peso de resíduo.

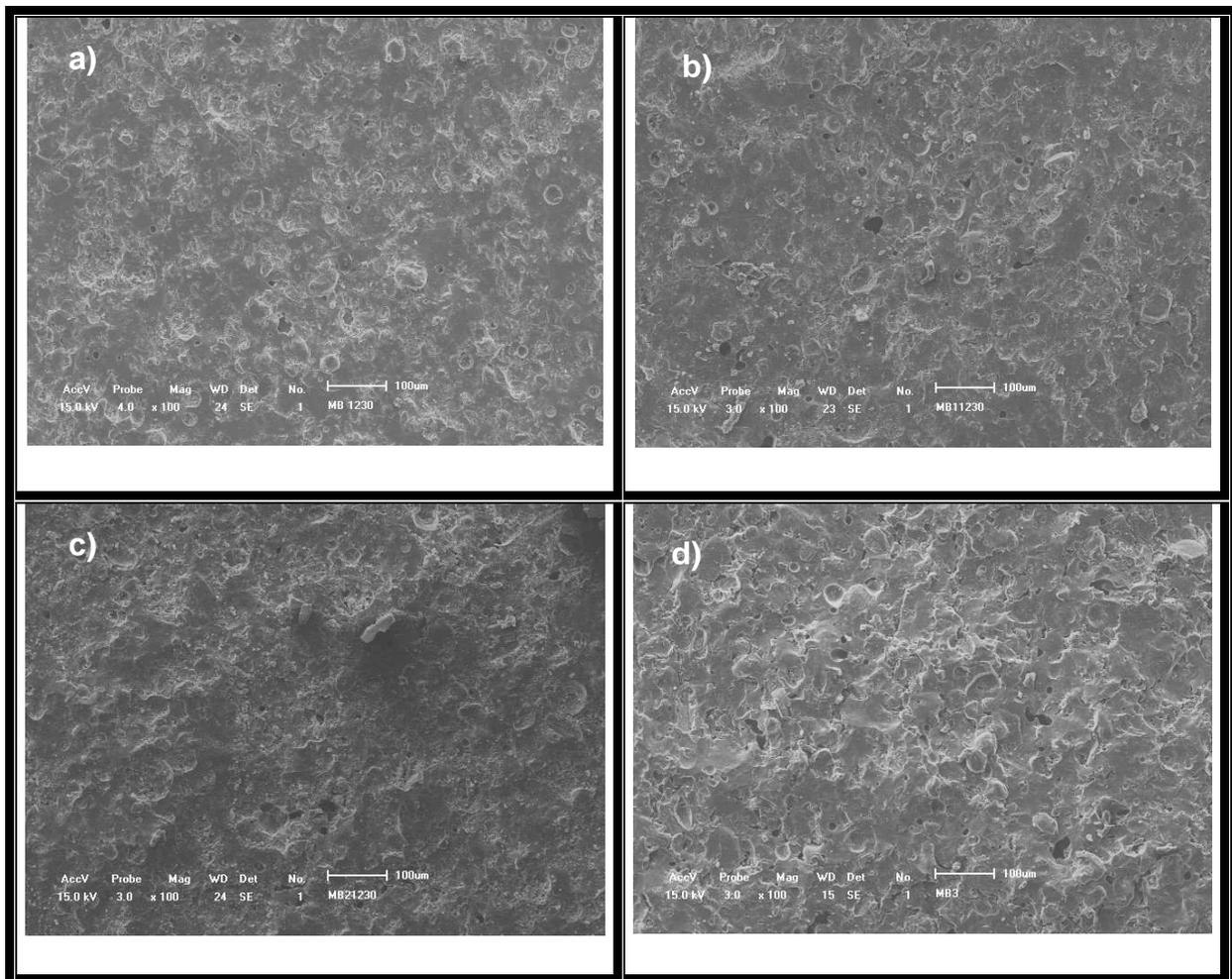


Figura 4.45 – Microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas em 1230 °C.

a) MB; b) MBI; c) MBII; e d) MBIII.

A Figura 4.46 (a-d) apresenta as micrografias das superfícies de fratura das peças cerâmicas referentes às massas cerâmicas MB, MBI, MBII e MBIII sinterizadas em 1240 °C, respectivamente.

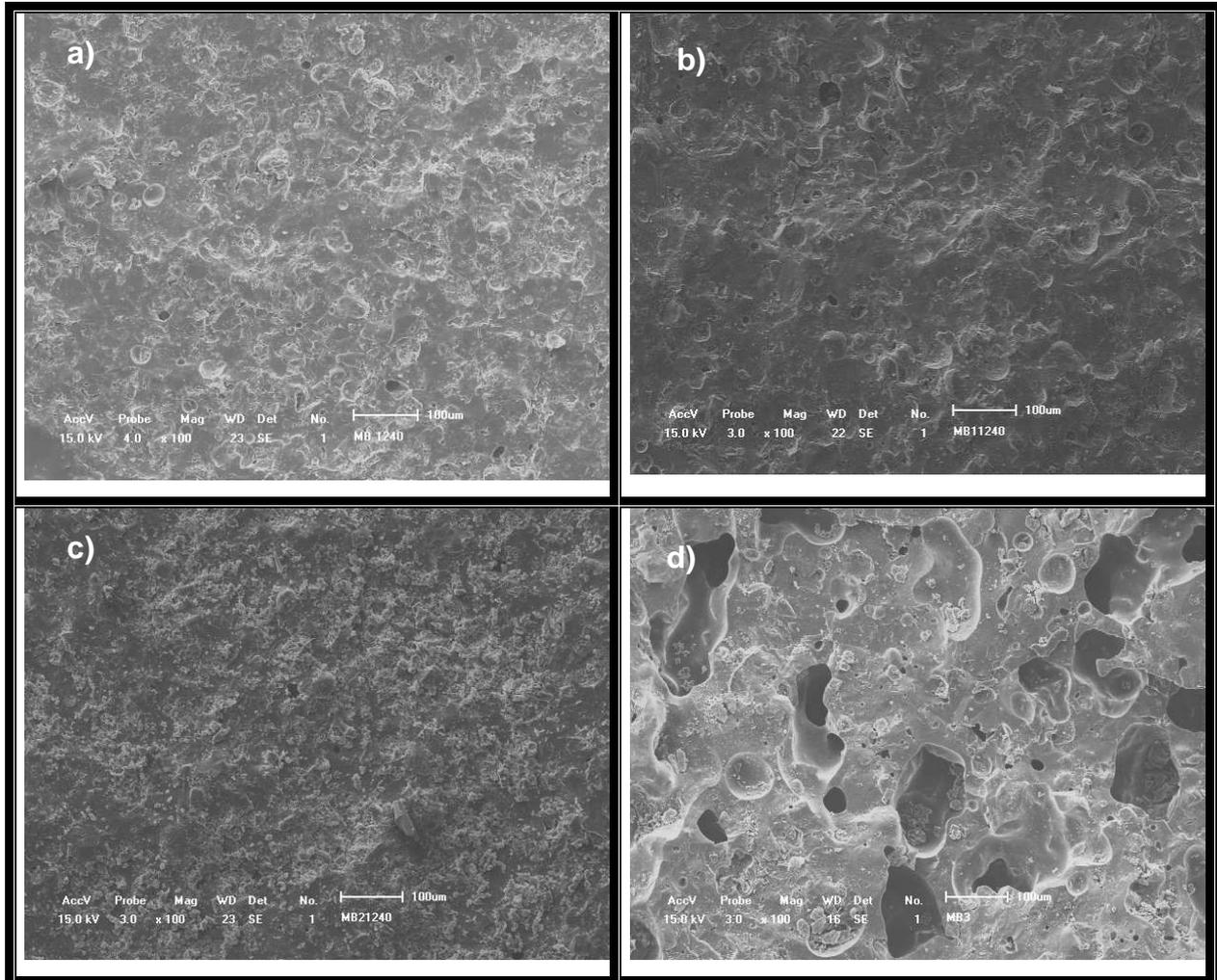


Figura 4.46 – Microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas em 1240 °C.

a) MB; b) MBI; c) MBII; e d) MBIII.

Pode ser observado (Fig. 4.46 (a)) que a amostra referente à massa MB apresenta uma textura mais regular (mais suave), menos rugosa e mais densa do que em temperaturas inferiores. Pode ser observado claros sinais de vitrificação das peças cerâmicas. Quase não se vê porosidade aberta. Com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada pode ser observado um aumento de densificação (Fig. 4.46 (d) e 4.46 (c)). A microestrutura das peças cerâmicas ainda permanece densa e menos rugosa. Já para um aumento no conteúdo de resíduo

borra de petróleo encapsulada para 5 % em peso (Fig. 4.46 (d)), nota-se um comportamento contrário ao observado nas micrografias anteriores. Nesta temperatura de sinterização a estrutura das amostras muda completamente de aspecto, tornando-se menos densa, mais rugosa e altamente porosa. Nota-se um aumento tanto de porosidade aberta quanto de porosidade fechada. Assim, a alta porosidade apresentada pela amostra cerâmica contendo 5 % em peso de resíduo adicionado é constituída de porosidade fechada e também porosidade aberta. Além disso, pode ser observado um aumento significativo no tamanho dos poros. Além disso, os poros são bem irregulares. O aumento de porosidade aberta e de porosidade fechada e, principalmente, o aumento no tamanho dos poros mostra claramente a ocorrência do fenômeno conhecido como inchamento de poros.

A Figura 4.47 (a-d) apresenta as micrografias das superfícies de fratura das peças cerâmicas referentes às massas cerâmicas MB, MBI, MBII e MBIII sinterizadas em 1250 °C, respectivamente. Pode ser observado (Fig. 4.47 (a)) que a microestrutura da amostra MB apresenta uma textura mais suave (menos grosseira), menos rugosa e mais densa. Nota-se a presença de poros isolados, aproximadamente esféricos, sendo essencialmente porosidade fechada. Quase não se vê porosidade aberta. Pode ser observado claros sinais de vitrificação. As fases cristalinas estão embebidas por uma matriz vítrea. Com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada (Fig. 4.46 (d) – 1,25 % em peso e 4.46 (c) – 2,5 % em peso), pode-se observar uma microestrutura semelhante à microestrutura das peças cerâmicas isentas de resíduo. Exceto pelo aumento de porosidade, principalmente, porosidade fechada. Para um aumento no conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada para 5 % em peso (Fig. 4.47 (d)), nota-se uma mudança significativa no aspecto da microestrutura. A microestrutura vai se tornando menos densa, mais rugosa e altamente porosa. Nota-se um aumento tanto de porosidade aberta quanto de porosidade fechada. Conforme observado anteriormente, também pode ser observado um aumento significativo no tamanho dos poros e poros com formatos irregulares. O aumento de porosidade aberta e de porosidade fechada e, principalmente, o aumento no tamanho dos poros se deve à ocorrência do fenômeno inchamento de poros. Além disso, como observado anteriormente, o aumento no conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada, faz aumentar, principalmente, a porosidade fechada das peças cerâmicas. Ainda, dependendo da temperatura de

sinterização, o aumento no conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada também faz aumentar a porosidade aberta das amostras.

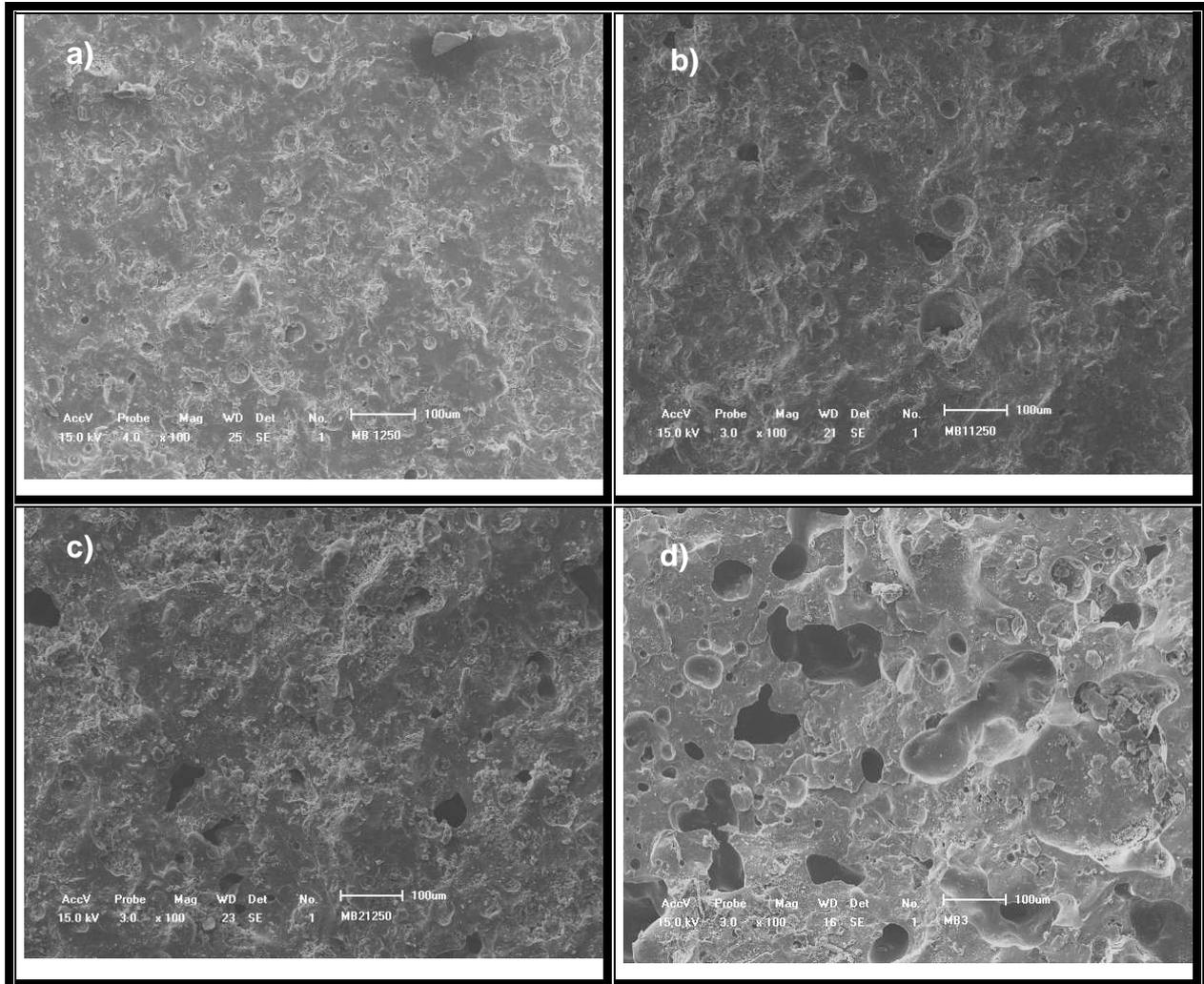


Figura 4.47 – Microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas em 1250 °C.

a) MB; b) MBI; c) MBII; e d) MBIII.

4.6- Sinterização dos corpos cerâmicos

4.6.1- Diagramas de gresificação

A densificação das massas cerâmicas foi monitorada através de diagramas de gresificação. A gresificação de massas cerâmicas é um parâmetro importante que permite inferir a evolução da microestrutura do material durante a sinterização. O diagrama de gresificação (Melchtiades et al., 1996) é a representação gráfica que permite acompanhar simultaneamente as variações do nível de porosidade aberta,

medida pela absorção de água (AA), e o grau de sinterização medido pela retração linear (RL) em função da temperatura de sinterização. Isto permite avaliar se determinada massa cerâmica é sensível à variações de temperatura e condições de processamento.

As Figuras 4.48 - 4.51 mostram os diagramas de gresificação para as diferentes massas cerâmicas formuladas no presente trabalho. A Figura 4.48 apresenta o diagrama de gresificação para a massa cerâmica MB, que corresponde a massa cerâmica de referência isenta de resíduo borra de petróleo encapsulada.

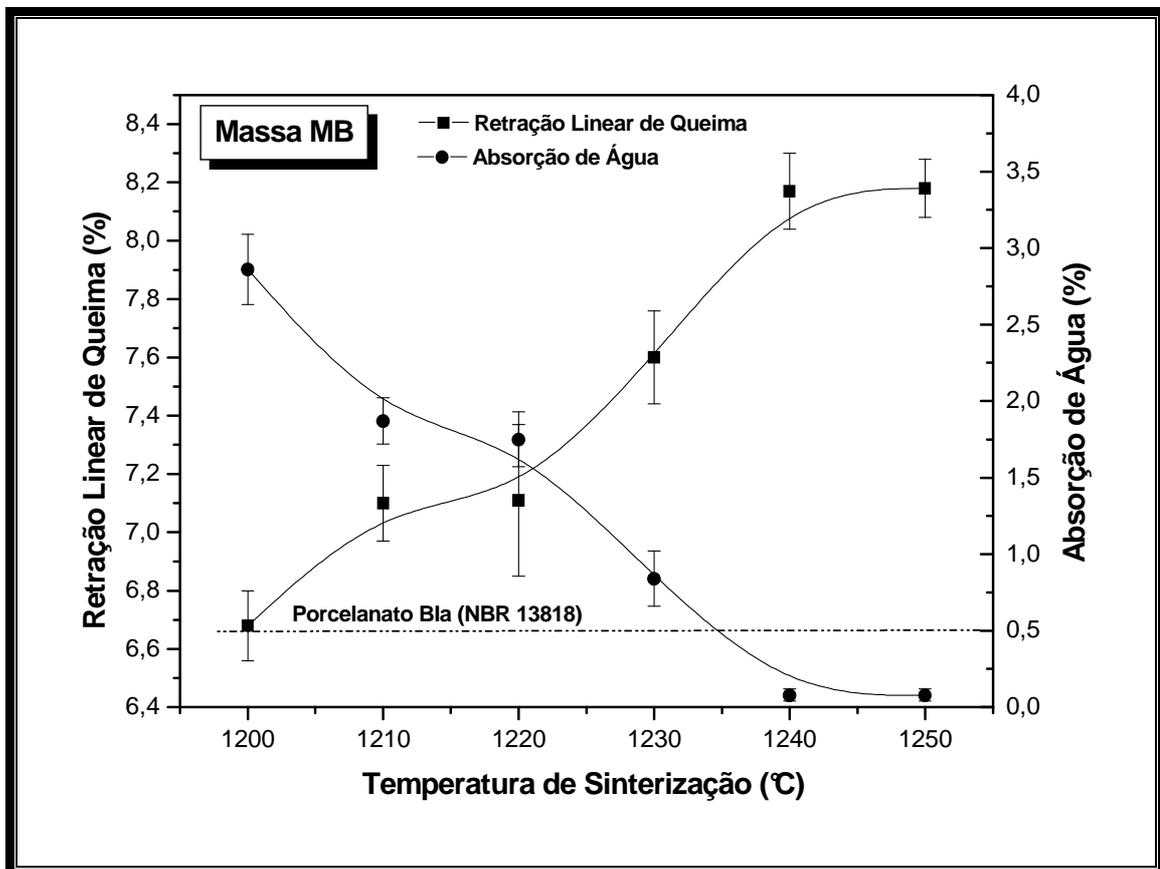


Figura 4.48 – Curva de gresificação para a massa cerâmica MB.

Pode-se notar que o diagrama de gresificação obtido para a massa cerâmica MB apresenta um perfil típico de grês porcelanato. A medida que se aumenta a temperatura de sinterização ocorre aumento da retração linear com concomitante diminuição da absorção de água (porosidade aberta ou interconectada). Este comportamento está fundamentalmente relacionado à maior formação de fase líquida. Esta fase líquida é originada principalmente da fusão das partículas de

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

Na região compreendida entre 1240 e 1250 °C pode-se observar que os valores de absorção de água e, principalmente, os valores de retração linear são mantidos próximos a um valor constante, isto é, estabilidade dimensional. Os valores de absorção de água são de 0,08 % em 1240 e 1250 °C. Os valores de retração linear são de 8,17 % em 1240 °C e 8,18 % em 1250 °C. Pode-se notar também que a partir de aproximadamente 1235 °C a massa cerâmica MB alcança, em termos de absorção de água, a especificação para grês porcelanato ($AA \leq 0,5\%$) (Norma NBR 13818). Em relação aos valores de retração linear é importante destacar que procura-se trabalhar comercialmente com valores de 5 a 7 % para peças cerâmicas de grês porcelanato consideradas de alta qualidade técnica e, entre 7 a 9 % para peças cerâmicas de grês porcelanato consideradas de boa qualidade. Assim, os valores de retração linear para a massa cerâmica MB se encontram dentro do intervalo de produção industrial classificado como sendo de boa qualidade.

A Figura 4.49 exibe o diagrama de gresificação obtido para a massa cerâmica MBI.

Inicialmente, pode-se observar que os valores de absorção de água não apresentam variações significativas para o conteúdo de 1,25 % em peso de resíduo que foi incorporado nessa massa cerâmica. Por outro lado, os valores de retração linear de queima tendem a diminuir com o conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. A razão para isto pode estar relacionada, principalmente, com a introdução de partículas de sulfato de bário (barita) e de quartzo presentes no resíduo borra de petróleo encapsulada. Esses materiais apresentam um comportamento não-plástico e diminuem o conteúdo de caulim nas massas cerâmicas, contribuindo para a diminuição da retração linear.

Os valores de absorção de água diminuem com o aumento da temperatura de sinterização, alcançando um valor mínimo de 0,06 % 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 aberta das

peças cerâmicas. Os valores retração linear das peças cerâmicas aumentam à medida que se aumenta a temperatura de sinterização até por volta de 1220 °C. Este comportamento também está associado à maior formação de fase líquida. Essa fase líquida além de preencher os poros diminuindo o volume dos mesmos, também adere às partículas sólidas e, conseqüentemente, provoca uma maior aproximação entre as mesmas, resultando em retração do corpo cerâmico na medida em que se aumenta a temperatura de sinterização. A partir de cerca de 1220 °C tem-se praticamente uma estabilidade dimensional. Embora em 1250 °C se observa uma diminuição do valor de retração linear.

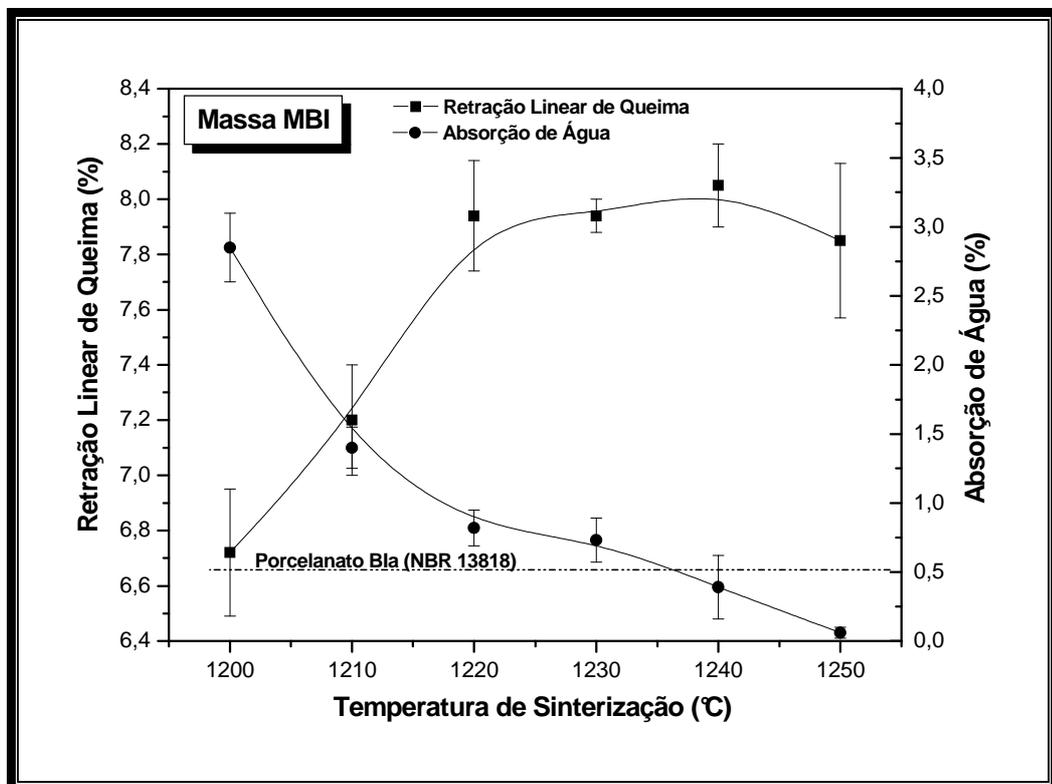


Figura 4.49 – Curva de gresificação para a massa cerâmica MBI.

A massa cerâmica MBI atinge em aproximadamente 1237 °C, em termos de absorção de água, a especificação para revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato (NBR 13818). Pode-se observar também que em 1240 °C os corpos cerâmicos apresentam 8,05 % de retração linear de queima e 0,39 % de absorção de água e, em 1250 °C esses valores são de 7,85 % para retração linear e 0,06 % para absorção de água. Em relação aos valores de retração linear de queima nas

temperaturas de 1240 °C e de 1250 °C é importante destacar que ambos se encontram dentro do intervalo de produção industrial classificado como de boa qualidade.

Vale observar ainda, na Figura 4.49, que a partir de 1240 °C, a retração linear apresenta uma ligeira redução. Isto pode estar relacionado ao aumento da porosidade fechada, conforme constatado nas micrografias das peças cerâmicas e, também, ao aumento da pressão interna do gás aprisionado nos interior dos poros. O aumento da pressão ocorre devido a diminuição do volume dos poros e também ao aumento da temperatura. O aumento da porosidade fechada pode ser atribuído à maior evolução de gases (maior geração de bolhas de gás) provenientes da decomposição de alguns componentes do resíduo borra de petróleo encapsulada durante a sinterização das peças cerâmicas. Por exemplo, tem-se o CO₂ proveniente da decomposição da matéria orgânica e do CaCO₃ presentes no resíduo, vapor d'água proveniente da decomposição do sulfato de cálcio presente no resíduo. De acordo com Ece e Nakagawa (2002) e Bragança e Bergman (2003), o aumento da porosidade fechada em porcelana pode estar associado ao O₂ liberado a partir da reação de Fe₂O₃ para Fe₃O₄. Como o resíduo borra de petróleo encapsulada utilizado no presente trabalho possui alto teor de Fe₂O₃, pode ser que o fato mencionado anteriormente também ocorra para as peças de grês porcelanato. Além disso, a desidroxilação dos grupos (OH) dos cristais de caulinita que começa em aproximadamente 500 °C, mas que podem ficar aprisionados na estrutura também podem contribuir para a formação de bolhas de gás. Esses gases ao ficarem aprisionados no corpo cerâmico contribuem para o aumento da porosidade fechada.

A diminuição nos valores de retração linear devido ao aumento da temperatura pode ser explicada pelo fato de que o aumento da pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros provoca um movimento contrário dificultando o avanço do fluxo laminar da fase vítrea. Isto pode resultar na diminuição da retração linear dos corpos cerâmicos. Isto também pode originar o fenômeno conhecido como inchamento dos poros. Este fenômeno leva à expansão do corpo cerâmico nos estágios finais de sinterização.

O comportamento de queda observado para a retração linear pode ser um indicativo de que a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada pode aumentar a porosidade das peças cerâmicas, principalmente, a porosidade fechada. Isso

corroborar com os resultados de MEV discutidos anteriormente. Isto pode acarretar a diminuição da retração linear de queima, a diminuição da massa específica aparente e até mesmo a diminuição da tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas. Ainda, teores elevados de incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada, dependendo da temperatura de sinterização, podem causar além do aumento de porosidade fechada, o aumento da porosidade aberta. Este comportamento também corrobora com as análises de MEV apresentadas anteriormente. Além disso, pode-se ter também formação de fase líquida em excesso, o que pode causar defeitos como a deformação piropelástica levando assim, à distorção ou empenamento da estrutura cerâmica.

A Figura 4.50 apresenta o diagrama de gresificação obtido para a massa cerâmica MBII.

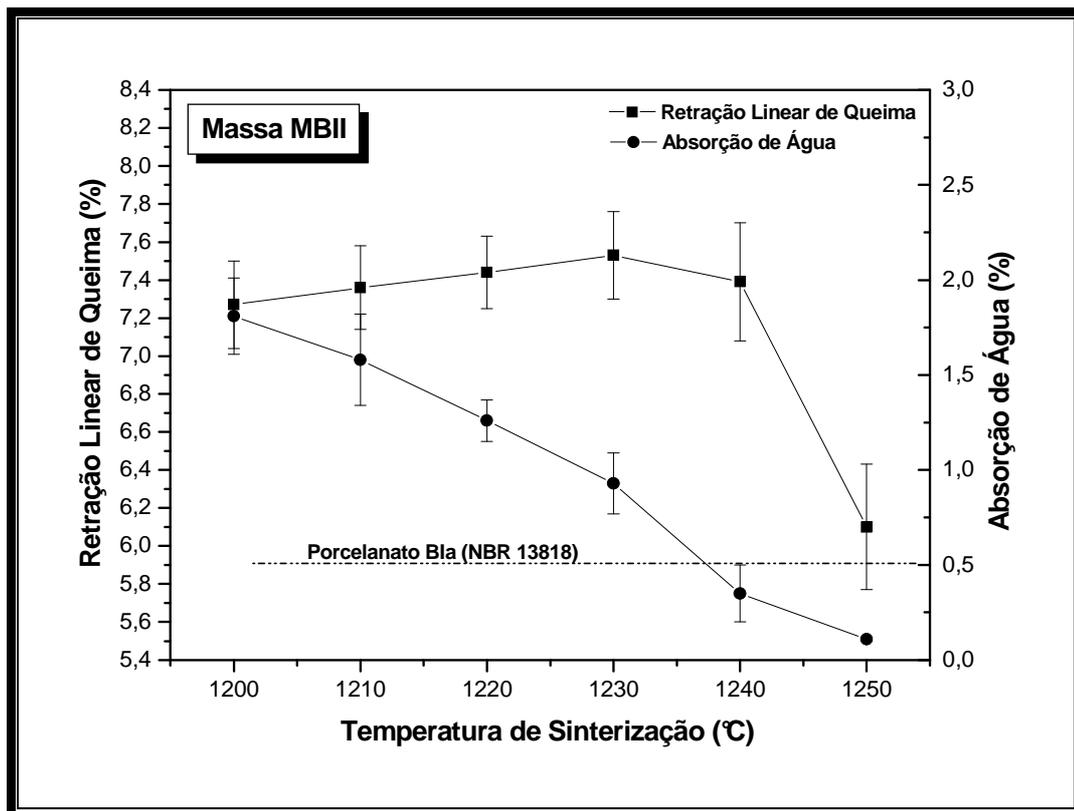


Figura 4.50 – Curva de gresificação para a massa cerâmica MBII.

Pode ser observado que a absorção de água apresenta uma redução significativa com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Os valores de retração linear de queima apresentam uma notável redução com o

aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Este comportamento também pode estar relacionado, principalmente, com a introdução de partículas de sulfato de bário (barita) e de quartzo presentes no resíduo borra de petróleo encapsulada.

Os valores de absorção de absorção de água diminuem com o aumento da temperatura de sinterização. Este comportamento também pode ser atribuído a maior formação de fase líquida com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores de retração linear apresentam pouca variação até por volta de 1240 °C. A partir dessa temperatura de sinterização a retração linear das peças cerâmicas sofre uma redução significativa. Este comportamento pode estar relacionado com a maior formação de porosidade fechada, conforme observado na Figura 4.40.

Em termos da absorção de água, a massa cerâmica MBII alcança as especificações para revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato em aproximadamente 1237 °C. Temperatura bem próxima às temperaturas observadas para as massas cerâmicas MB e MBI. Em 1240 °C o valor médio de absorção de água é de 0,35 % e em 1250 °C valor médio é de 0,11 %. Os valores de retração linear alcançam um valor máximo de 7,53 % em 1230 °C.

Na faixa de temperatura onde se tem a especificação em termos de absorção de água para revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato, os valores de retração linear se encontram dentro dos limites de utilização comercial. Em 1240 °C a retração linear apresenta um valor médio de 7,39 %, estando, portanto, dentro do intervalo classificado como de boa qualidade. Em 1250 °C a retração linear das peças cerâmicas apresenta um valor médio de 6,10 %, estando, portanto, dentro do intervalo classificado como de excelente qualidade técnica.

Pode ser observado também a partir da Figura 4.50 que a queda nos valores de retração linear é mais drástica do que a queda apresentada pela massa cerâmica MBI. Outro fato que se pode notar é que a queda na retração linear para a massa cerâmica MBII começa em 1240 °C, enquanto que para a massa cerâmica MBI a queda dos valores de retração linear começa por volta de aproximadamente 1250 °C. Esse comportamento pode ser atribuído, principalmente, ao maior conteúdo de resíduo adicionado à massa MBII que, provavelmente, leva a uma maior evolução de gases. Como visto nas micrografias de MEV a maior evolução de gases durante a sinterização devido ao aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo

encapsulada adicionado provoca um aumento de porosidade, principalmente, porosidade fechada (bolhas de gás). A presença de bolhas de gás na microestrutura do material cerâmico causa entre outros fatores diminuição na retração linear de queima.

A Figura 4.51 exibe o diagrama de gresificação da massa cerâmica MBIII.

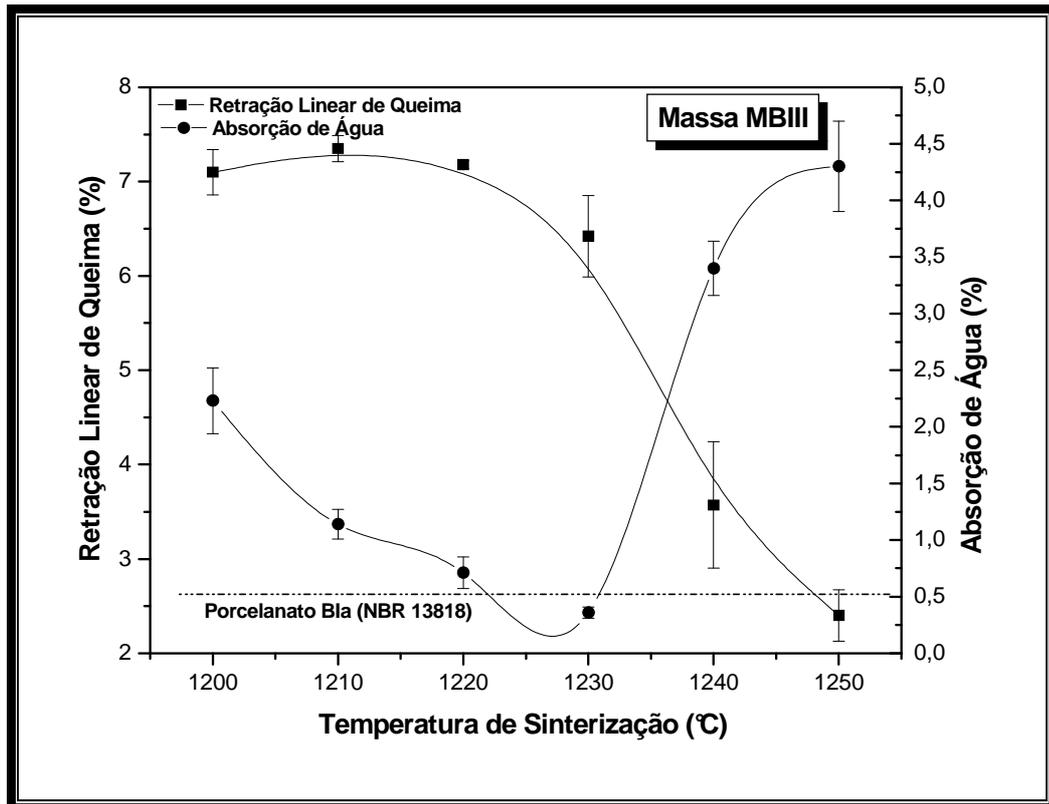


Figura 4.51 – Curva de gresificação para a massa cerâmica MBIII.

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

Inicialmente, pode-se observar a partir das Figuras 4.48, 4.49, 4.50 e 4.51 um aumento nos valores de absorção de água com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. A retração linear apresenta uma queda notável. A razão para este comportamento pode ser atribuída à presença de partículas de sulfato de bário e de quartzo existentes no resíduo. Este resultado está de acordo

com a caracterização das massas cerâmicas, a qual evidenciou a presença destes materiais nas massas cerâmicas.

A temperatura de sinterização influencia mais fortemente a retração linear e a absorção de água. A absorção de água diminui até por volta de 1230 °C. A partir de aproximadamente 1222 °C as peças cerâmicas alcançam a especificação para grês porcelanato, em termos, da absorção de água. Em 1230 °C a absorção de água apresenta um valor de 0,36 %. Este comportamento está relacionado à maior formação de fase líquida. Nenhuma mudança significativa ocorre para a retração linear até a temperatura 1220 °C. Na temperatura de 1230 °C as peças cerâmicas apresentam um valor de retração linear de queima de 6,42 %. Este valor está situado no intervalo de utilização comercial classificado como de excelente qualidade técnica.

A partir de 1220 °C ocorre uma queda drástica na retração linear das peças cerâmicas com súbito aumento nos valores de absorção de água. Tal comportamento está relacionado à maior evolução de gases, promovendo assim, maior formação de bolhas de gás e, conseqüentemente, maior porosidade fechada. Essa maior formação de porosidade fechada, como já mencionado, causa a diminuição da retração linear. Essa maior evolução de gases pode estar relacionada com o mecanismo de sinterização conhecido como crescimento de poro. O processo de sinterização é governado por diferentes mecanismos de sinterização. De acordo com a literatura (Dondi et al., 2003), os mecanismos de sinterização ativos na sinterização de massas cerâmicas para grês porcelanato são difusão superficial, fluxo viscoso e crescimento de poros. Este último mecanismo está associado ao fenômeno conhecido como inchamento de poros. Esse fenômeno causa a diminuição da taxa de sinterização, o que pode resultar em inchamento ou expansão do corpo cerâmico. Além disso, esse fenômeno também provoca o aumento do diâmetro dos poros. Esses resultados estão de acordo com as micrografias de MEV apresentadas anteriormente.

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

comportamento de sinterização. O perfil do diagrama de gresificação dessa massa cerâmica se aproxima do perfil do diagrama de gresificação de uma massa para revestimento poroso (classe BIII de acordo com a norma NBR 13818).

O diagrama de gresificação obtido para as peças da massa cerâmica MBIV não foi construído, devido a defeitos tais como deformação piropiástica (arqueamento da peça cerâmica sob a ação da gravidade) e ao fato das peças cerâmicas terem ficado grudadas no refratário do forno (reação química entre as peças cerâmicas e o suporte refratário de cordierita). Isso levou as peças cerâmicas a fraturarem ainda no interior do forno em toda a faixa de temperatura de sinterização. As peças cerâmicas obtidas a partir da massa MBIV, logo depois de retiradas do forno são mostradas na Figura 4.52. Pode ser observado que as peças cerâmicas apresentaram uma textura superficial bem rugosa. De acordo com a micrografia de MEV apresentada na Figura 4.42 (e) as peças cerâmicas apresentaram uma estrutura altamente porosa. A porosidade dessas peças (massa MBIV) é maior do que a porosidade apresentada para as peças referentes às massas MB, MBI, MBII e MBIII. Esta porosidade é formada por poros abertos e poros fechados. Além disso, os poros das peças cerâmicas referentes à massa MBIV sinterizada em 1200 °C são maiores do que os poros das peças cerâmicas das demais massas sinterizadas também em 1200 °C. Estes fatores podem ser indicativo de que a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada além de criar, aumenta a porosidade das peças cerâmicas. Além disso, estes fatores também podem indicar a ocorrência do fenômeno conhecido como inchamento de poros.

A deformação piropiástica que os corpos cerâmicos sofreram, pode estar relacionada à grande quantidade de fase vítrea formada e, principalmente, ao fato dessa fase vítrea ter sofrido redução de sua viscosidade. Provavelmente, o maior teor de óxidos fundentes apresentado pela massa cerâmica MBIV, conforme visto na Tabela 4.6, pode ter contribuído para maior formação de fase vítrea. Além disso, a ação de óxidos tais como o CaO pode ter influenciado a formação de fase vítrea, no sentido de ter promovido uma maior solubilização de partículas sólidas tais como o quartzo livre e, com isso, contribuído também para uma maior formação de fase vítrea. A diminuição da viscosidade da fase vítrea formada pode estar associada com reações enérgicas provocadas por óxidos como o CaO.

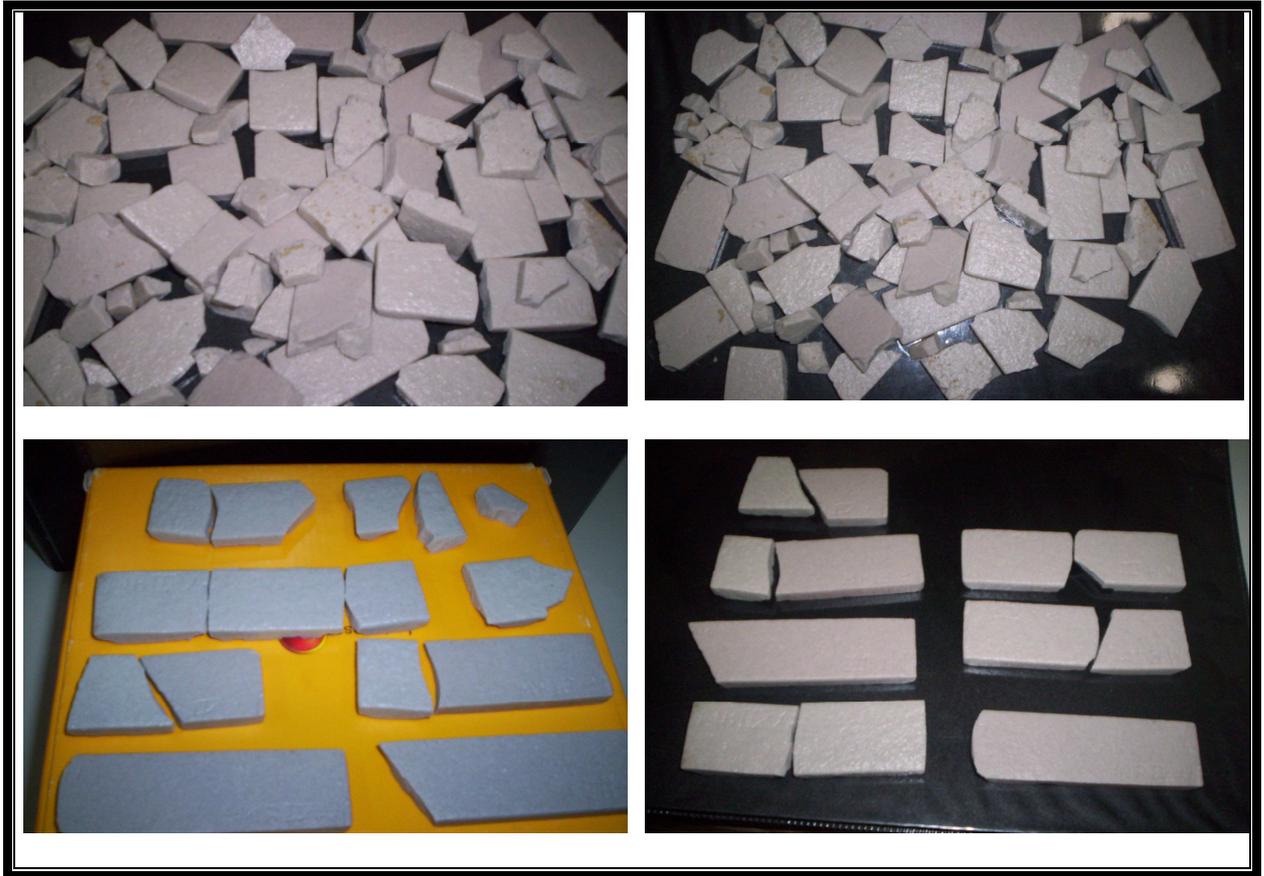


Figura 4.52 – Peças cerâmicas da massa MBIV após sinterização.

A fratura das peças cerâmicas, provavelmente, ocorreu na etapa de resfriamento. Como mencionado anteriormente, os corpos-de-prova reagiram com os apoios do suporte refratário do forno, ficando grudados no mesmo. Isso, provavelmente, pode ter provocado o surgimento de concentradores de tensões, tais como microtrincas. Esses concentradores de tensão podem ter intensificado as tensões induzidas que surgem na etapa de resfriamento, principalmente, as tensões que surgem devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica das peças cerâmicas e do suporte refratário do forno, levando assim à fratura das peças cerâmicas. A Figura 4.53 mostra os detalhes das partes do refratário do forno que ficaram grudadas nos corpos-de-prova. Pode-se observar claramente que os corpos cerâmicos reagiram com o suporte refratário do forno durante o processo de sinterização.

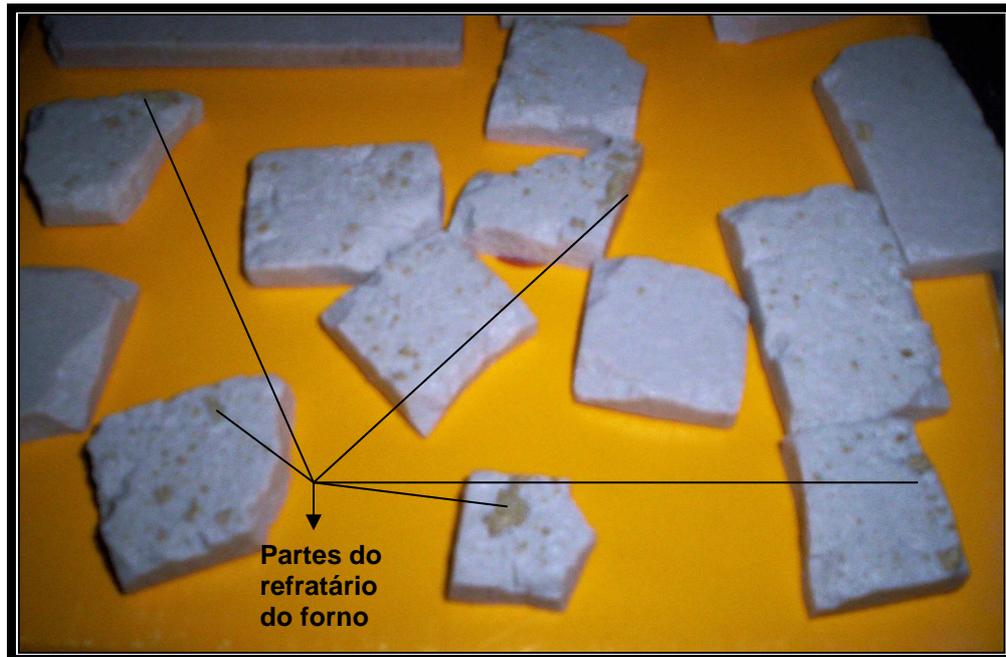


Figura 4.53 – Partes do suporte refratário do forno grudadas nas peças cerâmicas (massa cerâmica MBIV).

A Figura 4.54 mostra com detalhes os pontos concentradores de tensões que surgiram durante a sinterização das peças cerâmicas. Provavelmente, a presença desses defeitos contribuiu para a fratura das peças.



Figura 4.54 – Pontos concentradores de tensões (massa cerâmica MBIV).

Diante do que foi discutido anteriormente, pode-se notar que a introdução do resíduo borra de petróleo encapsulada provoca mudanças significativas no comportamento de sinterização das massas cerâmicas, principalmente, quando adicionada em altos teores. Entre as principais mudanças ocorridas, principalmente, para os teores de resíduo borra de petróleo encapsulada de 5 % e 10 % em peso, pode-se destacar: i) o considerável aumento de porosidade fechada e o surgimento de porosidade aberta; e, ii) a influência na viscosidade da fase vítrea levando ao surgimento de deformação pirolástica e, conseqüente fratura do corpo cerâmico. É de fundamental importância notar que as massas cerâmicas MBI e MBII, assim como a massa cerâmica padrão (massa MB), atingiram, em termos do parâmetro absorção de água, a especificação para revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato em temperaturas bem próximas, mantendo essa especificação para as temperaturas de 1240 e 1250 °C. E ainda, os valores de retração linear estão dentro dos limites considerados bons para a utilização comercial.

4.6.2– Propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos sinterizados

Os resultados de porosidade aparente, porosidade fechada e porosidade total das peças cerâmicas estudadas são mostrados na Tabela 4.13. A partir desses dados foram elaborados gráficos de porosidade aparente, porosidade fechada e porosidade total em função do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada e da temperatura de sinterização que são mostrados nas Figuras 4.55 – 4.60. Os resultados de porosidades referentes aos corpos-de-prova contendo 10 % em peso de borra de petróleo encapsulada não são apresentados devido aos defeitos que os corpos-de-prova sofreram durante sinterização. Isso dificultou a determinação das porosidades.

As Figuras 4.55 e 4.56 apresentam os dados de porosidade fechada dos corpos cerâmicos em função do conteúdo de resíduo e da temperatura de sinterização, respectivamente.

A porosidade fechada é formada por poros que não estão conectados com a superfície (poros fechados). Esses poros podem ser formados pelo fechamento dos poros abertos devido à evolução do ciclo térmico, pelo aprisionamento do gás (ar) existente no interior do corpo cerâmico que não saiu da estrutura durante a compactação e, principalmente, durante a evolução da sinterização, devido à

formação de gases que ficam aprisionados na estrutura. Esses gases formados durante a evolução da sinterização são provenientes, principalmente, de reações que ocorrem entre os componentes das massas cerâmicas (decomposição de minerais e desidroxilação, oxidação de matéria orgânica).

A partir da Figura 4.55 pode-se observar que a porosidade fechada das peças cerâmicas aumenta com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada, para todas as temperaturas de sinterização utilizadas. Isso está de acordo com as micrografias de MEV apresentadas anteriormente.

Tabela 4.13 – Dados das porosidades aparente, fechada e total das peças cerâmicas.

MC	T	Porosidade	Porosidade	Porosidade
	(°C)	Aparente (%)	Fechada (%)	Total (%)
MB	1200	7,74 ± 0,54	2,51 ± 1,10	10,25 ± 1,10
	1210	4,72 ± 0,50	2,89 ± 0,80	7,61 ± 0,80
	1220	4,14 ± 0,65	3,01 ± 1,04	7,15 ± 1,04
	1230	3,43 ± 0,28	5,48 ± 1,42	8,91 ± 1,40
	1240	1,70 ± 0,46	7,13 ± 0,06	8,83 ± 1,32
	1250	1,28 ± 0,55	5,93 ± 0,06	7,21 ± 0,06
MBI	1200	6,68 ± 0,67	2,82 ± 0,70	9,50 ± 0,70
	1210	4,25 ± 0,52	4,70 ± 0,20	8,95 ± 0,20
	1220	3,14 ± 0,67	5,41 ± 1,83	8,55 ± 1,83
	1230	2,94 ± 0,49	5,60 ± 1,69	9,03 ± 1,70
	1240	2,57 ± 0,77	7,85 ± 0,50	9,55 ± 0,50
	1250	0,30 ± 0,42	10,31 ± 1,61	11,59 ± 1,61
MBII	1200	4,66 ± 0,17	5,07 ± 1,10	9,73 ± 1,10
	1210	4,14 ± 0,53	5,10 ± 0,80	9,24 ± 0,80
	1220	3,72 ± 0,25	6,23 ± 2,09	9,95 ± 2,09
	1230	2,77 ± 0,47	6,52 ± 3,33	9,29 ± 3,30
	1240	1,26 ± 0,54	8,44 ± 0,32	9,70 ± 0,32
	1250	0,51 ± 0,06	13,69 ± 1,62	14,20 ± 1,62
MBIII	1200	4,98 ± 0,45	6,67 ± 2,00	11,65 ± 2,00
	1210	3,75 ± 0,14	8,68 ± 2,00	12,43 ± 2,00
	1220	3,07 ± 0,22	9,44 ± 0,94	12,51 ± 0,94
	1230	1,49 ± 0,26	13,56 ± 2,59	15,05 ± 2,60
	1240	4,31 ± 0,48	24,47 ± 1,42	28,79 ± 1,42
	1250	4,58 ± 0,32	25,94 ± 1,75	30,52 ± 1,75

T: Temperatura máxima de sinterização; MC: Massas Cerâmicas;

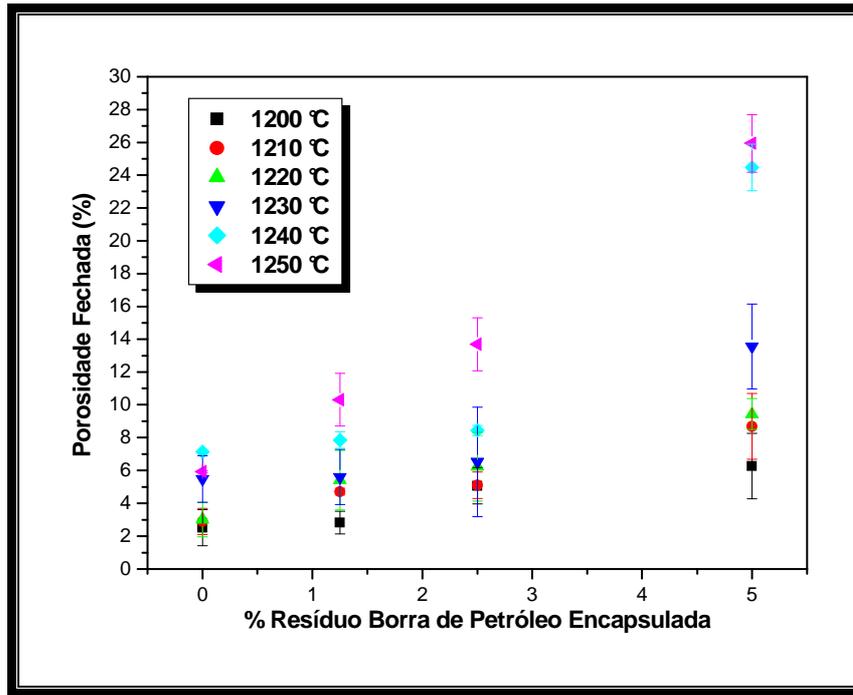


Figura 4.55 – Porosidade fechada em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

A Figura 4.56 mostra os dados de porosidade fechada em função da temperatura de sinterização.

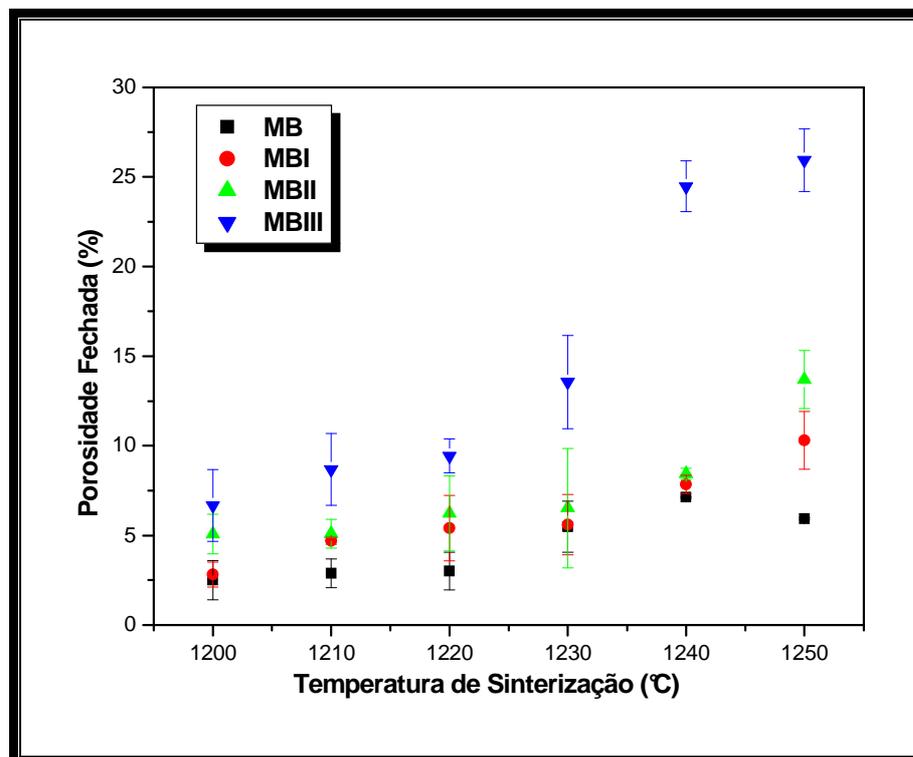


Figura 4.56 – Porosidade fechada em função da temperatura de sinterização.

Pode ser observado que a porosidade fechada das peças cerâmicas aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Esse aumento é mais acentuado para um conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada igual a 5 % em peso e nas temperaturas de 1240 e 1250 °C. Isso pode ser constatado a partir da Figura 4.56 e, principalmente, a partir das micrografias apresentadas nas Figuras 4.38 – 4.41. A razão para isto se deve a maior evolução de gases que ocorre com o aumento da temperatura. Pode-se observar também que as peças cerâmicas referentes à massa MB (massa padrão) possuem os menores valores de porosidade fechada. Esse tipo de porosidade, para a massa MB, pode ter sido formada devido aos seguintes fatores:

- a) Fechamento parcial da porosidade aberta;
- b) Aprisionamento de ar que fica disperso pelo volume do corpo cerâmico;
- c) Aprisionamento dos grupos (OH) evoluídos na forma de vapor, os quais são resultantes da desidroxilação da estrutura do argilomineral caulinita;
- d) Aprisionamento do oxigênio (O_2) liberado a partir da reação de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 ; e
- e) Aprisionamento de bolhas de gás provenientes das regiões do feldspato que contêm grupos OH e nitrogênio (Bragança e Bergman, 2004).

A formação e, principalmente, o aumento da porosidade fechada das peças cerâmicas referentes às massas MBI, MBII e MBIII pode ser devido aos seguintes fatores:

- a) Fechamento parcial da porosidade aberta;
- b) Aprisionamento de ar que fica disperso pelo volume do corpo cerâmico;
- c) Aprisionamento da água na forma de vapor devido à decomposição do sulfato de cálcio;
- d) Aprisionamento do CO_2 formado durante a combustão de matéria orgânica e decomposição de hidrocarbonetos;

- e) Aprisionamento dos grupos (OH) evoluídos na forma de vapor da estrutura do argilomineral caulinita;
- f) Aprisionamento do CO₂ liberado da decomposição do carbonato de cálcio;
- g) Aprisionamento do oxigênio (O₂) liberado a partir da reação de Fe₂O₃ para Fe₃O₄.
- h) Aprisionamento de bolhas de gás provenientes das regiões do feldspato que contêm grupos OH e nitrogênio (Bragança e Bergman, 2004).

O aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada nas massas cerâmicas, pode provocar o aumento de componentes como matéria orgânica e hidrocarbonetos presentes no resíduo. Isto pode ser evidenciado pelo aumento da perda ao fogo das massas cerâmicas com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada (Tabela 4.6). E, principalmente, aumento dos componentes sulfato de cálcio e carbonato de cálcio, o qual pode ser evidenciado com o aumento de CaO nas massas cerâmicas, conforme mostrado na Tabela 4.6. Além dos componentes citados anteriormente, tem-se também o aumento de hematita nas massas cerâmicas com o aumento do resíduo borra de petróleo encapsulada, conforme mostrado na Tabela 4.6. Esses componentes ao se decomporem em função do aumento da temperatura liberam gases. Assim, o incremento da porosidade fechada com a temperatura de sinterização se deve, provavelmente, à maior formação/evolução de gases dos componentes das massas cerâmicas. Grande parte desses gases formados, provavelmente, ficam aprisionados na estrutura impedidos de sair, mais precisamente na fase vítrea formada. Os fatos mencionados acima também podem explicar o fato da massa cerâmica MBIII possuir os maiores valores de porosidade fechada, principalmente, nas temperaturas de 1240 e 1250 °C.

O comportamento da porosidade aparente em função do percentual de resíduo borra de petróleo encapsulada é mostrado na Figura 4.57. Pode-se observar que aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada tende a diminuir a porosidade aparente das peças cerâmicas. Para um conteúdo de 2,5 % em peso de resíduo adicionado ocorre uma redução significativa nos valores de porosidade aparente. Aumentando-se o conteúdo de resíduo na massa cerâmica,

nota-se uma tendência de aumento da porosidade aparente, sendo 2,5 % seu valor limite. O comportamento da porosidade aparente segue o mesmo comportamento da absorção de água.

O comportamento da porosidade aparente em função da temperatura de sinterização é mostrado na Figura 4.58. Pode ser observado que a porosidade aparente das peças cerâmicas em função da temperatura de sinterização também segue o mesmo comportamento observado para a absorção de água.

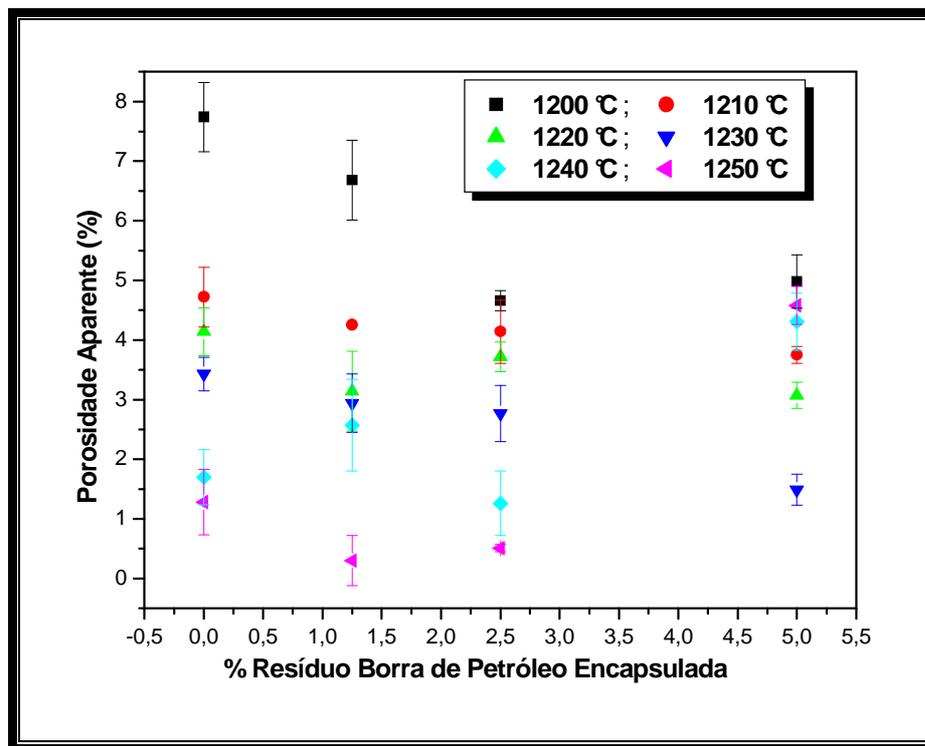


Figura 4.57 – Porosidade aparente em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

Nota-se que a porosidade aparente das peças cerâmicas referentes às massas MB, MBI e MBII diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Para a massa MBIII, entanto, a porosidade aparente diminui com o aumento da temperatura até cerca de 1230 °C. Este comportamento está relacionado com uma maior formação de fase líquida. Acima de 1230 °C ocorre um aumento da porosidade aparente. A razão para isto pode estar relacionada ao fenômeno de inchamento dos poros, o qual provoca como visto anteriormente, aumento da absorção de água e, conseqüentemente, aumento da porosidade aberta das peças

cerâmicas. A partir dos resultados mostrados anteriormente, pode-se observar que um conteúdo de 5 % em peso de resíduo provoca não somente um aumento expressivo na porosidade fechada, como também um aumento na porosidade aberta das peças cerâmicas, principalmente nas temperaturas de 1240 e 1250 °C. Esses resultados corroboram com as micrografias apresentadas na Figura 4.41.

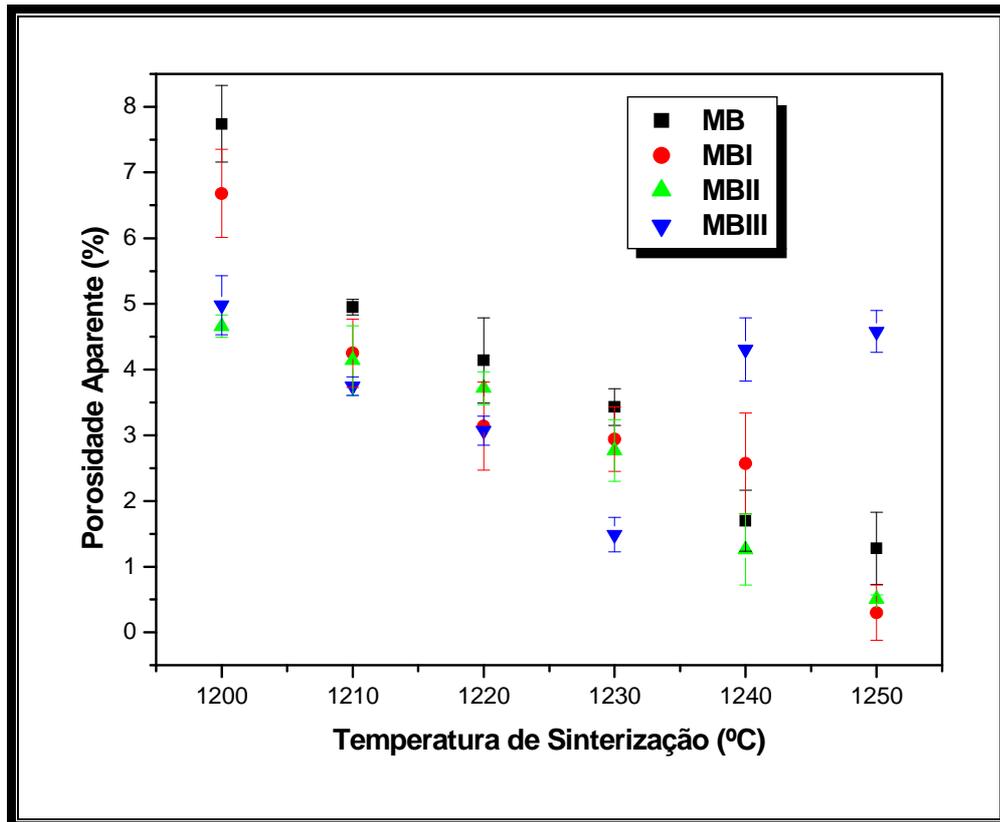


Figura 4.58 – Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização.

A porosidade total das peças cerâmicas em função do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada é apresentada na Figura 4.59. A porosidade total corresponde a soma das porosidades aberta e fechada. Pode-se notar que a porosidade total aumenta com o conteúdo de resíduo. O aumento da porosidade total pode estar relacionado, principalmente, ao aumento de porosidade fechada causado pela introdução do resíduo borra de petróleo encapsulada na massa cerâmica. Esse aumento é mais acentuado para as peças cerâmicas referentes à massa MBIII. Esse comportamento pode ser atribuído, principalmente, ao maior aumento de porosidade fechada e também ao aumento de porosidade aberta.

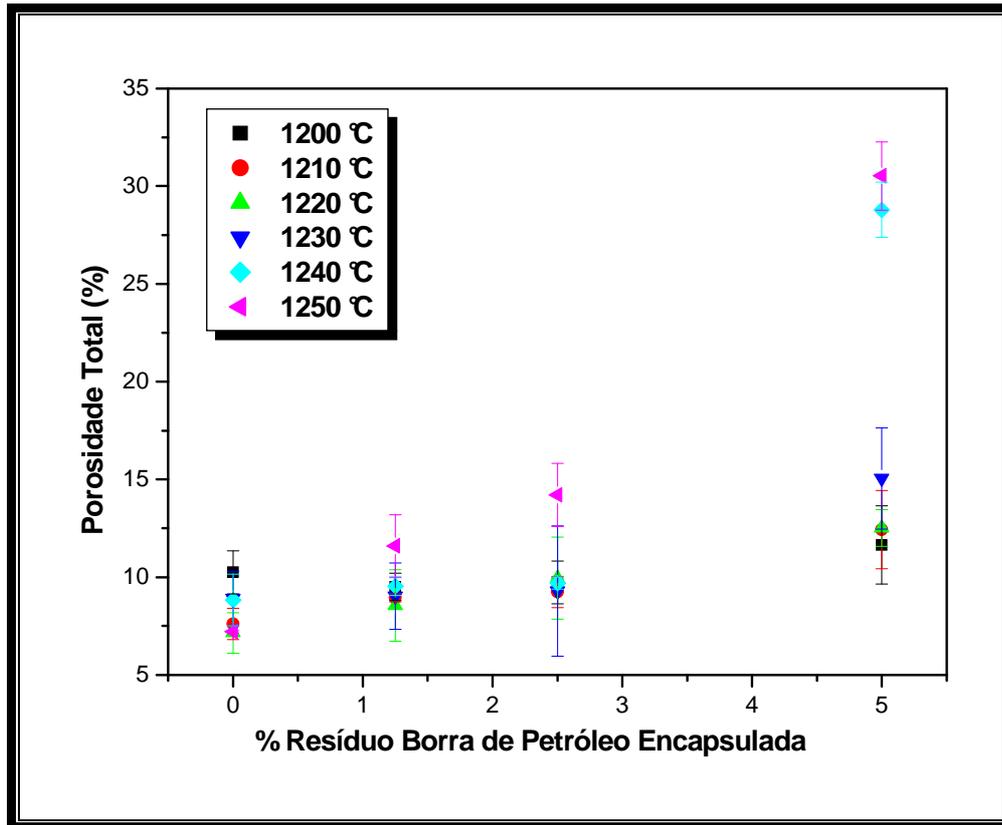


Figura 4.59 – Porosidade total em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

A Figura 4.60 mostra o comportamento da porosidade total em função da temperatura de sinterização. Pode-se observar claramente que a porosidade total das peças cerâmicas referentes à massa MB apresenta uma tendência de queda com o aumento da temperatura de sinterização. Aumentando-se o conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada para 1,25 % em peso (massa MBI) nota-se um pequeno aumento na porosidade total das peças cerâmicas com o aumento da temperatura. Este aumento de porosidade total pode ser explicado pelo aumento da porosidade fechada. Para um teor de resíduo de 2,5 % em peso também ocorre um aumento na porosidade total das peças cerâmicas com o aumento da temperatura de sinterização. Para um teor de resíduo igual a 5 % em peso o aumento é mais acentuado, principalmente, nas temperaturas de 1240 e 1250 °C. Este comportamento está fundamentalmente relacionado com o aumento da porosidade fechadas das peças cerâmicas com o aumento da temperatura de sinterização. Para as peças cerâmicas da massa MBIII, o aumento da porosidade total é mais acentuado devido a um maior aumento da porosidade fechada. Além disso, o

aumento mais expressivo da porosidade total nas temperaturas de 1240 e 1250 °C se deve também ao aumento da porosidade aberta que ocorre nestas temperaturas de sinterização.

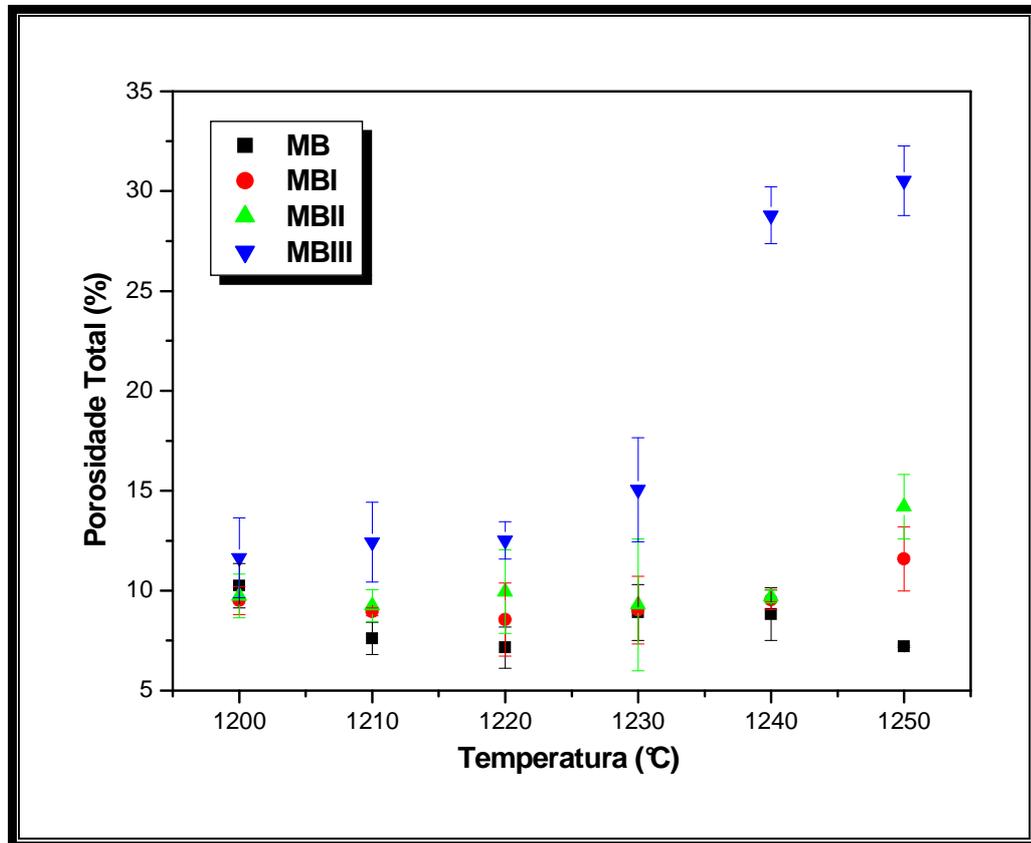


Figura 4.60 – Porosidade total em função da temperatura de sinterização.

A Figura 4.61 mostra a evolução das porosidades aparente, fechada e total das peças cerâmicas estudadas em função da temperatura de sinterização. Observa-se que, até temperaturas próximas a 1220 °C, a porosidade total se relaciona quase que exclusivamente com a porosidade aberta.

Verifica-se que, com o aumento da temperatura, a medida que a porosidade aberta vai diminuindo (aproximando-se de zero), a porosidade total passa a se relacionar com a porosidade fechada. Para a massa cerâmica MB existe um decréscimo no valor da porosidade fechada e, portanto, da porosidade total. De acordo com Arantes et al. (2001), este ponto de mínimo representa o ponto ideal de queima do produto, no que diz respeito à porosidade. Para a massa cerâmica MBIII a porosidade total também se relaciona com a porosidade aberta, principalmente

nas temperaturas de 1240 e 1250 °C. Este comportamento está relacionado com o aumento da porosidade aberta devido ao fenômeno conhecido como inchamento de poros. Isso contribui para explicar o aumento expressivo observado para a porosidade total das peças cerâmicas referentes à massa MBIII.

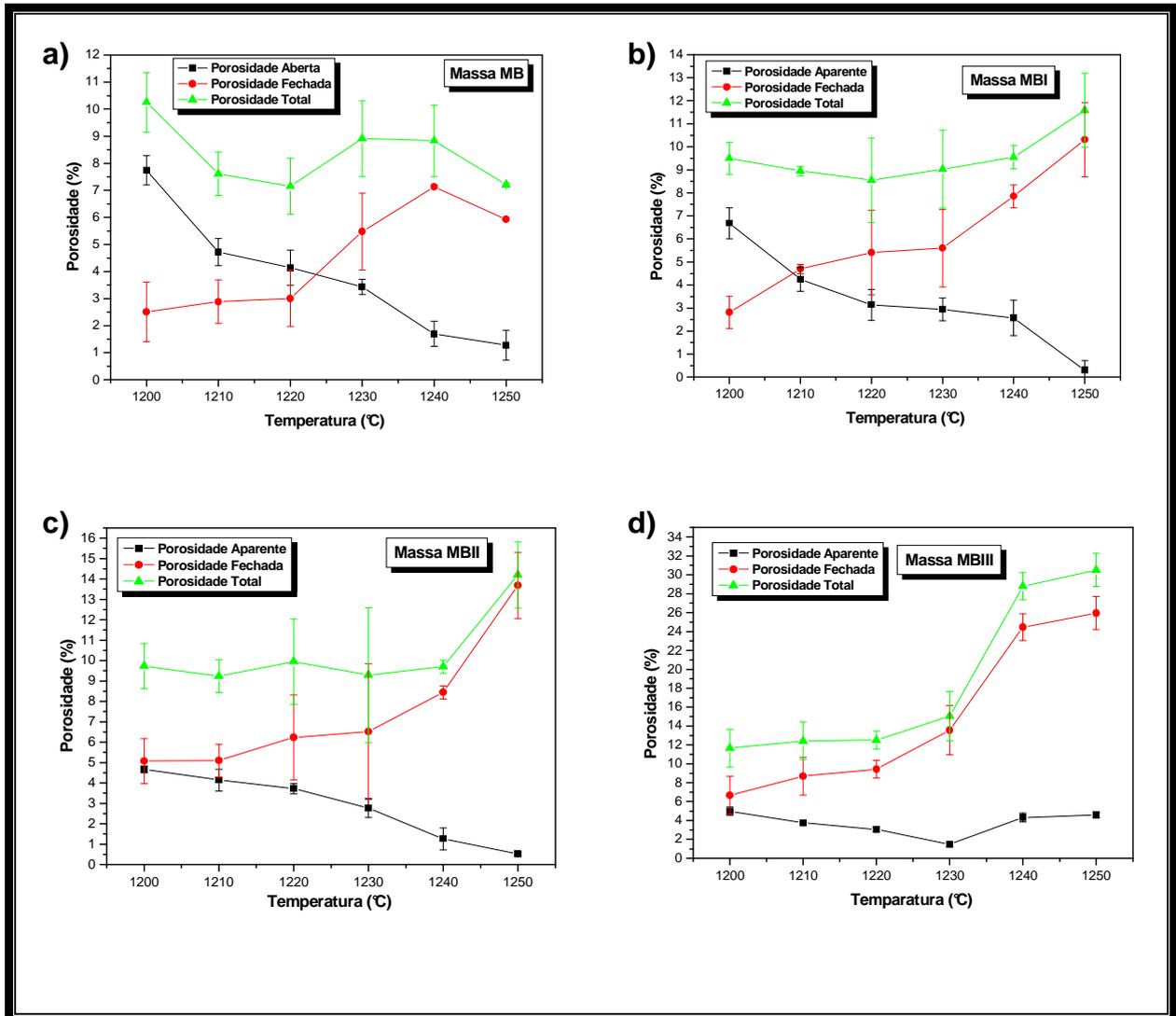


Figura 4.61 – Evolução das porosidades aberta, fechada e total em função da temperatura de sinterização.

A massa específica aparente como função do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada é mostrada na Figura 4.62. Verifica-se que a adição de resíduo borra de petróleo encapsulada até um conteúdo de 2,5 % em peso não provoca mudanças significativas nos valores de massa específica aparente.

Contudo, as peças cerâmicas com 5 % em peso de resíduo tendem a apresentar menores valores de massa específica aparente.

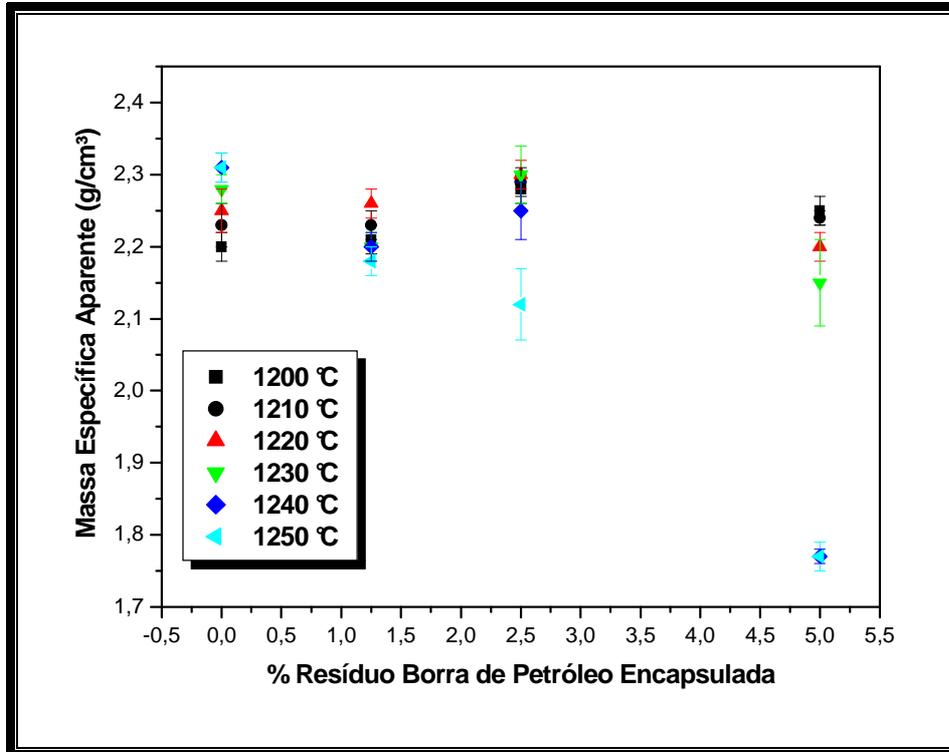


Figura 4.62 – Massa específica aparente em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

Para melhor visualizar o efeito da temperatura de sinterização sobre a massa específica aparente das peças cerâmicas é apresentada a Figura 4.63.

Distintos comportamentos para a massa específica aparente em função da temperatura de sinterização podem ser observados. Para a massa cerâmica MB ocorre um aumento nos valores de massa específica aparente com aumento da temperatura de sinterização. Este comportamento está fundamentalmente relacionado com maior formação de fase líquida com o aumento da temperatura de sinterização. Além disso, a melhor distribuição da fase líquida pela estrutura das peças cerâmicas com o aumento da temperatura, conforme observado na Figura 4.38, também contribui para o aumento da massa específica aparente.

Para a massa cerâmica MBI (massa com 1,25 % em peso de resíduo), pode ser observado que ocorre um aumento na massa específica aparente das peças

cerâmicas até por volta de 1220 °C. Este comportamento pode ser explicado pela formação de maior quantidade de fase líquida. Além disso, nesta faixa de temperatura (1200 – 1220 °C), os valores de massa e específica aparente para a massa MBI são praticamente iguais aos valores de massa específica para a massa MB. Acima de 1220 °C pode ser observado uma redução nos valores de massa específica aparente das amostras MBI com o aumento da temperatura de sinterização. Pode ser observado também que os valores de massa específica aparente para essa massa cerâmica são menores que os valores de massa específica aparente da massa MB. Essa redução pode ser atribuída à maior formação de porosidade, principalmente, porosidade fechada que ocorre tanto com o aumento da temperatura quanto com o aumento do teor de resíduo borra de petróleo encapsulada, conforme constatado a partir da análise microestrutural e dos resultados de porosidade.

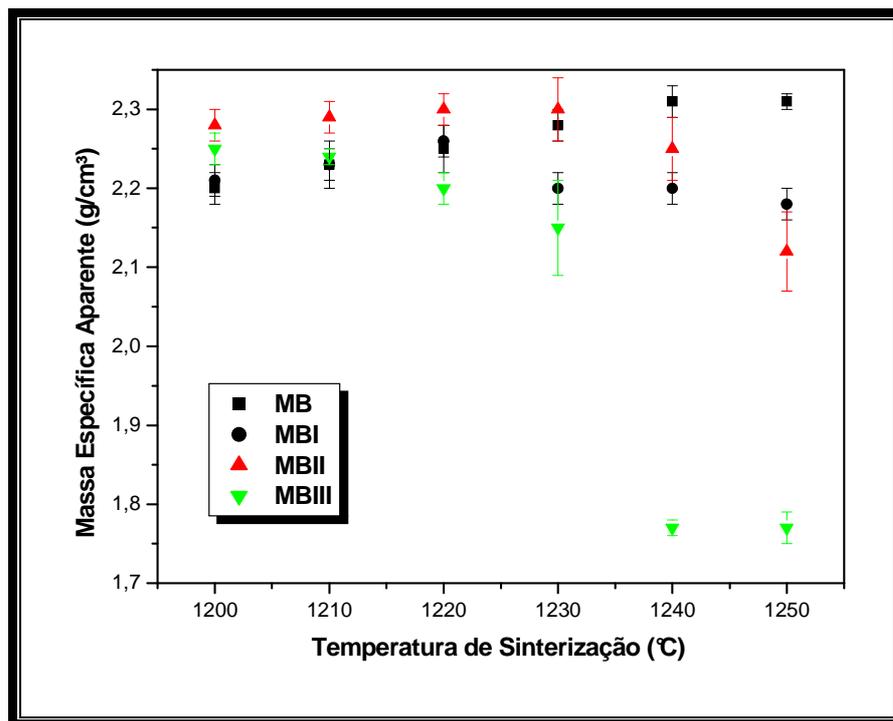


Figura 4.63 – Massa específica aparente em função da temperatura de sinterização.

Aumentando-se o teor de resíduo borra de petróleo encapsulada para 2,5 % em peso (massa MBII), verifica-se um aumento nos valores de massa específica aparente até cerca de 1230 °C. Este aumento pode ser explicado pela maior

formação de fase líquida com a temperatura de sinterização e, principalmente, devido ao maior conteúdo de materiais fundentes presentes no resíduo borra de petróleo encapsulada. Acima desta temperatura de sinterização verifica-se uma redução na massa específica das peças cerâmicas da massa MBII. Essa redução também pode estar relacionada, principalmente, com uma maior formação de porosidade, conforme Figura 4.40 e resultados de porosidade.

Para a massa cerâmica MBIII nota-se uma tendência de queda nos valores de massa específica aparente para toda a faixa de temperatura de sinterização. Essa redução é mais expressiva a partir da temperatura de 1230 °C. Este comportamento está fundamentalmente relacionado com uma a formação de porosidade, principalmente, porosidade fechada, conforme constatado a partir da análise microestrutural e dos resultados de porosidade apresentados anteriormente. Essa maior formação de porosidade pode ser devido à evolução e aprisionamento de gases na estrutura cerâmica. A redução mais expressiva na massa específica aparente pode ser devido ao maior conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Com isso, a evolução de gases é maior, gerando então maior quantidade de porosidade fechada. E, devido ao inchamento de poros, têm-se também o aumento de porosidade aberta conforme mostrado na Figura 4.41 e na Tabela 4.13. A redução mais expressiva nos valores de massa específica aparente também pode ser atribuída ao aumento do diâmetro dos poros devido à expansão do gás aprisionado no interior dos mesmos. Isto além de causar diminuição na retração linear, dificulta também a densificação da estrutura, que é refletida na redução dos valores de massa específica aparente. Este comportamento pode ser devido ao confronto entre os gases aprisionados no interior dos poros e o avanço do fluxo laminar da fase vítrea.

A tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas em função do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada é mostrada na Figura 4.64. Pode ser observado que a tensão de ruptura à flexão apresenta uma tendência de queda com a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada. Este comportamento pode estar relacionado, principalmente, com a porosidade criada com a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada na massa cerâmica. Além disso, com a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada na massa cerâmica ocorre também a introdução de partículas de materiais não-plásticos como, partículas de sulfato de bário (barita) e de quartzo. Estas partículas podem estar introduzindo

trincas e também porosidade no corpo cerâmico, principalmente devido ao deslocamento e fratura das mesmas. Isso pode estar contribuindo para a queda nos valores de tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas. Ainda, as trincas também podem ser resultado das tensões surgidas devido a diferença entre os coeficientes de expansão térmica destas partículas e da matriz vítrea. Esses defeitos (poros e trincas) por funcionarem como concentradores de tensões diminuem a tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas.

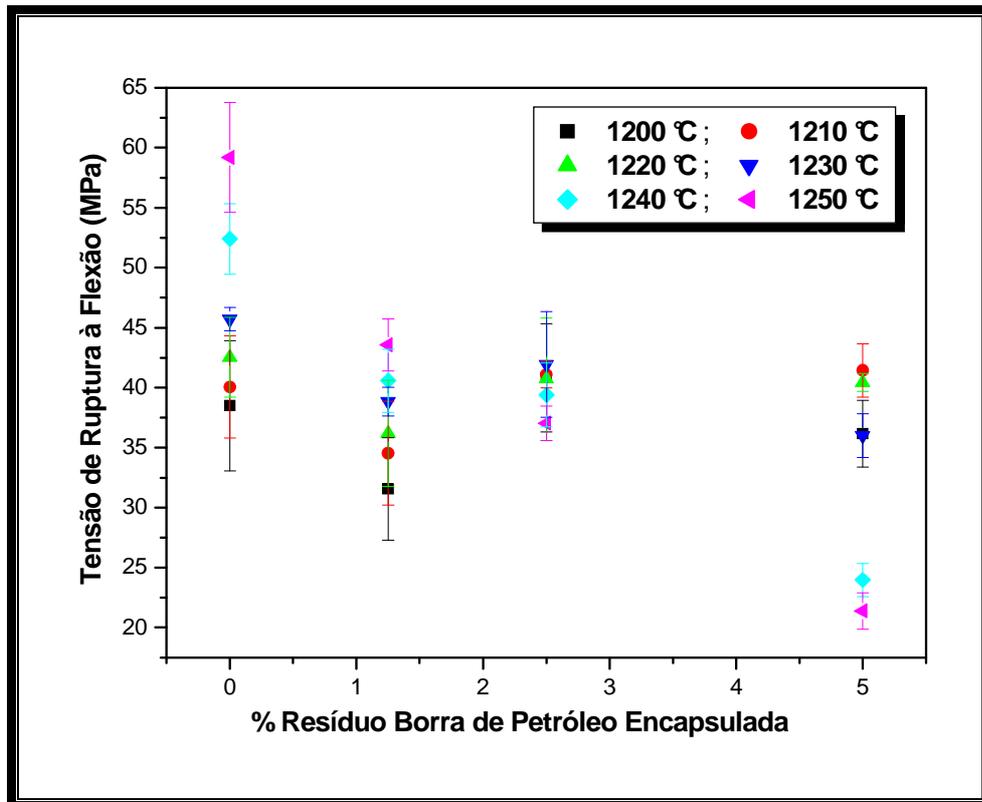


Figura 4.64 – Tensão de ruptura à flexão em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

Os dados de tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização são mostrados na Figura 4.65. Pode ser observado que a tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas referentes à massa MB aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Este comportamento deve-se, sobretudo, à formação de maior quantidade de fase vítrea que preenche os poros, e quando resfriado, tende a unir e aproximar as partículas da peça sinterizada, tornando-a mais densa e, conseqüentemente, mais resistente.

Para a massa cerâmica MBI pode ser observado que a tensão de ruptura também aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Este comportamento está fundamentalmente relacionado com a maior formação de fase líquida. Pode ser observado também que os valores de tensão de ruptura da massa cerâmica MBI são inferiores aos valores de tensão de ruptura da massa padrão em toda a faixa de temperatura de sinterização. A razão para isso pode ser explicada pela maior porosidade, principalmente, porosidade fechada, existente nas peças MBI.

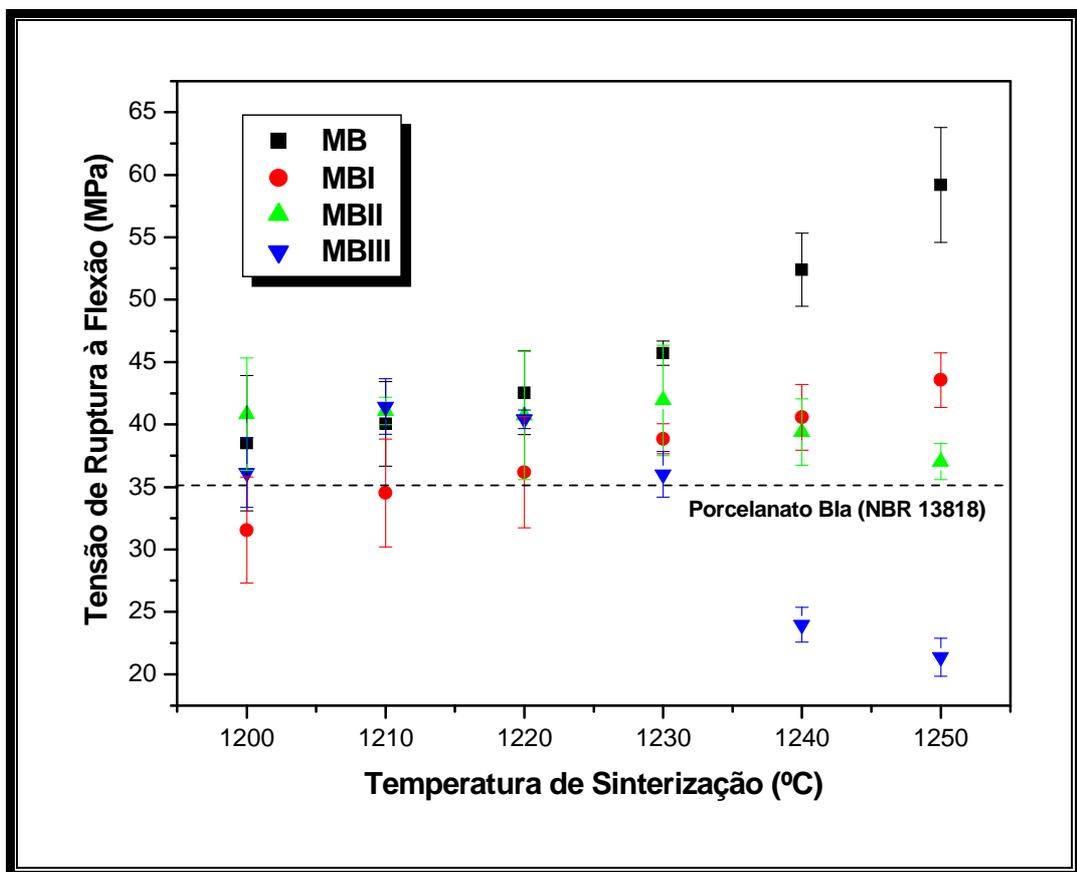


Figura 4.65 – Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização.

Para a massa cerâmica MBII nota-se que a tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas permanece praticamente inalterada até cerca de 1230 °C. Pode ser observado também que os valores de os valores de tensão de ruptura à flexão são superiores aos valores de tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas referentes à massa MBI até por volta de 1230 °C. A partir de 1230 °C pode ser

observado uma queda na tensão de ruptura. Essa queda pode estar relacionada com a maior porosidade formada para essa massa cerâmica, conforme mostrado na Figura 4.40 e conforme os dados de porosidade mostrados na Tabela 4.13. .

Para a massa cerâmica MBIII pode ser observado uma queda expressiva nos valores de tensão de ruptura à flexão a partir de 1230. Este comportamento pode estar relacionado à maior porosidade gerada. No caso dessa massa cerâmica, a queda nos valores da tensão de ruptura à flexão é mais expressiva pelo fato desta massa apresentar maiores valores de porosidade, principalmente, porosidade total (Tabela 4.13) e Figura 4.41. Além disso, o aumento do diâmetro dos poros devido ao inchamento dos poros e o formato mais irregular dos poros também contribuem para a queda nos valores de tensão de ruptura à flexão.

De acordo com a norma NBR 13818, a tensão de ruptura à flexão para peças de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato com espessura inferior a 7,5 mm deve ser ≥ 35 MPa. Como pode ser observado na Figura 4.65, as peças cerâmicas referentes às massas MB e MBII atingem essa especificação em toda a faixa de temperatura de sinterização. No entanto, as peças referentes à massa MBII apresentam uma queda nos valores de tensão de ruptura a partir de 1230 °C. As peças cerâmicas referentes à massa MBI atingem essa especificação somente a partir de 1220 °C. Já as peças referentes à massa MBIII mantém essa especificação até por volta de 1230 °C, a partir de então apresentam uma queda acentuada na tensão de ruptura à flexão.

A Figura 4.66 apresenta os resultados da carga de ruptura das peças cerâmicas em função do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Pode ser observado que a carga de ruptura das peças cerâmicas tende a diminuir com o aumento do conteúdo de resíduo. Este comportamento pode estar relacionado com a porosidade criada com a introdução do resíduo borra de petróleo encapsulada. Além disso, a presença de partículas de sulfato de bário (barita) e de quartzo provenientes do resíduo também podem contribuir para a queda da carga de ruptura. Como visto anteriormente, essas partículas podem estar atuando como sítios de iniciação de fraturas.

A Figura 4.67 mostra o efeito da temperatura de sinterização sobre a carga de ruptura das peças cerâmicas.

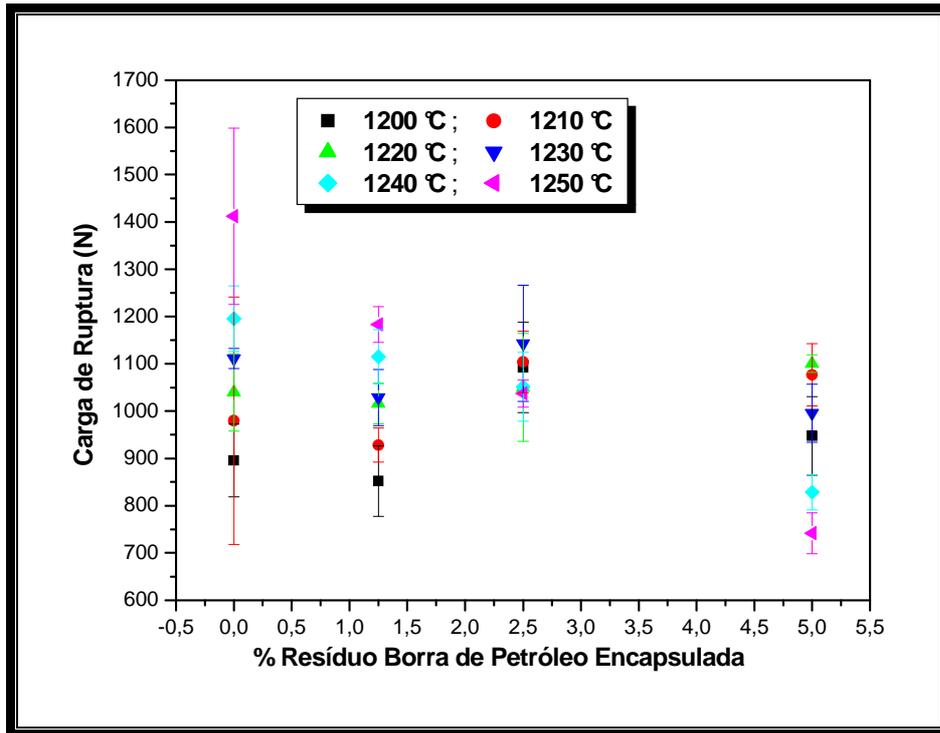


Figura 4.66 – Carga de ruptura em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada.

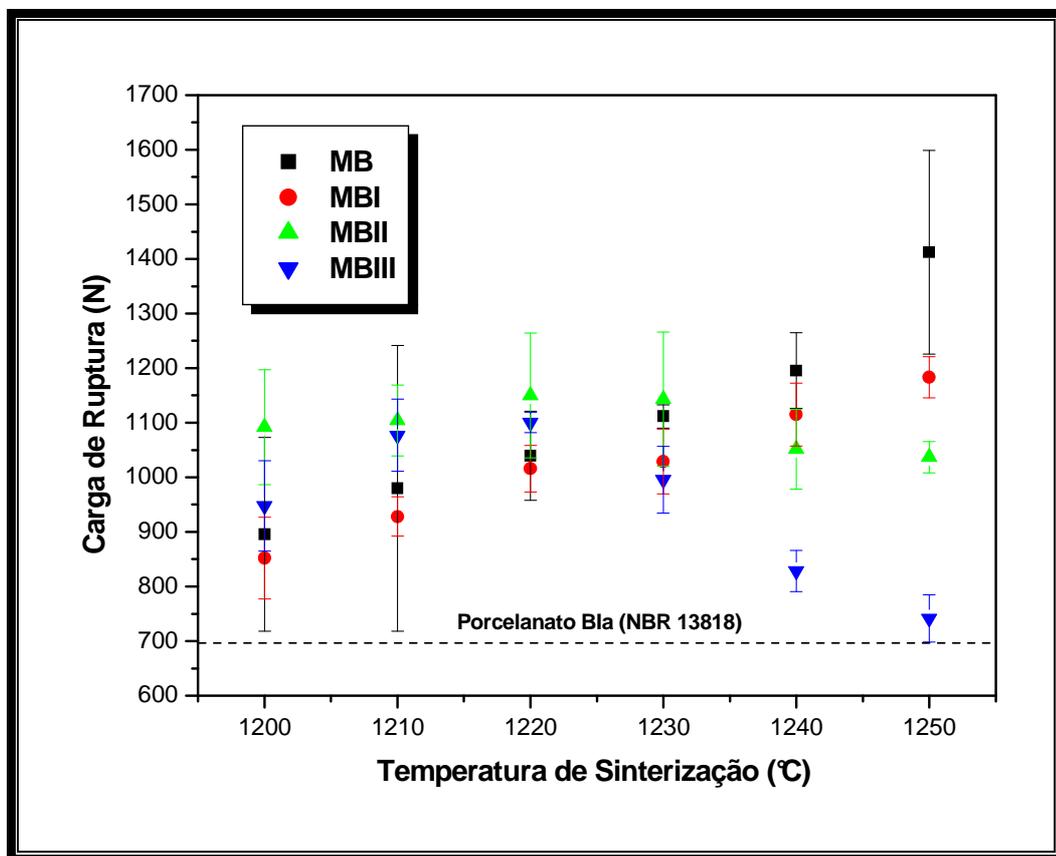


Figura 4.67 – Carga de ruptura em função da temperatura de sinterização.

Pode ser observado que as peças cerâmicas referentes à massa MB apresentam um incremento nos valores de carga de ruptura com o aumento da temperatura. Isto pode ser explicado, sobretudo, pela maior formação de fase vítrea, a qual preenche parcialmente os poros e tende a unir as partículas sólidas da peça cerâmica. A massa MBI também apresenta um aumento nos valores de carga de ruptura com o aumento da temperatura. Os valores de carga de ruptura da massa MBI são ligeiramente inferiores aos valores de carga de ruptura da massa MB. A razão para este fato pode estar relacionada com a maior porosidade apresentada por essa massa cerâmica. Para as peças cerâmicas MBII, inicialmente, os valores de carga de ruptura não sofrem nenhuma mudança significativa até cerca de 1230 °C. Com um novo aumento da temperatura, ocorre uma queda na carga de ruptura das peças MBII. Este comportamento pode estar associado com a maior porosidade apresentada por essa massa nestas temperaturas de sinterização. Já para a massa cerâmica MBIII nota-se um aumento nos valores de carga de ruptura até a temperatura de 1220 °C. Isto se deve à maior formação de fase líquida. Com um novo aumento da temperatura, ocorre uma queda expressiva nos valores de carga de ruptura. Essa queda expressiva pode estar associada com a maior porosidade apresentada por essa massa. Além disso, o aumento no diâmetro dos poros e o formato irregular dos poros podem também contribuir para a queda dos valores de carga de ruptura.

A carga de ruptura para peças cerâmicas para revestimento do tipo grês porcelanato com espessura inferior a 7,5 mm deve ser ≥ 700 N, segundo a norma NBR 13818. Como pode ser visto na Figura 4.67 as peças cerâmicas referentes às massas MB, MBI, MBII e MBIII apresentaram tal especificação em toda a faixa de temperatura de sinterização.

A Figura 4.68 mostra o padrão de tonalidades das cores das peças cerâmicas referentes às massas cerâmicas preparadas para todas as temperaturas de sinterização utilizadas. Pode ser observado que ocorre um escurecimento da tonalidade com o incremento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Esse escurecimento pode estar relacionado, principalmente, ao efeito cromóforo do óxido de ferro presente no resíduo borra de petróleo encapsulada. Pode-se observar ainda, que o escurecimento é mais notável para as peças referentes à massa cerâmica MBIV. Tal fato pode estar relacionado à maior presença de óxido de ferro nessa massa, conforme mostrado na Tabela 4.9. Deve ser considerado também que o

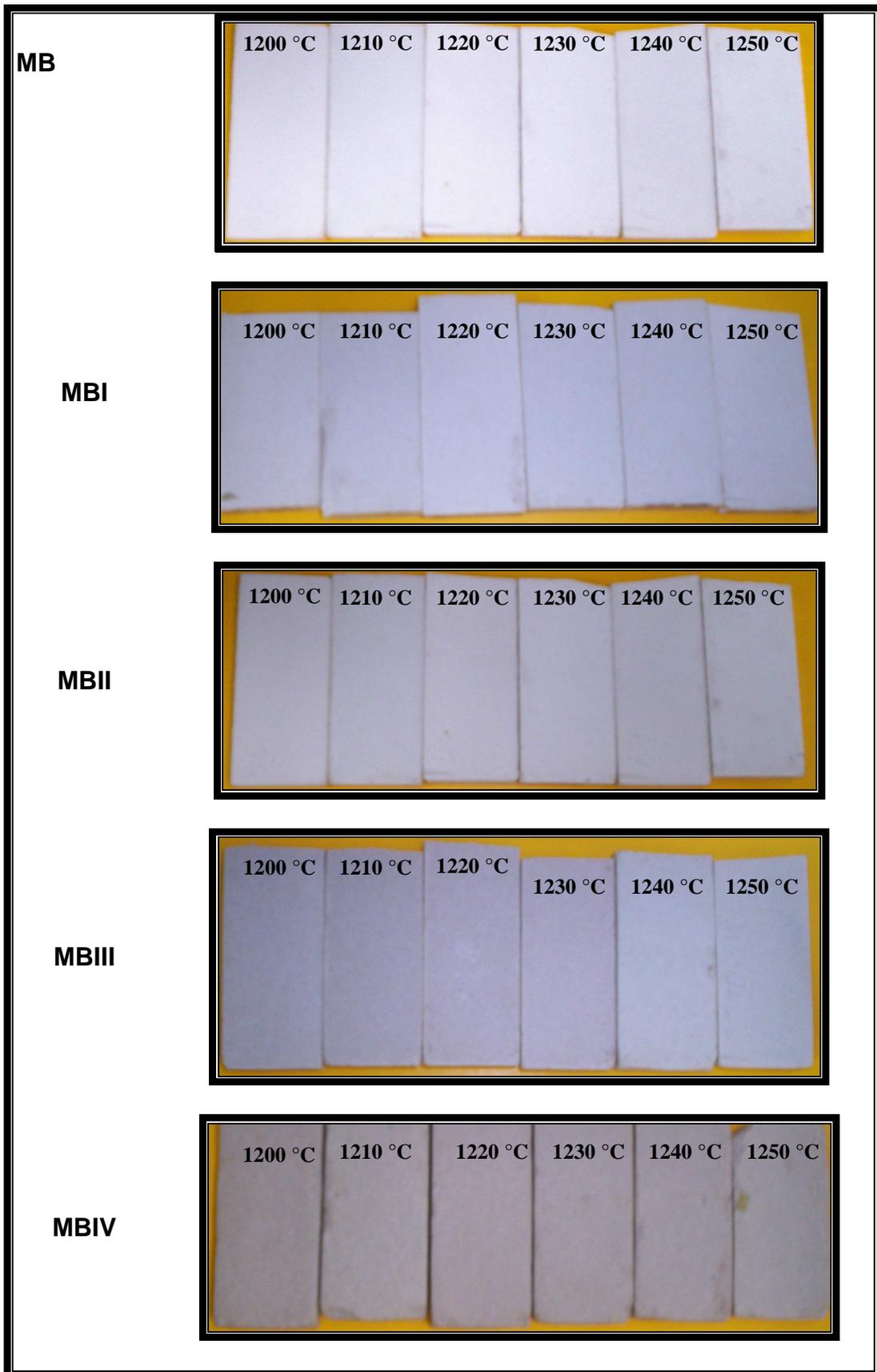


Figura 4.68 – Padrão de tonalidade das cores das peças cerâmicas.

teor de CaO na massa cerâmica MBIV, é maior do que nas demais massas cerâmicas. E, ainda o teor de CaO em MBIV também é maior que o teor de MgO. Isso pode levar à formação de fase líquida de viscosidade mais baixa, o que pode acentuar o efeito cromóforo do óxido de ferro. Não foram observadas mudanças de tonalidade das peças cerâmicas em relação ao incremento da temperatura de sinterização.

4.7 – Difusividade Térmica (α) dos corpos cerâmicos

A difusividade térmica (α) é uma importante propriedade térmica que indica como o calor se difunde através de um material. A difusividade térmica das peças cerâmicas em função do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada e da temperatura de sinterização é mostrada na Figura 4.69.

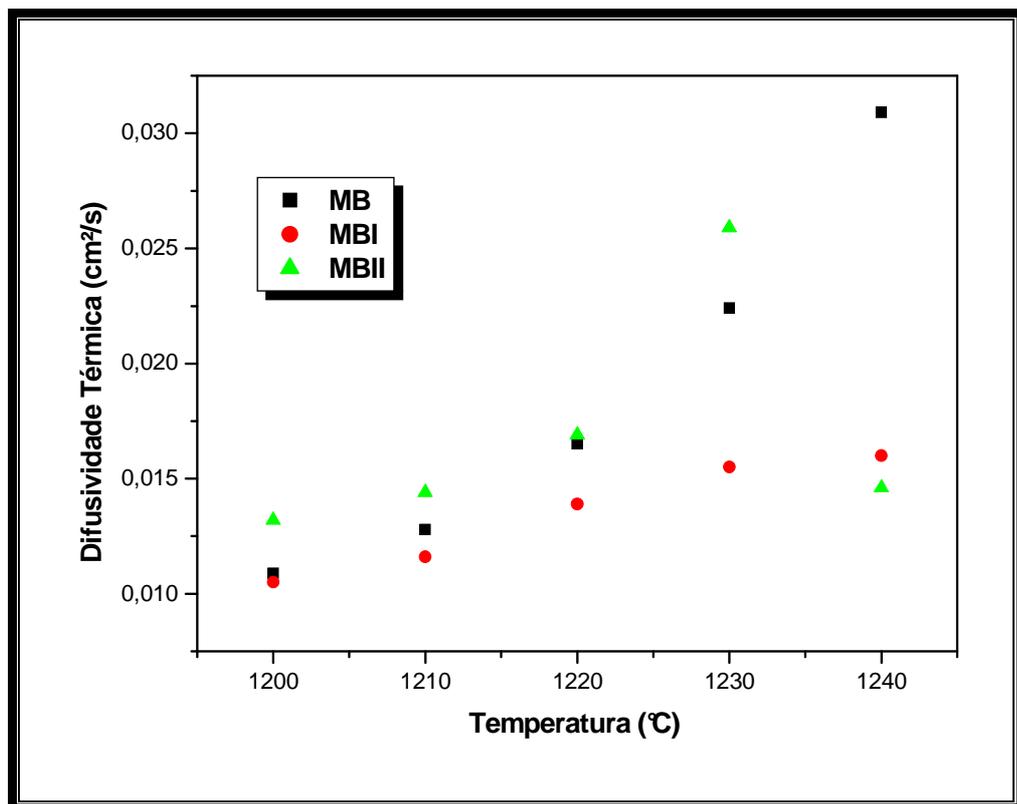


Figura 4.69 – Difusividade Térmica em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada e da temperatura de sinterização.

Pode ser observado que os valores de difusividade térmica variam entre 0,0105 e 0,0309 cm²/s. Esses baixos valores alcançados são esperados. Sendo a difusividade térmica diretamente proporcional à condutividade térmica, os baixos

valores de difusividade térmica podem ser atribuídos à baixa condutividade térmica apresentada pelos materiais cerâmicos. Isto pode estar relacionado ao fato de os materiais cerâmicos não possuírem um grande número de elétrons livres. Os fônons são os principais responsáveis pela condução da energia calorífica. Além disso, os fônons são mais facilmente espalhados pelas imperfeições existentes na estrutura do material.

Pode ser observado que ocorre um aumento da difusividade térmica com o aumento da temperatura de sinterização para a massa MB. Este comportamento pode estar relacionado com a maior formação de fase vítrea com o aumento da temperatura. O calor pode ser transportado mais facilmente neste tipo de fase (Mota et al. 2008). Para a massa MBI também pode ser observado o aumento da difusividade térmica com o aumento da temperatura de sinterização. No entanto, os valores de difusividade térmica apresentados por essa massa são menores que os valores de difusividade térmica apresentados pela massa MB. Isso pode ser atribuído à maior porosidade apresentada pela massa MBI. Para a massa cerâmica MBIII, pode ser observado um aumento da difusividade térmica com o aumento da temperatura até cerca de 1230 °C. Além disso, os valores de difusividade térmica da massa MBIII são ligeiramente maiores que os valores de difusividade térmica das demais massas cerâmicas na faixa de temperatura de cerca de 1200 – 1230 °C. Isso pode ser devido à maior formação de fase líquida devido ao maior conteúdo de materiais fundentes existentes no resíduo borra de petróleo encapsulada. Com um novo aumento da temperatura ocorre uma queda drástica na difusividade térmica. Essa queda pode ser atribuída à maior porosidade apresentada pelas peças cerâmicas referentes a essa massa (massa MBIII).

A porosidade nos materiais cerâmicos pode causar uma influência drástica na condutividade térmica. O aumento do volume de poros pode resultar em uma redução da condutividade térmica. A transferência de calor através dos poros é normalmente lenta e ineficiente. Além disso, os poros internos podem conter ar estagnado. O ar estagnado possui uma condutividade térmica extremamente baixa, de aproximadamente 0,02 W/m-K. Além disso, a convecção gasosa no interior dos poros é comparativamente ineficiente (Callister, 2002). Todos esses fatores podem contribuir para a queda da condutividade térmica das peças cerâmicas. Como mencionado anteriormente, a difusividade térmica é diretamente proporcional à

condutividade térmica. Assim, com a diminuição da condutividade térmica das peças cerâmicas, tem-se a diminuição da difusividade térmica.

4.8 - Avaliação do impacto ambiental

4.8.1 – Classificação e identificação do resíduo borra de petróleo encapsulada

A Tabela 4.14 apresenta os resultados do ensaio de lixiviação da amostra de resíduo borra de petróleo encapsulada realizado conforme a norma ABNT NBR 10005:2004.

Tabela 4.14 – Composição do extrato lixiviado do resíduo borra de petróleo encapsulada (Lixiviação ABNT NBR 10005:2004).

Parâmetros Analisados	Concentração no Lixiviado (mg/L)	NBR – 10004 Anexo F Limite Máximo (mg/L)	Limite de Detecção (mg/L)
Arsênio	< 0,01	1,0	0,01
Bário	0,99	70,0	0,1
Cádmio	< 0,01	0,5	0,01
Chumbo	0,041	1,0	0,01
Cromo Total	0,27	5,0	0,01
Mercúrio	< 0,001	0,1	0,001
Prata	0,043	5,0	0,01

O ensaio de lixiviação do resíduo borra de petróleo encapsulada serve para identificá-lo e classifica-lo segundo as normas usadas atualmente. No presente trabalho foram feitas análises inorgânicas referentes às concentrações de arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio e prata. Pode-se observar que os resultados do ensaio de lixiviação indicam a presença desses elementos no resíduo borra de petróleo encapsulada. Mas é importante notar, que as concentrações obtidas para esses elementos estão abaixo dos valores limites estabelecidos no

anexo F da norma NBR – 10004. Os resultados também mostram que o resíduo borra de petróleo encapsulada possui relativa estabilidade química quando em contato com soluções aquosas não perdendo suas características químicas através de reações com o meio.

Na Tabela 4.15 são apresentados os resultados do ensaio de solubilização do resíduo borra de petróleo encapsulada realizado conforme a norma ABNT NBR 10006:2004.

Tabela 4.15 – Composição do extrato solubilizado do resíduo borra de petróleo encapsulada (Solubilização ABNT NBR 10006:2004).

Parâmetros Analisados	Concentração no Solubilizado (mg/L)	NBR 10004 Anexo G Limite Máximo (mg/L)	Limite de Detecção (mg/L)
Dureza	390	500	1
Bário	0,45	0,7	0,1
Cádmio	< 0,002	0,005	0,002
Chumbo	0,022	0,01	0,01
Cobre	0,17	2,0	0,03
Cromo Total	< 0,01	0,05	0,01
Ferro Total	2,84	0,3	0,04
Manganês	0,071	0,1	0,01
Nitrato	83,20	10,0	0,094
Alumínio	1,84	0,2	0,2
Prata	0,031	0,05	0,01
Arsênio	< 0,01	0,01	0,01
Surfactantes	0,37	0,5	0,1
Sulfato	9394	250	1,0
Zinco	1,17	5,0	0,014

Pode ser observado que o extrato solubilizado apresentou resultados acima do limite estabelecido pelo anexo G da norma NBR – 10004 para o chumbo (0,022 mg/L), ferro total (2,84 mg/L), nitrato (83,20 mg/L), alumínio (1,84 mg/L) e sulfato (9394 mg/L). Assim, após a análise dos resultados dos ensaios de lixiviação e de solubilização da amostra do resíduo, identificou-se que o resíduo borra de petróleo encapsulada utilizado neste trabalho não apresenta periculosidade, não sendo tóxico, podendo ser classificado como um resíduo de Classe II A – Não Perigoso – Não Inerte, para as análises efetuadas.

Os resultados do teste de solubilização apontam claramente que atenção especial é requerida quando da utilização do resíduo borra de petróleo encapsulada como uma matéria-prima alternativa para a fabricação de materiais cerâmicos.

Nos casos de ferro e alumínio não há maiores problemas, pois esses elementos fazem parte da composição de diversas matérias-primas convencionais. No entanto, a presença desse elemento pode contribuir para alterar as características físicas da qualidade das águas incorporando, eventualmente, cor e turbidez. Apesar disso não há inconveniência do ponto de vista sanitário. Em relação ao chumbo, nitrato e sulfato pode haver riscos de contaminação do ambiente devido à possibilidade de solubilização em água.

4.8.2 – Identificação e classificação das peças de grês porcelanato de acordo com normas relativas a resíduos

A Tabela 4.16 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de lixiviação para as peças de grês porcelanato referentes às massas MB, MBI e MBII sinterizadas nas temperaturas de 1240 e 1250 °C.

Pode ser observado que as concentrações dos metais obtidas, conforme Tabela 4.16, estão abaixo dos valores máximos definidos pela NBR 10004, para os teores de incorporação e para os valores de temperaturas de sinterização apresentados. Estes resultados mostram que as peças de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato incorporadas com até 2,5 % em peso de resíduo e sinterizadas em 1240 e 1250 °C não lixiviam os inorgânicos principais presentes no resíduo. Estes metais ficam aderidos à matriz cerâmica vitrificada, mais precisamente, na fase vítrea, sendo difícil seu arraste por meio líquido. Isto é possível, pois, durante o processo de sinterização das peças cerâmicas a parte orgânica do resíduo borra de

petróleo encapsulada é destruída devido às reações químicas que ocorrem com o aumento da temperatura, restando assim os compostos metálicos. A grande quantidade de fase vítrea que se forma durante a sinterização envolve esses compostos metálicos de modo a encapsulá-los, tornando-os parte da peça cerâmica.

Tabela 4.16 – Composição do extrato lixiviado das peças de grês porcelanato.

Lixiviação NBR 10005:2004							NBR 10004 Anexo F Limite Máximo (mg/L)
Concentração no Lixiviado (mg/L)							
Parâmetros	MB		MBI		MBII		
Analizados	1240 °C	1250 °C	1240 °C	1250 °C	1240 °C	1250 °C	
Arsênio	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,0
Bário	0,25	0,17	3,85	4,07	4,89	5,63	70,0
Cádmio	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,5
Chumbo	0,069	0,046	0,045	0,062	0,081	0,058	1,0
Cromo Total	0,015	< 0,01	< 0,01	0,016	0,012	< 0,01	5,0
Mercúrio	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,1
Prata	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	5,0

Com base nos resultados, pode-se observar que com relação ao teor de metais pesados, a incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada não apresenta toxicidade após a sinterização das peças de grês porcelanato. As peças de grês porcelanato fabricadas com a incorporação de resíduo borra de petróleo encapsulada atenderam aos limites de lixiviação definidos pela norma NBR 10004 no que tange os parâmetros analisados.

A Tabela 4.17 apresenta os resultados do ensaio de solubilização das peças de grês porcelanato. Os resultados apresentados mostram que o extrato solubilizado das peças de grês porcelanato contendo 1,25 e 2,5 % em peso de resíduo borra de petróleo encapsulada apresentou resultados acima do limite estabelecido pelo anexo G da norma NBR – 10004 para o chumbo e para o alumínio. No entanto, deve-se considerar que as peças de grês porcelanato com 0 % em peso de resíduo também apresentaram valores desses dois elementos superiores aos indicados pela norma. Assim, os resultados experimentais de lixiviação e solubilização apresentados nas

Tabelas 4.16 e 4.17 mostram que as peças de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato fabricadas no presente trabalho podem ser consideradas Classe II A – Não Perigosos – Não Inertes, inclusive as peças da massa padrão.

Tabela 4.17 – Composição do extrato solubilizado das peças de grês porcelanato.

Solubilização NBR 10006:2004							NBR 10004 Anexo G Limite Máximo (mg/L)
Concentração no Solubilizado (mg/L)							
Parâmetros	MB		MBI		MBII		
Analisados	1240 °C	1250 °C	1240 °C	1250 °C	1240 °C	1250 °C	
Dureza	6,0	12,0	13,0	7,0	8,0	9,0	500
Bário	< 0,1	< 0,1	0,17	0,15	0,27	0,58	0,7
Cádmio	< 0,003	0,003	0,002	0,004	0,004	0,003	0,005
Chumbo	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01
Cobre	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	2,0
Cromo Total	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05
Ferro Total	< 0,04	0,042	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,3
Manganês	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,1
Nitrato	0,18	0,59	0,33	0,49	1,01	1,43	10,0
Alumínio	3,54	1,77	3,64	2,95	2,92	2,23	0,2
Prata	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05
Arsênio	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
Surfactantes	< 0,1	0,13	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5
Sulfato	13,6	5,65	12,31	11,08	13,12	15,84	250
Zinco	0,015	0,021	0,016	< 0,014	0,019	0,014	5,0

Os resultados do extrato solubilizado também mostram que atenção é requerida quando da utilização das peças de grês porcelanato com relação ao

alumínio e ao chumbo. No caso do alumínio não há problemas maiores, pois este elemento faz parte da composição das principais matérias-primas cerâmicas utilizadas para a fabricação do revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato. No entanto, a presença desse elemento pode contribuir para alterar as características físicas da qualidade das águas incorporando, eventualmente, cor e turbidez. Apesar disso não há inconveniência do ponto de vista sanitário. Em relação ao chumbo pode haver riscos de contaminação do ambiente devido à possibilidade de solubilização em água (Manhães e Holanda, 2008).

É muito importante comentar que os resultados apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17 mostram que a matriz vitrificada que compõe o revestimento grês porcelanato pode ser uma alternativa segura para a inertização de resíduos perigosos. Pode-se observar claramente o encapsulamento que a matriz vítrea promoveu nos elementos constituintes do resíduo borra de petróleo encapsulada. É importante comentar também que os resultados apresentados na Tabela 4.17 podem ser questionados com relação ao chumbo. A massa cerâmica de referência (massa padrão - MB) apresenta uma concentração de chumbo de 0,03 mg/L. Essa concentração, inclusive, é maior do que as massas cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada. Assim, as adições de 1,25 e 2,5 % em peso de resíduo borra de petróleo encapsulada não promoveram mudanças significativas. Isso pode mostrar que o resíduo pode não ser o principal responsável pelo teor de chumbo nas peças cerâmicas. Além disso, ao se analisar as composições química e mineralógica das matérias-primas que compõem as peças cerâmicas referentes à massa padrão e as composições química e mineralógica da própria massa cerâmica padrão (massa MB), a partir da qual foram fabricadas tais peças, é possível ver que não há nenhum sinal de compostos que possuem chumbo. Com relação às peças cerâmicas contendo 1,25 e 2,5 % em peso de resíduo, pode-se perceber que a presença do chumbo pode ser devido à incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada nas massas cerâmicas. Mas, ao analisar a composição química do resíduo borra de petróleo encapsulada pode-se notar que não há nenhum sinal de compostos de chumbo. Isso pode ser um indicativo de que o teor de chumbo no resíduo é muito baixo. Ainda, deve-se acrescentar também o fato de se usar baixos teores de resíduo borra de petróleo encapsulada. Outro indicativo de que o teor de chumbo nas massas cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo é baixo pode ser a composição química calculada das massas cerâmicas (Tabela 4.6).

4.8.3 – Análise da emissão de CO₂

No presente trabalho foi analisada a concentração de CO₂ emitida durante a sinterização das peças cerâmicas com e sem o resíduo borra de petróleo encapsulada. A Figura 4.70 mostra os resultados obtidos em função em função do conteúdo de resíduo borra de petróleo e da temperatura.

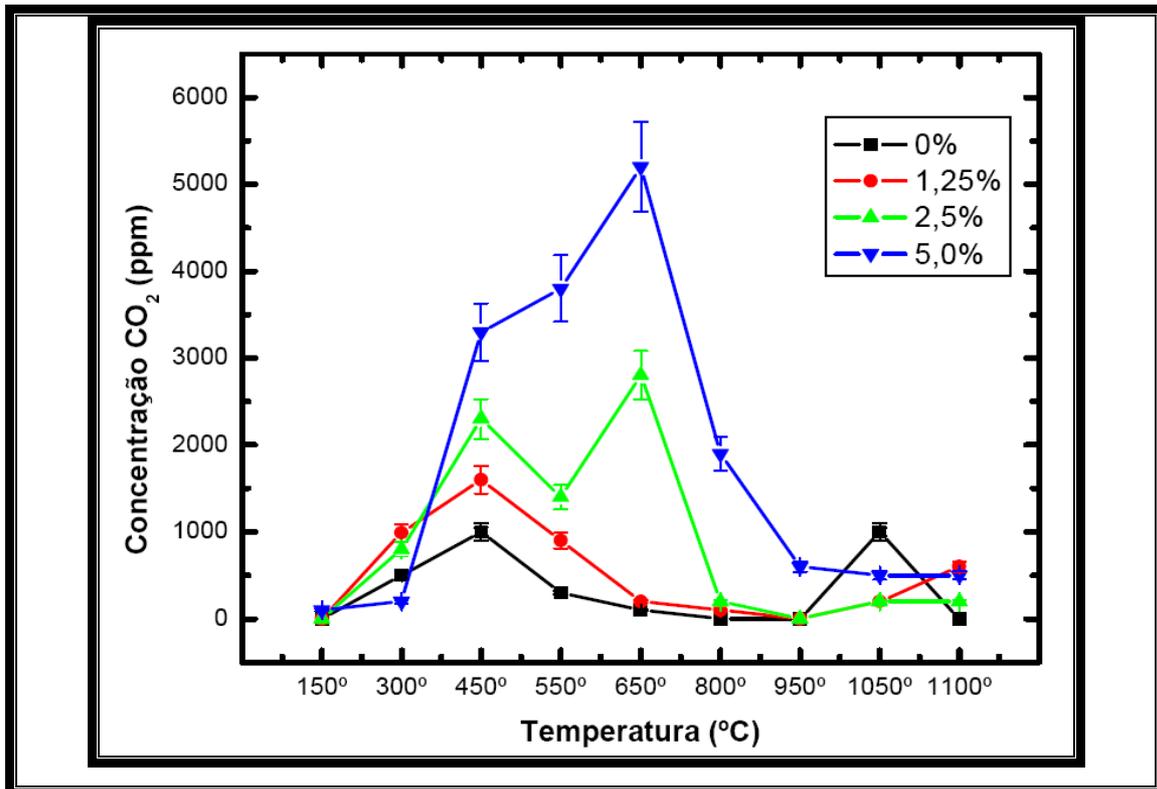


Figura 4.70 – Concentrações de CO₂ em função da adição de resíduo borra de petróleo encapsulada e da temperatura de sinterização (Rangel, 2008).

Os resultados dessas análises indicam a emissão desse gás nas peças cerâmicas estudadas. Para a massa MB pode-se observar que a concentração de CO₂ emitido aumenta com o incremento da temperatura até cerca de 450 °C alcançando um valor de 1000 ppm. Com um novo aumento da temperatura a concentração de CO₂ sofre uma redução significativa alcançando zero em aproximadamente 800 °C. A liberação de CO₂ entre 150 e 800 °C pode estar relacionada, principalmente, com a oxidação de matéria orgânica. Com o aumento da temperatura ocorre um novo aumento de CO₂ emitido. Em 1050 °C a concentração de CO₂ alcança 1000 ppm. À medida que se adiciona o resíduo borra de petróleo encapsulada verifica-se um aumento nas concentrações de CO₂ emitido.

Pode ser observado, para a massa MBI, que a concentração de CO₂ emitido aumenta até cerca de 450 °C. Nessa temperatura a concentração de CO₂ alcança um valor máximo de aproximadamente 1500 ppm. Com o aumento da temperatura nota-se uma redução nos valores de CO₂ emitido até cerca de 800 °C. Com um novo aumento da temperatura a concentração de CO₂ sofre uma redução alcançando praticamente emissão zero em torno de 950 °C. Acima desta temperatura ocorre apenas um ligeiro aumento na concentração de CO₂. Para a massa cerâmica MBII também nota-se um aumento das concentrações de CO₂ até cerca de 450 °C. Nessa faixa de temperatura a concentração de CO₂ alcança um valor de aproximadamente 2200 ppm em 450 °C. Aumentando-se a temperatura ocorre uma queda na emissão de CO₂ em cerca de 550 °C. Nessa temperatura a quantidade de CO₂ emitida tem um valor de aproximadamente 1500 ppm. Com um novo aumento da temperatura ocorre um incremento na concentração de CO₂. A concentração de CO₂ alcança um valor máximo de aproximadamente 2600 ppm em 650 °C. Acima desta temperatura as concentrações de CO₂ apresentam uma redução significativa alcançando praticamente emissão zero em 950 °C. Para a massa cerâmica MBIII pode ser observado um aumento significativo nas concentrações de CO₂ em relação às demais massas cerâmicas, principalmente, na faixa de temperatura entre 350 e 950 °C. Inicialmente, a concentração de CO₂ aumenta com o aumento da temperatura alcançando um valor máximo de 5000 ppm em 650 °C. Com o incremento da temperatura ocorre uma redução nas quantidades de CO₂ emitido. Essas quantidades alcançam valores de aproximadamente 500 ppm.

Pode ser observado que a maior parte do CO₂ é emitida entre as temperaturas de 300 e 800 °C. Para as massas cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada a emissão de CO₂ entre 300 e 700 °C pode estar relacionada, principalmente, com a decomposição de matéria orgânica. Além disso, a decomposição dos hidrocarbonetos provenientes do óleo cru existente no resíduo borra de petróleo encapsulada também pode contribuir para a emissão de CO₂. Nessa faixa de temperatura a concentração de CO₂ aumenta com o aumento do conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada. Entre 700 e 950 °C a emissão de CO₂ pode estar relacionada com a decomposição de carbonato de cálcio existente no resíduo borra de petróleo encapsulada. É possível observar também que em temperaturas entre 650 e 950 °C tem-se um notável aumento na

concentração de CO₂, principalmente, para a massa cerâmica MBIII (massa com 5 % de resíduo).

O aumento das concentrações de CO₂ emitidas com o aumento do teor de resíduo borra de petróleo encapsulada pode estar relacionado com o fato de que com a introdução do resíduo na massa cerâmica faz aumentar os teores de elementos voláteis como matéria orgânica, hidrocarbonetos e carbonato de cálcio. A Tabela 4.18 apresenta as concentrações máximas de CO₂ liberado durante a sinterização das peças cerâmicas e o valor do “TLV-TWA (threshold limite value-time weighted average)”. O TLV-TWA é uma concentração no ar circundante, sob a qual acredita-se que os trabalhadores podem ser repetidamente expostos dia após dia sem sofrer efeitos adversos à saúde. A quantidade é tabelada em função de um tempo médio para um dia de trabalho normal de 8 h e 40 h semanais (Toledo et al., 2004). Pode ser observado que as emissões máximas de CO₂ para todas as massas cerâmicas estão dentro do limite permitido pelo TLV-TWA.

Tabela 4.18 – Concentração máxima de CO₂ das peças cerâmicas e valores máximos permitidos pelo TLV-TWA.

Massas Cerâmicas	Concentração máxima (ppm)	TLV-TWA (ppm)
MB	1000	5000
MBI	1500	5000
MBII	2600	5000
MBIII	5000	5000

É possível fazer uma correlação entre o conteúdo de resíduo borra de petróleo encapsulada, a evolução de CO₂ durante a sinterização (Figura 4.70) e a porosidade fechada das peças cerâmicas (Tabela 4.13). Verifica-se que as peças cerâmicas contendo maior conteúdo de resíduo de resíduo borra de petróleo encapsulada apresentaram maior percentual de porosidade fechada e maior evolução de CO₂. Isto pode ser um indicativo de que a maior evolução de gases, principalmente CO₂, pode ser a principal causa que contribui para o aumento da porosidade fechada das peças cerâmicas. A maior evolução de CO₂ indica maior formação desse gás. Mas, por outro lado, isso indica também uma maior

probabilidade de que maior quantidade de CO₂ fique aprisionada na estrutura. Isto contribui para a formação de maior quantidade de porosidade fechada. Essa porosidade fechada é um dos principais fatores que causaram a queda de propriedades como a retração linear de queima, massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão e carga de ruptura das peças cerâmicas.

4.9 – Revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato

Com base nos resultados apresentados anteriormente e, também, considerando alguns parâmetros usados para a classificação de peças cerâmicas para revestimento do tipo grês porcelanato, pode-se avaliar a viabilidade do uso das massas cerâmicas preparadas. Neste contexto serão usadas duas propriedades utilizadas em normas técnicas para classificação de pisos cerâmicos: absorção de água (AA), tensão de ruptura à flexão (σ). Ainda, será usada a carga de ruptura e a retração linear após sinterização, que embora não seja uma propriedade usada em normas técnicas para classificação de pisos cerâmicos, é uma propriedade importante relacionada à estabilidade dimensional dos corpos cerâmicos. Essa propriedade deve preferencialmente estar compreendida entre 5 – 9 % (Dondi, 2003). Ainda, será usada também a porosidade fechada.

Os valores dessas propriedades tecnológicas são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Alguns parâmetros utilizados para a classificação de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato.

Parâmetro	Limite estabelecido	Referência
Absorção de Água	$\leq 0,5 \%$	(NBR 13818)
Tensão de Ruptura à Flexão	$\geq 35 \text{ MPa}$	(NBR 13818)
Carga de Ruptura	$\geq 700 \text{ N}$	(NBR 13818)
Retração Linear de Queima	5 – 7 % (ótima qualidade)	(Dondi, 2003)
	7 – 9 % (boa qualidade)	(Dondi, 2003)
Porosidade Fechada	5 – 12 %	(Arantes et al., 2005)

Pode-se observar que os parâmetros de absorção de água, tensão de ruptura à flexão e carga de ruptura são estabelecidos pela norma NBR 13818. Já os parâmetros retração linear após sinterização e porosidade fechada são reportados na literatura.

A Tabela 4.20 apresenta os resultados para as peças cerâmicas de grês porcelanato obtidas no presente trabalho. A classificação dessas peças cerâmicas foi feita com base nas propriedades tecnológicas apresentadas anteriormente e nos parâmetros utilizados para classificação de grês porcelanato mostrados na Tabela 4.19. A Tabela 4.20 também mostra a temperatura de sinterização em que foram atingidos tais parâmetros. Cabe ressaltar que os parâmetros estabelecidos pela NBR 13818 se aplicam a peças cerâmicas com espessura inferior a 7,5 mm.

Tabela 4.20 – Peças cerâmicas classificadas como revestimento do tipo grês porcelanato obtidas.

MC	T (°C)	A.A (%)	TRF (MPa)	CR (N)	PF (%)	RL_s (%)
MB	1240	0,08 ±0,04	52,4 ±2,93	1195,51 ±69,25	7,13 ±0,06	8,17 ±0,13
	1250	0,08 ±0,04	59,19 ±8,35	1412,19 ±186,28	5,93 ±0,06	8,18 ±0,10
MBI	1240	0,39 ±0,23	40,58 ±2,63	1114,98 ±57,42	7,85 ±0,50	8,05 ±0,15
	1250	0,06 ±0,04	43,56 ±2,18	1183,07 ± 36,61	10,31 ±1,61	7,85 ±0,28
MBII	1240	0,35 ±0,15	39,40 ±2,66	1051,62 ±73,08	8,44 ±0,32	7,39 ±0,31
	1250	0,11 ±0,01	37,03 ±1,43	1037,14 ±28,47	13,69 ±1,62	6,10 ±0,33
MBIII	1230	0,36 ±0,05	36,01 ±1,83	995,69 ±61,17	13,56 ±2,59	6,42 ±0,43

T: Temperatura de sinterização; **AA:** Absorção de Água;
TRF: Tensão de Ruptura à Flexão; **CR:** Carga de Ruptura;
PF: Porosidade Fechada; **RLs:** Retração Linear de Queima.

Pode-se observar claramente que é possível obter peças de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato incorporado com o resíduo borra de petróleo encapsulada, fabricadas pelo processo via seca. Todas as especificações

estabelecidas por norma foram atingidas. De um modo geral todas as peças cerâmicas de revestimento cerâmico grês porcelanato apresentaram boa estabilidade dimensional com valores de retração linear dentro da faixa recomendada para pisos vitrificados. Somente a massa MBII sinterizada em 1250 °C apresentou valores de porosidade fechada ligeiramente acima da faixa ótima recomendada. Deve-se levar em consideração que os valores de porosidade fechada são reportados da literatura e não de normas técnicas.

Os resultados apresentados na Tabela 4.20 são muito importantes, pois, eles mostraram que o principal objetivo do presente trabalho, que é o desenvolvimento de massas cerâmicas para grês porcelanato incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada foi atingido.

É importante mostrar também que as massas cerâmicas desenvolvidas no presente trabalho levam à obtenção de outros tipos de revestimentos cerâmicos. Para a classificação das peças cerâmicas foram usadas duas propriedades normalmente utilizadas em normas técnicas para classificação de pisos cerâmicos: absorção de água (AA) e tensão de ruptura á flexão (σ). E ainda, a retração linear após sinterização, que como mencionado anteriormente, embora não seja uma propriedade usada em normas técnicas para classificação de pisos cerâmicos, é uma propriedade importante relacionada à estabilidade dimensional dos corpos cerâmicos.

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

A Tabela 4.21 apresenta os tipos de pisos cerâmicos que podem ser obtidos para cada massa cerâmica preparada. Verifica-se (Tabela 4.21) que a massa cerâmica de referência (MB) atinge as seguintes especificações de pisos em função da temperatura de sinterização: BIb (1200 – 1230 °C), BIa (1240 - 1250 °C). O mesmo comportamento é observado para as massas cerâmicas MBI e MBII. Para a massa cerâmica MBIII nota-se claramente o efeito da adição do resíduo borra de petróleo encapsulada sobre o tipo de piso cerâmico e também o efeito da

temperatura de sinterização. Na massa cerâmica MBIII é possível obter piso Bla – grês porcelanato numa temperatura mais baixa (1230 °C) em relação a massa padrão MB. Por outro lado, pode ser observado que nas temperaturas de 1240 e 1250 °C são obtidos pisos cerâmicos de menor qualidade – BIIa – semi-grês. Ressalta-se que os corpos cerâmicos sinterizados apresentaram boa estabilidade dimensional com valores de retração linear dentro da faixa recomendada para pisos vitrificados. Exceto os corpos cerâmicos referentes à massa MBIII sinterizados em 1240 e em 1250 °C, os quais apresentaram valores de retração linear de 3,57 e 2,40 %.

Tabela 4.21 – Tipos de pisos cerâmicos obtidos para as massas cerâmicas preparadas.

Massas Cerâmicas	1200 °C	1210 °C	1220 °C	1230 °C	1240 °C	1250 °C
MB	BIIb	BIIb	BIIb	BIIb	BIIa	BIIa
MBI	BIIb	BIIb	BIIb	BIIb	BIIa	BIIa
MBII	BIIb	BIIb	BIIb	BIIb	BIIa	BIIa
MBIII	BIIb	BIIb	BIIb	BIIa	BIIIa	BIIIa

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 (Classe B1a – NBR 13818) incorporado com resíduo borra de petróleo encapsulada.

2) Do ponto de vista mineralógico, o resíduo borra de petróleo encapsulada apresenta uma composição mineralógica complexa, sendo composto principalmente por quartzo, sulfato de bário, carbonato de cálcio, cloreto de cálcio, sulfato de cálcio, hematita, sulfeto de chumbo, cloreto de potássio, cloreto de sódio e montmorilonita. Quimicamente o resíduo é composto predominantemente por SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO e BaO . Além disso, o resíduo moído (< 325 mesh) apresenta partículas com morfologia angular, sendo considerado um material de baixa plasticidade (IP = 5,7 %).

3) No presente trabalho foram formuladas, preparadas e caracterizadas cinco massas cerâmicas contendo até 10 % em peso de resíduo borra de petróleo encapsulada. As massas cerâmicas são predominantemente ricas em SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O . Do ponto de vista mineralógico, são constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita, quartzo e albita. Há indícios da presença de sulfato de bário nas massas cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada. As características físicas das massas cerâmicas são alteradas em função da adição do resíduo borra de petróleo encapsulada, que introduz partículas de quartzo e sulfato de bário na massa cerâmica padrão. Com isso, ocorre diminuição da plasticidade das massas (IP = 14,0 – 12,7 %), bem como diminuição da granulometria das partículas primárias e deslocamento do tamanho de grânulos para a fração 45 μm . Por outro lado, a adição do resíduo borra de petróleo encapsulada contribui

significativamente para melhorar a escoabilidade das massas cerâmicas. Isto ocorre devido, principalmente, à alteração na morfologia e textura dos grânulos.

4) Os corpos cerâmicos prensados apresentaram propriedades após secagem em 110 °C (retração linear, massa específica aparente e tensão de ruptura a flexão) dentro dos valores recomendados para produção industrial de revestimentos cerâmicos.

5) Os corpos cerâmicos apresentaram importantes mudanças de fases durante o processo de sinterização: desidroxilação da caulinita, formação de mullita primária e formação de fase vítrea, a qual tem papel importante na densificação dos corpos cerâmicos. Nos corpos cerâmicos contendo resíduo foi verificada a presença de barita e a de sulfato de cálcio. A análise microestrutural revelou que o resíduo borra de petróleo encapsulada adicionado influencia fortemente a microestrutura das peças cerâmicas. O principal efeito da incorporação do resíduo foi à criação de porosidade, principalmente, porosidade fechada e aumento de porosidade aberta em altas temperaturas (1240 e 1250 °C).

6) A introdução do resíduo borra de petróleo encapsulada influencia fortemente a curva de gresificação das massas cerâmicas formuladas. O aumento do teor de resíduo faz com que o perfil do diagrama de gresificação se aproxime do perfil do diagrama de gresificação de uma massa cerâmica para revestimento poroso. Foi verificado também que as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos são afetadas pela incorporação do resíduo. O principal efeito com respeito à adição do resíduo foi à inclusão de porosidade fechada e, dependendo da temperatura de sinterização, o aumento da porosidade aberta. 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 resíduo acima de 2,5 % em peso.

7) Foi verificado que a incorporação de 10 % em peso de resíduo provocou o surgimento de deformação pirolástica e, conseqüentemente, a fratura dos corpos cerâmicos. Além disso, A incorporação do resíduo borra de petróleo encapsulada

causa um escurecimento na tonalidade dos corpos cerâmicos para toda a faixa de temperatura de sinterização.

8) A difusividade térmica é influenciada pela temperatura de sinterização e, principalmente, pela adição do resíduo borra de petróleo encapsulada. A difusividade térmica diminui com o aumento do teor de resíduo adicionado, principalmente, na temperatura de 1240 °C. Isso pode ser atribuído à porosidade criada com a incorporação do resíduo.

9) O resíduo borra de petróleo encapsulada proveniente da Bacia de Campos foi caracterizado e classificado como resíduo Classe IIA – Não Inerte segundo a norma NBR – 10004. Esta classificação se deve à seguinte situação: presença de chumbo, ferro total, nitrato, alumínio e sulfato acima dos limites máximos permitidos para o teste de solubilização. Os resultados também mostraram que as peças de grês porcelanato incorporadas com o resíduo (1,25 e 2,5 % em peso de resíduo) foram classificadas como Classe IIA – Não Perigosos - Não Inerte segundo a norma NBR – 10004. Embora tenha ocorrido uma melhora nas características de solubilização, verificou-se que o chumbo e alumínio ainda estão acima dos limites máximos permitidos para o teste de solubilização. As concentrações máximas de CO₂ emitido durante o processo de sinterização das peças cerâmicas isentas e das peças cerâmicas contendo o resíduo borra de petróleo encapsulada estão dentro dos valores apresentados pelo “TLV-TWA”.

10) As massas cerâmicas desenvolvidas no presente trabalho, além da obtenção de revestimento grês porcelanato, levam a obtenção de outros tipos de revestimentos cerâmicos dependendo da temperatura da temperatura de sinterização e do teor de resíduo borra de petróleo encapsulada, a saber: B1b – Grês e e B11a – semi grês. O resíduo borra de petróleo encapsulada quando adicionado em até teores de 2,5 % em peso mantêm as especificações de norma para o revestimento grês porcelanato nas temperaturas de 1240 e 1250 °C (mesmas temperaturas de sinterização nas quais se obtém as especificações de grês porcelanato para a massa cerâmica padrão).

5.2 - SUGESTÕES

No sentido de contribuir para a possibilidade de continuidade deste trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

1) Desenvolvimento de protótipos de peças de grês porcelanato incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada, proveniente da Bacia de Campos, em condições de processamento industrial.

2) Análise da variação microestrutural dos corpos cerâmicos sinterizados via microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura/microanálise e microscopia eletrônica de transmissão.

3) Determinar a emissão gasosa dos gases monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de nitrogênio (NO) amônia (NH₃) e metano (CH₄) durante o processo de sinterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Abajo, M. F. (2000) *Manual sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos*. Editora Beralmar S. A. Espanha, 360 p.

Albaro, J. L. A. (2001) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte III: Variáveis do Processo de Compactação. *Cerâmica Industrial* 6 (3) Maio/Junho: 26-32.

Albaro, J. L. A. (2001) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. *Cerâmica Industrial* 6 (1) Janeiro/Fevereiro: 15-23.

American Society for Testing and Materials – ASTM (1989) *Flexural Properties of Ceramic Materials*: C 674 – 77. USA.

American Society for Testing and Materials – ASTM (1994) *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent specific Gravity of Fired Whiteware Products*: C 373 – 88. USA.

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

Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Manfredini, T. (2002) Utilisatiuon of Municipal Incinerator Grate Slag for Manufacturing Porcelainized Stoneware Tiles Manufacturing. *Journal of the European Ceramic Society* 22:1457-1462.

Anuário Brasileiro de Cerâmica (2003). ABC – Associação Brasileira de Cerâmica: 4-135.

- Arantes, F. J. S., Galesi, D. F., Quinteiro, E., Boschi, A. O. (2001)** O Manchamento e a Porosidade Fechada de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial* 6 (3) Maio/Junho: 18-25.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1984)** *Solo: Análise Granulométrica*: NBR 7181-84. Rio de Janeiro - RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** *Grãos de Solos que Passam na Peneira de 4,8 mm – Determinação da Massa Específica*: NBR 6508-84. Rio de Janeiro-RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1985)** *Cerâmica: Determinação da massa e da absorção de água*: NBR 6480-85. Rio de Janeiro-RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1984)**: *Retração Linear de Queima*: MB-305. Rio de Janeiro-RJ.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1987 a)**: *Lixiviação de Resíduos – Procedimentos*: NBR 10005.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1987 a)**: *Solubilização de Resíduos – Procedimentos*: NBR 10006.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1987 a)**: *Classificação de Resíduos Sólidos – Procedimentos*: NBR 10004.
- Barba, A., Feliu, C., Garcia, J. et al. (2002)** *Matérias Primas para la fabricación de Soportes de Baldosas Cerâmicas*. 2ª Ed, Castellón-Espanha, Instituto de Tecnologia Cerâmica- AICE, 292p.
- Beltrán, V., Bagan, V., Sánchez, E., Negre, F. (1996)** *Materias Primas Empleadas en la Fabricación de Baldosas de Pasta Blanca en España*. *Tecnica Cerámica*. 196: 578-585.

Bernardes, L.J.L., Vitti, E.D. (1994) Via Seca O Processo Passo a Passo. *Mundo Cerâmico*. 10: 38-43.

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

Bragança, S. R., Lengler, H. C. M., Bergmann, C. P. (2001) Análise da Reação Sílica-Feldspato e sua Influência nas Propriedades de Materiais Cerâmicos. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica: 0203601-023612. Florianópolis - S.C.

Cavalcante, P. M. T., Dondi, M., Ercolani, G., Guarani, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rocha e Almendra, E. (2004) The Influence of Microstructure on the Performance of White Porcelain Stoneware. *Ceramics International* 30: 953-963.

Cavalcante, P. M. T., Dondi, M., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Zanelli, C., Almendra, E. R. (2003) Fatores Chaves na Resistência a Abrasão de Pisos de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial* 8 (5/6) Setembro/Dezembro: 21-26.

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

Chinelatto, A. L., Souza, D. M. P. F. (2004) Porcelanas Elétricas Aluminosas: Parte I – Revisão da Literatura. *Revista Cerâmica* 50: 62-68.

Dana, K., Dey, J., Das, S. K. (2005) Synergistic Effect of Fly Ash and Blast Furnace Slag on the Mechanical Strength of Traditional Porcelain Tiles. *Ceramics International* 31:147-152.

Dondi, M., Marsigli, M., fabbri, B. (1997) Recycling of Industrial and Urban Waste in Brick Production – A Review. *Tile & Brick International* 13: 218-225.

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

[http:// www.mri.psu.edu/conferences/sint03/ou](http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/ou)

[http:// www.mri.psu.edu/conferences/sint03/pdf/Zanelli_1_1.pdf](http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/pdf/Zanelli_1_1.pdf) em 10/01/06.

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

Freire, M. N., Sousa, S. J. G., Silva, A. G. P., Holanda, J. N. F. (2004) Comportamento de Compactação de Mix Argila/Resíduo de Pó de Pedra. *Cerâmica* 50: 50-57.

Garcia, A., Spim, J. A., Santos, C. A. (2000) *Ensaio de Materiais*. 1ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., p. 60-169.

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

Gibertoni, C., Paulin Fº, P. I., Morelli, M. R. (2004) Caracterização de Cerâmicas Sinterizadas por Fluxo Viscoso. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre - RS.

Gomes, C. F. (1986) *Argilas- O Que São e Para Que Servem*. Editora Fundação Calouste Lisboa, Portugal, 457p.

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

Hernández-Crespo, M. S., Rinncón, J. Ma. (2001) New Porcelainized Stoneware Materials Obtained by Recycling of MSW Incinerator Fly Ashes and Granite Sawing Residues. *Ceramics International* 27:713-720.

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

ITC – Instituto de Tecnologia Cerâmica (2003) *Curso de Fabricación de Baldosas Cerâmicas por Monocci3n*. Rio Claro – SP, Brasil.

JCPDS – ICCD (2000)

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976) Introduction to Ceramics. John Wiley Sons, New York, NY.

Kumar, S., Singh, K.K., Ramachandrarao, P. (2001) Effects of Fly Ash Additions on the mechanical and other Properties of Porcelainized Stoneware Tiles. *Journal of Materials Science* 36:5917-5922.

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

Llorens, F. G. (2000) Matérias-Primas Fundentes para a Fabricação de Grês Porcelanato. *Cerâmica e Informação* 9, Seção Matérias-Primas, Março/Abril: 51-55.

Luz, A. P., Ribeiro, S. (2005) *Uso de Pó de Vidro na Produção de Grês Porcelanato*. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro – SP.

Matteucci, F., Dondi, M., Guarini, G. (2002) Effect of Soda-Lime Glass on Sintering and Technological Properties of Porcelain Stoneware Tiles. *Ceramics International* 28:873-880.

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

Menegazzo, A. P. M., Paschoal, J. O. A., Andrade, A. M., Carvalho, J. C., Gouvêa, D. (2002) Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos do Tipo grês Porcelanato e Granito. *Cerâmica Industrial* 7 (1) Janeiro/fevereiro: 24-32.

Menegazzo, A. P. M., (2001) *Estudo da Correlação entre a Microestrutura e as Propriedades Finais de Revestimentos Cerâmicos do Tipo Grês Porcelanato*. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear/Materiais – São Paulo – SP, instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

Menezes, R. R., Neves, G. A., ferreira, H. C., (2002) O Estado da Arte sobre o Uso de Resíduos como matérias-primas cerâmicas Alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 6 (2): 303-313.

Monteiro, S. N., Carvalho, E. A., Oliveira, E. M. S., Santos, R. S. (1998) *Utilização de Resíduo Oleoso em Tijolos de Argila Queimados*. 53º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, belo Horizonte – MG.

Monteiro, S. N., Vieira, C. M. F. (2005) Effect of Oily waste Addition to Clay Ceramic. *Ceramics International* 31:353-358.

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

Motta, J. F. M., Cabral Júnior, M., Tanno, L. C. (1998) Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafios ao Setor Produtivo. *Cerâmica Industrial* 3, (4-6) Julho/Dezembro: 30-38.

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

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

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

Nassetti, G., Palmonari, C. (1997) Moagem Fina à Seco e Granulação vs. Moagem à Úmido e Atomização na Preparação de Massas de Base vermelha para Monoqueima Rápida de Pisos Vidrados. *Cerâmica Industrial* 2 (5/6) Setembro/Dezembro: 11-14.

Negre, F., Sanchez, E. (1998) Avanços no Processamento de Pós Atomizados para a Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 3 (1/2) janeiro/Abril: 22-28.

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

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

Petrobras, Bacia de Campos, [http:// www.petrobras.com.br/portugues/index. asp](http://www.petrobras.com.br/portugues/index.asp) (2005).

Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Guarini, G., Dondi, M., Labrincha, J. A. (2007) Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International* 33, 615-623.

Restrepo, J. J., Dinger, D. R. (2003) Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais Usando A Análise Dilatométrica. *Cerâmica Industrial* 8, 4: 37-48.

Ribeiro, M.M., Monteiro, S.N., Silva, F.A.N., Carvalho, E.A. (2002) Influência da Incorporação de Resíduo Oleoso nas Propriedades de Blocos Cerâmicos Produzidos em Escala Industrial. 57º Congresso Anual da ABM – Internacional, São Paulo – SP.

Richerson, D. W. (1992) Modern Ceramic Engineering, Marcel dekker, Inc., 2ª Edição., NOVA York, Estados Unidos, 860p.

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

Rodriguez, A. M., Pianaro, S. A., Berg, E. A. T., Santos, A. H. (2004) Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial* 9 (1) Janeiro/fevereiro: 33-38.

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

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

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

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

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

Santos, R. S. (2001) *Reaproveitamento do Resíduo Borra de Petróleo da Bacia de Campos em Cerâmica Vermelha*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes-RJ

Santos, R. S., Souza, G. P., Holanda, J. N. F (2002) Caracterização de Massas Argilosas Contendo Resíduo Proveniente do Setor Petrolífero e sua Utilização em Cerâmica estrutural. *Cerâmica* 48 (307) Jul/ago/Set: 115-120.

Schaffel, S.B., (2002) *A Questão Ambiental na Etapa de Perfuração de poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ.

Schwartz, M. O. E., Travassos Rios Tomé, J. A., Lira, B. B., Hipólito, F. (2005) Avaliação da Adição de Vermiculita na Secagem de Massa Cerâmica através da Curva de Bigot. *Cerâmica Industrial* 10 (1) Janeiro/Fevereiro: 28-30.

Silva, F. A. N. (2000) *Caracterização Microestrutural e Avaliação Ambiental de Cerâmicas Argilosas com Incorporação do Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ.

Souza, G.P., (2001) *Estudo do Efeito do Resíduo Borra de petróleo Encapsulada sobre a Densificação de Massas Cerâmicas Argilosas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ.

Souza, G.P., Holanda, J.N.F. (2003) Comportamento de Sinterização de Massas Argilosas contendo Resíduo Proveniente do Setor Petrolífero. *Cerâmica* 49:128-132.

Souza, G.P., Holanda, J.N.F. (2004) Densification Behaviour of Petroleum waste Bearing Clay-Based Ceramic Bodies. *Ceramics International* 30:99-104

Toledo, R., Santos, D. R., Faria Jr., R. T., Carrió, J. G., Auler, L. T., Vargas, H. (2004) Gas Released During Clay Firing and Evolution of Ceramic Properties. *Applied Clay Science* 27:151-157.

Torres, P., Fernandes, H.R., Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U., Ferreira, J.M.F. (2004) Incorporation of Granite Cutting Sludge in Industrial Porcelain Tile Formulations. *Journal of the European Ceramic Society* 24:3177-3185.

Tucci, A., Esposito, L., Palmonari, C., Rambaldi, E. (2004) Use of Soda-Lime Scrap-Glass as a Fluxing Agent in a Porcelain Stoneware Tile Mix. *Journal of the European Ceramic Society* 24:83-94.

Vieira, C. M. F. (2001) Caracterização de Argilas de Campos dos Goytacazes – RJ Visando a Fabricação de Revestimento Cerâmico Semi-Poroso. Tese de Doutorado – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 112p.

Zanelli, C., Dondi, M., Raimondo, M., beccaluva, L., Vaccaro, C. (2003) Phase Transformations during Liquid Phase Sintering of Porcelain Stoneware Tiles: a Petrological Approach. Sintering 2003 – An International Conference on the Science, Thecnology & Applications of Sintering Pennsylvania, EUA;
[http:// www.mri.psuedu/conferences/sint03/ou](http://www.mri.psuedu/conferences/sint03/ou)
[http:// www.mri.psuedu/conferences/sint03/pdf/Zanelli_1_1.pdf](http://www.mri.psuedu/conferences/sint03/pdf/Zanelli_1_1.pdf) em 10/01/06.

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