



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

EDUARDO JORGE VIDAL DULTRA

ADIÇÃO DE SUBPRODUTOS DA CINZA DA CASCA DE CAFÉ (*Coffea
canephora*) EM MASSA CERÂMICA PARA PORCELANATO

TESE DE DOUTORADO

Tese n° 122-PPgCEM

Natal-RN
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

EDUARDO JORGE VIDAL DULTRA

ADIÇÃO DE SUBPRODUTOS DA CINZA DA CASCA DE CAFÉ (*Coffea canephora*)
EM MASSA CERÂMICA PARA PORCELANATO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Materiais Cerâmicos

Orientador: Prof.Dr. Wilson Acchar

Natal-RN
2013

Dultra, Eduardo Jorge Vidal.

Adição de subprodutos da cinza da casca de café (*Coffea canephora*) em massa cerâmica para porcelanato / Eduardo Jorge Vidal Dultra. - Natal, 2013.

133 f. : il.

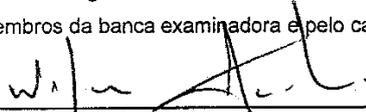
Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Porcelanato – Tese. 2. Cinzas de café – Tese. 3. Feldspato – Tese. 4. Fundentes

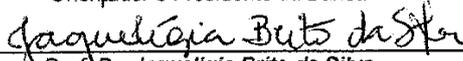
ATA Nº 122/2013 DE REALIZAÇÃO DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO ALUNO **Eduardo Jorge Vidal Dultra** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

Aos vinte e três dias do mês de maio de dois mil e treze, às nove horas na sala de aulas do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Tese de Doutorado intitulada "Adição de subprodutos da cinza da casca de café em massa cerâmica para porcelanato" do doutorando Eduardo Jorge Vidal Dultra, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientador o Prof. Dr. Wilson Acchar. A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs: Wilson Acchar (Orientador e Presidente da Banca) - UFRN; Jaquélgia Brito da Silva (Examinadora Interna) – UFRN; Vamberto Monteiro da Silva (Examinador Externo) – IFPB; Ana Maria Segadães (Examinador Externa) – Universidade de Aveiro/Portugal e Cynthia Moraes Gomes (Examinador Externa) – BAM Federal Institute for Materials Reserch and Testing/Alemanha. Inicialmente, o Orientador expôs aos presentes o roteiro formal da Defesa de Tese de Doutorado e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra ao candidato, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição do candidato, o Presidente passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e ao doutorando que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. O orientador solicitou o retorno do candidato e em seguida foi comunicado que o aluno Eduardo Jorge Vidal Dultra foi APROVADO, na Defesa de Tese de Doutorado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da Tese deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 60 dias; contendo as modificações sugeridas pela banca examinadora. Conforme o Artigo 43, §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, o candidato não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a ata da sessão pública de Defesa de Tese foi assinada pelos membros da banca examinadora e pelo candidato ao título.



Prof. Dr. Wilson Acchar

Orientador e Presidente da Banca



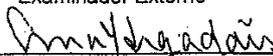
Prof. Dr. Jaquélgia Brito da Silva

Examinadora Interna



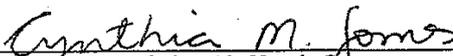
Prof. Dr. Vamberto Monteiro da Silva

Examinador Externo



Prof. Dr. Ana Maria Segadães

Examinadora Externa



Prof. Dr. Cynthia Moraes Gomes

Examinadora Externa



Eduardo Jorge Vidal Dultra

Candidato

UFRN
CONFERE COM O ORIGINAL
ASSINATURA.

MATRÍCULA _____

DATA: 23/05/2013


Dsmárcio de Aguiar C. e Silva

Secret. do PPGCEM

Mat. 1669292

AGRADECIMENTOS

Ao professor Wilson Acchar, pela orientação, ensinamentos, incentivo, confiança e por disponibilizar todas as condições necessárias à realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelas condições fornecidas durante o doutorado.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas do La.P.Fi.M.C., Clawsio, Micheline, Pedro, Paulo, Larissa, Antônio e Ana Paula.

Ao professor Uilame Umbelino e amigos do L.M.C.M.E., Ferreira, Samara e Ariádine.

Aos meus professores: George Marinho, Rubens Marimbondo, Antônio Martinelli, Wilson Acchar e Carlos Paskocimas.

Ao professor Carlos Alberto Cairo, pelas importantes contribuições a este trabalho.

Ao amigo, professor Guillermo Cabala, pela participação neste trabalho, amizade e afeto.

Aos amigos e companheiros de doutorado Paranhos, Palma, Ismar, Edmilson, Joel, Osvaldo, Elenise, César, Silvia, Élvio, Jorge, Fernando, Mirtânia, Aldo, Lion, Dilton, Ednaldo, João, Lourdes, Rui, Wilson e Anilson, pela amizade e agradáveis momentos na UFRN.

Aos meus colegas Everton Silva, Lidiane Marques, Edmilson Reis e Guillermo Cabala, por não medirem esforços em relação ao bom andamento do curso de Edificações do IFBA/Campus Eunápolis enquanto estive em licença.

A todos os professores e técnicos do IFBA/Campus Eunápolis, pelo apoio e incentivo durante o doutorado.

À empresa Tecnogrês Porcelanato, por fornecer as matérias primas utilizadas nesse trabalho, bem como os percentuais da formulação padrão MP;

Ao Sr. Fernando DeMartins, por gentilmente fornecer as amostras de cinzas e informações sobre beneficiamento e secagem do café.

Aos meus grandes amigos em Natal, Carla e Robério; Renata e Ednardo; Marília e Bruno; Milena e Nilson; Eliane e Jamir; Maria José e Neto; Maria e Jair; pela amizade, acolhimento e inesquecíveis momentos juntos.

Aos meus familiares em Salvador-Ba, pelo acolhimento, carinho e incentivo em todos os momentos que estivemos juntos.

Ao meu sogro Zanella e à minha sogra Helena, pelo apoio, carinho e compreensão, e por estarem sempre presentes em momentos importantes relacionados à nossa família.

À minha mãe, por sua força, coragem, determinação e a ciência que o caminho que escolhi necessitou de muita dedicação.

Aos meus filhos e minha amada esposa, por sempre estarem ao meu lado, incondicionalmente.

Ao meu saudoso pai (*in memoriam*), que sempre esteve ao meu lado com o apoio, carinho e exemplo, que certamente serviu de base para a formação do meu caráter.

À Deus, por estar sempre presente e iluminar nossos caminhos.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	16
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 – Porcelanato	19
2.2 – Processamento cerâmico do porcelanato	22
2.2.1 – Matérias primas	22
2.2.1.1 – Argila	23
2.2.1.2 – Caulim.....	24
2.2.1.3 – Feldspato.....	25
2.2.1.4 – Filito.....	26
2.2.1.5 – Talco	26
2.2.1.6 – Quartzo.....	27
2.2.2 – Dosagem e moagem	28
2.2.3 – Atomização.....	29
2.2.4 – Prensagem	30
2.2.5 – Secagem.....	31
2.2.6 – Queima	31
2.2.7 – Polimento.....	34
2.3 – Resíduos sólidos	35
2.3.1 – Definição e classificação de resíduos sólidos	36
2.3.2 – Panorama atual da legislação brasileira.....	37
2.3.3 – Aproveitamento de resíduos na indústria cerâmica.....	38
2.4 – A Indústria de café no Brasil.....	40
2.4.1 – Processamento e beneficiamento do café	42
2.4.2 – Resíduos da produção cafeeira.....	45
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 – Matérias primas	49
3.1.1 – Argila, caulim, quartzo, feldspato, filito e talco	49
3.1.2 – Resíduo 1 e resíduo 2	50
3.1.3 – Tratamento da cinza da casca de café.....	50
3.2 - Moagem	51
3.3 – Caracterização das matérias primas.....	51
3.3.1 – Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	51
3.3.2 - Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)	52
3.3.3 - Análises térmicas	52
3.3.4 - Análise granulométrica.....	52
3.3.5 – Densidade absoluta	53
3.4 – Formulações.....	53
3.4.1 – Formulação padrão da empresa fornecedora	53
3.4.2 – Formulações com resíduo R1	54
3.4.3 – Formulações com resíduo R2	56
3.4.4 – Formulações com Feldspato	56
3.5 – Preparação das massas cerâmicas	57
3.5.1 – Mistura e homogeneização.....	57
3.5.2 – Prensagem	58
3.5.3 – Queima	58
3.6 – Caracterização dos corpos sinterizados	59
3.6.1 – Absorção de água (AA).....	59
3.6.2 – Porosidade aparente (PA), porosidade fechada (PF) e porosidade total (PT)....	59
3.6.3 – Retração linear de queima (RLq).....	60
3.6.4 – Massa específica aparente (MEA)	61

3.6.5 - Tensão de ruptura à flexão (TRF)	61
3.6.6 – Dilatometria	61
3.6.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1 – Matérias primas	63
4.1.1 – Fluorescência de raios X.....	63
4.1.2 – Difração de raios X (DRX)	65
4.1.3 – Análises térmicas	69
4.1.4 – Análise granulométrica.....	76
4.2 – Formulações e o diagrama de fases	79
4.3 – Corpos prensados a verde.....	83
4.3.1 – Densidade e compacidade	84
4.3.2 – Análise dilatométrica.....	84
4.4 – Caracterizações dos corpos de prova após queima.....	88
4.4.1 – Difração de raios X (DRX)	88
4.4.2 – Porosidade aberta, fechada e total	92
4.4.3 – Absorção de água	95
4.4.4 – Retração linear de queima.....	98
4.4.5 – Massa específica aparente (MEA) e massa específica real (MER).....	100
4.4.6 – Tensão de ruptura à flexão (TRF)	102
4.4.7 – Curva de gresificação.....	105
4.4.8 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	106
5 – CONCLUSÕES	123
6 – PUBLICAÇÕES E SUGESTÕES PARA OUTROS TRABALHOS.....	125
7 – REFERÊNCIAS.....	127
8 – ANEXOS	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama ternário destacando a região das composições de uma massa para porcelanato.	23
Figura 2.2 - Curva de queima típica de porcelanato.	34
Figura 2.3 - Produção mundial de café. Fonte: International Coffee Organization	40
Figura 2.4 – Produção nacional de café, por Estado. Fonte: IBGE, 2012.	41
Figura 2.5 – Produção nacional de café, por variedade de espécie - 2011. Fonte: IBGE, 2012.....	41
Figura 2.6 – Regiões de cultivo de café no Brasil, por espécie. Fonte: Markcafe	42
Figura 2.7 – Desenho esquemático da estrutura do fruto do café. SAENGER, et al., 2001.	43
Figura 2.8 – Cascas de café utilizadas como combustível.....	47
Figura 2.9 – Descarte inadequado das cinzas da casca de café.	47
Figura 2.10 – Cinza da casca de café.	48
Figura 3.11 – Fluxograma da metodologia experimental adotada.	49
Figura 4.12 – Difratoograma de raios X da argila e caulim.	65
Figura 4.13 – Difratoograma de raios X do feldspato e talco.....	66
Figura 4.14 – Difratoograma de raios X do filito.	66
Figura 4.15 – Difratoograma de raios X do resíduo R1.	67
Figura 4.16 – Difratoograma de raios X do resíduo R2.	67
Figura 4.17 – Difratoograma de raios X do resíduo R2 nas temperaturas de 600, 800, 950 e 1050 °C..	68
Figura 4.18 – Análise térmica ATG/ATD da argila.	70
Figura 4.19 – Análise térmica ATG/ATD do caulim.	71
Figura 4.20 - Análise térmica ATG/ATD do quartzo.	71
Figura 4.21 – Análise térmica ATG/ATD do feldspato.....	72
Figura 4.22 – Análise térmica ATG/ATD do filito.....	73
Figura 4.23 – Análise térmica ATG/ATD do talco.	73
Figura 4.24 - Análise térmica ATG/ATD do resíduo R1.....	74
Figura 4.25 - Análise térmica ATG/ATD do resíduo R2.....	75
Figura 4.26 – Análise granulométrica da argila (a) e do caulim (b).....	77
Figura 4.27 - Análise granulométrica do quartzo (a), feldspato (b), filito (c) e talco (d).....	78
Figura 4.28 - Análise granulométrica do resíduo R2.	79
Figura 4.29 – Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$	80
Figura 4.30 – Diagrama de fases do subsistema Leucita- SiO_2 -Mulita contendo formulações com adição de resíduo R1.	81
Figura 4.31 - Diagrama de fases do subsistema Leucita- SiO_2 -Mulita contendo formulações com adição de resíduo R2.	82
Figura 4.32 - Diagrama de fases do subsistema Leucita- SiO_2 -Mulita contendo formulações com adição de feldspato.....	83
Figura 4.33 – Análise dilatométrica das massas contendo resíduo R1.	85
Figura 4.34 – Análise dilatométrica das massas contendo resíduo R2.	86
Figura 4.35 – Análise dilatométrica das massas contendo feldspato.	88
Figura 4.36 – Difratoograma de raios X das amostras MB e MP sinterizadas.	89
Figura 4.37 – Difratoograma de raios X das amostras MB+4R1 e MB+12R1 sinterizadas.	90
Figura 4.38 – Difratoograma de raios X das amostras MB+5R2 e MB+15R2 sinterizadas.	91
Figura 4.39 – Difratoograma de raios X da amostra MB+10F sinterizada.....	92

Figura 4.40 – Resultados da PA das amostras contendo R1 (a) e R2 (b).....	93
Figura 4.41 - Resultados de PA das amostras contendo feldspato (a) e associação de resíduo + feldspato (b).	93
Figura 4.42 – Resultados de AA das amostras contendo os resíduos R1 (a) e R2 (b).	96
Figura 4.43 – Resultados de AA das amostras contendo feldspato (a) e resíduos + feldspato (b).....	97
Figura 4.44 – Resultados de RLq das amostras contendo os resíduos R1 (a) e R2 (b), e feldspato.....	99
Figura 4.45 – Resultados de RLq das amostras contendo feldspato (a) e resíduos + feldspato (b).	99
Figura 4.46 – Resultados dos valores de MEA das amostras contendo R1 (a), R2 (b).	100
Figura 4.47 – Resultados de MEA das amostras contendo feldspato (a) e associação de resíduo + feldspato (b).	101
Figura 4.48 – Resultados de TRF das amostras contendo R1 (a), R2 (b).	103
Figura 4.49 - Resultados de TRF das massas contendo feldspato (a) e associação de resíduo + feldspato (b).	104
Figura 4.50 – Curva de gresificação da massa MB+6,7F+6,7R2.	106
Figura 4.51 – MEV da superfície de fratura da amostra MP, com ampliação de 100 (a) e 500x (b). .	107
Figura 4.52 - MEV da superfície de fratura da amostra MP, com ampliação de 3000 (a) e 8000x (b).	108
Figura 4.53 - MEV da superfície de fratura da amostra MB, com ampliação de 100 (a) e 500x(b).	108
Figura 4.54 - MEV da superfície de fratura da amostra MB, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).	109
Figura 4.55 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+8R1, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).	110
Figura 4.56 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+8R1, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).	110
Figura 4.57 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+12R1, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).	111
Figura 4.58 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+12R1, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).	112
Figura 4.59 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+5R2 (a),MB+10R2 (b) e MB+15R2 (c) com ampliação de 100x.	113
Figura 4.60 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+5R2, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).	114
Figura 4.61 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+5R2, com ampliação de 15000x (a) e (b).	115
Figura 4.62 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+10R2, com ampliação de 5000 (a) e 10000x (b).	116
Figura 4.63 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+15R2, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).	117
Figura 4.64 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+17,5F+2,25R1, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).	118
Figura 4.65 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+17,5F+4,5R1, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).	119
Figura 4.66 - MEV da superfície de fratura das amostras MB+17,5F+2,25R1 (a) e MB+17,5F+4,5R1 (b), com ampliação de 5000x.....	119

Figura 4.67 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+6,7F+6,7R2 (a) e MB+10F+10R2 (b), com ampliação de 100x.	120
Figura 4.68 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+6,7F+6,7R2, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).	121
Figura 4.69 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+10F+10R2, com ampliação de 2000 (a) e 5000x(b).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação das placas cerâmicas para revestimentos segundo a NBR-13817.	20
Tabela 2.2 – Classificação dos porcelanatos segundo a NBR-15463.....	22
Tabela 3.3 – Formulação padrão MP e MB.	54
Tabela 3.4 – Formulações com adição de resíduo R1.	55
Tabela 3.5 – Formulações com adição de resíduos R1 e feldspato.	55
Tabela 3.6 - Formulações com adição de resíduo R2.....	56
Tabela 3.7 - Formulações com adição de resíduos R2 e feldspato.	56
Tabela 3.8 – Formulações com feldspato.	57
Tabela 4.9 – FRX das matérias primas da empresa.....	63
Tabela 4.10 – FRX da cinza ' <i>in natura</i> ' e dos resíduos.	64
Tabela 4.11 – Propriedades físicas dos corpos a verde.	84
Tabela 4.12 – Porosidade total, aberta e fechada das amostras sinterizadas.....	95
Tabela 4.13 – MER , MEA e compacidade das amostras sinterizadas.	102

LISTA DE ABREVIATURAS

- AA - Absorção de água.
- ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmicas para Revestimentos
- AG - Análise granulométrica.
- ATD - Análise térmica diferencial.
- ATG - Análise termogravimétrica.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- CCB - Centro Cerâmico do Brasil.
- DRX - Difração de raios X.
- DrTG - Derivada da curva da ATG.
- DIL - Análise dilatométrica.
- $D_{\text{médio}}$ - Diâmetro médio das partículas.
- D_{10} - Diâmetro de partícula abaixo do qual 10% da amostra está compreendida.
- D_{50} - Diâmetro de partícula abaixo do qual 50% da amostra está compreendida.
- D_{90} - Diâmetro de partícula abaixo do qual 90% da amostra está compreendida.
- EDS - Energy dispersive system.
- FRX - Fluorescência de raios X.
- HF - Ácido fluorídrico.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- ICDD - International Center for Diffraction Data.
- MEA - Massa específica aparente
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- NBR - Norma Brasileira Registrada
- PA - Porosidade aparente
- PF - Porosidade fechada
- PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos
- PT - Porosidade total
- RLq - Retração linear de queima
- TRF - Tensão de ruptura à flexão

RESUMO

Na fabricação de porcelanatos são utilizados fundentes com a finalidade de obter fase líquida durante a queima que, por sua vez, preenche os poros diminuindo a porosidade, a absorção de água, e contribui para a densificação do material. Na indústria de porcelanatos o feldspato é o principal material fundente utilizado, com percentuais que variam entre 35 e 50% em massa. Pesquisas são direcionadas para a descoberta de materiais com características fundentes que possam diminuir o consumo de feldspato. Nesse contexto, a cinza da casca de café, resíduo obtido quando cascas de café são queimadas a fim de produzir calor para os secadores mecânicos durante o beneficiamento do fruto, possuem como principais elementos o potássio, cálcio e magnésio, conferindo-lhe características de material fundente. O Brasil é o maior produtor de café do mundo, responsável por mais de 30% da produção mundial. Nesse trabalho, foi realizado um tratamento físico na cinza de café com a finalidade de eliminar parte do material carbonizado e, após este, foram obtidos dois subprodutos: resíduo R1 e resíduo R2. Ambos os resíduos foram adicionados, separadamente, como únicos fundentes, e também associados ao feldspato, em massas com matérias primas coletadas em uma fábrica de porcelanatos localizada no município de Dias d'Ávila-Ba. A adição desses resíduos teve o objetivo de verificar a possibilidade de reduzir o consumo de feldspato na produção de porcelanatos. Foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 60 mm x 20 mm x 6 mm em matriz uniaxial, com pressão de compactação de 45 MPa. Os corpos de prova foram sinterizados na temperatura de 1200 °C com patamar de 8 minutos. Foram realizados ensaios para caracterização das matérias-primas por FRX, DRX, AG, ATD e ATG, e analisados os resultados das propriedades físicas de absorção de água, porosidade aparente, retração linear, MEA, análise dilatométrica, resistência à flexão e MEV do corpo sinterizado. A adição de até 8% do resíduo R1 contribuiu para a diminuição da porosidade aparente, porém a resistência mecânica das amostras não foi satisfatória. A adição de 5% de resíduo R2 contribuiu significativamente para diminuir absorção de água e porosidade aparente, e também, para o aumento da resistência mecânica à flexão. As amostras com adição do resíduo R2 associado ao feldspato, nas proporções de 6,7% de R2 e 6,7% de feldspato, obtiveram resultados de absorção de água de 0,12% e resistência mecânica à flexão de 46 MPa, atendendo aos parâmetros normalizados para fabricação de porcelanatos.

Palavras chave: Porcelanato, cinzas de café, feldspato, fundentes, resíduos.

ABSTRACT

To produce porcelain tiles fluxing agents are used in order to obtain a liquid phase during firing. This liquid phase fills the pores decreasing porosity, water absorption and contributes to material densification. In the porcelain tiles industry, feldspar is the main flux material used, with quantities ranging between 35 and 50%. Studies focus on the discovery of materials with flux characteristics that can reduce the consumption of feldspar by porcelain tiles industry. In this context, the coffee husk ashes, a residue obtained when coffee husks are burned to produce heat for the dryers during the processing of the green fruit, have as main chemical constituents potassium, calcium and magnesium, giving them characteristics of fluxing material. Brazil is the largest coffee producer in the world and is responsible for over 30% of the world's production. In this work a physical treatment of coffee husk ash was carried out in order to eliminate the organic matter and, after this, two by-products were obtained: residual wastes R1 and R2. Both residues were added separately as single fluxes and also in association with feldspar in mixtures with raw materials collected in a porcelain industry located in Dias d'Ávila-Ba. The addition of these residues aimed to contribute to the reduction of the consumption of feldspar in the production of porcelain tiles. Specimens were produced with dimensions of 60 mm x 20 mm x 6 mm in an uniaxial die with compacting pressure of 45 MPa. The samples were heated to a temperature of 1200 °C, for 8 minutes. Tests were performed to characterize the raw materials by XRF, XRD, particle size analysis, DTA and TGA and, additionally, the results of the physical properties of water absorption, apparent porosity, linear shrinkage, density, dilatometry, flexural strength and SEM of sintered body were analyzed. Additions of less than 8% of the residue R1 contributed to the decrease of porosity, but the mechanical strength of the samples was not satisfactory. Additions of 5% the R2 residue contributed significantly to decrease the water absorption and apparent porosity, and also to increase the mechanical strength. Samples with addition of feldspar associated with the R2 residue, in proportions of 6.7% of R2 and 6.7% of feldspar, led to results of water absorption of 0.12% and mechanical strength of 46 MPa, having parameters normalized to the manufacture of porcelain stoneware tiles.

Keywords: Porcelain stoneware tiles, coffee husk ash, feldspar, residue, fluxing agents.

1 – INTRODUÇÃO

O porcelanato é a classe de cerâmicas para revestimento de maior valor agregado na atual conjuntura do mercado de pisos e revestimentos devido às excelentes características técnicas alcançadas. Esta condição permitiu ao fabricante de porcelanatos investir em tecnologia para controle e automação do processo de fabricação de seus produtos. Também foram desenvolvidos critérios rigorosos na seleção e aquisição das matérias primas. O valor comercial de um produto, em qualquer situação, é fator determinante para sua comercialização, porém, em relação ao porcelanato, a qualidade do produto é, também, fundamental para sua aceitação no mercado consumidor.

Buscando melhor competitividade, os fabricantes investem em pesquisas para melhor conhecer os fatores e processos que exercem influência nas propriedades do produto final para, ao mesmo tempo, poder controlá-los a fim de obter a microestrutura desejada. O desafio é produzir porcelanatos de maneira economicamente viável, dentro dos padrões de qualidade exigidos pelos órgãos normativos.

Muitos pesquisadores concentram esforços para descobrir um material fundente, com viabilidade técnica e econômica que permita sua utilização na fabricação de porcelanatos. Os fundentes desempenham importante papel na microestrutura final das cerâmicas para revestimento. Durante a queima, esses materiais formam fase líquida que preenche os poros diminuindo a porosidade e absorção de água e, também, promove as condições termodinâmicas para o crescimento de cristais de mullita em formato acicular, contribuindo para o aumento da resistência mecânica. Porém, para promover os efeitos desejados, é necessário que o líquido formado durante a queima tenha características de quantidade e viscosidade adequadas. Atualmente, o feldspato é o fundente mais usado pelos fabricantes de porcelanatos, pois é responsável pela obtenção de produtos com excelentes propriedades técnicas e estéticas. Os custos com aquisição de feldspatos constitui parcela importante no preço final do produto. De acordo com algumas pesquisas, determinados materiais fundentes conseguem manter as propriedades técnicas, ou até mesmo melhorá-las, porém comprometem a estética da peça restringindo seu uso somente em porcelanatos esmaltados. Quando o fator estético é essencial, a exemplo da fabricação de porcelanato polido, a proporção de

feldspato na massa cerâmica pode chegar a 50%, em massa. Materiais fundentes que permitam diminuir essa proporção, sem prejuízos das propriedades técnicas e favoráveis em relação à disponibilidade e custos de aquisição, são bem vistos pelos fabricantes. Assim, muitos resíduos industriais e da agricultura possuem potencial para serem investigados a fim de avaliar a sua utilização em massas cerâmicas em geral e, também, na fabricação de porcelanatos. Com isso, o fator ambiental merece destaque, pois além do aproveitamento de um resíduo, outrora descartado, também é favorecida a diminuição da extração de uma matéria prima natural.

O Brasil é o maior produtor de café do mundo, responsável por mais de 30% da produção mundial. O processo de beneficiamento do café produz resíduos do qual o principal, e de maior quantidade produzida, é a casca do café. A produção nacional gerou cerca de 2.668.780 toneladas de cascas de café na safra de 2011, pois para cada kg de café beneficiado, 1 kg de cascas é obtido. As cinzas da casca de café são obtidas quando as cascas são queimadas a fim de gerar calor para a secagem do fruto. Essas cinzas são produzidas em grandes quantidades por fazendas que utilizam secadores mecânicos, e usam as próprias cascas de café como combustível. As cinzas de café geralmente são descartadas pelo produtor de forma aleatória, sem tratamento adequado e em locais próximos às fazendas, muitas vezes em beiras de estradas, rios e riachos. A cinza da casca de café possui grande quantidade de óxido de potássio (K_2O), e em menor escala, óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO). Juntos, esses óxidos alcalinos e alcalinos terrosos somam quase 95% do material, dando a este característica fundente, ou seja, que se funde em temperatura menor se comparado aos argilominerais (DULTRA, 2010).

DULTRA, 2010, estudou o uso de cinzas das cascas de café em massas cerâmicas e obteve bons resultados com relação à densificação do material, absorção de água e resistência mecânica à flexão. O autor utilizou cinza de café '*in natura*', ou seja, usou o material coletado dos secadores sem qualquer processo de tratamento.

Neste trabalho, o objetivo principal foi investigar a possibilidade de redução do consumo de feldspato na produção de porcelanatos, através da adição de subprodutos da cinza da casca de café, como fundente, em massa cerâmica industrial. Para isso, foi realizado um tratamento físico na cinza de café onde parte do potássio foi separada. Após o tratamento, foram obtidos, então, dois subprodutos na qual um deles é extremamente rico em potássio, chamado de resíduo R1, e o

outro possui quantidades mais equilibradas de potássio, cálcio e magnésio, chamado de resíduo R2. Como objetivos específicos podem-se enumerar:

- Utilizar matérias primas e a formulação padrão de uma indústria fabricante de porcelanatos;
- Estabelecer como características do ciclo de queima (taxa de aquecimento e resfriamento, tempo de patamar e temperatura de queima) aquelas que mais se aproximam das condições reais de fabricação de porcelanatos considerando as limitações dos equipamentos de laboratório;
- Utilizar o diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ com a finalidade de identificar as principais tendências das reações químicas;
- Verificar o comportamento térmico e das propriedades físicas e mecânicas da massa em estudo com a adição de resíduo R1 substituindo todos os fundentes;
- Verificar o comportamento térmico e das propriedades físicas e mecânicas da massa em estudo com a adição de resíduo R2 substituindo todos os fundentes;
- Verificar o comportamento térmico e das propriedades físicas e mecânicas da massa em estudo com a adição de resíduo R1 e feldspato como fundentes;
- Verificar o comportamento térmico e das propriedades físicas e mecânicas da massa em estudo com a adição de resíduo R2 e feldspato como fundentes;
- Identificar dentre as formulações estudadas aquelas que, de acordo com as normas vigentes, possuem viabilidade técnica para a produção de porcelanatos.

As matérias primas foram coletadas em uma empresa fabricante de porcelanato esmaltado, localizada no município de Dias d'Ávila, no recôncavo baiano. Os parâmetros de pressão de compactação, temperatura de queima e tempo de patamar, foram os mesmos utilizados na empresa. Para efeito de comparação, uma massa padrão (MP) com as matérias primas na mesma proporção utilizada pela empresa foi analisada.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Porcelanato

O porcelanato é, sem dúvidas, a classe de cerâmicas para revestimentos que mais evoluiu nas últimas décadas, tanto do ponto de vista de propriedades técnicas quanto de comercialização. Segundo HECK,1996 o porcelanato surgiu nos anos 80 onde basicamente era utilizado em pisos industriais e comerciais com pouquíssimas opções de cores e fabricado em formatos pequenos. O autor cita duas importantes mudanças no setor que permitiram essa evolução. A primeira foi a substituição dos tradicionais fornos-túnel por modernos fornos a rolos, permitindo a fabricação de produtos com grandes formatos e, de maior significado foi a transformação do porcelanato em um material de características modernas e versáteis através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração.

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

A denominação porcelanato é suficiente para definir as origens e as características do produto. De fato, grês, na terminologia cerâmica, indica um material muito compacto, constituído por várias fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea, enquanto o adjetivo porcelanato tem uma raiz etimológica no termo porcelana, o material cerâmico mais nobre em evidência e apreciado há séculos (OLIVEIRA, 1998). Segundo BIFFI, 2002, o porcelanato é o produto sobre o qual são possíveis as maiores intervenções nas linhas de produção e com o qual os técnicos ceramistas têm adquirido o prazer de “fazer cerâmica”, porque podem investir neste produto todo o patrimônio de conhecimentos técnicos de que dispõem. Por isso, grandes somas são investidas seja em pesquisas para inovação do produto, seja nas inovações de processo para as placas cerâmicas de porcelanato. De acordo com HECK, 1996 o porcelanato destaca-se pelas seguintes características:

- Altíssima resistência à abrasão;
- Resistência ao gelo;
- Resistência a ácidos e álcalis;
- Uniformidade de cores;
- Impermeabilidade;
- Facilidade de manutenção;
- Amplas possibilidades de composições.

Vale ressaltar que as excelentes propriedades técnicas do porcelanato são alcançadas mediante um rigoroso controle de todo o processamento cerâmico, que inicia na seleção criteriosa das matérias primas e segue até a inspeção final para embalagem e transporte do produto. Tudo isso é necessário para obter a microestrutura desejada, que deve ser a mais compacta possível, com o mínimo de porosidade, e esta deve ser exclusivamente fechada, ou seja, os poros eventualmente existentes devem estar fechados, sem interligação com a parte exterior ao corpo cerâmico. Assim, com a microestrutura nessas particularidades, as propriedades almejadas são maximizadas, bem como a qualidade do produto fabricado. Todo esse controle acurado do processamento cerâmico, juntamente com uma temperatura de queima variando entre 1200°C e 1250°C, são os fatores responsáveis pelo alto valor agregado do porcelanato.

No Brasil, as placas cerâmicas para revestimentos são classificadas de acordo com a NBR 13817 que utiliza, unicamente, a absorção de água (AA) como parâmetro para a classificação das cerâmicas para revestimento conforme descrito na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação das placas cerâmicas para revestimentos segundo a NBR-13817.

Absorção de água (%)	Métodos de fabricação		
	Estrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)
AA ≤ 0,5	AI	Bla	CI
0,5 < AA ≤ 3		Blb	
3 < AA ≤ 6	AIIa	BIIa	CIIa
6 < AA ≤ 10	AIIb	BIIb	CIIb
AA > 10	AIII	BIII	CIII

Segundo a NBR-13817 o porcelanato pertence às cerâmicas do grupo Bla, com AA menor ou igual a 0,5%.

A AA é uma propriedade que avalia a quantidade de água que o corpo cerâmico é capaz de absorver em um período de tempo normalizado. Por ser determinada através de um ensaio extremamente prático e, ainda, revelar uma noção do comportamento do corpo cerâmico em relação à porosidade, a AA foi, durante muito tempo, o principal parâmetro para classificar uma placa cerâmica para revestimento. Intuitivamente, quanto menor a AA, mais compacta e densa é a microestrutura do material, e assim era avaliada a qualidade do porcelanato até entrar em vigor, em fevereiro de 2007, a NBR-15463. Essa norma é específica para porcelanatos e estabelece, com muito rigor, os valores mínimos das principais propriedades a que o produto deve alcançar. Segundo a ANFACER, a NBR-15463 é a primeira norma específica para porcelanato no mundo, e visa elevar a qualidade dos produtos disponíveis e proteger o consumidor do uso indevido do termo “porcelanato” em produtos cujas características não estejam de acordo com a nova norma brasileira. Esta norma define o produto ‘porcelanato’ como sendo:

“placas cerâmicas para revestimento constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias primas inorgânicas. Destina-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformado por prensagem, extrusão ou por outros processos. O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias primas fundentes e alta densificação após queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico. Pode ser esmaltado ou não, polido ou natural, retificado ou não retificado. O porcelanato pode apresentar dimensões variadas: tamanhos pequenos (área do produto < 50 cm²), intermediários (50 cm² < área do produto < 2500 cm²) ou grandes (área do produto > 2500 cm²).”

A NBR-15463 dividiu os porcelanatos em duas categorias: o porcelanato técnico e o porcelanato esmaltado e, ainda, acrescentou outras propriedades técnicas como ‘avaliadores de desempenho’ que o produto deve apresentar, além da AA. Na Tabela 2.2 estão relacionadas as principais propriedades e características dos porcelanatos segundo a NBR 15463.

Tabela 2.2 – Classificação dos porcelanatos segundo a NBR-15463.

Propriedades físicas		Unidades	Área do produto < 50 cm ²		Área do produto > 50 cm ²	
			Técnico	Esmaltado	Técnico	Esmaltado
Absorção de água	Média	%	≤ 0,1	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,5
	Individual (Max)	%	0,2	0,6	0,2	0,6
Módulo de resistência à flexão	Média	MPa	≥ 45		≥ 45	≥ 37
	Individual (mín)	MPa	42		42	35
Carga de ruptura	* e < 7,5 mm	N	≥ 1000		≥ 900	≥ 900
	* e ≥ 7,5 mm	N	Não se aplica		≥ 1800	≥ 1500
Resistência à abrasão profunda (não esmaltados)		mm ³	≤ 140	Não se aplica	≤ 140	Não se aplica

* e = espessura.

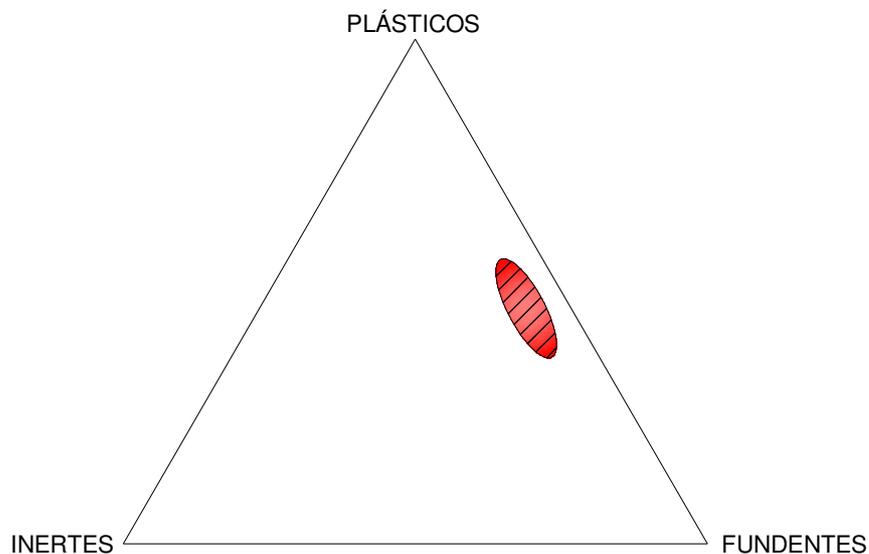
Portanto, a norma NBR-15463 determina, de forma a não deixar dúvidas, a classificação dos porcelanatos utilizando tanto parâmetros de propriedades físicas (absorção de água, resistência à flexão, à abrasão e carga de ruptura) quanto de propriedades químicas (resistência ao manchamento e aos agentes químicos) e de geometria das placas (retitude dos lados, ortogonalidade, curvatura central e lateral e empeno) (DULTRA, 2010).

2.2 – Processamento cerâmico do porcelanato

2.2.1 – Matérias primas

As cerâmicas para revestimentos são fabricadas por meio do processamento cerâmico a partir do pó, onde uma mistura de matérias primas, denominada pelos ceramistas como 'massa cerâmica', passa por um processo de sinterização. Uma massa cerâmica para produção de porcelanato é constituída por matérias primas de características distintas, podendo ser enquadradas em três principais grupos: a) plásticos; b) fundentes e c) inertes, com composições, segundo a vasta bibliografia, variando dentro da região mostrada no diagrama ternário da Figura 2.1.

Figura 2.1 - Diagrama ternário destacando a região das composições de uma massa para porcelanato.



As matérias primas plásticas utilizadas são as argilas e caulins e possuem como principal função oferecer plasticidade à massa e, conseqüentemente, resistência à verde ao corpo prensado. Quanto aos fundentes, os principais e mais utilizados são os feldspatos, filitos e talcos e têm o papel principal de produzir fase líquida durante a sinterização. Como matérias primas inertes, o quartzo é sem dúvida o mais comum devido à sua imensa disponibilidade, e como o próprio nome retrata, permanecem, essencialmente, inertes durante o ciclo de queima e são utilizados, sobretudo, com o propósito de melhorar a estabilidade dimensional após a queima.

A seguir estão descritas informações e características detalhadas de cada matéria prima.

2.2.1.1 – Argila

De acordo com SANTOS, 1989, a argila é um material natural, terroso e de granulação fina, que, geralmente, adquire certa plasticidade quando umedecido com água; quimicamente são as argilas formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Há variação considerável na terminologia das argilas e argilominerais nos diversos setores científicos e tecnológicos que se utilizam deste material. Como descrito anteriormente, a plasticidade é a principal razão para o uso

das argilas em massas para porcelanato e, conforme SANTOS, 1989, a plasticidade em argilas é essencialmente resultante das forças de atração entre as partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares. Pode-se admitir que a plasticidade se desenvolva quando a argila tem água suficiente para cobrir toda a superfície acessível dos argilominerais com uma película de “água rígida”, isto é, não-líquida mais um pouco de água “líquida”, isto é, não orientada, que age como meio lubrificante facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras quando uma tensão tangencial for aplicada. Como as moléculas de água orientada estão presas na superfície dos argilominerais por ligações de hidrogênio, elas também servem para ligar as partículas de argilominerais entre si na forma úmida da argila, dando origem às várias formas da resistência mecânica da argila “verde”.

BIFFI, 2002 afirma que além da plasticidade, as argilas utilizadas em massas cerâmicas para porcelanato necessitam apresentar características adicionais, conforme indicadas abaixo:

- Aportar uma coloração clara na queima;
- Aportar propriedades reológicas facilitando a fluidez;
- Conferir com as próprias características fundentes uma boa densidade na queima;
- Aportar características mecânicas ótimas nos queimados.

Para atender as características descritas acima, principalmente em relação à coloração clara na queima, são utilizadas, preferencialmente, argilas caulínicas, avaliadas como pouco plásticas quando comparadas a argilas do grupo das ílíticas e montmoriloníticas, pois, de acordo com BIFFI, 2002, a utilização de pressões de compactação da ordem de 500 kgf/cm² favorece a redução do teor de argilas plásticas em favor de argilas de menor plasticidade sem diminuir a resistência a verde.

2.2.1.2 – Caulim

O nome caulim deriva de Kau-ling, localidade da China da qual foram extraídas as primeiras amostras. O caulim é constituído essencialmente de caulinita. A caulinita é um argilomineral cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e possui comportamento altamente refratário após queima (BIFFI,2002).

Em muitas situações os caulins utilizados na produção de porcelanato no Brasil são obtidos a partir de um processo de beneficiamento de argilas caulínicas com a finalidade de apurar o material, ou seja, aumentar o percentual de caulinita, bem como reduzir o teor de impurezas. É importante ressaltar que a principal característica do caulim para uso em massas cerâmicas na fabricação de porcelanato é a sua alvura. Esta característica influencia diretamente o valor comercial do produto, pois é um ótimo indicativo da pureza do material, e quanto maior a sua alvura, mais clara será a aparência da massa cerâmica após a queima. Segundo BIFFI, 2002, além de conferir brancura à massa, a caulinita é um aportador fundamental do 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 silico-aluminosa em associação com elementos alcalinos fundentes, ou também a encontramos, predominantemente, no final da queima, como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que pela sua estrutura aguiforme funciona como uma “ossatura” aos produtos obtidos contribuindo para o aumento da resistência mecânica.

A cor clara nas peças de porcelanato é desejada por quem fabrica, não só pelo aspecto estético da peça em si, principalmente em porcelanatos polidos, como também pela interação do Fe_2O_3 e TiO_2 com os elementos dos pigmentos e corantes resultando em desvios de tonalidades em peças esmaltadas (DULTRA, 2010). Segundo HARBEN, 1995 apud. MORAES, 2007, o caulim cerâmico deve possuir um teor de caulinita entre 75 e 85% e não ter minerais que afetem a cor de queima, como a hematita (Fe_2O_3), cujo teor deve ser menor que 0,9%, de modo que o índice de alvura, após a queima, esteja na faixa de 85 a 92.

2.2.1.3 – Feldspato

Segundo BIFFI, 2002, os feldspatos são definidos como silico-aluminatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Do ponto de vista químico distinguem-se os seguintes tipos:

- Ortoclásio $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ feldspato potássico;
- Albita $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ feldspato sódico;
- Anortita $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ feldspato cálcico.

Os feldspatos desenvolvem um papel fundamental nas massas cerâmicas de porcelanatos. De fato, deve-se a estes minerais a elevada gresificação

e a alta resistência mecânica que registram os produtos no final da queima (BIFFI, 2002).

Para alcançar os rigorosos valores de absorção de água e resistência mecânica, que caracterizam o porcelanato, é necessário suprimir a porosidade aberta e diminuir ao máximo a porosidade fechada após a queima. Para tanto, se faz necessário o uso de matérias primas fundentes na massa cerâmica a fim de que seja formada uma fase líquida antes que atinja a temperatura máxima de queima. Esse líquido formado durante a queima deve ter quantidade e viscosidade adequadas para promover o preenchimento dos poros existentes no corpo cerâmico, e também, melhorar a reatividade entre os elementos, contribuindo para que o início da sinterização ocorra em temperaturas menores.

De acordo com BIFFI, 2002, o comportamento mais característico dos minerais feldspáticos é a notável fusibilidade e a formação, com outros elementos presentes, de eutéticos que possibilitam atingir a gresificação mesmo a temperaturas relativamente mais baixas. Elemento básico para as propriedades fundentes é o teor de álcalis no mineral. O valor teórico K_2O e Na_2O respectivamente nos feldspatos potássico e sódico, é de 16,9% e de 11,8%. Quanto mais o teor de álcalis se aproxima do valor teórico, maior é o valor comercial do feldspato.

2.2.1.4 – Filito

O filito cerâmico, também denominado de leucofilito ou apenas filito, é uma rocha metassedimentar muito fina constituída basicamente de sericita, caulinita e quartzo, que apresenta um conteúdo de álcalis da ordem de 7%, dando-lhe características fundentes. Devido à sua natureza química e mineralógica, o filito apresenta propriedade dos materiais não-plástico e plástico, podendo compor até 50% de muitas massas cerâmicas do processo via úmida, sobretudo nas indústrias paulistas, favorecido pela sua relativa abundância no sul do Estado (MOTTA, 1998).

2.2.1.5 – Talco

Nem sempre pode estar presente em massas cerâmicas para grês porcelanato. O talco é um filossilicato de magnésio, de fórmula $3MgO.4SiO_2.H_2O$, empregado nas massas cerâmicas em quantidades variáveis até 4% para aumentar a fusibilidade graças à formação de um eutético entre o talco e o feldspato, conferindo melhores resultados em relação à resistência ao manchamento e ao

módulo de ruptura à flexão (BIFFI, 2002). O autor relata que num estudo, realizado por GROSJEAN P., em 1995, em que foi avaliado o emprego de talco em massas de porcelanato, foi possível verificar que a introdução do talco nas massas cerâmicas conduziu aos seguintes melhoramentos:

- Na resistência à manchas (a partir de valores acima de 1,6%);
- Melhora o módulo de ruptura à flexão com melhorias até 30%;
- Parece favorecer as operações de polimento quando a microporosidade é mínima;
- Baixa o coeficiente de dilatação térmica;
- Favorece o aumento da brancura quando em presença de zircônio.

2.2.1.6 – Quartzo

Também conhecido como 'areia', o quartzo (SiO_2 , com estrutura cristalina) é adicionado em massas cerâmicas para porcelanatos com a função de manter um esqueleto silicoso na massa quando, por efeito do aumento da temperatura, os outros componentes: argilas, caulins e feldspatos, amolecem. Além disso, é um importante regulador da correta relação entre SiO_2 e Al_2O_3 para a formação da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Pode, ainda, exercer a função de regulador da retração e das deformações na queima quando forma uma estrutura de grãos que são pouco atacados pela massa circundante (BIFFI, 2002).

O quartzo também está presente, como parte da composição mineralógica, nas outras matérias primas: argilas, caulins e feldspatos. Assim, alguma atenção deve ser dada à mudança alotrópica que acontece durante o aquecimento, por volta de 573°C , quando o quartzo muda de α para β , e também na etapa de resfriamento ao passar pela mesma temperatura e a transformação inversa ocorre. Durante essas transformações alotrópicas expansões e contrações ocorrem, devido às alterações na estrutura cristalina do quartzo, originando defeitos internos como microtrincas. Segundo FARIAS, 2008, a forma α do quartzo possui uma estrutura romboédrica e a forma β possui estrutura hexagonal.

2.2.2 – Dosagem e moagem

A dosagem é efetuada no momento em que se prepara a carga para moagem. Para obter o produto desejado, a dosagem é realizada com base nas provas, obtidas na formulação desenvolvida pelo laboratório (BARBOSA, 2008).

Dependendo da umidade (em base úmida) de cada uma das matérias primas, calcula-se quanto peso úmido é necessário (segundo a formulação) e se programa a balança. A adição de cada matéria prima é realizada manualmente, com máquinas carregadoras, até o peso úmido indicado pela balança. Carregam-se alternadamente os materiais plásticos e não-plásticos para facilitar a operação de descarga (SILVA, 2001 apud. BARBOSA, 2008).

Na moagem ocorre a diminuição do tamanho das partículas das matérias primas. O resultado dessa etapa do processamento cerâmico influencia não somente as propriedades e o comportamento da massa nas etapas seguintes do processo de fabricação, como também, a qualidade do produto final, após queima, devido à estreita relação com a sinterabilidade da massa cerâmica. Segundo BIFFI, 2002, a granulometria da massa cerâmica moída assume uma notável importância pela influência que exerce nas reações de vitrificação e densificação na queima.

Na fabricação de porcelanatos é utilizado, na grande maioria das plantas industriais, o processo via úmida através de moagem descontínua (RIBEIRO, 2001; BARBOSA, 2008). Para tanto, são usados moinhos de bolas que, de acordo com RIBEIRO, 2001, são moinhos constituídos de um cilindro oco, de metal, com um eixo na posição horizontal sobre o qual é imposto um movimento de rotação, onde, em seu interior, forrado com um material duro ou com borracha, rolam os corpos moedores em conjunto com o material a ser moído. A quantidade de bolas necessárias para uma moagem em condições ótimas é de 50 a 55% da capacidade líquida do moinho e o material a ser moído deve encher, ou exceder ligeiramente, o espaço vazio entre as bolas.

A distribuição granulométrica das matérias primas especifica a proporção do tamanho das bolas no moinho (grandes, médias e pequenas). O volume das bolas é controlado pela adição das bolas grandes e médias com base nas medições de seu nível cada mês. Esse nível é medido indiretamente como a diferença entre o diâmetro do moinho e a altura do espaço vazio. A verificação da eficiência da moagem é realizada - em geral após 5 horas do início de produção do

lote - através de peneiramento de amostras retiradas do moinho, e depende das medições do percentual de resíduo na peneira, densidade aparente e tempo de escoamento (BARBOSA, 2008).

A massa cerâmica na etapa de moagem, por via úmida, é denominada de 'barbotina' e deve ter viscosidade tal que permita a descarga total do moinho por injeção de ar comprimido. Para controlar a viscosidade da barbotina são adicionados defloculantes no início da carga do moinho. Após o término da moagem a barbotina segue para tanques de homogeneização e armazenamento.

2.2.3 – Atomização

Resumidamente, pode-se afirmar que a atomização consiste na transformação de uma suspensão aquosa de partículas sólidas (barbotina) em partículas secas, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida. As gotículas pulverizadas da barbotina rapidamente adquirem uma forma esférica, por ação da forte pressurização exercida e pela tensão superficial, e sofrem uma rápida evaporação de água (RIBEIRO, 2001). Atualmente são utilizados atomizadores de fluxo misto, onde a barbotina é pulverizada, primeiro em contracorrente ao ar aquecido, e posteriormente em paralelo, com capacidade de 16.000 Kg de pó/hora. Usa-se ar aquecido por gás natural e circulação forçada para extrair o vapor d'água e o pó mais fino (BARBOSA, 2008).

Nesta etapa do processamento a homogeneidade tanto da umidade, quanto da granulometria do pó atomizado deve ser controlada, pois estas variáveis podem afetar a uniformidade e regularidade do empacotamento do corpo cerâmico após prensagem, podendo provocar alterações de tonalidade e de dimensões de um lote para outro. Segundo SILVA, 2001 apud. BARBOSA, 2008, os defeitos no produto final como: fora de esquadro, luneta, coração negro, esfolheamento, estampo sujo, variações de tamanho, trincas e quebras por baixa resistência mecânica podem estar associados a estas variáveis.

A umidade do pó atomizado é controlada através de ajustes na temperatura de entrada do ar, na pressão da bomba de barbotina ou na vazão do ar do exaustor, bem como através da troca das pastilhas desgastadas. NEGRE et al., 2000, afirma que variações na umidade do pó atomizado é a principal responsável por pequenas alterações na densidade do corpo verde e, conseqüentemente, diferenças nas dimensões do produto queimado. A granulometria é controlada

manualmente utilizando-se, como dispositivos de medida, peneiras manuais ou eletromecânicas. Após o peneiramento, é verificado o percentual de material retido em cada malha em relação ao total de material (BARBOSA, 2008).

O pó atomizado é produzido continuamente, seguindo, através de esteiras transportadoras, para silos de estocagem. O material permanece nos silos por pelo menos 24 horas com o propósito de obter homogeneização da umidade.

2.2.4 – Prensagem

Nesta etapa o corpo cerâmico é conformado, assumindo seu formato final, levando em consideração a retração após queima. Assim, como em todas as etapas do processamento do porcelanato, a etapa de prensagem tem sua importância não menos relevante, pois os efeitos, positivos ou negativos, serão sentidos no comportamento do prensado nas etapas seguintes e, principalmente, na microestrutura do produto final. As características do pó atomizado, principalmente a umidade e granulometria, podem influenciar o empacotamento durante a prensagem. É desejado o maior empacotamento possível, a fim de diminuir ao máximo a porosidade intergranular, ou seja, os espaços vazios entre as partículas do material. De acordo com BIFFI, 2002, quanto maior a densidade do corpo verde, maior é a reatividade na queima. É intuitivo que quanto mais as partículas estão em contato entre si (elevados valores de densidade) maior é a superfície de contato e, então, mais elevadas as probabilidades de intensas reações na queima.

A conformação do material é feita por prensagem uniaxial diferenciada de duplo efeito. Na produção do porcelanato geralmente são utilizadas prensas hidráulicas, com capacidade de 2.000 tonf, com quatro cavidades. A prensa possui seu próprio controle automático de pressão e verificações são realizadas a cada hora (BARBOSA, 2008). Segundo BIFFI, 2002, a pressão de compactação para a produção de porcelanatos deve estar entre 350 a 450 Kgf/cm², pois o adensamento das partículas deve permitir, durante a queima, a oxidação das substâncias orgânicas e o afastamento dos gases que são gerados. Pressões de compactação maiores que 500 Kgf/cm², em alguns casos, podem causar defeitos internos e, conseqüentemente, aumento da porosidade do corpo queimado.

2.2.5 – Secagem

Antes da etapa de queima o corpo cerâmico verde deve ser secado, ou seja, sua umidade deve baixar de, aproximadamente 5,5 a 6% para menos que 0,5%. Isto se deve à altíssima taxa de aquecimento a que serão submetidos os corpos prensados. Umidades acima desse parâmetro ocasionariam trincas, empenos e erupções na superfície do corpo cerâmico devido à acelerada perda de água. Segundo TREYBAL, 1980 apud. BARBOSA et al., 2008, a operação de secagem é realizada com secadores verticais mediante circulação de ar quente, o qual gera os gradientes necessários, tanto para a transferência de massa, quanto para o transporte de calor.

A temperatura na saída do secador, em geral, situa-se na faixa entre 180 e 210°C e, em seguida, a peça prensada é direcionada para a esmaltação e decoração em se tratando da produção de porcelanato esmaltado e/ou decorado. O calor transferido ao corpo cerâmico a verde na etapa de secagem auxilia a impregnação e aderência do esmalte cerâmico e, principalmente, dos sais solúveis utilizados para decoração das peças. Na produção de porcelanato polido, o material prensado não passa pelas etapas de esmaltação e decoração, seguindo direto do secador para o forno de queima.

2.2.6 – Queima

Como dito anteriormente, todas as etapas do processamento do porcelanato têm sua importância e influenciam as características finais do produto. Porém, a etapa da queima é, sem dúvidas, o divisor de águas do processamento cerâmico, pois é nela que ocorre a sinterização cerâmica, responsável por todas as transformações na microestrutura do material. É necessário, também, fazer referência ao fenômeno da vitrificação através da formação de fase líquida que flui para os interstícios preenchendo os poros e, ao resfriar, promove a formação de um vidro que resulta em um corpo denso e resistente. O grau de vitrificação depende da temperatura e do tempo de cozimento, assim como da composição do corpo. A temperatura na qual a fase líquida se forma é reduzida pela adição de agentes fundentes, tais como o feldspato. Durante a queima, à medida que a temperatura aumenta, ocorre contração do corpo cerâmico com conseqüente diminuição da porosidade, tornando o material mais denso, ou seja, ocorre a sinterização do corpo cerâmico. Nesse estágio ocorrem estrangulamentos ao longo do trecho de contato

entre partículas vizinhas. Com o avanço da sinterização, os poros tendem a diminuir e adquirir formato mais esférico. A sinterização de argilominerais é conduzida a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão de modo que, em geral (sem o uso de fundentes), uma fase líquida não está presente. O transporte de massa é obtido através de difusão dos átomos a partir das partículas no interior do material para as regiões do estrangulamento.

Convém interpretar, então, que tanto a sinterização quanto a vitrificação ocorrem, mediante aquecimento a elevadas temperaturas, porém, a vitrificação pode não acontecer durante a sinterização de uma massa cerâmica. A vitrificação está diretamente associada à formação de fase líquida e, para tal é necessária a presença de elementos que produzam fase líquida em temperaturas mais baixas que a temperatura máxima de queima. Esses elementos são comumente conhecidos como fundentes. Ambos os fenômenos resultam em densificação e diminuição da porosidade, favorecendo as propriedades mecânicas.

O desafio de fabricar corpos cerâmicos com máxima densificação, baixíssima absorção de água, alta resistência mecânica à flexão, à abrasão e ao manchamento, só é alcançado mediante a adição de elementos fundentes à massa cerâmica, pois a sinterização de argilas e caulins, por si só, não é suficiente para reduzir drasticamente a porosidade dos corpos cerâmicos. A formação de fase líquida durante o aquecimento, com características de quantidade e viscosidade adequadas, além de preencher os poros, antecipa e melhora as reações químicas de mudanças de fases e de transporte de massa, ou seja, a sinterabilidade, e ainda promove a vitrificação do corpo cerâmico. É esse o diferencial entre o porcelanato e as outras classes de cerâmicas para revestimentos.

Outra abordagem que convém ressaltar se refere à formação da fase mulita a partir da caulinita. A caulinita quando aquecida, por volta de 450 °C começa a perder água estrutural se transformando em metacaulinita. Essa transformação ocorre até a temperatura de 600 °C, aproximadamente. Segundo a bibliografia, com a continuação do aquecimento, próximo aos 980 °C a metacaulinita se transforma em um espinélio Si-Al ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), e em sílica não reativa. Seguindo-se com o aquecimento, entre as temperaturas de 1000 e 1100 °C o espinélio começa a se transformar em mulita ortorrômbica 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), conhecida como mulita primária. Quando a temperatura ultrapassa os 1250 °C, o espinélio desaparece e começa a ser observado o surgimento de uma fase mulita 3:2 em formato acicular

ou de agulhas, chamada de mulita secundária (RETRESPO, 2003; SANTOS et al., 2006). RETRESPO, 2003 comenta que a mulita desenvolvida a partir do espinélio Al-Si, chamada mulita primária, forma blocos grandes e cristais lamelares e pouco contribui para o aumento da resistência mecânica das peças de porcelana. A mulita cristalizada a partir da fase de silicato de alumínio amorfo, chamada mulita secundária, cresce em formato de agulhas que ajudam a reforçar o sistema da mesma forma que as fibras reforçam os compósitos. O autor ainda detalha que os cristais de mulita secundária em formato de agulhas somente se formam a partir do material fundido, ou seja, em presença de fase líquida.

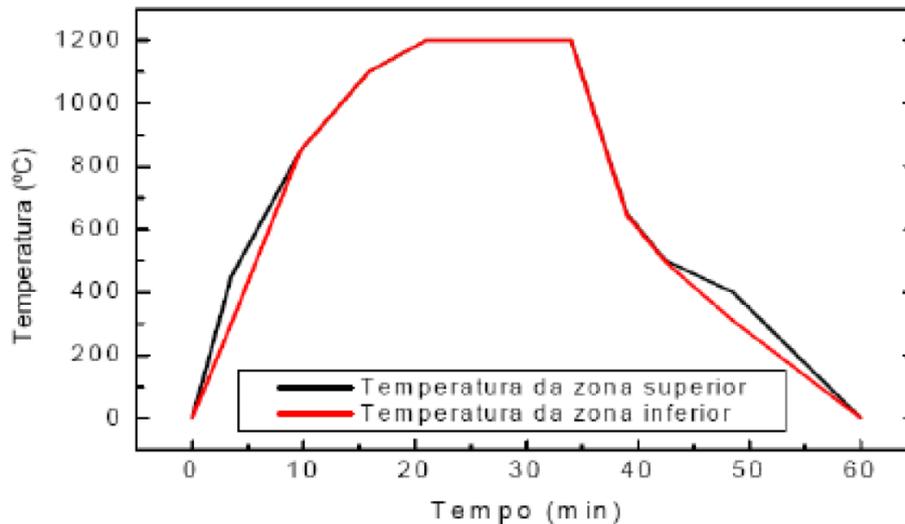
Cabe observar, então, que a presença de materiais fundentes na massa cerâmica de porcelanato também possibilita que a mulita secundária se cristalice em temperaturas menores (a partir de 1100°C), visto que a fase líquida necessária para a cristalização da mulita, em formato acicular, estará presente antes da temperatura máxima de queima e, por tanto, antes da fusão dos argilominerais.

Atualmente, para a fabricação de porcelanatos são utilizados fornos horizontais de rolos, com comprimento em torno de 120 metros, e gás natural como combustível para gerar calor. O forno se divide em faixas ao longo de seu comprimento, cada uma das quais tem um termopar e um servomotor como atuador para modificar, automaticamente, a relação ar/combustível no queimador correspondente (BARBOSA et al., 2008). Segundo BIFFI, 2002, os fornos a rolos permitem toda uma série de regulagens executadas com o auxílio de microprocessadores, em condições de evitar diferenças de temperatura entre o centro e os lados do forno, conseguindo produtos com ótimas características geométricas. O ciclo de queima do porcelanato diminuiu consideravelmente se comparado aos ciclos utilizados em meados da década de 90, época em que se deu início ao aumento e expansão da produção e comercialização do porcelanato.

Os ciclos de queima atuais, praticados pelos fabricantes de porcelanatos, compreendem intervalos na faixa entre 40 a 60 minutos, com permanência entre 6 a 8 minutos na temperatura máxima de queima, compreendida entre 1190 e 1230°C, e, segundo BIFFI, 2002, pode se estender aos 1250°C para produtos “super brancos” contendo elementos refratários como o silicato de zircônio e alumina. Na Figura 2.2 é mostrada uma curva de queima típica da produção de

porcelanato, onde é possível identificar os trechos de aquecimento, patamar e resfriamento do forno.

Figura 2.2 - Curva de queima típica de porcelanato.



Devido ao aquecimento extremamente rápido em que o material é submetido, tem-se a necessidade da etapa de secagem das peças antes da queima.

2.2.7 – Polimento

Esta etapa é realizada apenas em porcelanatos não esmaltados. De acordo com BIFFI, 2002, a etapa do polimento é uma inovação na produção de revestimentos cerâmicos. O brilho é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimento, pois além do efeito estético facilita também a limpeza.

Durante o polimento e retificação a que são submetidas as peças, uma certa camada (cerca de 0,5 a 1,0 mm) da espessura do produto é removida (OLIVEIRA et al., 1998). Contudo, as peças sujeitas ao polimento são mais susceptíveis ao manchamento, pois a remoção desta camada expõe poros que antes estavam fechados. De acordo com OLIVEIRA et al., 1998, a existência de irregularidades na superfície de um corpo faz com que seja facilitada a adesão de partículas à superfície, bem como torna mais difícil a respectiva remoção. Poros de dimensões relativamente grandes ($> 60 \mu\text{m}$) facilitam a limpeza do produto, mas determinam, porém, uma perda de aspecto estético na superfície do produto, já que

estes poros podem ser visualizados a olho nu. Outros estudos apontam como principal causa para a incidência de manchas em porcelanato polido, o diâmetro dos poros (ARANTES, 2001; AMORÓS et al., 2007). ALVES et al., 2009, realizaram um estudo para avaliar qual classe de tamanhos de poros era responsável por tornar a superfície polida do porcelanato mais suscetível ao fenômeno do manchamento e verificaram que as peças que possuíam o maior percentual de poros com diâmetros na faixa entre 5 a 20 μm eram mais suscetíveis ao manchamento. Os autores afirmam que para superfícies com maior presença de poros com diâmetros abaixo dessa faixa, a penetração dos agentes manchantes é mais dificultada, e para superfícies com maior presença de poros com diâmetros acima dessa faixa, a remoção dos agentes manchantes é mais facilitada.

Portanto, a fabricação de porcelanato polido é um grande desafio para os fabricantes, pois a microestrutura desejada deve ser aquela que possua poros, principalmente próximos à superfície, fora da faixa de diâmetros entre 5 e 20 μm , para que a resistência ao manchamento seja máxima.

2.3 – Resíduos sólidos

De acordo com estimativas da Organização das Nações Unidas - ONU, a população mundial chegou a 5 bilhões em 11 de julho de 1987, e atingiu a marca de 6 bilhões de pessoas em 12 de outubro de 1999. Esta expansão rápida e contínua da impressão humana, num planeta que parece cada vez menor, tem sérias implicações em quase todos os aspectos da vida. Agora, 10 anos depois, ela é estimada em aproximadamente 7 bilhões (ONU, 2013).

Não é difícil, e é até intuitivo, perceber que as consequências desse crescimento afetam diretamente o meio ambiente. A famosa sustentabilidade e o desejado crescimento sustentável estão, ainda, longe da nossa atual realidade. Contudo, estamos atingindo níveis críticos de degradação ambiental e seus efeitos e consequências já podem ser notados em nossas vidas. Por outro lado, já existem, no cenário mundial, fortes tendências, por parte das lideranças políticas de diversos países, em aumentar o rigor das políticas de proteção ambiental atualizando e melhorando leis e dispositivos legais.

Cada vez mais, o setor produtivo em diferentes países está incorporando em seus custos aqueles relacionados à questão ambiental, implicando necessidades de mudanças significativas nos padrões de produção, comercialização

e consumo. Essas mudanças respondem a normas e dispositivos legais rígidos de controle (nacionais e internacionais), associado a um novo perfil de consumidor (FIESP, 2004).

O adequado gerenciamento de resíduos sólidos adquire a ideia de que uma redução na geração de resíduos converte-se em economia de matéria prima, traduzindo-se claramente na redução dos custos de operação (COELHO et al., 2011).

2.3.1 – Definição e classificação de resíduos sólidos

É necessário, para o perfeito entendimento do tema, diferenciar os termos “resíduos sólidos” e “rejeito”. De acordo com a lei 12.305/10, resíduos sólidos é todo o material, substância, objeto ou bem descartado resultantes de atividades humanas em sociedade, cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento nas redes públicas de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções, técnica ou economicamente, inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Tal definição é similar à adotada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT através da NBR-10004/2004. Rejeitos são resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que a disposição final ambientalmente adequada (Lei nº12.305/10). Dessa forma, é conveniente interpretar que os resíduos sólidos devem ser encaminhados a um processo de reutilização e/ou reciclagem e, somente após ‘esgotadas todas as possibilidades’, e já com a nomenclatura de ‘rejeito’ é que devem ser encaminhados à ‘disposição final ambientalmente adequada’.

A ABNT, através da NBR – 10004/2004 classifica os resíduos sólidos como:

- Resíduos Classe I – Perigosos; resíduos que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, possam oferecer:
 - a) risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices;
 - b) risco ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

- Resíduos Classe II – não perigosos. Estes são subdivididos em:
 - Resíduos Classe II A, não inertes;
 - Resíduos Classe II B, inertes.

De acordo com a NBR- 10004/2004, os resíduos poderão ser classificados como classe II B e, portanto, considerados inertes, quando não pertencerem à classe I (resíduos perigosos) e, também, quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme a NBR-10006, não apresentarem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

2.3.2 – Panorama atual da legislação brasileira

No Brasil, tendências em aumentar o rigor ambiental, do ponto de vista da legislação, podem ser evidenciadas, por exemplo, citando a lei N° 12.305, publicada em 2 de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS que, entre outras exigências, estabelece, em seu Art.54º, o prazo de 4 anos, a partir da data de publicação da lei, para que a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, por meio de uma ‘responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos’, seja implantada. Para efeitos dessa lei, a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos abrange os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos.

Um dos princípios da PNRS (Lei N°12.305/10) é o reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda e promotor de cidadania. Dentre os diversos objetivos da PNRS, constantes no Art.7º, vale destacar:

IV – adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais;

VI – incentivo à indústria de reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados;

XV – estímulo à rotulagem ambiental e ao consumo sustentável.

Como instrumentos da PNRS, descritos no Art.8º, para garantir que os objetivos sejam alcançados é importante destacar:

VII – a pesquisa científica e tecnológica;

IX – os incentivos fiscais, financeiros e creditícios.

A lei também estabelece, nos Artigos 15º, 16º e 18º, a elaboração de Planos de Resíduos Sólidos, nas esferas federal, estadual e municipal, e determina o prazo de 2 anos, a partir da data de publicação, para que os Estados e Municípios assim o façam, como condição para terem acesso a recursos da União, ou por ela controlados, destinados a empreendimentos e serviços relacionados à gestão de resíduos sólidos, ou para serem beneficiados por incentivos ou financiamentos de entidades federais de crédito ou fomento para tal finalidade. Também determina, no Art. 20º, que sejam elaborados Planos de Gerenciamento de Resíduos Sólidos, por parte do gerador dos resíduos, e estabelece, em seu Art. 24º, que o mesmo seja parte integrante do processo de licenciamento ambiental do empreendimento ou atividade.

No Brasil, o gerador é responsável pelo resíduo gerado. No país, a responsabilidade do gerador pelo gerenciamento está descrita no Art. 10º da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº12.305/10). Preferencialmente, os resíduos industriais deveriam ser tratados e depositados no local onde foram gerados, bem como ter destinação adequada, de acordo com as normas legais e técnicas vigentes (GOVERNO FEDERAL, 2011).

2.3.3 – Aproveitamento de resíduos na indústria cerâmica

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, por seu elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de resíduos e que, aliado às características físico-químicas das matérias primas cerâmicas e as particularidades do processamento cerâmico, permitem a incorporação de uma quantidade razoável desses resíduos sem prejuízo das propriedades do produto final. E, ainda, podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos, a exemplo da economia de matérias primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação da oferta de matérias primas, a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (ALVES e BALDO, 1998). SEGADÃES, 2006 ressalta uma característica muito importante na fabricação de produtos cerâmicos que são as altas temperaturas de queima, geralmente igual ou maior que 1000 °C, que podem promover a inertização de resíduos perigosos, e fazem da indústria cerâmica um excelente acolhedor de resíduos que possuem

distintas características. De acordo com SANTOS, 1989, outra característica é que alguns resíduos possuem composição similar às matérias primas e, frequentemente, possuem elementos que, não somente, são compatíveis com mesmas e os produtos desejados, como também trazem benefícios para o processo de fabricação de materiais cerâmicos.

Em geral, os resíduos com possibilidades de utilização na indústria cerâmica podem ser classificados conforme o papel desempenhado no processo de fabricação, como: a) combustíveis, o qual contém altos níveis de matéria orgânica, o que lhes conferem alto poder calorífico; b) fundentes, que auxiliam a sinterabilidade de corpos cerâmicos (formadores de fase vítrea); c) controladores de plasticidade, que influenciam as características do corpo verde (MENEZES, et al., 2002; SEGADÃES, 2006). SEGADÃES, 2006 comenta que, na maioria das vezes, um resíduo produz um dos efeitos dominantes acima descritos, porém, em alguns casos, a utilização de um resíduo pode influenciar, além de seu efeito dominante, outras características.

Segundo PINTO, 2004, para o aproveitamento de um resíduo pela indústria cerâmica alguns requisitos básicos são importantes:

- Armazenamento seletivo e temporário, de forma a obtenção de lotes com dimensão significativa e isentos de outros tipos de resíduos;
- Mistura de diferentes lotes, com o objetivo de garantir uma boa homogeneidade;
- Pré tratamento, quando necessário, que envolva normalmente operações simples, a exemplo da moagem, secagem, desferrização e calcinação.

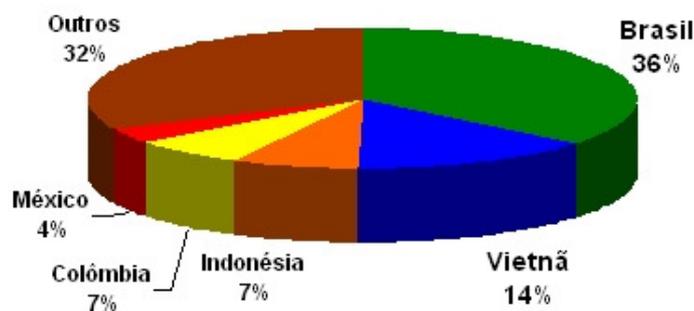
É oportuno comentar que um resíduo somente será utilizado se a sua aplicação trouxer benefícios significativos ao processo de fabricação, seja por redução de custos, seja por facilitar alguma etapa do processo produtivo ou mesmo por melhorar alguma característica do produto fabricado. Apenas o 'apelo' ambiental ainda não é suficiente para que o setor industrial passe a utilizar resíduos como matéria prima. Porém, a tendência de políticas com maior rigor ambiental, através do advento de dispositivos legais (a exemplo da lei 12.305/10), e a maior conscientização da classe consumidora, resultando na preferência por produtos ambientalmente corretos, podem mudar essa perspectiva. Desse modo, a rotulagem ambiental de um produto pode trazer como benefício 'uma melhor aceitação' no mercado. CASAGRANDE et al., 2008 afirmam que a preocupação com o meio

ambiente vem crescendo muito nos últimos anos e que vários fatores apontam esse crescimento, entre os quais destacam: o aumento do interesse do grande público que, gradativamente, vai tornando a marca ambiental argumento de *marketing*; o aumento na quantidade e nível das organizações da sociedade civil dedicadas ao tema, e a exigência de certificação ambiental às empresas brasileiras exportadoras, trazendo reflexos, mesmo na indústria interna. Nesse contexto, um produto que em sua fabricação é utilizado um resíduo em substituição parcial de alguma matéria prima natural, possui efeito ambiental duplicado: em primeiro lugar, tem-se o aproveitamento de um resíduo, evitando seu descarte e consequências ambientais; em segundo, tem-se a preservação de jazidas de matérias primas naturais, diminuindo o volume de extração e, novamente, consequências ambientais.

2.4 – A Indústria de café no Brasil

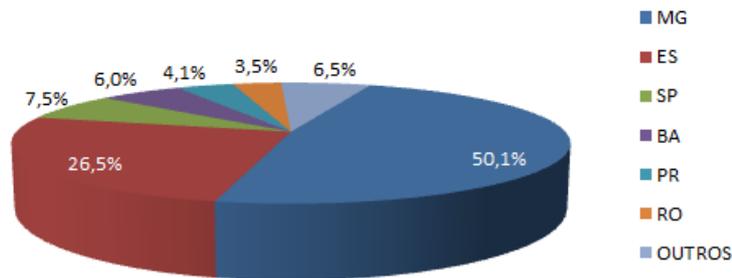
O Brasil tem posição de destaque no cenário mundial quando o assunto é produção de café. O país é, com folga, o maior produtor mundial, e sua produção supera o somatório da produção dos outros cinco maiores da lista, conforme mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Produção mundial de café. Fonte: International Coffee Organization



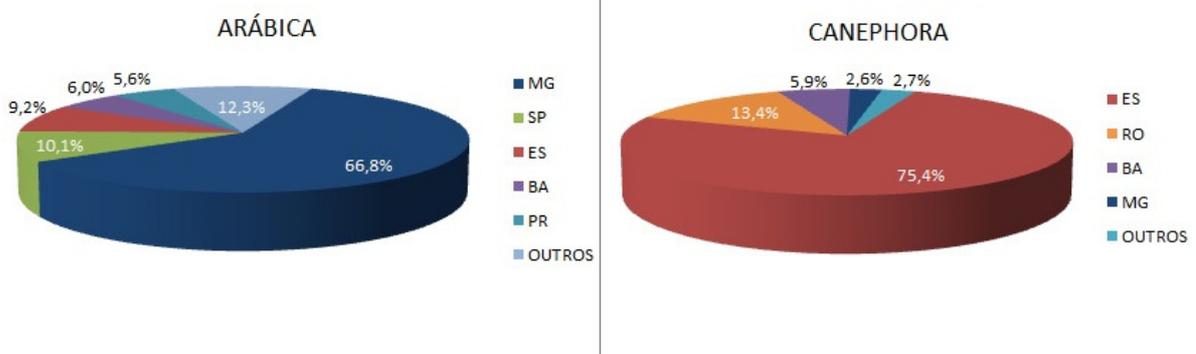
Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE a produção nacional de café, na safra de 2011, foi de aproximadamente 2.668.780 toneladas de café beneficiado. Na Figura 2.4 estão mostrados os percentuais da produção nacional, por Estado. O Estado de Minas Gerais é o principal produtor de café com, aproximadamente, metade do quantitativo nacional, seguido pelos Estados do Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Paraná e Rondônia.

Figura 2.4 – Produção nacional de café, por Estado. Fonte: IBGE, 2012.



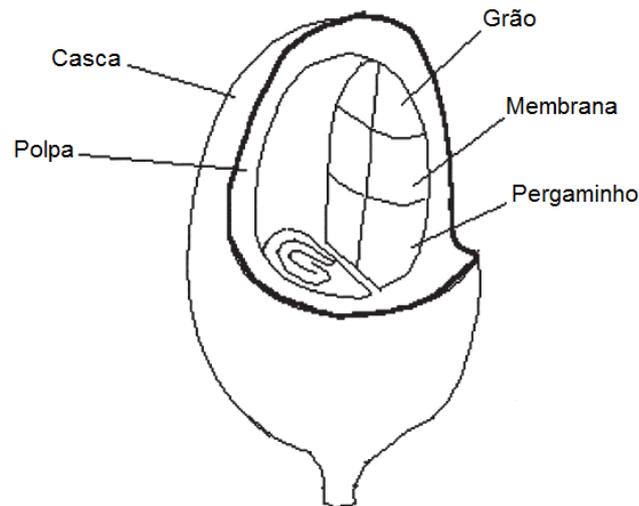
No Brasil, são cultivadas plantas das espécies *Coffea arábica*, conhecidas como café Arábica, e *Coffea canephora*, em sua maioria na variedade *conillon*, também conhecidas como café Robusta. A espécie Arábica é mais bem adaptada às regiões de altitudes mais elevadas, entre 1000 e 2000 metros, em relação ao nível do mar, e temperaturas mais amenas, com médias anuais entre 18 e 22 °C. Já a espécie Robusta adapta-se facilmente em regiões mais baixas, próximas ao nível do mar, e temperaturas mais altas, com médias anuais entre 22 e 26 °C. Do fruto da espécie Arábica resulta uma bebida mais refinada em termos de aroma e sabor, condição que influencia, substancialmente, o valor comercial do produto. Porém, a espécie Robusta possui elevados teores de sólidos solúveis e, por isso, é preferida por fabricantes de café solúvel e pelas indústrias farmacêutica e alimentícia devido ao interesse na cafeína como matéria prima. Na Figura 2.5 são mostrados, segundo o IBGE, os percentuais da produção nacional, por Estado, das duas espécies de plantas.

Figura 2.5 – Produção nacional de café, por variedade de espécie - 2011. Fonte: IBGE, 2012.



Minas Gerais, maior produtor de café do Brasil, figura como principal produtor da espécie Arábica com, aproximadamente, 67% da produção nacional. O Espírito Santo é o principal produtor da espécie Robusta, seguido pelo Estado de Rondônia. Na Figura 2.6 são mostradas as principais regiões de plantio de café por espécie.

Figura 2.7 – Desenho esquemático da estrutura do fruto do café. SAENGER, et al., 2001.



O processamento e beneficiamento do café podem ser realizados por dois diferentes métodos de secagem dos frutos: via úmida ou via seca. Em ambos, se inicia com a etapa de separação e classificação do fruto por estágio de maturação: verde; cereja ou seco. Assim, o produtor tem melhor controle do processamento, pois para cada estágio de maturação têm-se características diferentes na etapa de secagem.

Secar grãos agrícolas significa melhorar sua condição para um armazenamento em temperatura ambiente, mantendo suas características e com a melhor relação custo/benefício. Então, após a secagem, a umidade deve apresentar o valor máximo com o qual o produto pode ser armazenado durante períodos predeterminados, à temperatura ambiente, sem que ocorram deteriorações e/ou redução de qualidade (PALACIN, et al., 2005).

A secagem é uma etapa do processamento e beneficiamento considerada crítica por propiciar estresses térmicos, desenvolvimento de fungos indesejáveis, adição de odores de fumos ou outros contaminantes nos frutos ou nos grãos, dependendo da técnica empregada na operação (PALACIN, et al., 2009; ABRAHÃO, et al., 2010). Muitos pesquisadores afirmam que as condições de secagem dos frutos influenciam na qualidade do café comercial e, conseqüentemente, no valor agregado do produto final (MACHADO, et al., 2003; PALACIN et al., 2009).

A secagem em terreiros, com ar natural, é possível em ambientes com baixa umidade relativa do ar e pouca nebulosidade. A principal vantagem desse

método é a economia de energia, porém apresenta o inconveniente de exigir extensas áreas e depender dos fatores climáticos, que não sendo favoráveis, retardam o processo, comprometendo a qualidade do produto (CAMPOS, et al., 1999; SILVA & BARBERT, 1999). No Brasil é comum uma pré secagem em terreiros, e secadores mecânicos para secagem complementar (MACHADO, et al., 2003).

A secagem artificial, em secadores mecânicos, apresenta as vantagens de diminuir o tempo de secagem, viabiliza-la em regiões úmidas e em períodos de chuva, reduzir a influência da variação climática sobre a qualidade dos cafés e permitir a redução da área de terreiros e da mão de obra, apesar de exigir melhor qualificação profissional (FREIRE & MIGUEL, 1985). Assim, é perceptível que a literatura específica classifica a secagem artificial, através de secadores mecânicos, como vantajosa do ponto de vista técnico, devido às razões explicitadas. A principal desvantagem, segundo a literatura, é o maior custo de secagem, em comparação com a secagem natural ao ar livre. Porém, devido à menor influência dos fatores climáticos, bem como a menor probabilidade em relação à ação de fungos e bactérias, e ainda, a influência destes na qualidade e, portanto, no preço do produto, a relação custo/benefício, ao final do processamento, pode ser favorável à utilização de secadores mecânicos.

Essa avaliação sobre o uso de secadores mecânicos é importante para este trabalho, pois é nessa etapa e, com a utilização desses equipamentos, que são produzidas as cinzas (resultante da queima da casca de café), resíduo utilizado nesse estudo.

É complexo estimar e quantificar, do ponto de vista da produção de café no Brasil, a utilização de secadores mecânicos. Existem alguns estudos de abrangência regional como, por exemplo, o estudo realizado por FREITAS et al., 2000, que avaliaram as características dos processos de produção de café na região sul de Minas Gerais. Nesse estudo foram analisadas 170 propriedades, classificadas em pequenas, médias e grandes. Segundo os autores, do total de propriedades, aproximadamente, 82% utilizavam secadores mecânicos no processo de secagem dos grãos. Dentre estas, cerca de 90% eram médias (com área entre 10 e 50 hectares) e grandes (com área acima de 50 hectares), ou seja, a maior parte das propriedades que não utilizavam secadores mecânicos era classificada, nesse estudo, como pequenas (com área menor que 10 hectares). É conveniente

considerar que tal estudo foi realizado a mais de dez anos, e que muitos investimentos em melhoramentos das condições de processamento, bem como, melhor organização dos pequenos produtores, por exemplo, através da formação de associações, podem fazer com que esse percentual, atualmente, seja ainda maior. Em estudo recente, SATER et al., 2011 afirmam que praticamente toda a secagem da produção do estado do Espírito Santo é feita com o uso de secadores mecânicos.

Após a etapa de secagem, os grãos de café são embalados e armazenados, e, posteriormente, comercializados.

2.4.2 – Resíduos da produção cafeeira

Devido à grandiosidade da produção, a atividade cafeeira, no Brasil, gera enormes quantidades de resíduos. No setor produtivo, o principal resíduo é a casca de café, obtida na fase de processamento e beneficiamento dos frutos.

A casca de café é oriunda da limpeza do café coco, composta de epicarpo (casca), mesocarpo (polpa ou mucilagem) e endocarpo (pergaminho). A polpa é o resíduo da despolpa úmida do café cereja, composta de epicarpo e parte do mesocarpo (Matiello, 1991). A quantidade de cascas produzidas em uma safra é enorme. Segundo diversos autores, no processamento do café coco, aproximadamente, 50% é grão e 50% é casca (VENTURIN, 2002; BADOCHA et al., 2003; GIOMO, et al., 2006; ROCHA et al., 2006). Assim, na safra de 2011 foram produzidas 2.668.780 toneladas de café beneficiado e, conseqüentemente, a mesma quantidade em cascas.

Uma pequena parte das cascas de café é utilizada nas próprias fazendas como forração do solo das plantas do café (BADOCHA et al., 2003). Existem divergências entre autores sobre o uso desse resíduo como alimentação para animais. Sobra, então, uma grande quantidade que é descartada, na maioria das vezes, de forma inadequada.

A disponibilização dos resíduos sem uma destinação adequada geram graves problemas ambientais como o assoreamento e poluição dos rios, poluição do ar devido à queima para a eliminação dos mesmos, utilização de área para armazenamento deste material que poderiam ser destinadas para outros fins e o desperdício da matéria prima que entra na indústria (BRAND, et al., 2002).

A utilização mais interessante, em termos de aproveitamento da casca de café, é a produção de energia térmica a partir da biomassa (VALE et al., 2007).

Devido à crescente preocupação mundial de aumentar o uso de energia de fontes renováveis, os resíduos das mais variadas origens despontam-se como interessantes alternativas energéticas (PROTÁSIO, et al., 2011). Estudos apontam uma excelente viabilidade energética da casca de café para produzir calor (SAENGER et al., 2001; VALE et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2008; SATER et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2012). Essa conclusão é baseada, principalmente, no poder calorífico da casca de café com valores entre 3.990 e 4.393 Kcal/Kg, classificado como excelente em se tratando de resíduo de biomassa da agricultura. VALE et al., 2007 comparam resultados de combustão da casca de café com resíduo (maravalha) de cedrorana (*Cendrelinga catenaeformis*) e concluíram que a casca de café, apesar de possuir menor poder calorífico que a maravalha de cedrorana (3.933 e 4.932 Kcal/Kg, respectivamente), possui uma densidade do granel maior (567.965 Kcal/m³ para a casca de café e 470.463 Kcal/m³ para a maravalha), implicando em maior produção de energia por unidade volumétrica, otimizando o uso em aparelhos de queima. Os autores ressaltam a possibilidade da fabricação de briquetes carbonizados de cascas de café para produção de energia térmica, com viabilidade para o uso em termelétricas. Outros estudos também apontam essa possibilidade (SAENGER et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2008; SATER et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2012). A casca de café constitui excelente combustível para indústrias que se utilizam de fornos. Muitas fazendas produtoras de café aproveitam esse resíduo, disponível no próprio local, e o utilizam como combustível para o secador mecânico, mantendo uma autonomia energética no processo de secagem, conforme mostrado na Figura 2.8. Da queima das cascas de café resulta uma cinza residual, e estas são descartadas pelo produtor de café.

Figura 2.8 – Cascas de café utilizadas como combustível.



Segundo DULTRA, 2010, em muitos casos, essa cinza é descartada em áreas próximas às fazendas produtoras, em beira de estradas ou próximas a rios e riachos, e sem tratamento, podendo contaminar o solo ou a água. Na Figura 2.9 é mostrado um exemplo do descarte inadequado das cinzas da casca de café.

Figura 2.9 – Descarte inadequado das cinzas da casca de café.



A cinza da casca de café, atualmente sem valor comercial, é rica em metais alcalinos (K_2O) e alcalinos-terrosos (CaO e MgO). DULTRA, 2010 concluiu que é possível a incorporação desse resíduo em massas para revestimentos cerâmicos. Nesse estudo, o autor avaliou como satisfatório os resultados de absorção de água e resistência mecânica, obtidos por corpos cerâmicos com 10% de resíduo adicionado, sem o uso de outros fundentes. De acordo com o autor, o

resíduo contribuiu para a formação de fase líquida, ou seja, vitrificação; melhorou a sinterização e, como consequência, aumentou a densificação do corpo cerâmico. Na Figura 2.10 são mostradas cinzas da casca de café obtidas em fazenda produtora, no município de Eunápolis-Ba.

Figura 2.10 – Cinza da casca de café..



Fonte: DULTRA, 2010

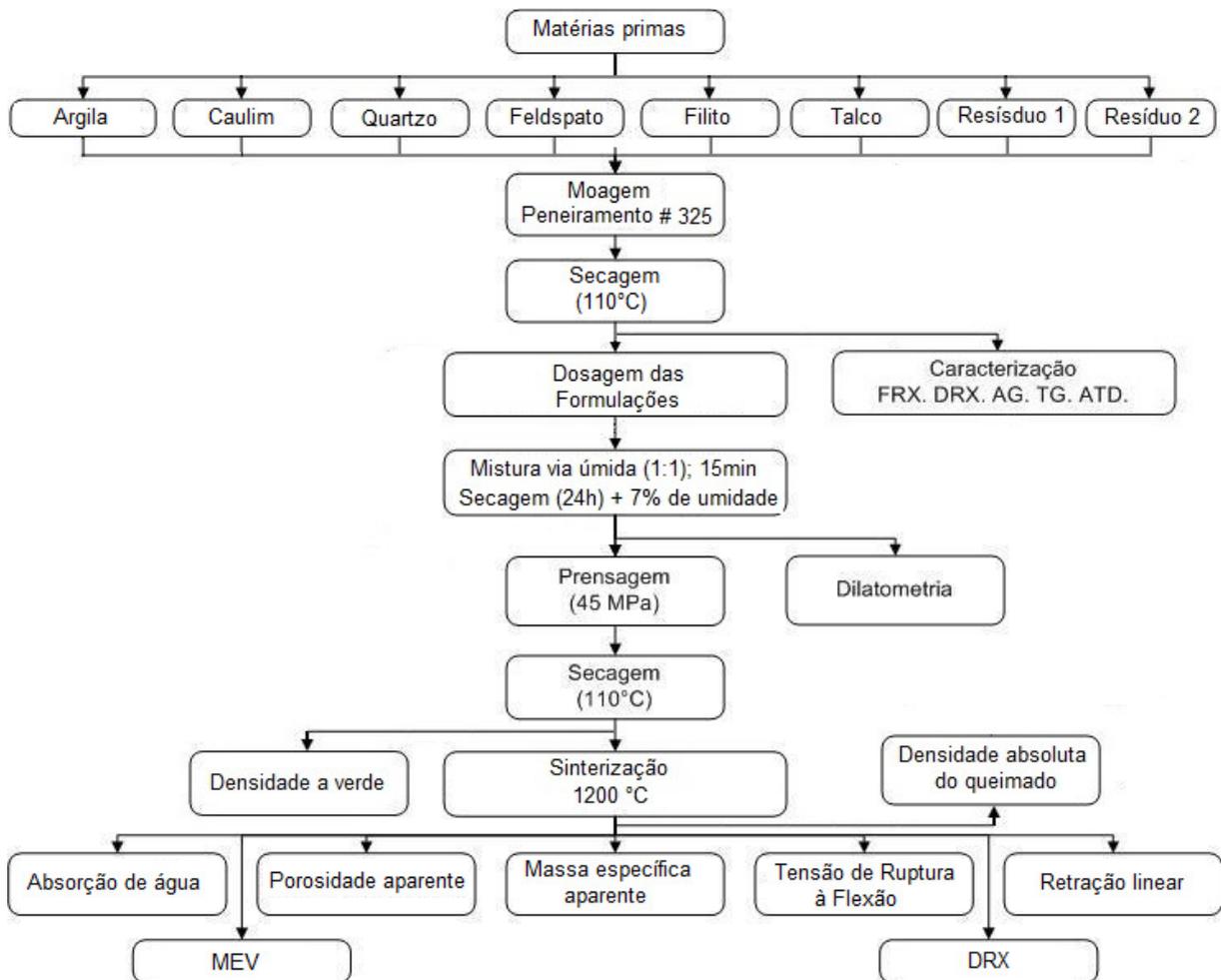
O autor observa que pelo fato da cinza da casca de café ser proveniente de um resíduo da cafeicultura, sua oferta fica condicionada ao período de safra, que começa no final de março, e segue até o início de outubro, conforme informações do Ministério da Agricultura. Contudo, se for considerado que: a) a produção anual de cascas de café (e seu descarte inadequado) é muito abundante; b) que a atual conjuntura pela busca de fontes de energia renováveis, juntamente com políticas de incentivo ao aproveitamento de resíduos possa contribuir para que mais indústrias façam uso das cascas de café como fonte energia; a quantidade de cinzas geradas a partir da queima da casca de café tenderia a um aumento crescente, possibilitando o acúmulo de reservas estratégicas desse resíduo.

Um fator positivo, destacado por DULTRA, 2010, quanto ao aproveitamento das cinzas da casca de café pela indústria cerâmica de revestimentos é a localização geográfica de ambos os polos produtores. A cultura cafeeira é muito forte nos estados de São Paulo, Paraná, Minas Gerais e Espírito Santos (como é possível verificar na Figura 2.6), e os principais estados produtores de revestimentos cerâmicos são: São Paulo e Santa Catarina, onde existe maior concentração de fabricantes. Assim, geograficamente, a obtenção do resíduo por parte dos fabricantes de revestimentos cerâmicos fica facilitada.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos todos os materiais utilizados, bem como as normas e metodologia adotada na realização de ensaios, procedimentos, análise de resultados e as características dos equipamentos utilizados. Para melhor explicitar os procedimentos segue, na Figura 3.11, o fluxograma da etapa experimental.

Figura 3.11 – Fluxograma da metodologia experimental adotada.



3.1 – Matérias primas

3.1.1 – Argila, caulim, quartzo, feldspato, filito e talco

A argila, caulim, quartzo, feldspato, filito e talco utilizados no trabalho foram fornecidos pela Tecnogrês Porcelanato, empresa fabricante de grês porcelanato, localizada no município de Dias d'Ávila-BA, na região do Recôncavo

Baiano. Trata-se de matérias primas utilizadas na fabricação de porcelanato esmaltado e foram coletadas diretamente dos silos de armazenamento da empresa.

3.1.2 – Resíduo 1 e resíduo 2

A cinza da casca de café, em seu estado bruto, foi coletada em fazenda de café localizada no município de Eunápolis, no extremo sul da Bahia. É importante destacar que nesta propriedade são utilizadas exclusivamente cascas de café como combustível para produção de calor nos fornos de secagem e beneficiamento do café.

Os resíduos 1 e 2 são subprodutos obtidos a partir de um tratamento físico realizado na cinza de café em seu estado original, cujo procedimento está descrito no item 3.1.3.

3.1.3 – Tratamento da cinza da casca de café

O objetivo do tratamento realizado foi diminuir a quantidade de matéria carbonizada contida na cinza '*in natura*', como forma de mitigar os efeitos negativos ocasionados (excessiva perda de massa e formação de gases) durante a queima, conforme relatado por DULTRA, 2010.

O tratamento consistiu em adicionar água destilada à cinza '*in natura*' na proporção 3:1 (água e cinza), em massa. Foram utilizadas 500 g de cinza e após a mistura com água destilada, parte da matéria carbonizada migrou para a superfície da mistura e foi retirada com o auxílio de peneiras. Após a retirada desse excesso de matéria carbonizada a mistura foi agitada e colocada para decantação, por 3 horas. Após o tempo de decantação, na parte superior permaneceu um líquido de coloração amarelada e na parte inferior as partículas da cinza. A parte líquida foi coletada e o procedimento, com o material restante, foi repetido por mais 2 vezes. Em seguida, toda a solução líquida de coloração amarelada foi transferida para outro recipiente, onde passou por filtração, em filtro de papel, para eliminação de impurezas. A solução, após filtração, então, seguiu para secagem em estufa até que toda a água fosse eliminada. Após esse procedimento restou no recipiente 148 g, ou seja 29,6%, aproximadamente, de um material particulado de cor branca que, doravante, para efeitos deste trabalho, será chamado de Resíduo 1 (R1). O material sólido, de cor acinzentada que restou da decantação, foi seco em estufa e obteve

massa igual a 308 g, ou seja, 61,6 %, aproximadamente, e, doravante, será chamado de Resíduo 2 (R2). Na Figura 3.12 são mostrados os resíduos R1 e R2.

Figura 3.12 – Resíduo R1 e resíduo R2.



3.2 - Moagem

Todas as matérias primas provenientes da empresa fornecedora foram previamente moídas e peneiradas em peneira 325 *mesh* (0,044 mm). O resíduo R1 não passou por moagem por ser totalmente solúvel em água. O resíduo R2 foi moído e peneirado em peneira 200 *mesh* (0,075 mm). A moagem dos materiais foi feita em moinho de bolas durante 3 horas (cada batelada) e, em seguida os materiais foram peneirados. O peneiramento foi feito via úmida onde o excesso da água foi retirado após decantação e o restante da água foi eliminado por aquecimento em estufa a 110 °C por 24 horas.

3.3 – Caracterização das matérias primas

3.3.1 – Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

Nesta análise, foi utilizado um espectrômetro de raios X, EDX-700 da Shimadzu[®], em uma atmosfera a vácuo, empregando o método semiquantitativo para determinação dos elementos presentes na amostra. As amostras, antes da análise, foram classificadas por peneiramento na granulometria inferior a 0,074 mm, correspondente a peneira n° 200 da ABNT, e secas em estufa a 110 °C por 24 horas. O equipamento não detecta elementos com número atômico menor que 9.

3.3.2 - Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)

Esta análise foi realizada em um difratômetro modelo XRD-6000 da Shimadzu[®], utilizando radiação de Cu- α com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, tensão de 40KV, corrente de 30 mA e ângulo de varredura de 5° a 80° referente a 2 θ , com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação entre os picos gerados pelo difratograma com cartas padrões utilizando o *software* JCPDF cadastradas no ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Tanto as matérias primas quanto os corpos sinterizados foram caracterizados por DRX conforme a descrição acima.

3.3.3 - Análises térmicas

A Análise Termogravimétrica (ATG) foi realizada utilizando um analisador térmico modelo TGA-60 da Shimadzu[®], do Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos - LaPFiMC, com peso da amostra de aproximadamente 15,0 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de argônio, com vazão de 50 ml/min, atingindo a temperatura final de 1150 °C. A análise dos resultados foi efetuada utilizando o *software* TA-60, fornecido pela Shimadzu[®].

Simultaneamente à análise termogravimétrica, foi realizada a Análise Térmica Diferencial (ATD). A análise dos resultados foi efetuada utilizando *software* TA-60, fornecido pela Shimadzu[®].

3.3.4 - Análise granulométrica

A análise granulométrica das matérias primas foi realizada através de classificação do tamanho de partículas por difração a laser, em um granulômetro a laser modelo 1180 CILAS[®], acoplado a um sistema de ultra-som. Foram utilizadas 2 g de amostra para 10 ml de água destilada sem adição de agente dispersante. A dispersão ocorreu em 60 segundos.

O resultado da análise foi fornecido pelo *software* *The Particle Expert*[®]. O equipamento fornece os diâmetros correspondentes das partículas do fluxo retido nas frações de interesse, como também o diâmetro médio (D_{medio}) e as curvas de distribuição granulométrica das partículas.

3.3.5 – Densidade absoluta

A densidade absoluta das matérias primas foi determinada utilizando um picnômetro de 50 ml e, aproximadamente, 6 g de cada matéria prima após secagem em estufa por 24 horas. O ensaio foi repetido por 3 vezes para cada material, sendo considerada a média aritmética dos 3 ensaios. Foi utilizada uma balança digital da marca Mettler Toledo[®], modelo AL204, com precisão de 0,0001g, aferida com pesos padrão de 20 e 50 g, onde foi registrada a massa do material, a massa do picnômetro vazio, do picnômetro completamente preenchido com água destilada e do picnômetro com água destilada mais a amostra do material. Foi registrada a temperatura ambiente no momento do ensaio para determinar o coeficiente de correção dos cálculos. A densidade absoluta foi determinada através da equação (3.1).

$$\partial_A = k \cdot \frac{m}{(m_a + m) - m_c} \quad (3.1)$$

Onde ∂_A é a densidade absoluta do material; k é o coeficiente de correção relacionado à temperatura da água; m é a massa da amostra do material; m_a é a massa do picnômetro completamente preenchido com água destilada e m_c é a massa do picnômetro com a amostra do material e água destilada até preenchê-lo completamente.

3.4 – Formulações

Neste trabalho foram utilizados dois resíduos, R1 e R2, em separado (em substituição total e parcial dos materiais fundentes), adicionados em massa de porcelanato esmaltado usada por uma indústria. Para cada formulação foram confeccionados 5 corpos de prova, sendo que para as formulações MP, MB e MB+6,7F+6,7R2 foram confeccionados 10 corpos de prova.

3.4.1 – Formulação padrão da empresa fornecedora

Foi fornecida, juntamente com as matérias primas, a formulação utilizada pela empresa para produzir porcelanato esmaltado, designada nesse trabalho com MP. Na tabela 3.3 estão descritos os percentuais, em massa, da massa padrão MP e da massa MB, isenta de fundentes.

Tabela 3.3 – Formulação padrão MP e MB.

Material	MP (%)	MB (%)
Argila	31	44,93
Caulim	33	47,83
Quartzo	5	7,25
Feldspato	11	0
Filito	15	0
Talco	5	0

A formulação MP foi utilizada como parâmetro de comparação, em relação às propriedades, para as formulações com adição dos resíduos.

A massa MB, cuja sigla significa massa base, é uma mistura de argila, caulim e quartzo, nas mesmas proporções da MP, onde foram mantidas as mesmas razões entre as quantidades de argila e caulim, e entre argila e quartzo, porém, sem os materiais fundentes (feldspato, filito e talco). O resíduo R1, o resíduo R2 e o feldspato foram adicionados à massa MB para obter as formulações descritas nos itens 3.4.2, 3.4.3 e 3.4.4.

3.4.2 – Formulações com resíduo R1

As formulações contendo o resíduo R1 foram determinadas com base na quantidade de resíduo necessária para compensar a retirada dos materiais fundentes da formulação padrão, em relação ao somatório dos elementos: K_2O , Na_2O , CaO e MgO . Para isso, foram utilizados os resultados da fluorescência de raios X de cada matéria prima, e determinado o percentual, em massa, dos elementos (K_2O , Na_2O , CaO e MgO) somados, presente na massa padrão. Em seguida, foram desconsiderados da massa padrão os materiais: feldspato, filito e talco; e mantidos os materiais: argila, caulim e quartzo (na mesma proporção da massa padrão, ou seja, mantendo-se constantes as razões argila/caulim e argila/quartzo); e calculado o percentual de resíduo R1 necessário para que o percentual dos elementos K_2O , Na_2O , CaO e MgO , somados, alcançasse o mesmo percentual presente na massa padrão. Partindo desse princípio, chegou-se à conclusão que com a adição de 7,67% do resíduo R1 à massa contendo argila, caulim e quartzo (na mesma proporção da massa padrão), o percentual dos elementos: K_2O , Na_2O , CaO e MgO , somados, seria o mesmo. Assim, tomou-se

como referência para adição do resíduo R1 o percentual de 8% e foram utilizadas, também, formulações com maiores e menores percentuais de resíduo R1 adicionado, conforme Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Formulações com adição de resíduo R1.

Formulação	Argila (%)	Caulim (%)	Quartzo(%)	R1 (%)
MB+2R1	44,03	46,87	7,10	2
MB+4R1	43,13	45,91	6,96	4
MB+6R1	42,23	44,96	6,81	6
MB+7R1	41,78	44,48	6,74	7
MB+8R1	41,33	44,00	6,67	8
MB+9R1	40,88	43,52	6,59	9
MB+10R1	40,43	43,04	6,52	10
MB+12R1	39,54	42,09	6,38	12
MB+14R1	38,64	41,13	6,23	14

Onde MB, para efeitos de nomenclatura das formulações nesse trabalho, se refere à mistura de argila, caulim e quartzo nas mesmas proporções da massa padrão, conforme descrito na Tabela 3.3.

Foram formuladas, ainda, massas contendo argila, caulim, quartzo (nas mesmas proporções da massa padrão - MB), o resíduo R1 e feldspato, conforme descritos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Formulações com adição de resíduos R1 e feldspato.

Formulação	Argila (%)	Caulim (%)	Quartzo(%)	R1 (%)	Feldspato (%)
MB+17,5F+2,25R1	35,94	38,26	5,80	2,25	17,50
MB+17,5F+4,5R1	35,04	37,30	5,65	4,50	17,50

A escolha dessas proporções foi baseada em um triângulo de distribuição onde, nos vértices, foram posicionadas as formulações MB, MB+35F e MB+9R1 (escolha estratégica com base em resultados preliminares). A formulação MB+17,5F+4,5R1 está localizada no ponto médio do lado cujos extremos são os vértices MB+35F e MB+9R1, e a formulação MB+17,5F+2,25R1 está localizada no ponto médio da altura do triângulo em relação ao lado cujos extremos são os vértices MB e MB+9R1.

3.4.3 – Formulações com resíduo R2

Para as formulações contendo o resíduo R2 foram misturadas massas com percentuais de materiais conforme a tabela 3.6. Para determinar os percentuais de adição do resíduo R2 na massa MB foram analisados os resultados obtidos por DULTRA, 2010 em experimentos com a cinza de café em massas cerâmicas.

Tabela 3.6 - Formulações com adição de resíduo R2.

Formulação	Argila (%)	Caulim (%)	Quartzo(%)	R2 (%)
MB+5R2	42,68	45,43	6,88	5
MB+10R2	40,43	43,04	6,52	10
MB+15R2	38,19	40,65	6,16	15
MB+20R2	35,94	38,26	5,80	20

Foram formuladas, ainda, misturas contendo: argila, caulim, quartzo (nas mesmas proporções da massa padrão - MB), o resíduo R2 e feldspato, conforme descritos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Formulações com adição de resíduos R2 e feldspato.

Formulação	Argila (%)	Caulim (%)	Quartzo(%)	R2 (%)	Feldspato (%)
MB+6,7F+6,7R2	38,91	41,42	6,28	6,7	6,7
MB+10F+10R2	35,94	38,26	5,80	10	10

A escolha dessas proporções foi baseada em um triângulo de distribuição onde, nos vértices, foram posicionadas as formulações MB, MB+20R2 e MB+20F (escolha estratégica com base em resultados preliminares). A formulação MB+10F+10R2 está localizada no ponto médio do lado cujos extremos são os vértices MB+20R2 e MB+20F, e a formulação MB+6,7F+6,7R2 está localizada no centro do triângulo.

3.4.4 – Formulações com Feldspato

Para avaliar e comparar o efeito fundente de ambos os resíduos na massa cerâmica, foram formuladas misturas com argila, caulim, quartzo (nas mesmas proporções da massa padrão - MB) e feldspato, conforme Tabela 3.8. A quantidade de feldspato foi determinada de forma a obter percentual crescente até 35%, em massa. Esse percentual máximo de feldspato foi definido em função do

objetivo principal do trabalho, ou seja, a possível redução de consumo de feldspato na fabricação de porcelanatos. Analisando a ampla bibliografia, verificou-se que os percentuais de feldspato nas massas para porcelanato variam entre 35 e 50%, em massa, quando o feldspato é o único material fundente na composição. Assim, foi tomado como parâmetro de comparação o limite mínimo de feldspato na composição de porcelanatos, apontado pela bibliografia.

Tabela 3.8 – Formulações com feldspato.

Formulação	Argila (%)	Caulim (%)	Quartzo(%)	Feldspato (%)
MB+10F	40,43	43,04	6,52	10
MB+17,5F	37,07	39,46	5,98	17,5
MB+20F	35,94	38,26	5,80	20
MB+35F	29,20	31,09	4,71	35

3.5 – Preparação das massas cerâmicas

As matérias primas foram previamente secadas em estufa a 110 °C por 24 horas. Em seguida, foram pesadas as quantidades especificadas para as formulações utilizadas. Para a dosagem das formulações, foi usada uma balança digital da marca Mettler Toledo[®], modelo AL204, com precisão de 0,0001g, aferida com pesos padrão de 20 e 50 g.

3.5.1 – Mistura e homogeneização

Após a dosagem, as matérias primas foram misturadas e homogeneizadas, mecanicamente, por rotação excêntrica, em quartinhas de cerâmica com esferas de alumina, utilizando um moinho tipo periquito. Foi acrescentada água destilada na proporção 1:1 (água/material sólido). O tempo de agitação foi de, aproximadamente, 15 minutos. Em seguida, o material misturado e homogeneizado foi colocado em estufa a 110 °C, por 24 horas. Após o tempo de estufa, o material foi desagregado em almofariz e, em seguida, acondicionado em saquinhos plásticos. Foram acrescentados 7% de água destilada, como lubrificante, a fim de obter um empacotamento melhor distribuído e maior resistência a verde, conforme SANTOS, 1989; e em seguida, foi realizada a desaglomeração manual do material ainda dentro dos saquinhos. O material permaneceu em descanso, por 24 horas, para uniformização da umidade.

3.5.2 – Prensagem

A prensagem dos corpos de prova foi realizada, de forma uniaxial, em prensa hidráulica com capacidade de 15 toneladas, utilizando matriz em aço SAE 1045, com medidas internas de 60 x 20 mm. Para a moldagem, foram colocados 15 gramas de material, o que resultou em corpos de prova com espessuras entre 5,7 e 6,1 mm. A carga aplicada foi de 5,6 toneladas, e mantida por um intervalo de 1 minuto para acomodação das partículas, resultando em pressão de compactação de 45 MPa.

Após a prensagem, os corpos de prova foram colocados em estufa por 24 horas, e em seguida foram pesados em balança digital da marca Mettler Toledo[®], modelo AL204, com precisão de 0,0001g, e medidas suas dimensões a verde utilizando paquímetro digital da marca Mitutoyo[®] com precisão de 0,01 mm.

3.5.3 – Queima

Na queima dos corpos de prova foi usado um forno elétrico tipo mufla da marca EDG[®] com capacidade de aquecimento até 1200 °C. Como se trata de comparação com a massa padrão de uma indústria de porcelanato, a temperatura final de queima utilizada foi 1200 °C, a mesma utilizada pelo fabricante de porcelanatos que forneceu as matérias primas. Para aproximar ao máximo as condições de queima ao que é praticado pela indústria de porcelanatos foi utilizada a maior taxa de aquecimento possível respeitando as limitações do equipamento. A taxa de aquecimento foi de 25 °C/min até a temperatura de 700 °C; de 15 °C/min entre as temperaturas de 700 e 900 °C, e de 7,5 °C/min a partir de 900 °C até a temperatura final. O tempo de patamar na temperatura final foi de 8 minutos seguindo ao que é praticado pelo fabricante de porcelanatos que forneceu as matérias primas. Após atingir o tempo de patamar, o resfriamento seguiu as condições naturais do forno. Para garantir as características de queima estabelecidas, todos os ciclos foram monitorados externamente com um termômetro TH-060 da marca Thermometer[®], juntamente com um termopar tipo K. O conjunto termômetro e termopar foi aferido no equilíbrio térmico água e gelo (0 °C) e na água em ebulição (100 °C).

3.6 – Caracterização dos corpos sinterizados

Para determinação das propriedades técnicas, as amostras foram caracterizadas através de ensaios de AA, RLq, PA, MEA, TRF, análise dilatométrica (DIL) e DRX. Também foi realizada análise microestrutural da superfície da fratura por MEV.

3.6.1 – Absorção de água (AA)

Os corpos de prova após sinterização foram retirados do forno em temperatura ambiente e secos em estufa a 110 °C por 24 horas. Em seguida, os corpos de prova foram pesados em balança digital da marca Mettler Toledo®, modelo AL204, com precisão de 0,0001g, medidas suas dimensões utilizando paquímetro digital da marca Mitutoyo® com precisão de 0,01 mm, e imersos em água destilada por 24 horas. Ao término do período de imersão, o excesso de água superficial foi retirado com um pano umedecido, e os corpos de prova foram novamente pesados, a fim de determinar o valor da quantidade de água absorvida, de acordo com a equação (3.2). (NBR 13818).

$$AA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.2)$$

Sendo AA a absorção de água em percentual; M_u a massa do corpo de prova úmido, em gramas; e M_s a massa, em gramas, do corpo de prova seco em estufa por 24 horas.

3.6.2 – Porosidade aparente (PA), porosidade fechada (PF) e porosidade total (PT)

Para determinar a PA, o procedimento utilizado foi o método de Arquimedes, onde os corpos de prova sinterizados foram imersos em água por 24 horas. O ensaio de porosidade aparente é realizado simultaneamente ao ensaio de absorção de água. Após o período de imersão em água destilada, os corpos de prova sinterizados e úmidos foram pesados, imersos em água, pelo método da balança hidrostática, ou método de Arquimedes, e determinada a PA conforme a equação (3.3). (NBR 13818).

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.3)$$

Sendo PA a porosidade aparente, em percentual; M_u a massa, em gramas, do corpo de prova úmido (após período de 24 horas em água destilada); M_s a massa, em gramas, do corpo de prova seco em estufa por 24 horas; e M_i a massa, em gramas, do corpo de prova imerso em água.

Para o cálculo da PT foi utilizada a equação (3.4) (PRADO et al., 2012).

$$P_{TOTAL} = \left(1 - \frac{M_s}{(M_u - M_i) \cdot \partial_A}\right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

Onde P_{TOTAL} é a porosidade total; M_u a massa, em gramas, do corpo de prova úmido (após período de 24 horas em água destilada); M_s a massa, em gramas, do corpo de prova seco em estufa por 24 horas; M_i a massa, em gramas, do corpo de prova imerso em água; e ∂_A a densidade absoluta da amostra, determinada após moagem e peneiramento (200 *mesh*) dos corpos de prova sinterizados, e seguindo os procedimentos descritos no item 3.3.5.

Para o cálculo da PF foi utilizada a equação (3.5) (PRADO et al., 2012).

$$P_{FECHADA} = P_{TOTAL} - P_{APARENTE} \quad (3.5)$$

Onde $P_{FECHADA}$ é a porosidade fechada; P_{TOTAL} é a porosidade total e $P_{APARENTE}$ é a porosidade aparente.

3.6.3 – Retração linear de queima (RLq)

Para determinar a RLq foram medidos os comprimentos dos corpos de prova a verde (após secagem em estufa por 24 horas) e medidos novamente depois de sinterizados. A RLq foi determinada utilizando-se a equação (3.6). (NBR 13818).

$$RLq(\%) = \frac{L_0 - L_f}{L_0} \times 100 \quad (3.6)$$

Sendo a RLq a retração linear após queima, em percentual; L_0 o comprimento, em mm, do corpo de prova verde (após secagem); e L_f o comprimento do corpo de prova sinterizado.

3.6.4 – Massa específica aparente (MEA)

A MEA foi determinada segundo a equação (3.7). (NBR 13818).

$$MEA(\text{g/cm}^3) = \frac{PA}{AA} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (3.7)$$

Sendo MEA a massa específica aparente, em g/cm^3 ; M_s a massa, em gramas, do corpo de prova após secagem em estufa por 24 horas; M_u a massa, em gramas, do corpo de prova úmido, após imersão em água destilada por 24 horas; e M_i a massa, em gramas, do corpo de prova imerso em água.

3.6.5 - Tensão de ruptura à flexão (TRF)

Para determinar a TRF foi utilizado o método da flexão simples, em três pontos, de acordo com a equação (3.8). (NBR 13818).

$$TRF(\text{MPa}) = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3.8)$$

Sendo TRF a tensão de ruptura à flexão, F a força aplicada, em N; L a distância entre apoios, em mm; b a medida da base do corpo de prova, em mm; e h a espessura do corpo de prova, em mm.

Os corpos de prova foram medidos após secagem em estufa por 24 horas, e, em seguida, ensaiados em máquina de flexão modelo Zwick/Roel[®] BZ 2.5/TS1T, com uma célula de carga de 2,5 KN, acoplada a um computador. Os ensaios foram realizados com base na norma ISO 10545-4 / 95, com velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/mim, e 50 mm de distância entre os apoios.

3.6.6 – Dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram executados em um dilatômetro modelo BP 3000 da BP Engenharia[®], com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1200 °C. A variação do comprimento da amostra é expressa conforme a equação (3.9):

$$\Delta l = \frac{L_T - L_0}{L_0} \quad (3.9)$$

Sendo L_T o comprimento à temperatura T e L_0 o comprimento na temperatura de início do ensaio.

3.6.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície de fratura dos corpos de prova após sinterização foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu[®], modelo SSX-550, do Laboratório de Caracterização do IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, em Salvador-BA, utilizando voltagem de aceleração de elétrons de 20KV. O objetivo da análise foi acompanhar as mudanças microestruturais e morfológicas das amostras com adição de resíduos, sinterizadas em 1200 °C e, principalmente, a existência de cristais aciculares que indicam a formação da mulita secundária. Para isso, as amostras foram atacadas com HF (ácido fluorídrico) a 2% com o intuito de provocar pequena corrosão da fase vítrea, e com isso, expor ao campo visual os cristais de mulita.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos materiais envolvidos, das propriedades químicas e físicas dos corpos de prova sinterizados e análise microestrutural da superfície de fratura do corpo queimado.

4.1 – Matérias primas

4.1.1 – Fluorescência de raios X

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados de FRX das matérias primas estudadas. Os resultados estão na forma de equivalente em óxidos.

Tabela 4.9 – FRX das matérias primas da empresa.

Óxidos Presentes	Concentrações em peso (%)					
	Argila	Caulim	Quartzo	Feldspato	Filito	Talc
SiO ₂	54,17	66,15	94,65	68,87	56,48	54,9
Al ₂ O ₃	38,61	32,03	4,89	23,68	24,69	11,2
K ₂ O	2,28	0,59	0,06	1,47	8,67	0,38
Fe ₂ O ₃	1,53	0,37	0,04	0,11	6,72	1,12
TiO ₂	0,63	0,73	0,07	0,01	1,44	0,17
MgO	2,69	-	-	-	1,82	31,7
P ₂ O ₅	-	-	-	0,15	-	-
Na ₂ O	-	-	-	5,42	-	-
SO ₃	0,05	0,09	0,20	0,07	0,06	-
CaO	-	-	-	0,18	-	0,38
SrO	-	-	-	-	0,01	-
Outros	0,04	0,04	0,09	0,04	0,15	0,04

É possível verificar que os principais constituintes da argila e do caulim são SiO₂ e Al₂O₃, como esperado. Na argila, as quantidades de Fe₂O₃ e TiO₂ estão próximas dos limites aconselhados (BIFFI, 2002) para queima clara. Já para caulins, é recomendado que o somatório de Fe₂O₃ e TiO₂ fique abaixo de 0,90% (BIFFI, 2002). Esses elementos contribuem para que a coloração dos produtos após queima assumam tons escuros. O quartzo, como esperado, possui essencialmente SiO₂ na forma cristalina. O feldspato possui elevado teor de SiO₂ (68,87%) e, em menor escala, Al₂O₃ (23,68%). O elemento fundente predominante no feldspato é o Na₂O caracterizando-o como feldspato sódico (albita), que será confirmado através da DRX mostrada no item 4.1.2.

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados de FRX da cinza 'in natura' e dos resíduos utilizados. É possível verificar que o principal constituinte da

cinza '*in natura*' é o K_2O , com mais de 72% dos constituintes que foram detectados pelo equipamento. Nesse resíduo também foi detectada significativa parcela de CaO (20,27%) e, em menor expressão, MgO (3,16%). Esses constituintes são metais alcalinos e alcalinos terrosos que possuem características fundentes em relação aos argilominerais, ou seja, sua reação com aumento de temperatura resulta em fase líquida à temperatura menor que as de fusão dos mesmos.

Tabela 4.10 – FRX da cinza '*in natura*' e dos resíduos.

Óxidos Presentes	Concentrações em peso (%)		
	Cinza ' <i>in natura</i> '	R1	R2
SiO_2	0,60	0,74	5,30
Al_2O_3	-	-	-
K_2O	72,33	95,18	31,00
Fe_2O_3	0,43	-	0,73
TiO_2	-	-	0,10
MgO	3,16	-	18,66
P_2O_5	1,66	0,34	14,98
Na_2O	-	-	-
SO_3	1,41	3,68	0,77
CaO	20,27	-	28,18
SrO	0,09	-	0,12
Outros	0,05	0,06	0,16

Após o tratamento realizado com a cinza '*in natura*' foram obtidos os resíduos R1 e R2, conforme explicitado no item 3.1.3. No resíduo R1 pode-se observar que o K_2O tem larga presença, com mais de 95% dos elementos detectados. O percentual de SO_3 é considerado alto para matérias primas utilizadas em revestimento cerâmico, pois, em significativas quantidades, a vaporização do enxofre pode se acumular na parte superior do forno e gotejar nas peças. Porém, por se tratar de resíduos, é esperado que as quantidades adicionadas de resíduo R1 na massa cerâmica sejam pequenas, de forma que tal efeito não ocorra.

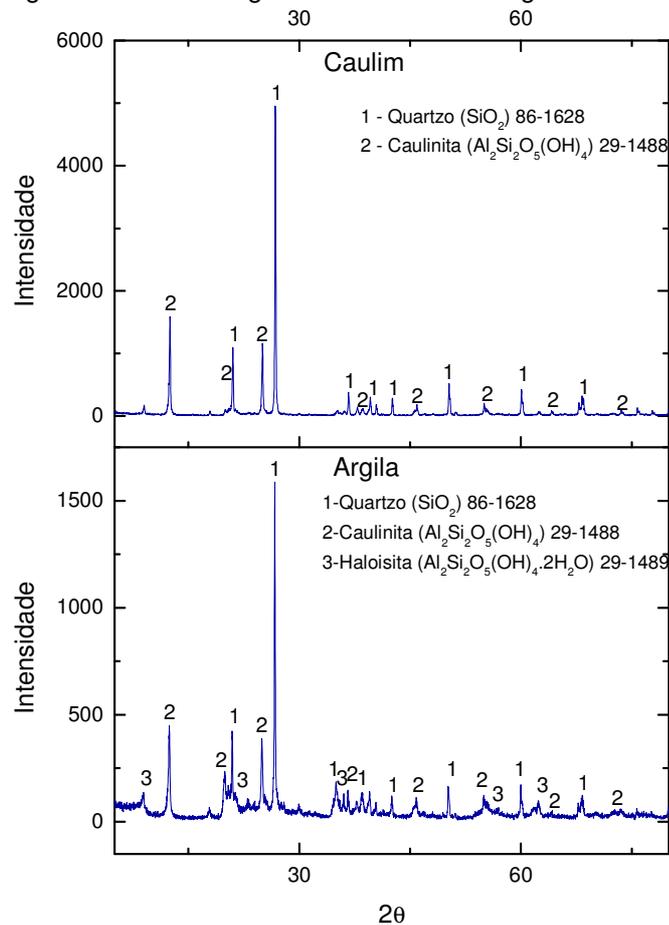
O resíduo R2 apresenta percentuais mais equilibrados entre K_2O (31,00%), CaO (28,18%) e MgO (18,66%). Do ponto de vista de elementos fundentes isto pode ser interessante pelo fato do K_2O ter características de fundente energético, enquanto que o CaO e MgO tem características de fundente moderado. Essa relação tem influência direta na quantidade e, principalmente, na viscosidade do líquido formado durante a queima e, tanto a quantidade, quanto a viscosidade do líquido, influenciam a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades físicas do produto após queima.

4.1.2 – Difração de raios X (DRX)

A identificação dos materiais cristalinos é feita comparando o espectro de difração obtido no ensaio, com padrões preestabelecidos. Cada pico de difração obtido na análise de difração de raios X, está relacionado com planos cristalinos (h, k, l) de determinado material cristalino. (ACCHAR, 2006).

Na Figura 4.12 é mostrado o gráfico com os resultados de DRX da argila e do caulim.

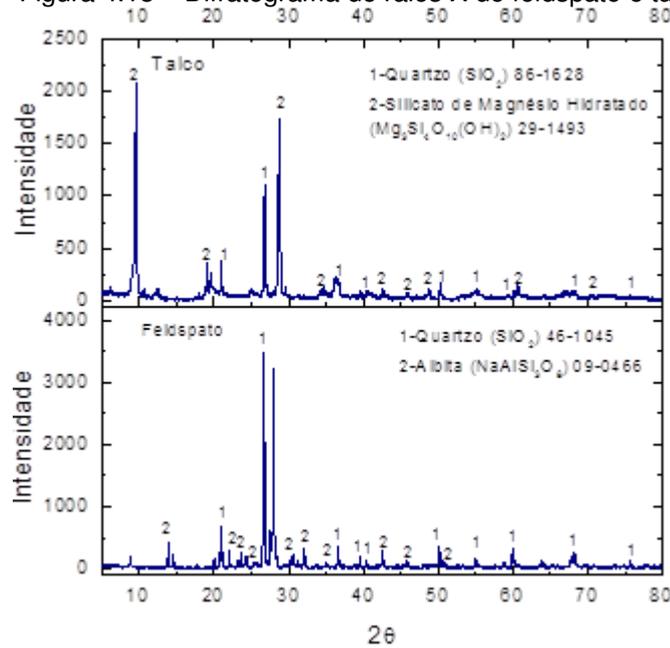
Figura 4.12 – Difratoograma de raios X da argila e caulim.



De acordo com o difratograma, as fases presentes na argila são: quartzo, caulinita e haloisita. No caulim estão presentes as fases de quartzo e caulinita, como esperado.

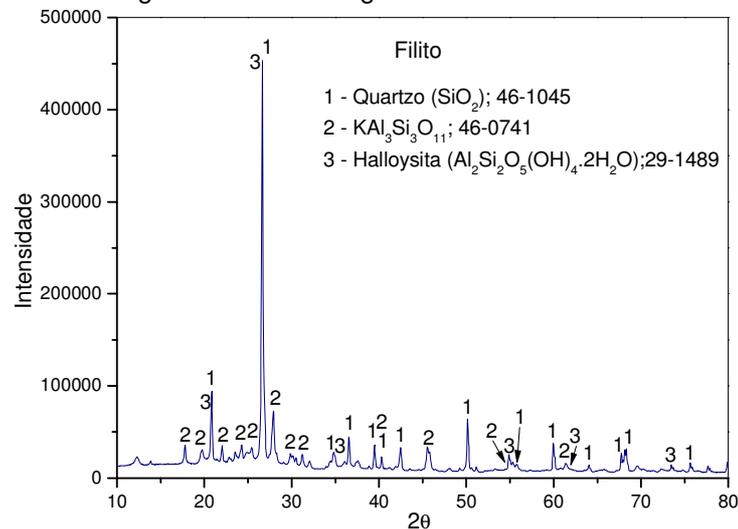
Na Figura 4.13 são mostrados os difratogramas do feldspato e talco. As fases presentes no feldspato são quartzo e albita, confirmando que se trata de um feldspato sódico. O talco é composto por um silicato de magnésio hidratado característico desse tipo de material.

Figura 4.13 – Difratoograma de raios X do feldspato e talco.



Na Figura 4.14 é mostrado o difratograma do filito, onde aparecem picos referentes às fases quartzo (SiO_2), haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e silicato de alumínio e potássio ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$), responsável pelo efeito fundente do filito.

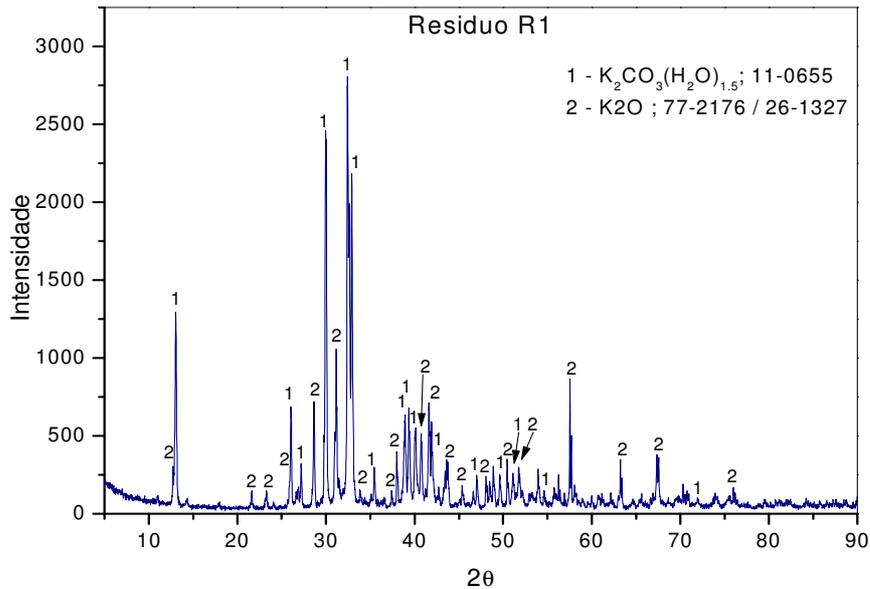
Figura 4.14 – Difratoograma de raios X do filito.



Na Figura 4.15 é mostrado o difratograma do resíduo R1, onde os picos principais são referentes à fase de carbonato de potássio hidratado ($\text{K}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$). A presença de carbonato de potássio pode explicar o fato de a amostra ser altamente higroscópica. Como a amostra foi encaminhada ao ensaio de difração de raios-X imediatamente após passar um período de 24 horas em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ é provável que a água contida na amostra tenha sido absorvida durante a preparação e manuseio antes do ensaio. Por tanto, não foi absorvida umidade

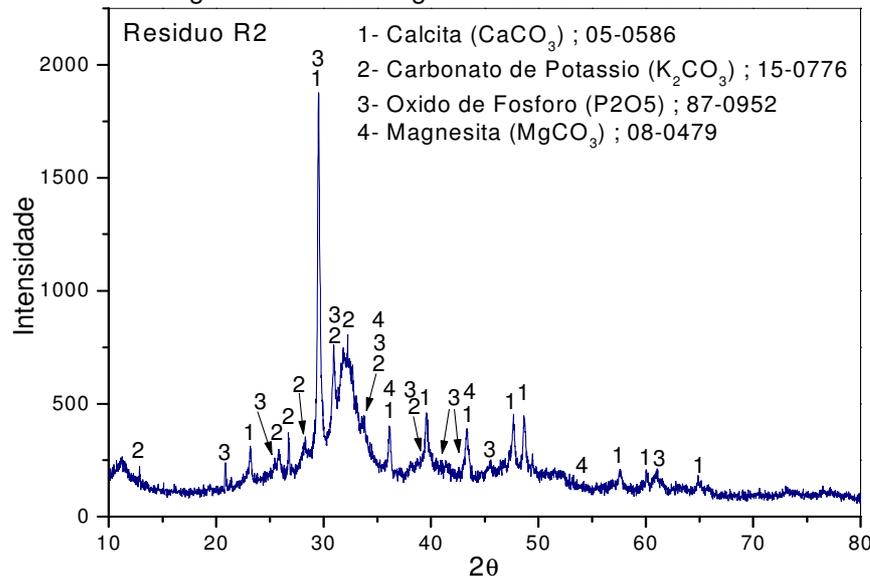
suficiente para que ocorresse a reação do carbonato de potássio com a água formando o bicarbonato de potássio (KHCO_3) mais hidróxido de potássio (KOH), pois não foram detectados picos de difração referentes a estas fases. No difratograma também aparecem picos de óxido de potássio (K_2O), aumentando o efeito fundente do material.

Figura 4.15 – Difratograma de raios X do resíduo R1.



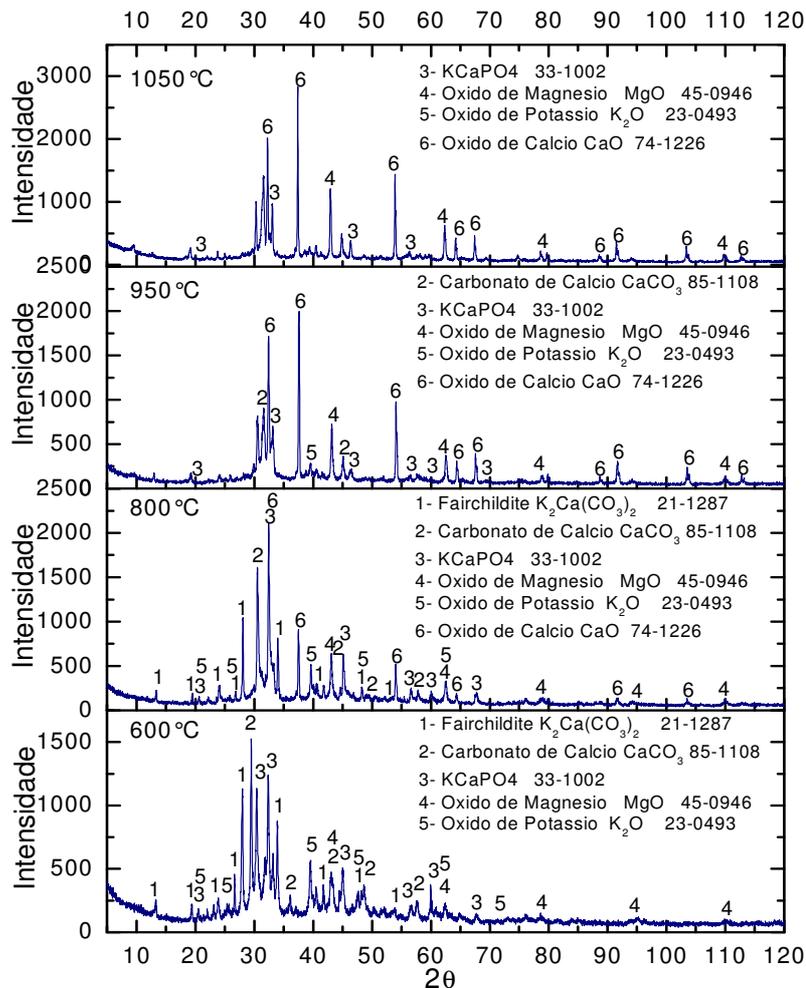
Na Figura 4.16 é mostrado o gráfico com o difratograma de raios X do resíduo R2. Foram identificados picos das fases: Carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3), óxido de fósforo (P_2O_5) e Magnesita (MgCO_3).

Figura 4.16 – Difratograma de raios X do resíduo R2.



Na Figura 4.17 é mostrado o gráfico com difratograma do resíduo R2 após aquecimento nas temperaturas de 600, 800, 950 e 1050 °C. Na temperatura de 600 °C é verificada a presença de picos referentes à fase fairchildite ($K_2Ca(CO_3)_2$). É comum encontrar fairchildite em cinzas originadas a partir da queima de combustíveis de biomassa (NAVROTSKY, et al., 1997). LIODAKIS et al., 2005 identificaram a presença de fairchildite ao realizar análises de composição mineralógica em cinzas originadas a partir da queima de madeiras oriundas de florestas da Grécia. Também foi verificada presença de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), um duplo fosfato de potássio e cálcio ($KCaPO_4$) e os óxidos de magnésio (MgO) e potássio (K_2O).

Figura 4.17 – Difratograma de raios X do resíduo R2 nas temperaturas de 600, 800, 950 e 1050 °C.



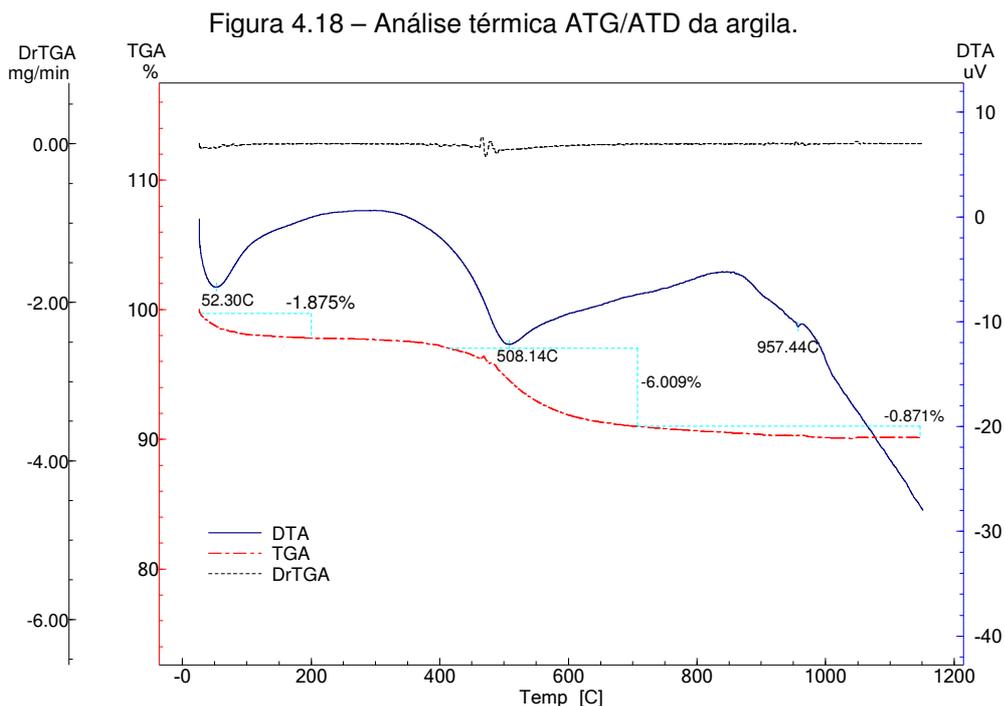
De acordo com o difratograma, à medida que a temperatura aumenta os picos referentes às fases fairchildite, carbonato de cálcio e o duplo fosfato de potássio e cálcio vão perdendo intensidade, ficando mais discretos, sugerindo uma redução das

respectivas quantidades. Com relação à fase fairchildite ($K_2Ca(CO_3)_2$) e o duplo fosfato de potássio e cálcio ($KCaPO_4$) essa redução de intensidade dos picos está, certamente, associada à decomposição dos carbonatos e do fosfato. Com o aumento de temperatura, ocorre o processo de decomposição da fairchildite, individualizando os dois carbonatos, e assim, o carbonato de potássio se decompõe, formando K_2O+CO_2 , restando resíduos de calcita ($CaCO_3$), que em seguida, também se decompõem. Em consequência, os picos referentes à fase do óxido de cálcio, com o aumento de temperatura, vão se tornando mais intensos. Da decomposição do carbonato de cálcio ($CaCO_3$), que inicia entre 720 e 840 °C (LIODAKIS et al., 2005), surge a fase do óxido de cálcio (CaO) – e consequente liberação de CO_2 - cujos picos vão se tornando mais intensos com o aumento da temperatura. Os picos referentes à fase de óxido de magnésio (MgO) tem aumento discreto à medida que a temperatura aumenta.

4.1.3 – Análises térmicas

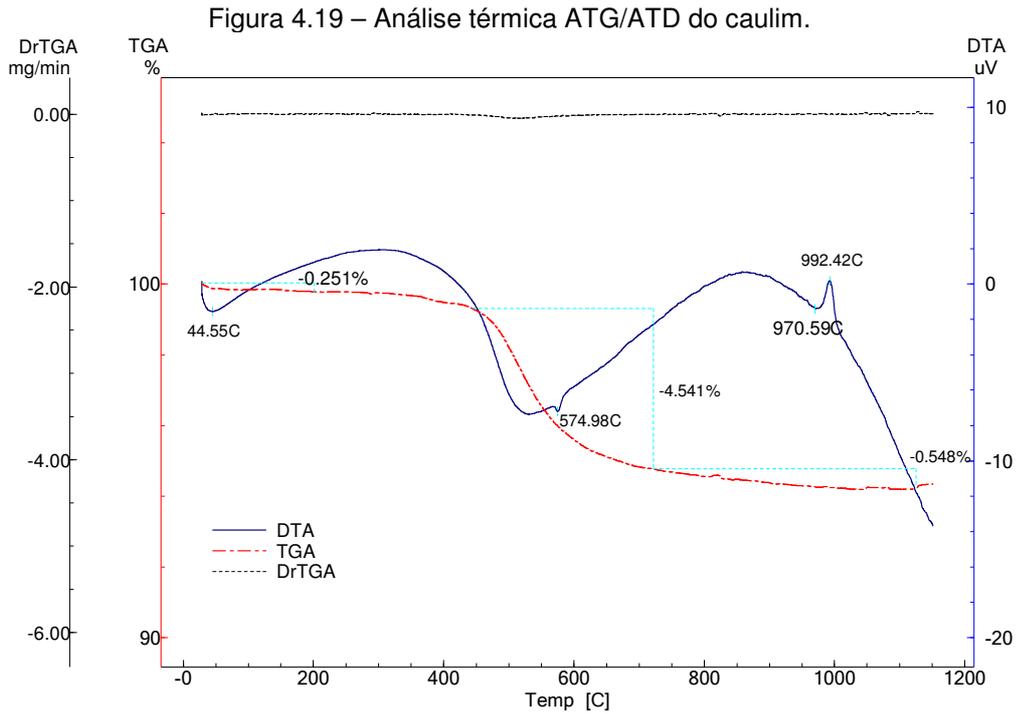
Para melhor visualização dos resultados das análises térmicas, foram montados em um mesmo gráfico as curvas de ATG (Análise Termogravimétrica), a curva derivada da ATG (DrTG) e a curva ATD (Análise Térmica Diferencial), para cada material.

Nas análises termogravimétricas (ATG), são analisadas as variações de massa do material em decorrência do aumento da temperatura. Essas variações podem ser positivas, como no caso de oxidação, ou negativas devido a perdas de umidade, água estrutural, decomposição de carbonatos ($CaCO_3 = CaO + CO_2$), evolução de gases decorrentes de materiais poliméricos etc. (ACCHAR, 2006). A análise térmica diferencial tem como objetivo o estudo de transformações de fase que ocorrem nas matérias primas cerâmicas durante o aquecimento. Nesse ensaio é registrada a diferença de temperatura e, conseqüentemente, de energia entre um material que se pretende investigar e um material de referência (inerte). (ACCHAR, 2006). Na Figura 4.18 é exibido o gráfico com as curvas ATG, ATD e DrTG da argila. A perda de massa inicial até 200 °C (1,875%) está associada a um pico endotérmico (52,30 °C) na curva ATD, e foi devida à perda da água adsorvida e água zeolítica dos minerais.



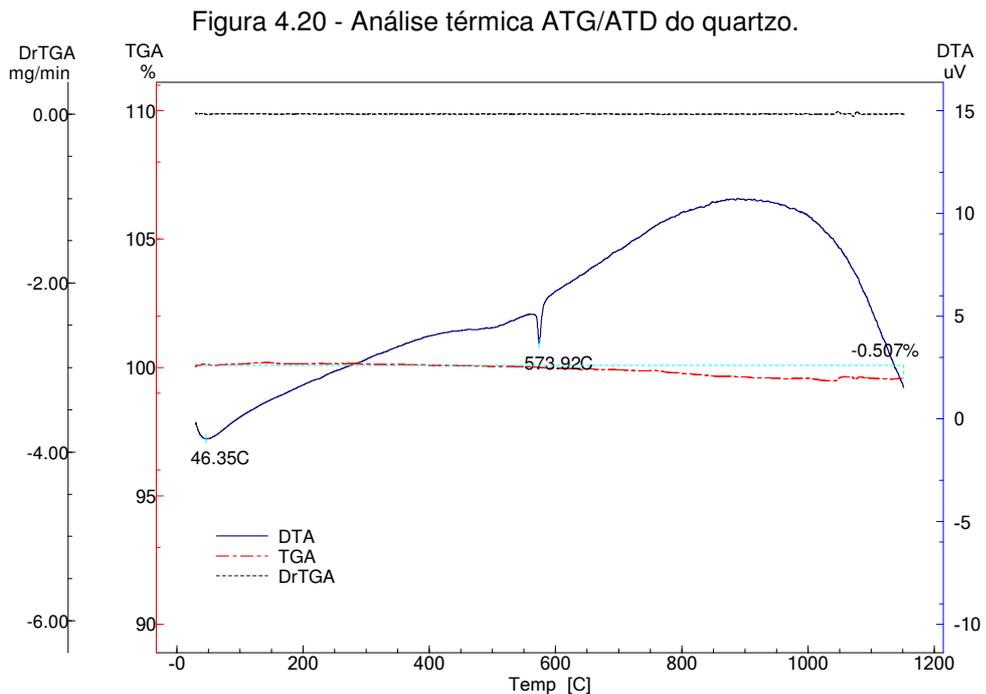
Nas temperaturas entre 400 e 650 °C foi observada a maior taxa de perda de massa acompanhada de pico endotérmico na curva ATD na temperatura de 508,14 °C. Isto pode ser explicado pelo fato de ser nessa faixa de temperatura que a caulinita perde água estrutural e se transforma em metacaulinita. A perda de massa segue durante o aquecimento, porém, a taxa de perda diminui, finalizando o ciclo com aproximadamente 9% de perda. O pico endotérmico a 957,44 °C está relacionado ao início da formação do espinélio Si-Al a partir da metacaulinita.

Na Figura 4.19 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do caulim. É fácil perceber a similaridade entre as análises térmicas da argila e do caulim. Esse comportamento similar ratifica os resultados da composição química e mineralógica dos dois materiais. O pico endotérmico em 574,98 °C é devido à transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β . Esta transformação foi mais perceptível no caulim, em relação à argila, devido à maior quantidade de quartzo presente na amostra de caulim.



O pico a 992,42 °C na curva ATD refere-se à formação do espinélio Si-Al e está mais evidente no caulim devido à maior quantidade de caulinita presente no caulim em relação à argila.

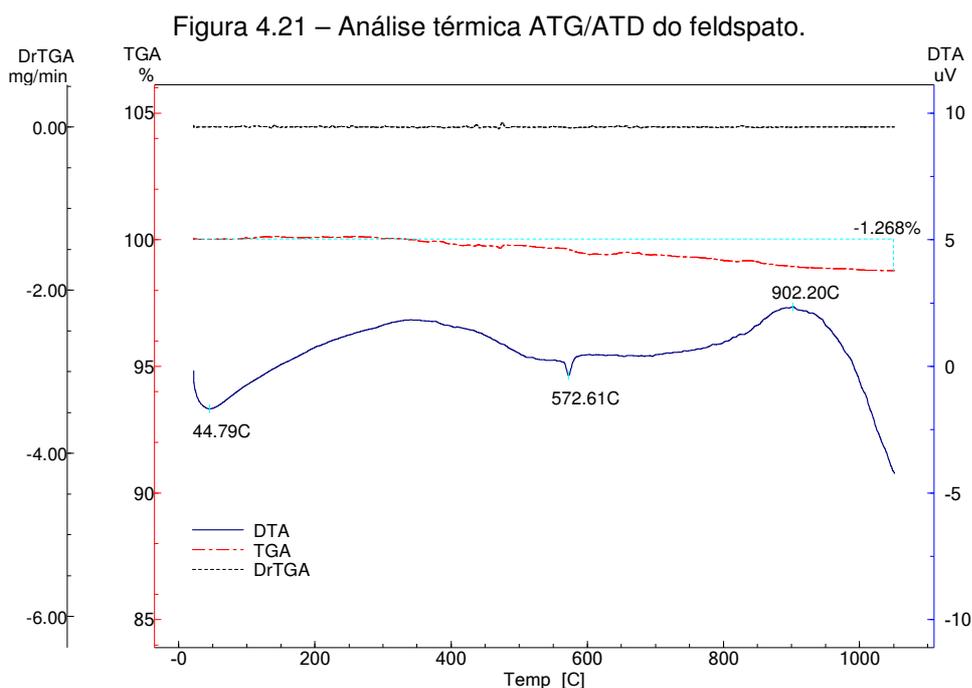
Na Figura 4.20 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do quartzo.



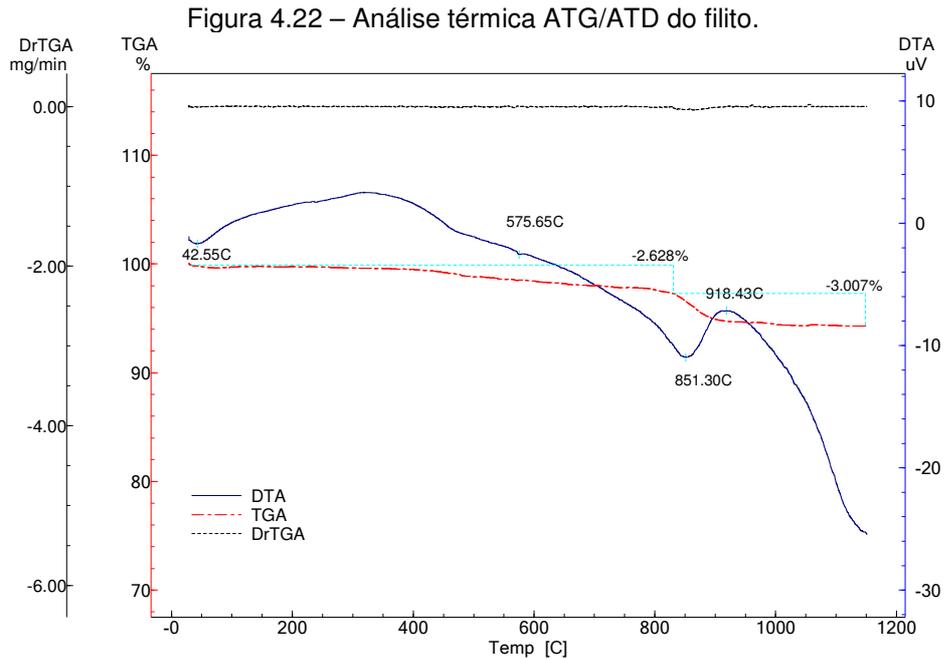
É possível verificar a excelente estabilidade térmica do quartzo em relação à perda de massa durante o aquecimento. Também pode ser verificada, com bastante clareza, a transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β .

Na Figura 4.21 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do feldspato.

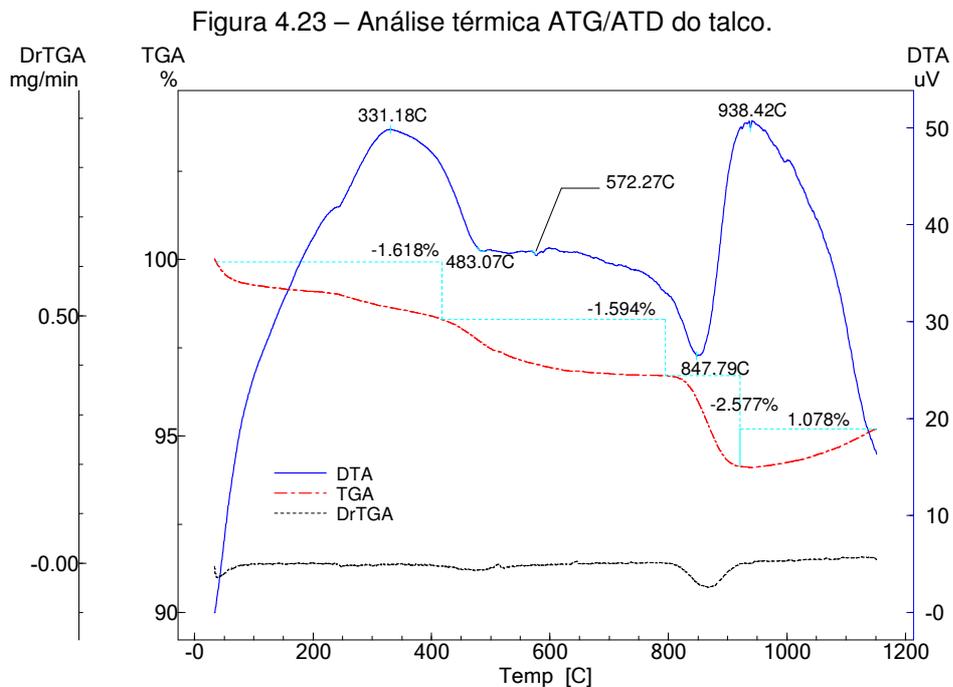
A temperatura máxima da análise térmica do feldspato foi de 1050 °C devido à possibilidade de fusão do material e, conseqüentemente, perda do cadinho. No geral, o material apresentou comportamento estável em relação à perda de massa até o final do ensaio com uma variação pouco maior que 1,2%. O pico endotérmico em 572,61 °C é devido à transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β , ratificando a presença de quartzo na amostra conforme visto no difratograma de raios X mostrado na Figura 4.13.



Na Figura 4.22 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do filito. Pode ser observada uma perda de massa relativamente baixa até a temperatura de 850 °C, de aproximadamente 2,6%. Na curva ATD, o pico a 42,55 °C refere-se à perda de água adsorvida pelas partículas do material, e o pico a 575,65 °C esta relacionado à transformação alotrópica do quartzo citada anteriormente.



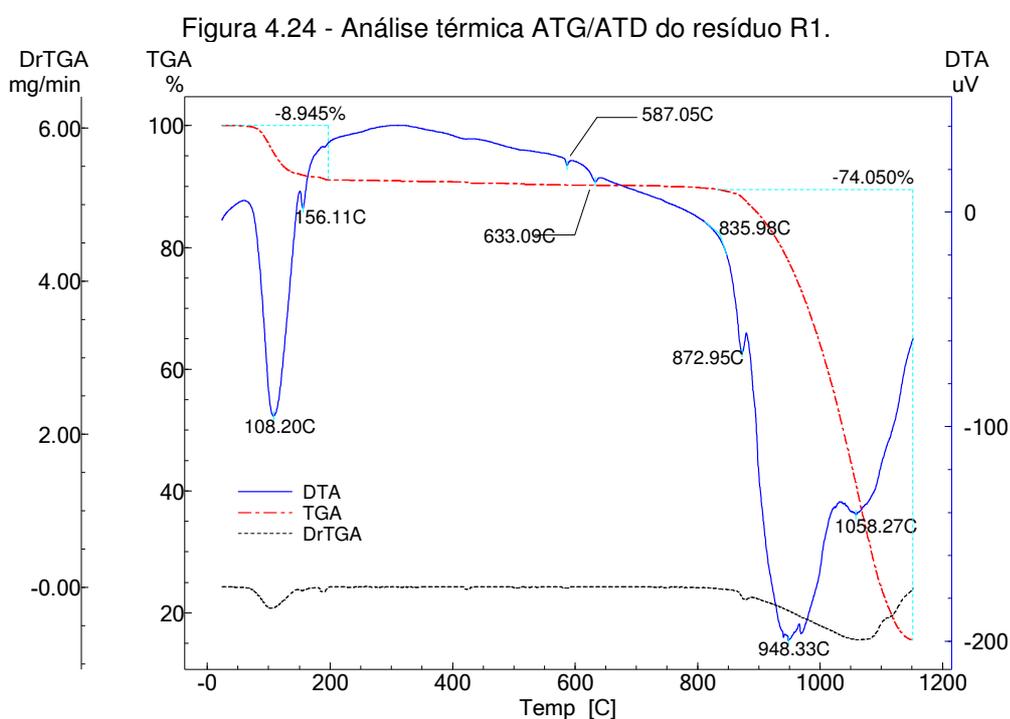
Na Figura 4.23 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do talco. A perda de massa durante todo o ciclo de aquecimento foi de, aproximadamente, 4,71%. É possível verificar um discreto pico endotérmico em 572,27 °C referente à transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β .



Entre 800 e 900 °C é observada uma perda de massa de 2,577% acompanhada de pico endotérmico na temperatura de 847,79 °C que provavelmente podem estar

relacionados à formação de alguma nova fase envolvendo MgO e SiO₂. Analisando o diagrama binário do sistema MgO-SiO₂ no Anexo I, e levando em consideração unicamente a composição do talco utilizado nesse trabalho (36,6% de MgO e 63,4% de SiO₂, para 100% de MgO e SiO₂) é mais provável a formação da fase enstatita (MgO.SiO₂), visto que a formação da fase fosterita (Mg₂SiO₄) ocorre para composições com maiores percentuais de MgO. Porém, neste caso, apenas a composição com os percentuais de MgO e SiO₂ de uma das matérias primas, não é suficiente para afirmar, com exatidão, qual fase foi formada, devido à interferência da atuação dos demais componentes.

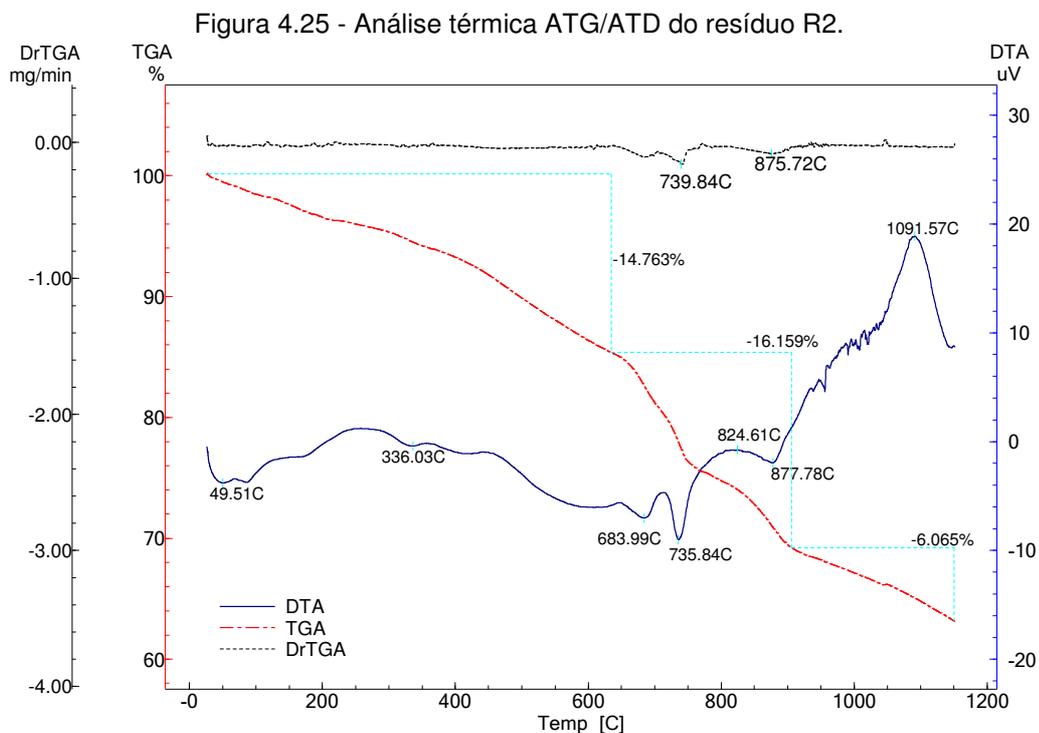
Na Figura 4.24 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do resíduo R1. É possível observar uma perda de massa de, aproximadamente, 8,95% até 200 °C. Essa perda de massa é acompanhada de pico endotérmico na curva ATD (108,20 °C) e é resultante da perda de água adsorvida e água zeolítica, ratificando a presença de componente (K₂CO₃) hidratado, conforme difratograma de raios X da amostra, mostrado na Figura 4.15



Em seguida, a amostra permanece com massa praticamente constante até a temperatura de 835,98 °C, quando, a partir de então, começou a perder massa até o final do ciclo de aquecimento. Pode-se observar que a perda de massa foi muito

representativa na faixa de temperatura entre 850 e 1150 °C, onde a amostra perdeu mais de 70% de sua massa original. A perda de massa nessa faixa de temperatura é característica de carbonatos, fato que mais uma vez ratifica a presença do K_2CO_3 na amostra. O K_2CO_3 ao se decompor forma $K_2O + CO_2$, onde o CO_2 é eliminado na forma de gás e o K_2O tende a se volatilizar após a decomposição do K_2CO_3 (LIODAKIS et al., 2005). É possível que esta característica torne desfavorável o uso desse resíduo na fabricação de porcelanato, pois, considerando a temperatura de queima, os efeitos da eliminação desses gases, juntamente com a elevada perda de massa do material, certamente, serão observados na microestrutura do produto final. SAFRONOVA, 2009 relata que em altas temperaturas a decomposição de carbonatos de potássio pode contribuir para obtenção de um material com maior porosidade.

Na Figura 4.25 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do resíduo R2. A perda de massa, juntamente com os picos endotérmicos logo no início do aquecimento, até 200 °C, são referentes à perda de água adsorvida e água zeolítica. A perda de massa até 600 °C pode estar associada à matéria orgânica contida na amostra.



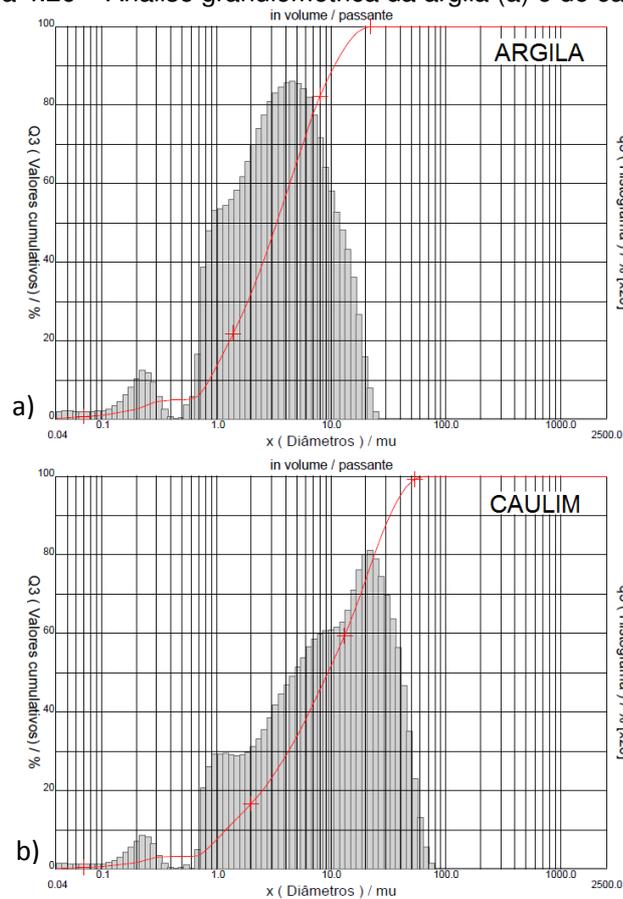
O aumento da taxa de perda de massa observado na faixa entre 600 e 750 °C, com pico a 739.84 °C na curva DrTG está relacionado, principalmente, à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), pois segundo WINBO et al., 1998, o valor experimental da temperatura em que ocorre a decomposição do CaCO_3 é de 697 °C à pressão atmosférica. O pico endotérmico na curva ATD (735,84 °C) ratifica o efeito de uma decomposição. Na faixa entre 800 e 900 °C é observado ligeiro aumento da taxa de perda de massa. Nessa faixa de temperatura a fairchildite entra em processo de decomposição com formação de fase líquida mais calcita (CaCO_3) residual (NAVROTSKY et al., 1997; WINBO et al., 1998).

4.1.4 – Análise granulométrica

O tamanho das partículas assume importante característica na preparação das matérias primas para fabricação de porcelanato. BIFFI, 2002 ressalta a influência que a granulometria exerce nas reações de vitrificação e densificação na queima, e que quanto menor a granulometria da massa cerâmica, maior será sua reatividade durante a queima. O autor afirma, ainda, que o resíduo de moagem das massas cerâmicas de porcelanato deve estar compreendido entre 0,5 e 1,0% em malha 325 *mesh* (44 μm) e que, para isso, os diâmetros médios das partículas devem estar compreendidos entre 15 e 20 μm .

Na Figura 4.26 são exibidas as curvas granulométricas da argila e do caulim. Na argila, o tamanho de partículas está compreendido entre 0,04 e 25 μm e apresentou diâmetro médio, $D_{\text{médio}}=4,65 \mu\text{m}$, $D_{10}=0,86 \mu\text{m}$, $D_{50}=3,34 \mu\text{m}$ e $D_{90}=10,67 \mu\text{m}$.

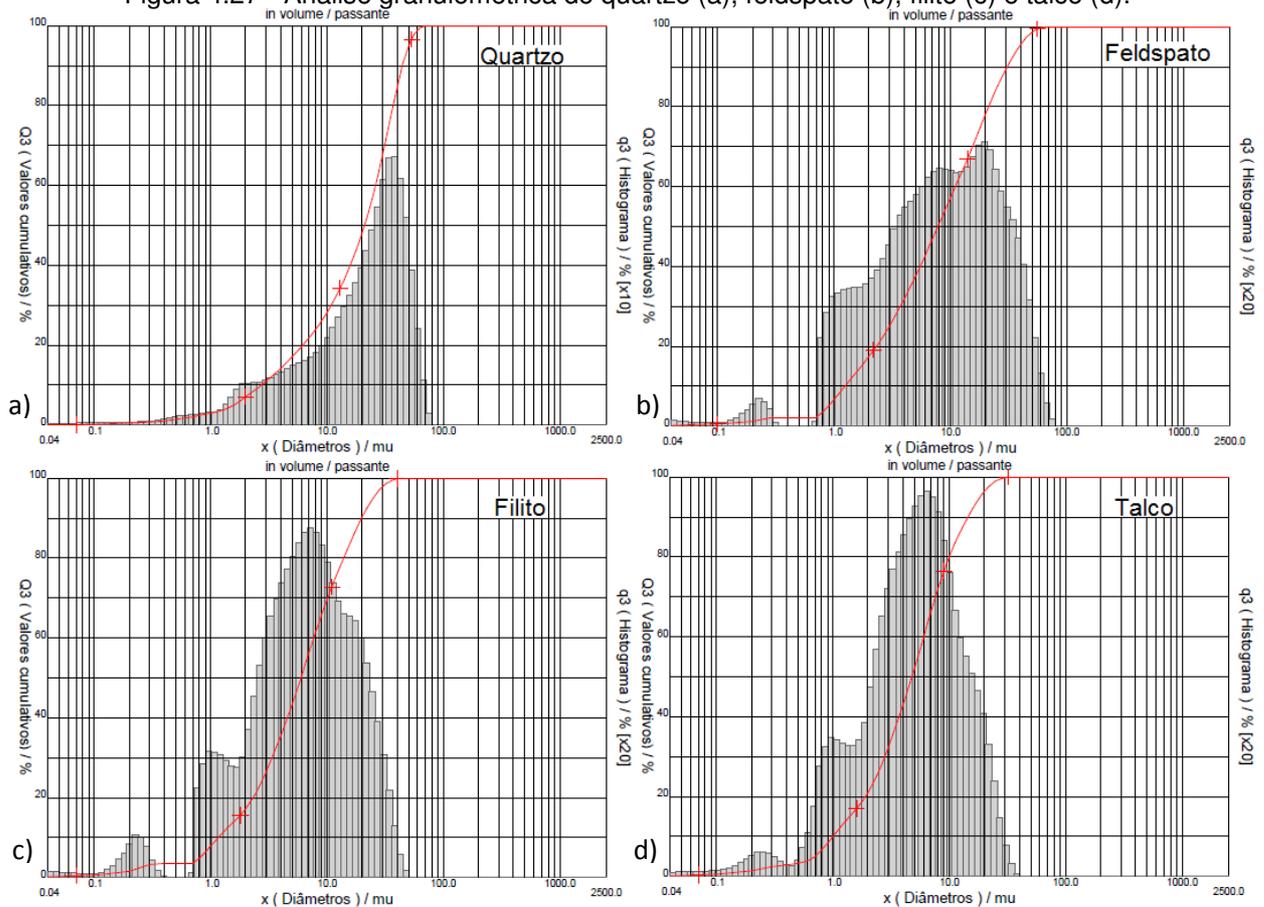
Figura 4.26 – Análise granulométrica da argila (a) e do caulim (b).



Para o caulim, o tamanho de partículas está compreendido entre 0,04 e 71 μm e apresentou diâmetro médio, $D_{\text{médio}}=13,61 \mu\text{m}$, $D_{10}=1,21 \mu\text{m}$, $D_{50}=9,34 \mu\text{m}$ e $D_{90}=32,53 \mu\text{m}$. As partículas presentes no caulim, de diâmetro maior que 44 μm (325 *mesh*) representam apenas 2,72% e podem estar associadas a impurezas adquiridas após peneiramento. A menor granulometria da argila já era esperada devido às próprias características dos materiais. As argilas possuem maior fração argila (partículas com diâmetro < que 2 μm) que é a principal responsável pela sinterização da argila devido ao tamanho das partículas e predomínio de materiais argilosos (VIEIRA, et al., 2007).

Na Figura 4.27 é exibida a análise granulométrica do quartzo, feldspato, filito e talco. No quartzo, o tamanho de partículas está compreendido entre 0,04 e 63 μm e apresentou diâmetro médio, $D_{\text{médio}}=22,54 \mu\text{m}$, $D_{10}=2,73 \mu\text{m}$, $D_{50}=21,01 \mu\text{m}$ e $D_{90}=44,55 \mu\text{m}$. Para o feldspato, o tamanho de partículas está compreendido entre 0,04 e 63 μm e apresentou diâmetro médio, $D_{\text{médio}}=12,42 \mu\text{m}$, $D_{10}=1,25 \mu\text{m}$, $D_{50}=7,82 \mu\text{m}$ e $D_{90}=30,96 \mu\text{m}$.

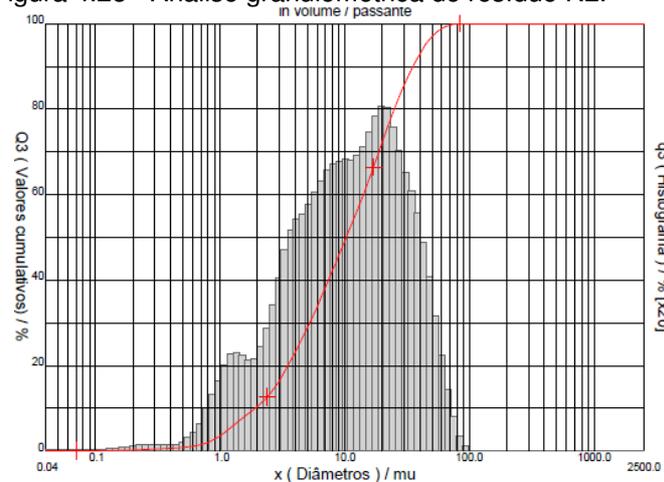
Figura 4.27 - Análise granulométrica do quartzo (a), feldspato (b), filito (c) e talco (d).



Para o filito, o tamanho de partículas está compreendido entre 0,04 e 40 μm e apresentou diâmetro médio, $D_{\text{médio}}=8,50 \mu\text{m}$, $D_{10}=1,17 \mu\text{m}$, $D_{50}=5,98 \mu\text{m}$ e $D_{90}=19,83 \mu\text{m}$. Para o talco, o tamanho de partículas está compreendido entre 0,04 e 32 μm e apresentou diâmetro médio, $D_{\text{médio}}=6,43 \mu\text{m}$, $D_{10}=1,00 \mu\text{m}$, $D_{50}=4,77 \mu\text{m}$ e $D_{90}=14,51 \mu\text{m}$.

Na Figura 4.28 é mostrada a análise granulométrica do resíduo R2. Esse resíduo foi peneirado em malha 200 *mesh* por ser um material altamente higroscópico, diminuindo muito a eficiência de peneiramento em malha 325 *mesh*. O resíduo R2 apresentou tamanhos de partículas compreendidos entre 0,04 e 85 μm , com diâmetro médio $D_{\text{médio}}=15,05 \mu\text{m}$, $D_{10}=1,92 \mu\text{m}$, $D_{50}=10,29 \mu\text{m}$ e $D_{90}=35,40 \mu\text{m}$. Apesar do peneiramento do resíduo R2 ser em malha maior que das outras matérias primas o material apresentou granulometria adequada após o processo de moagem.

Figura 4.28 - Análise granulométrica do resíduo R2.

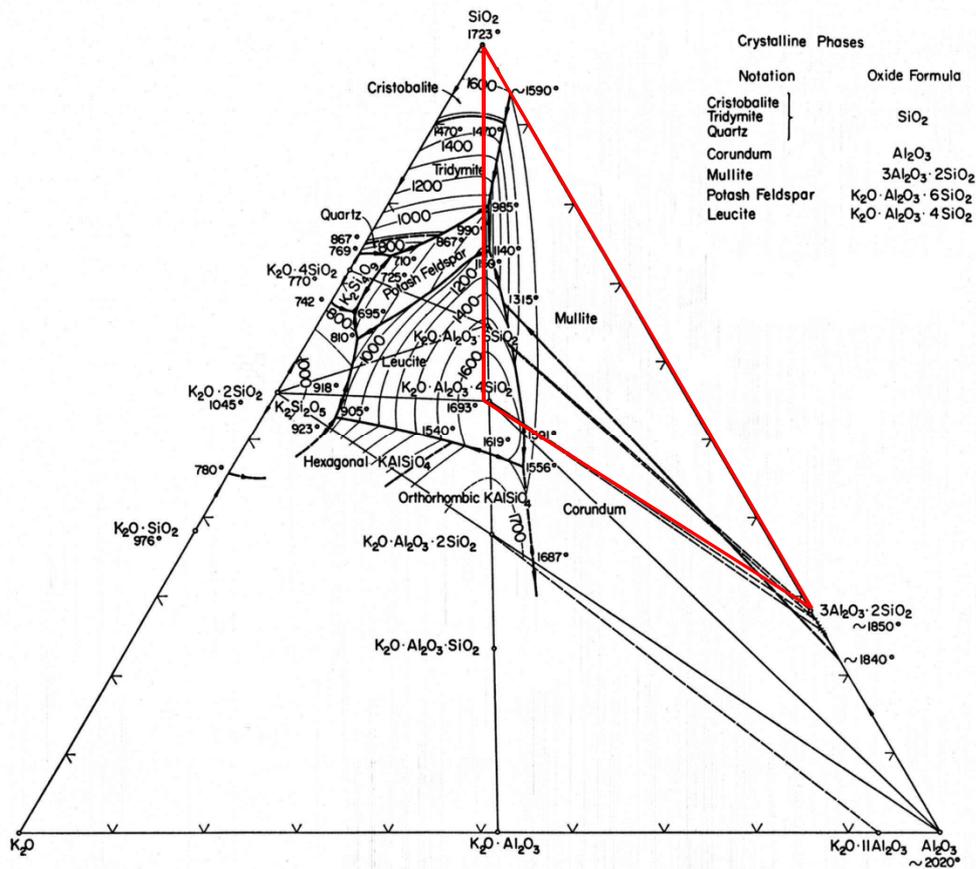


Na análise do resíduo R1 o equipamento não detectou partículas sólidas, devido ao fato do material ser solúvel em água.

Com relação à análise granulométrica todas as matérias primas estão dentro das características, apontadas na literatura, para fabricação de porcelanato.

4.2 – Formulações e o diagrama de fases

Para possibilitar uma perspectiva do comportamento geral das formulações, foi escolhido o diagrama ternário do sistema Si-Al-K. Os diagramas de fases são desenvolvidos atendendo à condição de equilíbrio termodinâmico, e nos atuais ciclos de queima da produção de porcelanato esse equilíbrio não acontece. Porém, segundo SEGADÃES, 2006, mesmo em ciclos onde o equilíbrio termodinâmico não ocorre, o diagrama de fases de um sistema pode fornecer informações importantes sobre as tendências das reações químicas. Foi considerado, conforme SEGADÃES, 2006, que no vértice do K_2O seja colocado o somatório dos percentuais dos elementos K_2O , Na_2O , CaO e MgO devido à semelhança do efeito fundente entre eles. Na Figura 4.28 é mostrado o diagrama de fases do sistema $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$. Considerando que praticamente todas as formulações estão localizadas na região do triângulo de compatibilidade $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 - SiO_2 - 3Al_2O_3.2SiO_2$ (Feldspato potássico – SiO_2 – Mulita), e que este pertence ao subsistema Leucita – SiO_2 – Mulita, destacado na Figura 4.29, foi utilizado o diagrama ternário do subsistema Leucita – SiO_2 – Mulita e posicionadas as formulações. Com isso, as informações obtidas a partir do diagrama ficam mais evidenciadas.

Figura 4.29 – Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

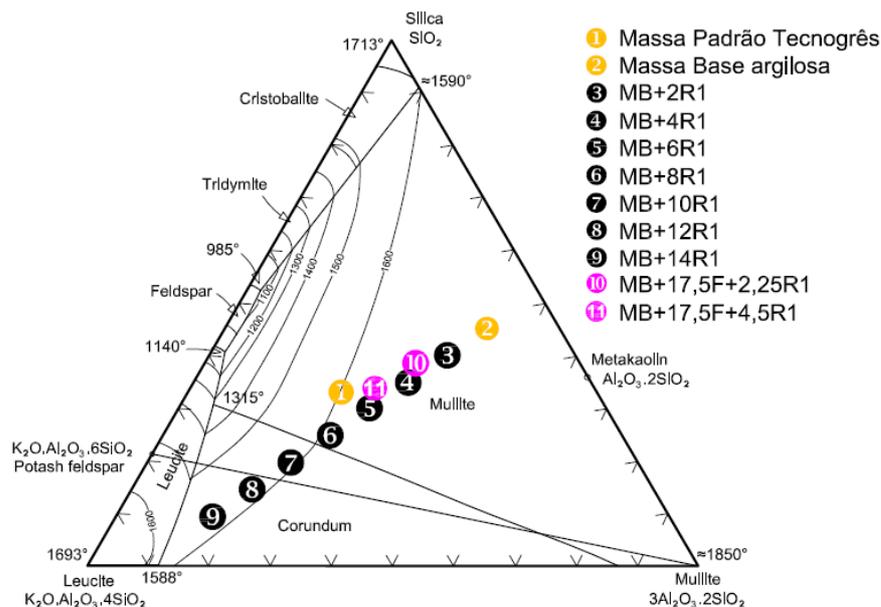
Em todos os diagramas a seguir estão posicionadas as formulações MB (massa isenta de fundentes), MP (massa padrão) para efeito de comparação. Na Figura 4.30 é mostrado o diagrama ternário referente ao subsistema Leucita- SiO_2 -Mullita com a posição das formulações contendo resíduo R1 como único fundente e as formulações com a associação de resíduo R1 com feldspato.

As massas MP e MB (pontos 1 e 2, respectivamente) estão localizadas no triângulo de compatibilidade mullita - feldspato potássico - SiO_2 , na região do campo primário da mullita. Contudo, a composição química da massa MP a coloca em uma região mais interessante do diagrama, pois a fase secundária formada, segundo o diagrama, será o feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). No caso da amostra MB, a fase secundária será a cristobalita (SiO_2). Com base no diagrama de fases, e de acordo com a metodologia de cálculo descrita por SEGADÃES, 1987, as posições das massas MB e MP no diagrama sugerem que, à temperatura de 1200 °C (máxima temperatura de queima das amostras desse trabalho), a amostra MP apresenta maior quantidade de líquido que a amostra MB. Ao iniciar o resfriamento

fora do equilíbrio termodinâmico, esse líquido presente se solidifica formando fase vítrea e, assim, o corpo cerâmico resultante da massa MP tende a tornar-se mais vitrificado quando comparado com a amostra MB.

Pode-se observar, com clareza, que a adição de resíduo R1 deslocou a formulação em direção ao vértice da leucita. Em relação à resistência mecânica a região da mulita é mais favorável. O formato esférico dos cristais de leucita não favorece a resistência mecânica. Verifica-se que a adição de feldspato, nas formulações 10 e 11, não provocou deslocamento significativo, permanecendo as formulações na região do campo primário da mulita.

Figura 4.30 – Diagrama de fases do subsistema Leucita-SiO₂-Mulita contendo formulações com adição de resíduo R1.



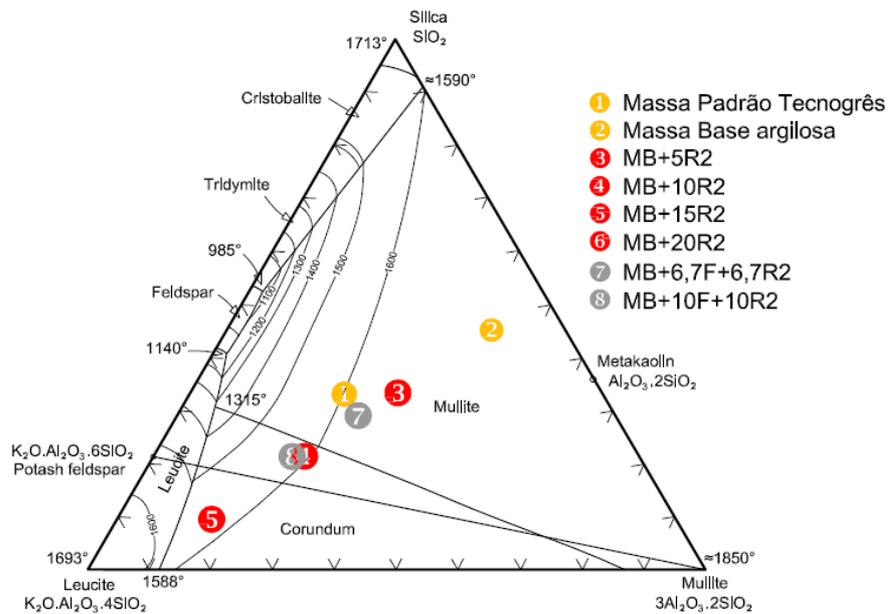
É importante considerar que, de acordo com o resultado de FRX, o resíduo R1 possui 95% de K₂O e isto significa que, ao adicionar maiores quantidades de resíduo R1, o deslocamento em direção ao vértice da leucita é praticamente real, pois é conveniente lembrar que no vértice do K₂O está representado o somatório dos elementos K₂O, Na₂O, CaO e MgO.

Na Figura 4.31 é mostrado o diagrama ternário referente ao subsistema Leucita - SiO₂ - Mulita com a posição das formulações contendo resíduo R2, como único fundente, e as formulações com a associação de resíduo R2 com feldspato. De forma similar às formulações contendo resíduo R1, a adição do resíduo R2 também provoca deslocamento em direção ao vértice da leucita, porém devemos

considerar que o resíduo R2 contém quantidades mais equilibradas de K_2O , CaO e MgO . Então, apesar do diagrama apontar a tendência de deslocamento para o vértice da leucita, será obtido uma quantidade menor desta fase, pois a quantidade real de K_2O é menor no resíduo R2. À medida que o resíduo R2 é adicionado na massa, é possível, também, a formação de fases envolvendo MgO , CaO , SiO_2 e Al_2O_3 , a exemplo de anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), safirina ($Mg_2Al_3Si_4O_{10}$), pois estas estão localizadas em regiões próximas, porém em seus respectivos sistemas $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ e $MgO-SiO_2-Al_2O_3$, conforme pode ser visto no capítulo 8, anexos III e II, respectivamente.

A massa MB+5R2 está localizada no campo primário da mulita, enquanto que a massa MB+10R2 está localizada próximo à linha de fronteira entre a

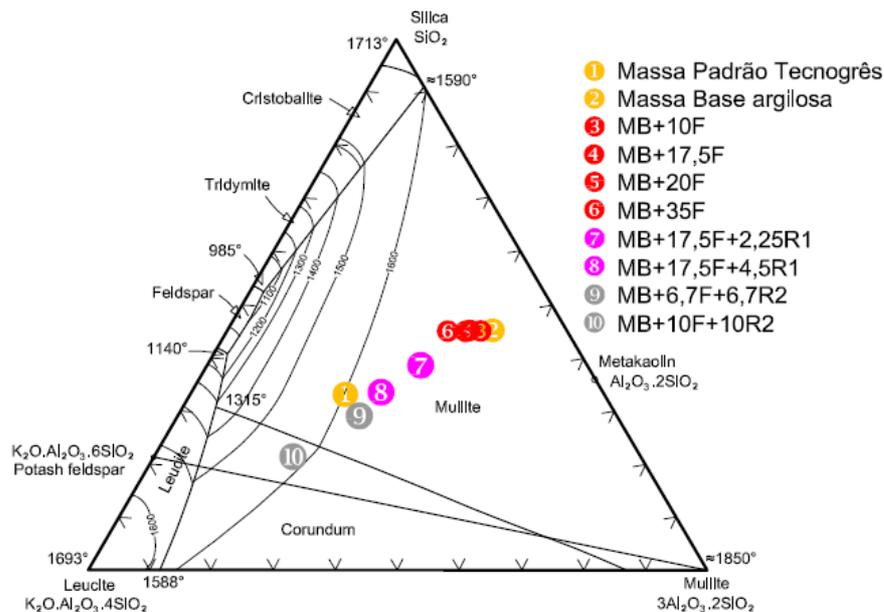
Figura 4.31 - Diagrama de fases do subsistema Leucita- SiO_2 -Mulita contendo formulações com adição de resíduo R2.



mulita e corundum, porém já no campo primário do corundum. A massa MB+15R2 está no campo primário do corundum, no triângulo de compatibilidade Leucita - Feldspato potássico - Mulita, próximo à linha de fronteira com a leucita. A massa MB+20R2 está localizada fora do subsistema da Figura 4.31. Assim, à medida que maiores quantidades do resíduo R2 é acrescentado, a leitura do diagrama aponta para menor formação de mulita em favor da leucita e, conforme comentários anteriores, anortita, cordierita e safirina. A massa MB+6,7F+6,7R2 (ponto 7) está localizada no campo primário da mulita, próxima à localização da massa MP.

Na Figura 4.32 é mostrado o diagrama ternário referente ao subsistema Leucita - SiO_2 - Mullita com a posição das formulações contendo feldspato como único fundente, juntamente com as formulações com a associação de resíduo R1 com feldspato e de resíduo R2 com feldspato. É possível observar que a adição de feldspato provocou deslocamento na direção paralela ao lado oposto do vértice do SiO_2 , ou seja, a quantidade de SiO_2 , na composição química das massas, permaneceu constante com a adição de feldspato. Todas as formulações com feldspato, como único fundente, estão na região da mullita e a formação da mullita, em presença de fase líquida, favorece o crescimento de cristais aciculares, chamados de mullita secundária. Essa característica é desejada, pois, poderá ocasionar melhor desempenho mecânico das peças.

Figura 4.32 - Diagrama de fases do subsistema Leucita- SiO_2 -Mullita contendo formulações com adição de feldspato.



4.3 – Corpos prensados a verde

Nesta etapa foi verificado o comportamento do corpo prensado antes da queima em relação às propriedades de densidade aparente, densidade absoluta e compactidade.

4.3.1 – Densidade e compacidade

A compacidade é a relação entre a densidade aparente e a densidade absoluta e fornece um valor entre 0 e 1 que indica o grau de empacotamento do material prensado. Quanto maior o valor da compacidade, maior é o grau de empacotamento das partículas. Os resultados de densidade aparente, densidade absoluta e compacidade estão mostrados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Propriedades físicas dos corpos a verde.

Massas	Densidade Aparente	Densidade Absoluta	Compacidade à verde
MP	2,01	2,4998	0,8041
MB	1,98	2,5012	0,7916
MB+4R1	2,02	2,5435	0,7942
MB+8R1	1,98	2,5859	0,7657
MB+12R1	1,97	2,6283	0,7495
MB+5R2	1,92	2,5119	0,7644
MB+10R2	1,92	2,5226	0,7611
MB+15R2	1,93	2,5333	0,7619
MB+10F	2,01	2,5102	0,8007
MB+20F	1,99	2,5192	0,7899
MB+35F	1,93	2,5328	0,7620
MB+17,5F+2,25R1	1,97	2,5435	0,7745
MB+17,5F+4,5R1	1,96	2,5647	0,7642
MB+6,7F+6,7R2	1,94	2,5216	0,7694
MB+10F+10R2	1,94	2,5316	0,7663

De acordo com a análise dos resultados pode-se verificar que o empacotamento das massas com adição dos resíduos não ficou comprometido.

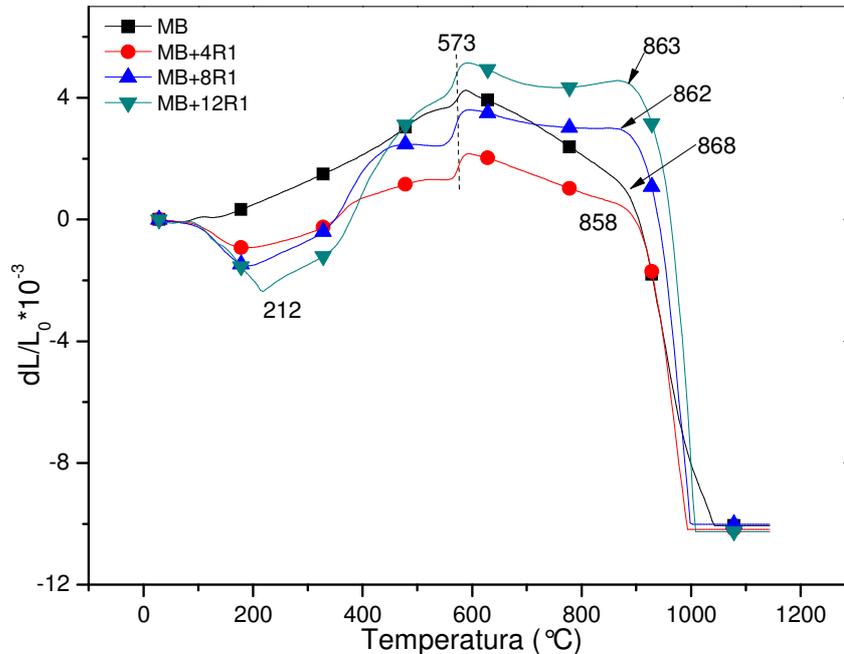
4.3.2 – Análise dilatométrica

Na análise dilatométrica são avaliadas a expansão e contração da amostra em função da temperatura (aquecimento) e do tempo. Através da análise dos resultados é possível determinar o coeficiente de dilatação térmica em diferentes faixas de temperatura (ALMEIDA et al., 2001).

Para efeitos práticos, em massas cerâmicas, a principal resposta obtida nesse ensaio é a temperatura onde começa a acontecer a sinterização do corpo cerâmico, pois é sabido que a sinterização é acompanhada de contração volumétrica, conforme explicitado no item 2.2.6. Essa informação é importante para avaliar o ciclo térmico na fabricação de produtos cerâmicos.

Na Figura 4.33 são mostradas as curvas dilatométricas das massas contendo, como fundente, o resíduo R1. Também é mostrada a curva da massa MB, isenta de fundentes.

Figura 4.33 – Análise dilatométrica das massas contendo resíduo R1.



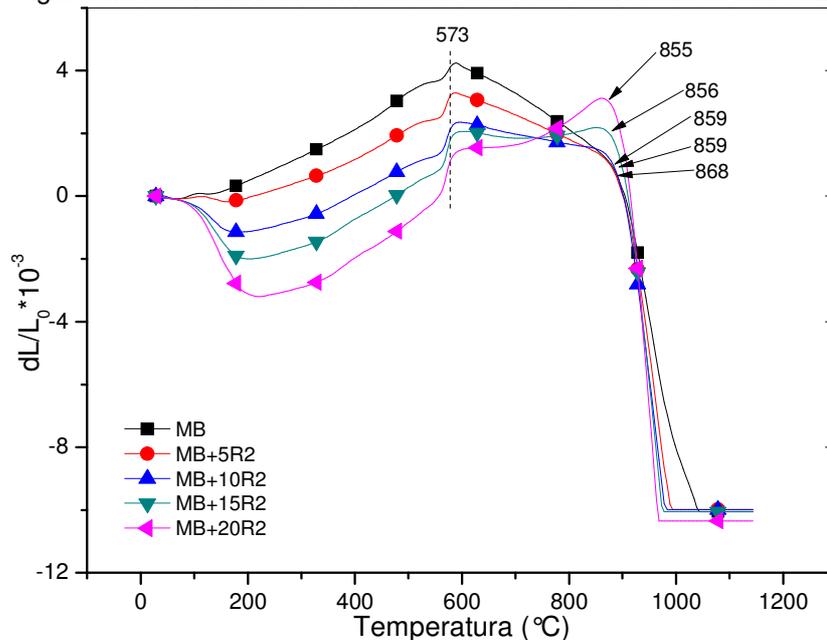
Para temperaturas até pouco acima de 200 °C pode-se verificar que ocorreu contração volumétrica nas massas contendo resíduo R1. Não é comum ocorrer esse tipo de efeito nessa faixa de temperatura. Como o resíduo R1 é excessivamente higroscópico, é possível que a amostra tenha absorvido uma quantidade significativa de água, principalmente, na região próxima à superfície. A saída dessa água superficial em decorrência do aumento da temperatura pode ter ocasionado tal contração inicial. A partir de 200 °C, as amostras contendo resíduo R1 passam a expandir, onde pode ser observado um pico de expansão volumétrica devido à mudança alotrópica do quartzo- α para quartzo- β , em torno de 573 °C e, a partir dessa temperatura, começa a ocorrer contração. Verifica-se que, no intervalo de temperatura entre 573 e 858 °C, essa contração tornou-se mais discreta nas amostras das formulações com maior percentual de resíduo R1 e, para a amostra da formulação MB+12R1, com 12 % de resíduo R1, em lugar de contração foi verificada expansão considerando o mesmo intervalo de temperatura. Esse efeito, certamente, está relacionado ao aumento do teor de carbonatos nas formulações com maior

percentual de resíduo R1, cuja decomposição (e conseqüente liberação de gás) provoca uma típica expansão volumétrica.

A contração aumentou, significativamente, a partir da faixa de temperatura entre 858 e 868 °C, caracterizando o início da sinterização. Pode-se observar que a temperatura de início de sinterização se encontra em uma faixa bastante estreita para todas as massas contendo o resíduo R1. De acordo com a análise dos dados, foi possível verificar que a adição do resíduo R1 influenciou a temperatura de início de sinterização em relação à massa MB. A massa MB teve início de sinterização em 868 °C, enquanto que as massas contendo o resíduo R1 obtiveram o início de sinterização em 858, 862 e 863 °C, respectivamente, observada a quantidade crescente de resíduo adicionado.

Na Figura 4.34 são mostradas as curvas das análises dilatométricas das massas contendo o resíduo R2 juntamente com a massa isenta de fundentes (MB). Foi observado, também, que as amostras com adição de resíduo R2 apresentaram uma contração no início do aquecimento, até 200 °C. Essa contração foi mais evidente conforme o teor de resíduo R2 foi aumentado. O resíduo R2 também é bastante higroscópico e é possível que essa contração inicial seja causada, também, por essa razão.

Figura 4.34 – Análise dilatométrica das massas contendo resíduo R2.



Pode-se verificar que o resíduo R2 obteve melhor contribuição em relação à antecipação do início de sinterização quando comparado ao resíduo R1. Na faixa de

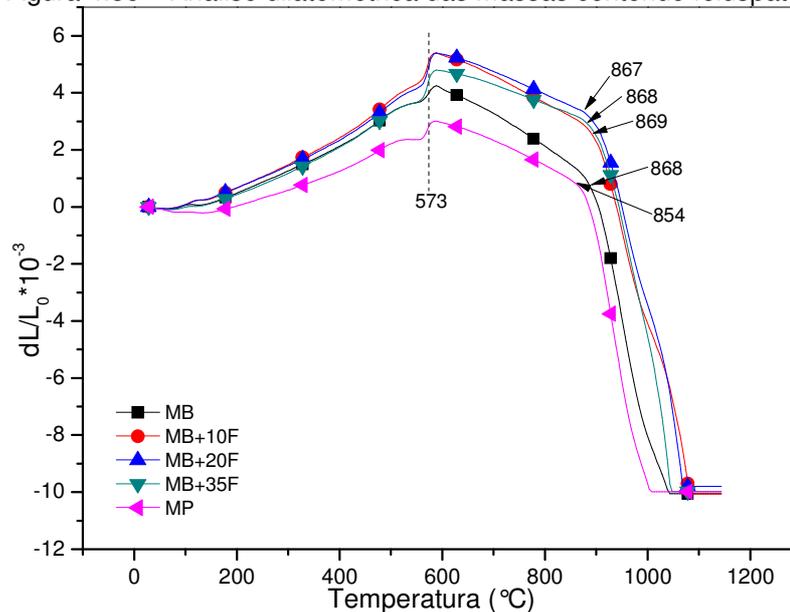
temperatura entre 573 e 850 °C é observada contração nas amostras MB, MB+5R2 e MB+10R2. Nessa etapa do ciclo de aquecimento acontecem os primeiros sinais de amolecimento das partículas que irão se fundir primeiro, ou seja, a microestrutura do material vai se preparando, termodinamicamente, para o início do processo de sinterização. Também pode ser observado que essa contração tendeu a ser menor à medida que a quantidade de resíduo R2 foi aumentada devida, também, ao maior teor de carbonatos na formulação, cuja decomposição (e consequente liberação de gás) provoca uma típica expansão volumétrica.

Nas amostras MB+15R2 e MB+20R2 não foi observada contração nessa faixa de temperatura, onde ao invés de contrair, as amostras apresentaram expansão volumétrica. Conforme comentado anteriormente, a decomposição de carbonatos provoca típica expansão volumétrica devido à eliminação de gases. Esses gases liberados, se permanecerem aprisionados no interior do corpo cerâmico, provoca o surgimento de poros fechados no interior da peça intensificando a expansão volumétrica. Assim, para teor igual ou maior que 15% de resíduo R2, o aumento da quantidade, e possivelmente, o maior tamanho dos poros fechados, ou seja, isolados no interior da peça, provocou aumento de volume do corpo cerâmico, na faixa de aquecimento considerada.

A massa MB iniciou a sinterização em 868 °C, enquanto que a massa com maior teor de resíduo R2 (MB+20R2) teve início de sinterização em 855 °C. A massa com menor teor de resíduo R2 (MB+5R2) teve início da sinterização em 859 °C.

Na Figura 4.35 é mostrada a análise dilatométrica das massas contendo feldspato, como fundente, juntamente com a massa isenta de fundentes (MB) e a massa utilizada pela empresa fornecedora das matérias primas (MP) cuja formulação foi descrita na tabela 3.3.

Figura 4.35 – Análise dilatométrica das massas contendo feldspato.



É possível observar que a contração inicial, na faixa de temperatura até 200 °C, não ocorre nas amostras com feldspato. Isso ratifica que a causa desse efeito envolve alguma característica simultânea presente nos resíduos R1 e R2. De acordo com os resultados observados, é possível verificar que o feldspato contribuiu pouco para a antecipação do início da sinterização quando comparado à massa MB. O início da sinterização se deu, praticamente, na mesma temperatura para todas as massas contendo feldspato, como fundente, em comparação com a massa MB, contrariando as expectativas. É possível que o líquido formado, nessa faixa de temperatura, tenha apresentado viscosidade muito elevada e, em consequência, dificultado o molhamento das partículas que permaneceram sólidas. A massa MP teve início da sinterização em 854 °C, e essa antecipação ocorreu, certamente, devido à influência da presença do filito e talco na massa cerâmica.

4.4 – Caracterizações dos corpos de prova após queima

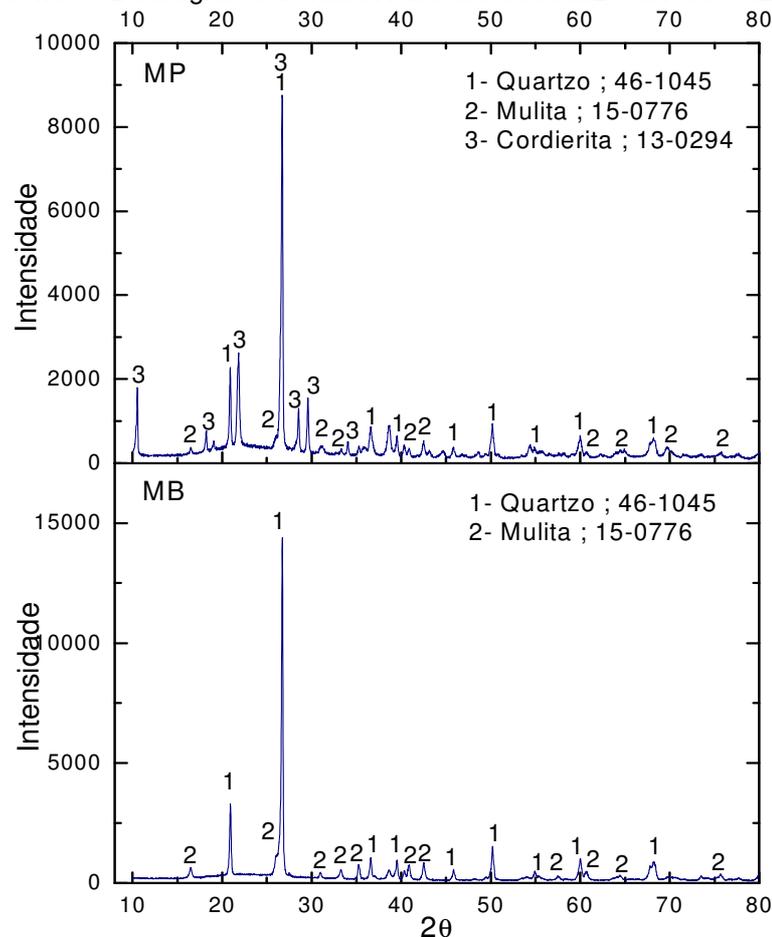
Nesta etapa, a caracterização mineralógica das fases cristalinas, as propriedades físicas e da microestrutura são abordadas.

4.4.1 – Difração de raios X (DRX)

Na Figura 4.36 é exibido o gráfico com o difratograma de raios X das amostras MB e MP sinterizadas. Na Amostra MB foram identificados picos de

difração referentes às fases quartzo e mulita. Para a amostra MP foram identificados picos de difração referentes às fases quartzo, mulita e cordierita. A fase cordierita presente na amostra MP é proveniente da matéria prima talco. Os resultados confirmam as expectativas, apontadas pelo diagrama de fases, tanto para amostra MB, quanto para amostra MP. A presença dos fundentes na amostra MP ocasionou um deslocamento para a região da leucita. Porém, é necessário lembrar que foi considerado o somatório dos elementos K_2O , CaO , Na_2O e MgO para posicionar as formulações no diagrama. Então, o silicato de magnésio hidratado presente no talco promoveu a formação da fase cordierita na amostra MP. A cordierita ocupa região próxima à da leucita, porém, no sistema $MgO-SiO_2-Al_2O_3$, conforme pode ser observado no capítulo 8, anexo II.

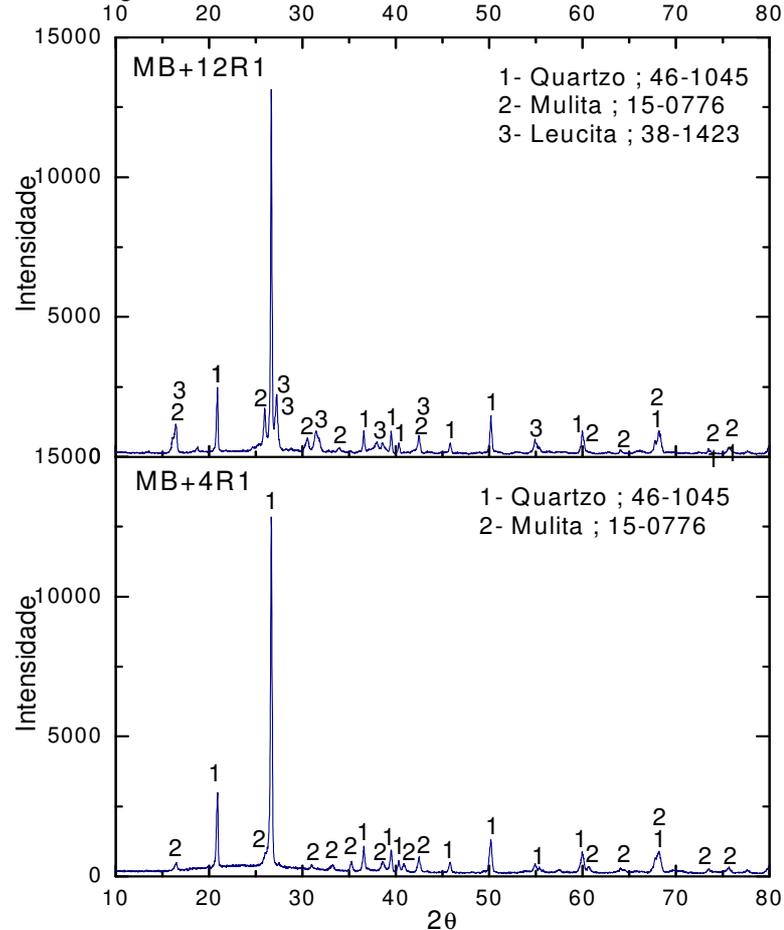
Figura 4.36 – Difratoograma de raios X das amostras MB e MP sinterizadas.



Na Figura 4.37 é mostrado o gráfico com o difratograma de raios X das amostras MB+4,5R1 e MB+12R1 sinterizadas. Na amostra MB+4,5R1 foram identificados picos de difração referentes às fases quartzo e mulita. Para a amostra

MB+12R1 foram identificados picos de difração referentes às fases quartzo, mulita e leucita. A leucita surge em função da maior quantidade de resíduo R1, confirmando as expectativas em relação às tendências das reações químicas apontadas pelo diagrama de fases. É conveniente lembrar que a fase leucita não favorece a resistência mecânica à flexão, em razão do formato esférico dos seus cristais.

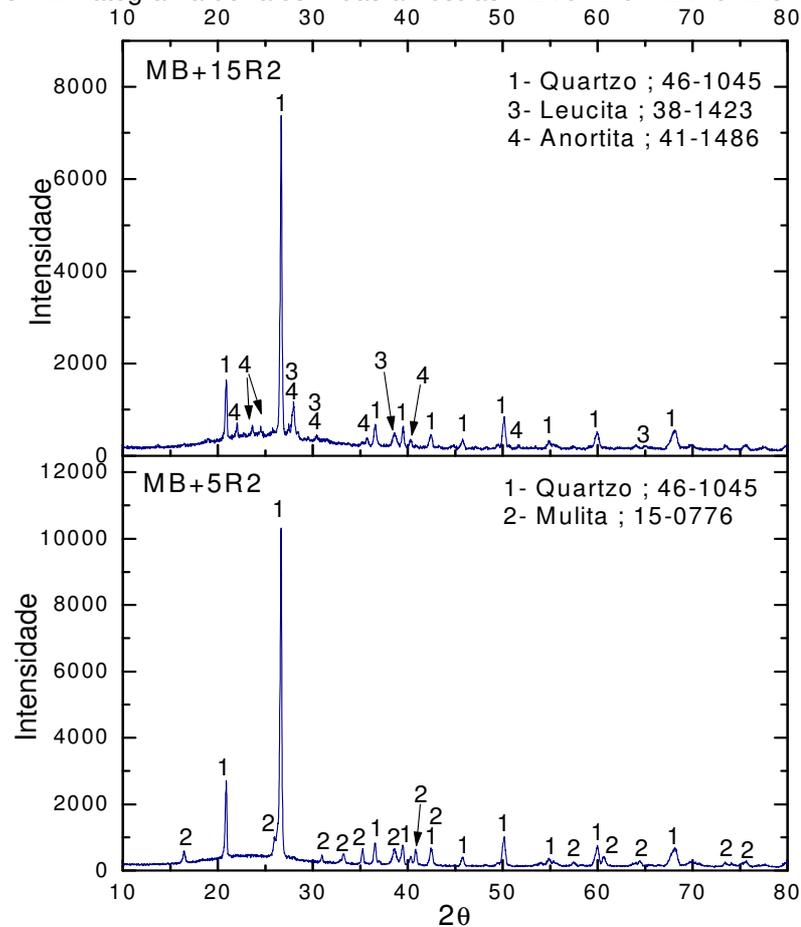
Figura 4.37 – Difratoograma de raios X das amostras MB+4R1 e MB+12R1 sinterizadas.



Na Figura 4.38 é mostrado o gráfico com o difratograma de raios X das amostras MB+5R2 e MB+15R2 sinterizadas. Na amostra MB+5R2 foram identificados picos de difração referentes às fases quartzo e mulita. Para a amostra MB+15R2, foram identificados picos de difração referentes às fases quartzo, leucita e anortita. As fases leucita e anortita surgem em função do acréscimo de resíduo R2 na massa cerâmica, confirmando as tendências apontadas pelo diagrama de fases. De acordo com os resultados de FRX mostrados na tabela 4.10, os principais elementos presentes no resíduo R2 são K_2O (31,00%) e CaO (28,18%). Contudo, para posicionar as formulações no diagrama de fases foi considerado o somatório

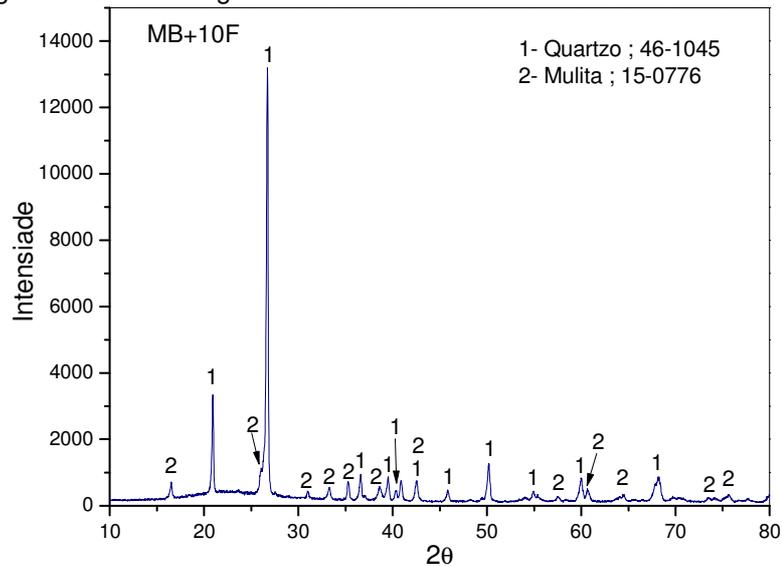
dos elementos K_2O , CaO , Na_2O e MgO como valor equivalente de K_2O . Então, o deslocamento para o vértice da leucita ao ser acrescentado resíduo R2 nas massas, indica a formação não somente de leucita, mas também, de anortita, pois a anortita está localizada na mesma região do diagrama, porém, no sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, conforme pode ser observado no capítulo 8, anexo III.

Figura 4.38 – Difratoograma de raios X das amostras MB+5R2 e MB+15R2 sinterizadas.



Na Figura 4.39 é mostrado o gráfico com o difratograma de raios X da amostra MB+10F sinterizada. Pode-se verificar a presença de picos de difração referentes às fases quartzo e mulita.

Figura 4.39 – Difratoograma de raios X da amostra MB+10F sinterizada.

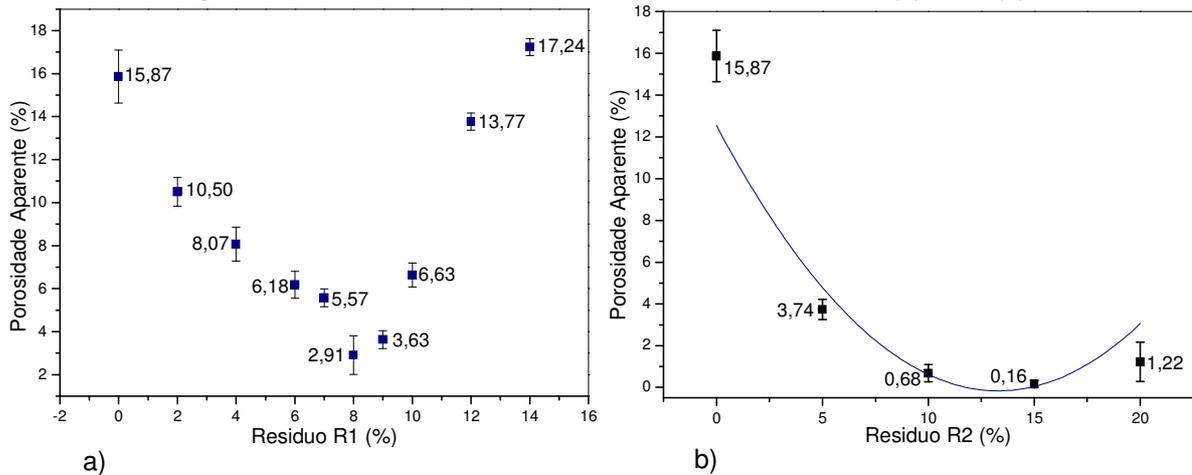


Esse resultado já era esperado conforme as tendências apontadas pelo diagrama de fases.

4.4.2 – Porosidade aberta, fechada e total

A PA representa a quantidade de poros interligados com a parte exterior do corpo cerâmico. Os resultados de PA das amostras contendo os resíduos R1 e R2 são mostrados na Figura 4.40. Pode ser observado que a faixa de percentual de resíduo R1 que obteve menores resultados de PA está entre 7 e 9% de resíduo adicionado. Observando o diagrama de fases mostrado na Figura 4.30 é possível verificar que as formulações com percentual de R1 entre 7 e 9% estão localizadas na região do triângulo de compatibilidade Feldspato potássico – SiO_2 – Mulita, no campo primário da mulita, em localização mais favorável, pois esse triângulo de compatibilidade apresenta um ponto invariante à 985 °C, temperatura na qual, para essas formulações, durante o aquecimento, aparecem os primeiros indícios de presença de fase líquida. As formulações com percentual de R1 acima dessa faixa estão fora do campo primário da mulita e, em se tratando das formulações com 12 e 14% de resíduo R1, além dessa característica elas ultrapassam a linha de fronteira do triângulo de compatibilidade Feldspato potássico – SiO_2 – Mulita pertencendo ao triângulo de compatibilidade Leucita – Feldspato potássico – Mulita cujo ponto invariante está na temperatura de 1140 °C.

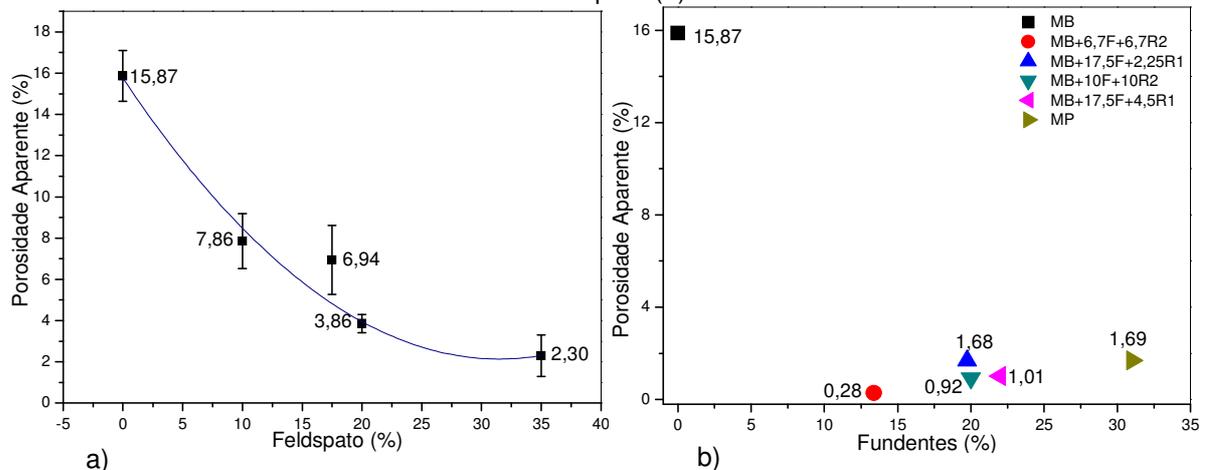
Figura 4.40 – Resultados da PA das amostras contendo R1 (a) e R2 (b).



Para as amostras contendo resíduo R2, os valores de PA foram mais baixos em comparação aos resultados das amostras com resíduo R1. Os valores mais baixos de PA foram obtidos pelas amostras MB+10R2 e MB+15R2, com 0,68 e 0,16%, respectivamente.

Na Figura 4.41 são mostrados os resultados de PA das amostras com adição de feldspato, bem como das amostras com associação de resíduos com feldspato. Para as amostras contendo somente feldspato, como fundente, os valores da PA decrescem à medida que a quantidade de feldspato aumenta, ou seja, quanto maior a quantidade de feldspato na massa cerâmica, menor é o valor da PA do corpo sinterizado.

Figura 4.41 - Resultados de PA das amostras contendo feldspato (a) e associação de resíduo + feldspato (b).



As massas com associação de fundentes (resíduo R1 + feldspato e resíduo R2 + feldspato) obtiveram baixos valores de PA, com destaque para a massa MB+6,7F+6,7R2 que apresentou 0,28% de PA.

Na Tabela 4.12 são mostrados os valores da PA e da PF para massas cujas propriedades obtiveram destaque positivo ou negativo. Segundo NONI JR et al., 2010, a microestrutura do porcelanato deve apresentar PA praticamente nula e PF abaixo de 10%.

Nos ensaios de porosidade, a PA foi determinada utilizando o princípio de Arquimedes, enquanto que a PT foi determinada em função da densidade absoluta do corpo queimado. A PF, então, é a diferença entre a PT e a PA. Na amostra MB, toda a porosidade existente é do tipo aberta cujos poros possuem comunicação com o exterior da peça. Analisando os demais resultados, pode-se verificar que as amostras com adição de R1 obtiveram uma ligeira diminuição da PF em função do acréscimo de resíduo. Isso pode estar relacionado com a baixa viscosidade do líquido formado durante a queima, pois o óxido de potássio, por ser um fundente enérgico, produz, durante o aquecimento, um líquido de baixa viscosidade. Com essa característica o líquido formado tem menor capacidade de aprisionar os gases liberados nas reações químicas, favorecendo o surgimento de PA em relação a PF conforme foi observado nos resultados da tabela 4.12.

Nas amostras com adição de resíduo R2 pode-se observar que para percentuais entre 5 e 15% de R2 foi registrada diminuição da PA em função do aumento do percentual de resíduo adicionado. Em contrapartida, a PF aumentou para maiores percentuais de R2. Isso sugere que o líquido formado apresentou viscosidade alta o suficiente para promover o aprisionamento dos gases liberados durante o aquecimento, favorecendo o surgimento de PF em relação à PA. Esse aumento de PF conforme o percentual de resíduo R2 é aumentado, também acontece nas massas com associação de R2 e feldspato.

A massa MB+6,7F+6,7R2 apresentou PF igual a 9,52% enquanto que para a massa MB+10F+10R2 a PF aumentou para 20,97%.

Tabela 4.12 – Porosidade total, aberta e fechada das amostras sinterizadas.

Formulação	Porosidade Total (%)	Porosidade Aberta (%)	Porosidade Fechada (%)
MB	16,00	16,00	0
MP	8,52	1,69	6,83
MB+4R1	13,36	6,94	6,42
MB+8R1	7,96	2,91	5,04
MB+12R1	17,97	13,77	4,20
MB+5R2	11,30	3,74	7,56
MB+10R2	15,14	0,68	14,56
MB+15R2	21,21	0,16	21,05
MB+10F	11,71	7,86	3,85
MB+17,5F	10,26	6,94	3,32
MB+35F	5,97	2,30	3,68
MB+17,5F+2,25R1	7,49	1,68	5,81
MB+17,5F+4,5R1	8,81	1,01	7,80
MB+6,7F+6,7R2	9,80	0,28	9,52
MB+10F+10R2	21,89	0,92	20,97

Certamente, esse aumento da PF foi provocado pelo aumento da quantidade de resíduo R2 na massa, pois o feldspato pouco contribuiu para o aumento da PF devido à sua boa estabilidade, em relação à perda de massa, durante o aquecimento conforme pode ser verificado na análise térmica mostrada na Figura 4.21.

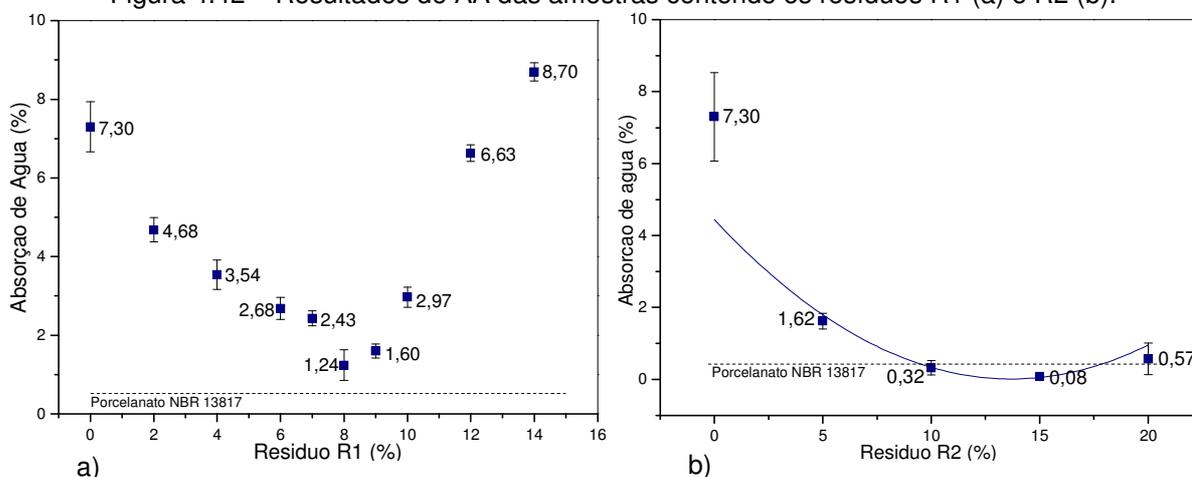
4.4.3 – Absorção de água

Conforme visto na tabela 2.2, a NBR 15463 estabelece que o valor da AA para porcelanato esmaltado deve ser igual ou abaixo de 0,5% e para porcelanato técnico igual ou abaixo de 0,1%. Ao comparar os resultados de PA com os resultados de AA é possível perceber uma analogia de comportamento das amostras em relação a essas duas propriedades. Essa analogia é esperada, pois ambas as propriedades estão associadas à existência de poros que possuem interligação com o exterior da peça.

Na Figura 4.42 é mostrado o gráfico com os resultados de AA em função da adição de resíduo R1 e R2. A análise dos resultados permite verificar que a adição de até 8% de resíduo R1 contribuiu para diminuir a AA atingindo valor mínimo de 1,24%. Para valores maiores que 8% de adição de resíduo R1 a AA

tendeu a aumentar. É importante observar que nenhuma das amostras contendo apenas o resíduo R1 como fundente obteve valores de AA dentro das especificações para fabricação de porcelanato. Outro fator que pode ter contribuído para valores mais altos de AA é a menor viscosidade do líquido formado, devido à expressiva presença de K_2O no material. Maior quantidade de líquido com viscosidade mais baixa certamente aumentou a PA, e conseqüentemente a AA, pois o líquido com essa característica não consegue aprisionar os gases liberados, que migram com maior facilidade até a região superficial da peça.

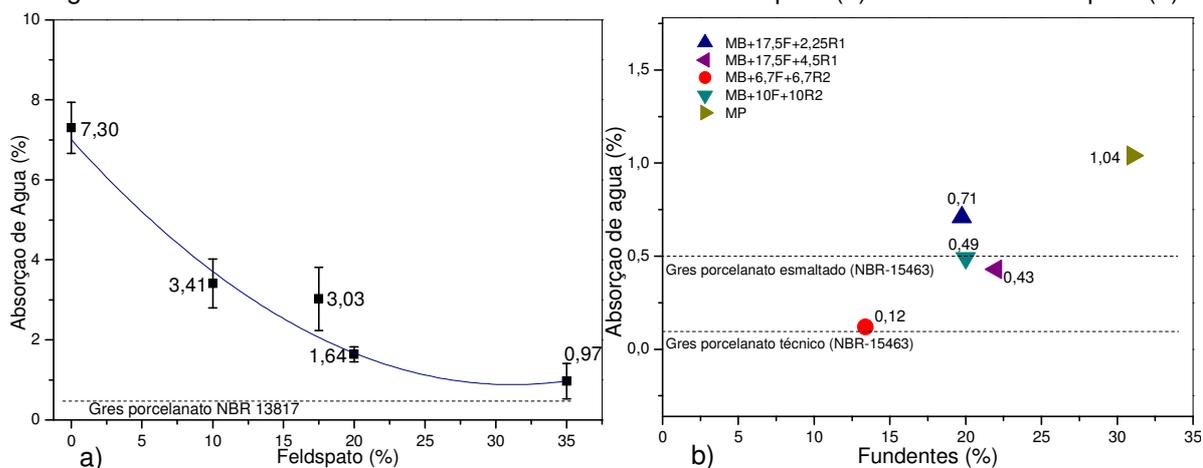
Figura 4.42 – Resultados de AA das amostras contendo os resíduos R1 (a) e R2 (b).



Em relação ao resíduo R2, a AA diminuiu à medida que o resíduo foi acrescentado até o teor de 15% de R2, onde, a partir deste, os valores de AA tenderam a aumentar.

Na Figura 4.43 são mostrados os resultados de AA em função da adição de feldspato, bem como das amostras com associação de resíduo R1 com feldspato e resíduo R2 com feldspato.

Figura 4.43 – Resultados de AA das amostras contendo feldspato (a) e resíduos + feldspato (b).



A adição de feldspato também contribuiu para a diminuição da AA como era esperado e, de acordo com os resultados, pode-se verificar uma tendência de diminuição da AA à medida que o percentual de feldspato aumenta. O menor valor para a AA das amostras contendo apenas feldspato como fundente foi 0,97% para a amostra com 35% de feldspato. Esse valor de AA é considerado alto em relação aos parâmetros mínimos para fabricação de porcelanato.

Em relação aos resultados de AA das amostras com adição de feldspato associado aos resíduos, é possível verificar que, em geral, foram obtidos valores baixos de AA. O melhor resultado foi obtido pela amostra MB+6,7F+6,7R2 (com 6,7% de resíduo R2 + 6,7% de feldspato) que apresentou 0,12% de AA. Esse valor pode ser considerado excelente, considerando a menor presença de fundentes na massa. Vale lembrar que a amostra MB, isenta de fundentes, apresentou AA de 7,30%, ou seja, a adição de resíduo R2 e feldspato como fundentes, nas respectivas proporções de 6,7%, proporcionou uma diminuição de 98,36% no valor da AA.

A amostra MB+10F+10R2 obteve valor de AA igual a 0,49%, ou seja, valor maior que o obtido pela amostra MB+6,7F+6,7R2. Analisando os resultados de AA do resíduo R2 e do feldspato separadamente (Figuras 4.42b e 4.43a) pode ser verificado que a adição de quantidades maiores que 15% de R2 provocou um aumento da AA, enquanto que para o feldspato, não foi observado aumento da AA em função do aumento da quantidade desse fundente. Pode ser entendido, então, que o maior valor de AA da amostra MB+10F+10R2 em relação à amostra MB+6,7F+6,7R2 está relacionado à maior quantidade de resíduo R2.

As amostras MB+17,5F+2,25R1 e MB+17,5F+4,5R1, com adição de resíduo R1 juntamente com feldspato, obtiveram valores de AA de 0,71 e 0,43% respectivamente. Analisando os resultados da AA das amostras contendo feldspato como fundente (Figura 4.43a) pode se verificar que para adição de 17,5% de feldspato a AA foi aproximadamente 3%. Observa-se, então, que o acréscimo de 2,25 e 4,5% de resíduo R1 na massa contendo 17,5% de feldspato provocou uma diminuição da AA de 76,33 e 85,67% respectivamente.

A amostra MP com 31% de fundentes apresentou 1,04% de AA.

4.4.4 – Retração linear de queima

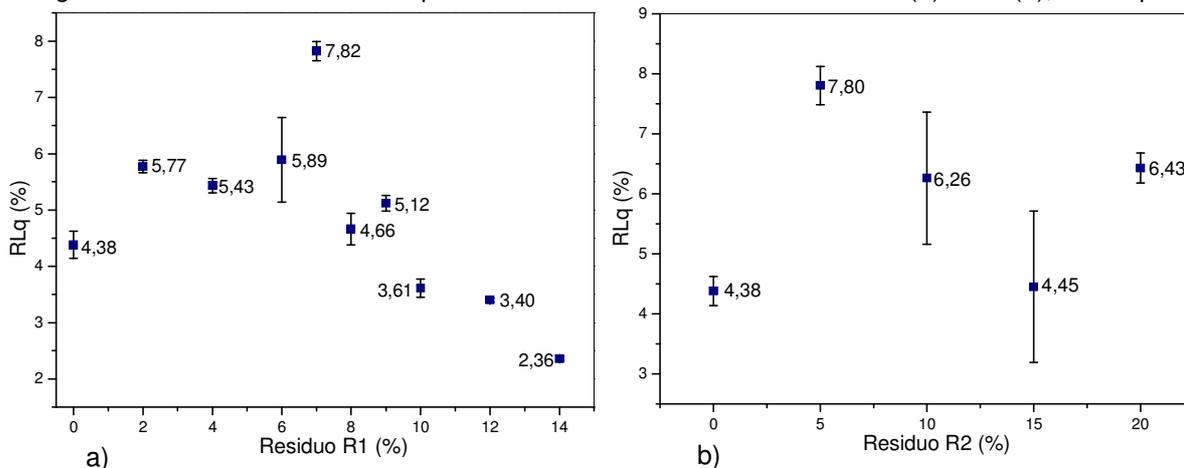
A RLq é a comparação entre o comprimento (maior dimensão) da peça antes e após a queima e é expressa em porcentagem. Retrações elevadas são indesejadas, pois podem causar defeitos na peça após sinterização, por exemplo, empenos e microfissuras. Por outro lado, uma retração linear muito baixa (em torno de até 3%) é indício de que houve pouca densificação da peça e, conseqüentemente, menor redução da porosidade (DULTRA, 2010).

Segundo BIFFI, 2002, para placas cerâmicas tipo porcelanato a RLq pode atingir de 7,0 a 9,0 %.

Na Figura 4.44 são exibidos os gráficos contendo resultados de RLq em função da adição dos resíduos R1 e R2. Analisando os resultados, pode-se verificar que a máxima RLq, referente ao resíduo R1, foi obtida na faixa entre 6 e 8% de adição de resíduo e o maior valor, dentre as formulações testadas, foi de 7,82%. Em relação à amostra MB, isenta de fundentes, a RLq aumenta em função do acréscimo de R1 até, aproximadamente, 7% de resíduo adicionado (MB+7R1). Para maiores quantidades de resíduo R1, a RLq tende a diminuir até alcançar o valor de 2,36% referente à amostra com 14% de R1 (MB+14R1).

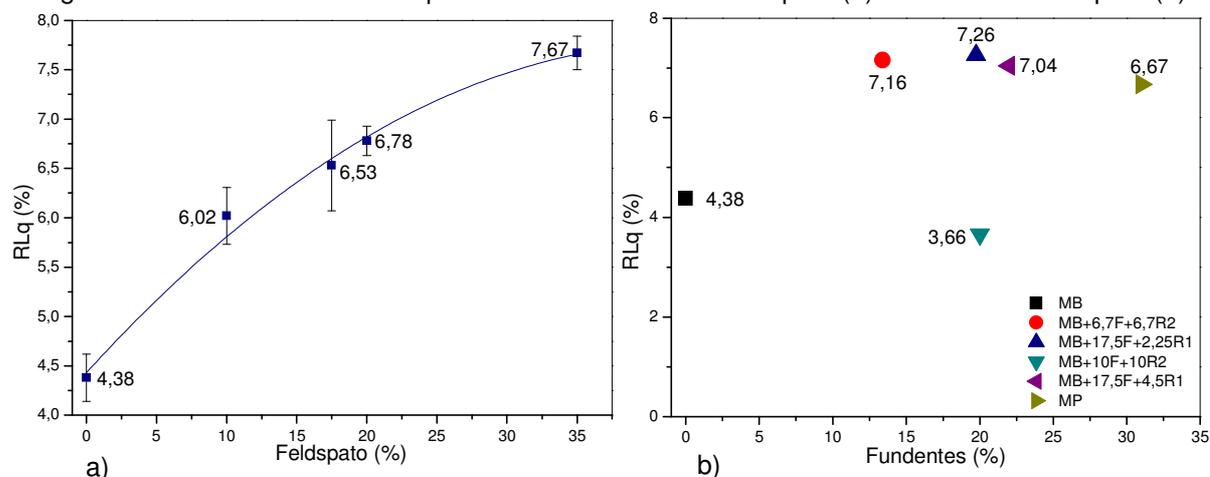
Em relação ao resíduo R2, pode-se verificar que a maior RLq foi obtida para adição de 5% de R2 (MB+5R2). Ao aumentar o percentual de resíduo adicionado foram obtidos menores valores de RLq. Essa diminuição está associada ao aumento da porosidade fechada dos corpos de prova com 10 e 15% de R2, conforme os resultados dos ensaios de porosidade mostrados na tabela 4.12.

Figura 4.44 – Resultados de RLq das amostras contendo os resíduos R1 (a) e R2 (b), e feldspato.



Na Figura 4.45 são mostrados os gráficos contendo os resultados de RLq em função da adição de feldspato, bem como das amostras com associação de resíduo R1 com feldspato e resíduo R2 com feldspato.

Figura 4.45 – Resultados de RLq das amostras contendo feldspato (a) e resíduos + feldspato (b).



Para o feldspato, observa-se uma clara tendência de aumento da RLq conforme o percentual de adição desse fundente aumenta. O maior valor da RLq foi obtido com a adição de 35% de feldspato (MB+35F).

As amostras MB+17,5F+2,25R1 e MB+17,5F+4,5R1 obtiveram valores de RLq bem próximos, com 7,26 e 7,04%, respectivamente. A amostra MB+6,7F+6,7R2 obteve uma RLq de 7,16%, dentro da faixa usual indicada por BIFFI, 2002, porém, a amostra MB+10F+10R2 obteve uma RLq de 3,66%, bem abaixo do recomendado para porcelanato. Essa baixa RLq, apresentada pela

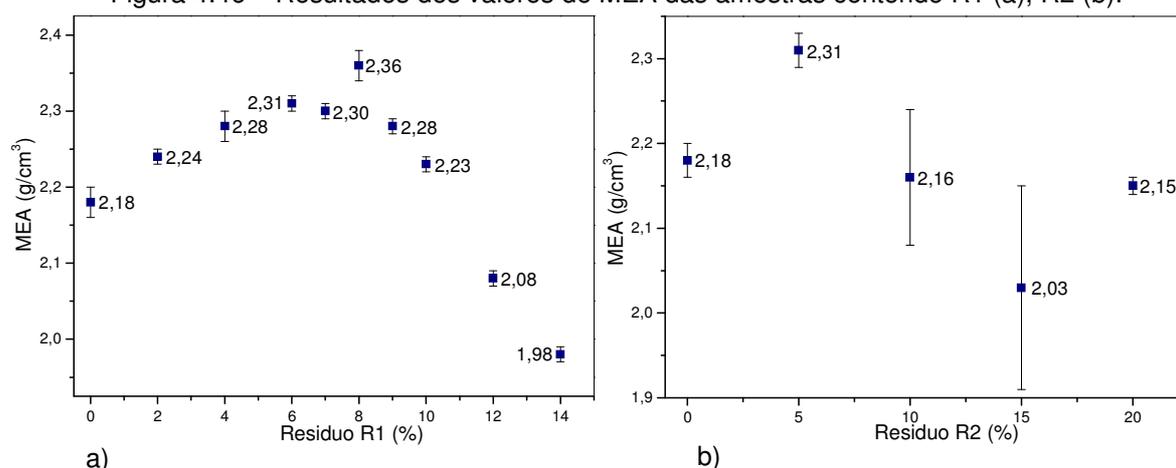
amostra MB+10F+10R2, está associada à maior porosidade fechada verificada nas amostras com maior quantidade de resíduo R2.

Em relação às RLq alcançadas pelas amostras em estudo, os valores obtidos estão dentro da faixa especificada para porcelanatos, com exceção da amostra MB+10F+10R2 .

4.4.5 – Massa específica aparente (MEA) e massa específica real (MER)

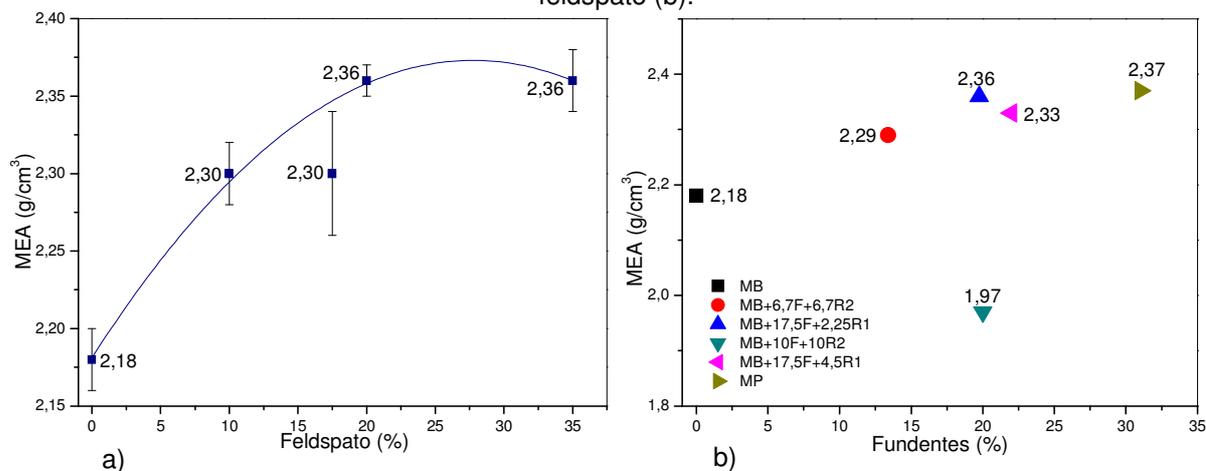
A MEA dos corpos queimados fornece uma noção sobre a densificação do material após queima. Na Figura 4.46 são mostrados os valores de MEA das amostras com adição de resíduos R1 e R2. Analisando os valores de MEA das amostras com adição de resíduo R1, pode-se verificar que o valor máximo alcançado ($2,36 \text{ g/cm}^3$) coincide com o percentual de resíduo que obteve menor absorção de água (8% de resíduo R1), sugerindo que para esta composição a densificação foi maior. Essa mesma analogia entre os resultados de MEA e AA pode ser verificada, também, para as amostras com adição de resíduo R2, onde o percentual de 5% de resíduo R2 obteve o maior valor de MEA. Este fato já era esperado e aponta para a quantidade de resíduo R1 ou R2 que resultou em maior densificação. Para adições acima deste percentual foram obtidos valores menores de MEA.

Figura 4.46 – Resultados dos valores de MEA das amostras contendo R1 (a), R2 (b).



Na Figura 4.47 é mostrado o gráfico com os resultados de MEA das amostras com adição de feldspato e das amostras com adição de resíduo R1 e R2 associados ao feldspato.

Figura 4.47 – Resultados de MEA das amostras contendo feldspato (a) e associação de resíduo + feldspato (b).



As amostras com adição de feldspato obtiveram valores de MEA crescentes à medida que o percentual de adição do fundente aumenta. Com isso, foi possível estabelecer uma curva de tendência para esses resultados, sugerindo que a densificação do corpo cerâmico aumenta conforme os percentuais de feldspato na massa aumentam. As amostras com associação de resíduo R1 e feldspato obtiveram valores de MEA próximos aos da amostra MP. Ao comparar os resultados de MEA da amostra MB+17,5F com os resultados das amostras MB+17,5F+4,5R1 e MB+17,5F+2,25R1, pode-se verificar que a adição de resíduo R1 não influenciou, de forma significativa, os resultados de MEA, ficando estes entre 2,33 e 2,36 g/cm³, respectivamente.

A amostra MB+6,7F+6,7R2 obteve MEA pouco abaixo das amostras acima citadas e a amostra MB+10F+10R2 obteve um valor, ainda menor, igual a 1,97 g/cm³. Nesse caso, comparando o valor da MEA com o valor da densidade a verde (Tabela 4.11) da amostra MB+10F+10R2, é possível verificar que após o ciclo térmico, o valor da densidade aparente praticamente não sofreu alteração. Possivelmente, a amostra MB+10F+10R2, considerando o ciclo térmico a que foi submetida, ultrapassou o ponto de máxima densificação, onde a partir deste, o surgimento de poros (nesse caso, fechados) aumentou e o corpo se tornou menos denso, ou seja, com maior quantidade de vazios internos.

A MER do corpo queimado foi determinada com a finalidade de calcular a porosidade total conforme procedimentos explicitados no item 3.6.8. Na Tabela 4.13 são exibidos os valores de MER de algumas amostras, cujas propriedades obtiveram destaque positivo ou negativo.

Tabela 4.13 – MER , MEA e compactidade das amostras sinterizadas.

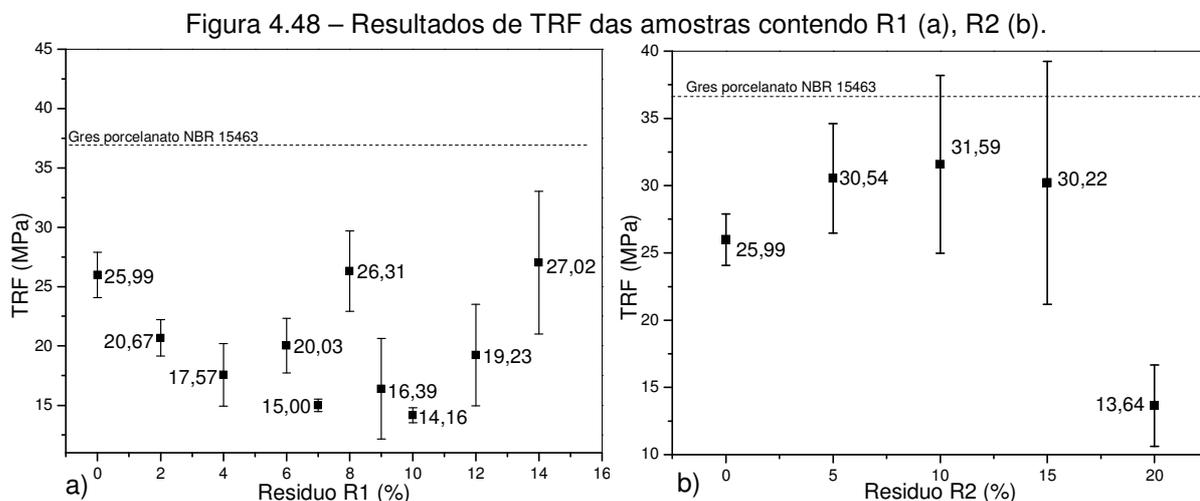
Massa	MER (g/cm ³)	MEA (g/cm ³)	Compactidade
MB	2,56	2,18	0,85
MP	2,60	2,37	0,91
MB+4R1	2,62	2,27	0,86
MB+8R1	2,56	2,36	0,92
MB+12R1	2,53	2,08	0,82
MB+5R2	2,61	2,31	0,88
MB+10R2	2,54	2,16	0,85
MB+15R2	2,57	2,03	0,79
MB+10F	2,61	2,30	0,88
MB+17,5F	2,56	2,30	0,90
MB+35F	2,51	2,36	0,94
MB+17,5F+2,25R1	2,55	2,36	0,92
MB+17,5F+4,5R1	2,55	2,33	0,91
MB+6,7F+6,7R2	2,54	2,29	0,90
MB+10F+10R2	2,52	1,97	0,78

A razão entre a MER e MEA é a compactidade, que para corpos sinterizados nos dá uma ideia comparativa da densificação do material. Quanto maior o valor da compactidade, maior é a densificação do corpo cerâmico. De acordo com os resultados, é possível observar que as amostras com feldspato (sem resíduos) obtiveram valores crescentes de compactidade à medida que a adição de feldspato é aumentada. A amostra com adição de 5% de resíduo R2 obteve maior compactidade que a amostra MB, isenta de fundentes, indicando aumento da densificação, e para maiores percentuais de resíduo R2 os valores da compactidade diminuíram. Este mesmo efeito, também pode ser observado quando comparados os resultados da compactidade entre as amostras MB+6,7F+6,7R2 e MB+10F+10R2, onde a compactidade diminuiu de 0,90 para 0,78, respectivamente.

4.4.6 – Tensão de ruptura à flexão (TRF)

A TRF é uma importante propriedade em cerâmicas de revestimento. Em porcelanatos, a TRF mínima deve ser de 37 MPa para porcelanato esmaltado e 42 MPa para porcelanato técnico, conforme descrito na Tabela 2.2. Na Figura 4.48 é

mostrado o gráfico contendo os resultados de TRF para as amostras com adição de resíduos R1 e R2.

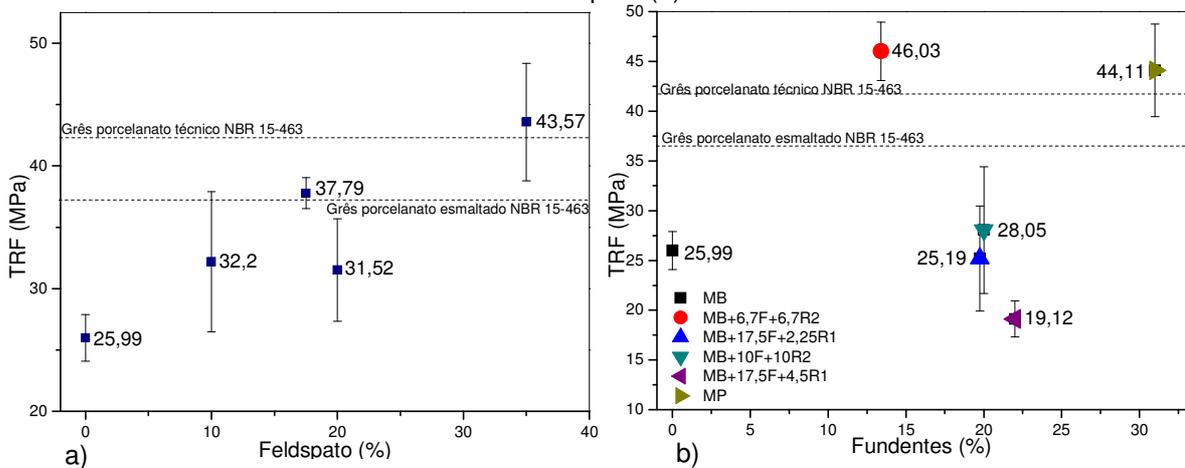


Pode-se verificar que as amostras com adição do resíduo R1 (como único fundente) apresentaram, de forma geral, valores de TRF bem abaixo do limite mínimo recomendado para porcelanatos.

Para as massas com adição de resíduo R2 (como único fundente) foi possível observar que a adição de 5% de resíduo contribuiu para aumentar a TRF de 25,99 para 30,54 MPa. Para percentuais de resíduo entre 10 e 15% não houve aumento significativo de TRF. A TRF de uma peça cerâmica é inversamente proporcional à porosidade, ou seja, para um mesmo material corpos mais porosos tendem a ser menos resistentes. Comparando os valores da porosidade total (Tabela 4.12) das peças contendo percentuais entre 5 e 15% de resíduo R2 pode-se observar que mesmo existindo tendência de diminuição da PA, houve aumento significativo da PF. Isto explica o fato das peças em questão, mesmo com baixíssimos valores de PA e AA, não terem atingido valores mais altos de TRF. Para maiores teores de adição do resíduo R2 verificou-se diminuição de TRF.

Na Figura 4.49 são mostrados os resultados da TRF das massas contendo feldspato, bem como das massas com associação de resíduos e feldspato.

Figura 4.49 - Resultados de TRF das massas contendo feldspato (a) e associação de resíduo + feldspato (b).



Os resultados da TRF referente às massas com adição de feldspato (como único fundente) indicam tendência de aumento da TRF em função do acréscimo de feldspato na massa. De forma geral, a adição do feldspato promoveu bom comportamento em relação à resistência mecânica das peças, com destaque para a amostra MB+35F, com adição de 35% de feldspato, que atingiu a TRF de 43,57 MPa.

As amostras com associação de resíduo R1 e feldspato (MB+17,5F+2,25R1 e MB+17,5F+4,5R1) apresentaram diminuição da TRF em relação à amostra MB+17,5F, com 17,5% de feldspato. Ao ser adicionado 2,25% de resíduo R1 à massa com 17,5% de feldspato, a TRF diminuiu de 37,79 para 25,19 MPa. Com a adição de 4,5% de resíduo R1 à massa com 17,5% de feldspato, a TRF diminuiu de 37,79 para 19,12 MPa. A análise desses resultados permite verificar que o resíduo R1 contribuiu para a diminuição da TRF das peças. Esse efeito pode estar relacionado à elevada perda de massa do resíduo R1, verificada na curva ATG mostrada na Figura 4.24, juntamente com a menor viscosidade do líquido formado durante a queima.

Entre as amostras com associação de resíduo R2 mais feldspato (MB+6,7F+6,7R2 e MB+10F+10R2) a amostra MB+6,7F+6,7R2 apresentou a TRF de 46,03 MPa. Vale lembrar que essa amostra obteve valor de AA de 0,12% e, portanto, pode ser enquadrada na faixa de classificação de porcelanatos estabelecida pela NBR-15463. Esses resultados de AA e TRF tornam-se bastante interessantes se observados os percentuais de fundentes adicionados na massa MB+6,7F+6,7R2. Para efeito de comparação, a amostra MB+35F, contendo

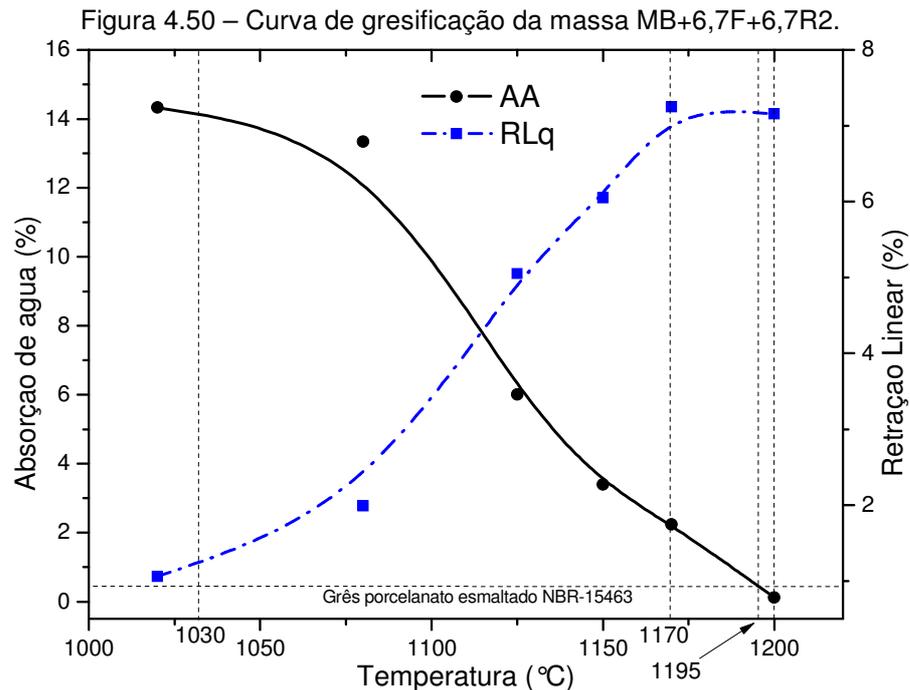
unicamente feldspato como fundente na proporção de 35%, obteve 0,97% de AA e 43,57 MPa de TRF. É possível verificar que a associação de resíduo R2 com feldspato, como fundentes, é interessante, tanto do ponto de vista da redução dos custos com matérias primas, quanto do ponto de vista das propriedades técnicas.

4.4.7 – Curva de gresificação

A gresificação de massas cerâmicas é a medida da evolução da microestrutura do material durante a queima. A curva de gresificação utilizada em revestimentos cerâmicos ilustra o comportamento térmico do material em função da temperatura. Normalmente, é representada por dois parâmetros: porosidade e sinterização. A porosidade pode ser medida pela absorção de água (método mais simples e mais utilizado) ou pela porosimetria de mercúrio, enquanto que a sinterização é medida pela retração linear (mais comum) ou expansão térmica (SÁNCHEZ-MUÑOZ et al., 2002).

De todas as massas utilizadas nesse trabalho, a MB+6,7F+6,7R2 foi a única que, após sinterização, obteve resultados de AA e TRF dentro da faixa especificada para fabricação de porcelanato. Por isso, foi investigado o comportamento de sua microestrutura utilizando a curva de gresificação. Na Figura 4.50 é mostrado o gráfico da curva de gresificação da massa MB+6,7F+6,7R2.

A curva da AA segue trajetória decrescente até a temperatura de 1200 °C, enquanto que a curva da RLq segue trajetória ascendente, com tendência de estabilização a partir da temperatura de 1170 °C. De acordo com SÁNCHEZ-MUÑOZ et al., 2002, a temperatura correspondente ao início da queda da AA e aumento da RLq é a temperatura de formação de fase fundida, que no caso do ciclo de aquecimento da massa MB+6,7F+6,7R2 está abaixo da menor temperatura investigada que foi 1020 °C. Então, ao atingir essa temperatura, todas as transformações das argilas, isto é, desidratações e desidroxilações já ocorreram, assim como a transformação parcial da caulinita em mulita, bem como o início do aparecimento dos primeiros fundidos e o material passa desenvolver AA cada vez menor e RLq cada vez maior. Esse processo é conhecido como sinterização. Ainda segundo os autores, a sinterização avança até a temperatura ótima de queima, caracterizada por ser a temperatura na qual ocorre o menor valor de AA e este deve coincidir com a maior RLq.



No ciclo da massa MB+6,7F+6,7R2, a RLq aumentou até a temperatura de 1170 °C, onde a partir desta, tendeu a valores constantes.

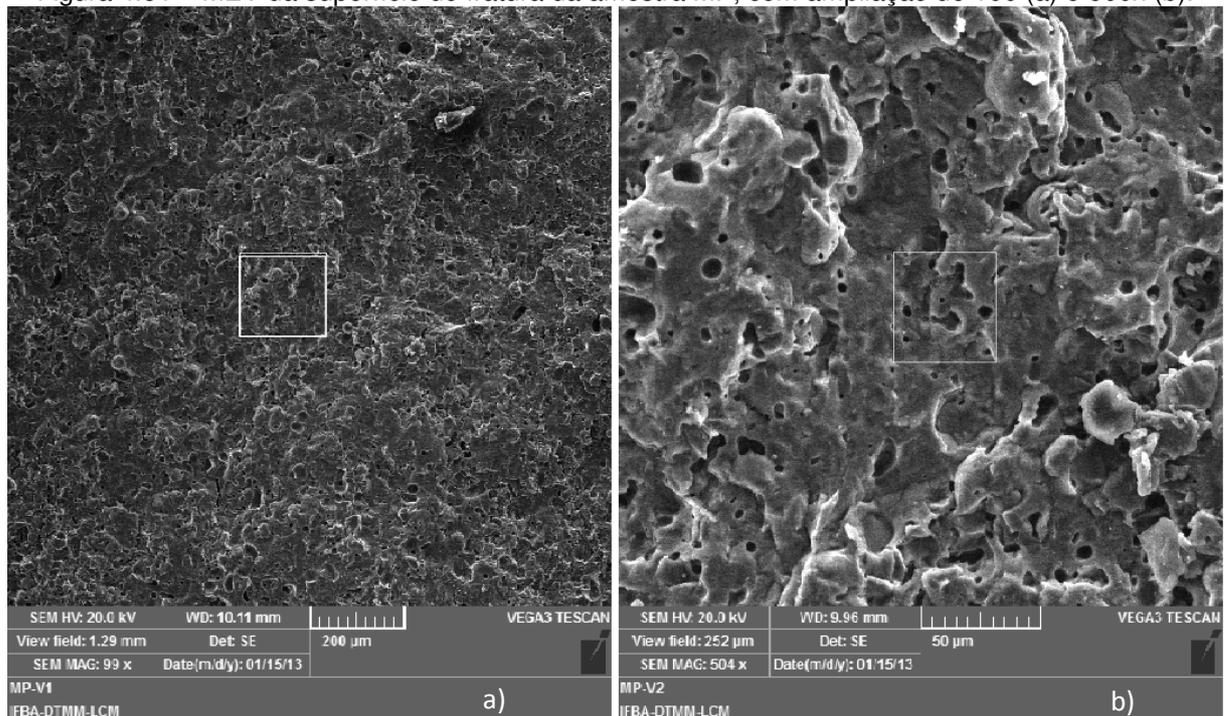
Para a massa MB+6,7F+6,7R2 a temperatura ótima de queima foi em 1200 °C. Porém, para fabricação de porcelanato esmaltado, a NBR-15463 estabelece $AA \leq 0,5\%$ e é possível verificar que, para esse valor de AA, existe a possibilidade da temperatura de queima ser um pouco abaixo de 1200°C, resultando em diminuição de custos operacionais. No gráfico da Figura 4.50, está destacada a temperatura de 1195 °C, para a qual, de acordo com os resultados obtidos, o valor da AA está em 0,5%.

4.4.8 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por MEV tornou-se uma ferramenta essencial para avaliar a microestrutura das cerâmicas. Nas cerâmicas de revestimento a superfície de fratura geralmente é investigada por MEV a fim de avaliar a presença e as características dos poros (forma, tamanho, etc), da matriz vítrea e das fases cristalinas. A análise da fase mulita nos corpos queimados ganha importância particular nas imagens de MEV, pois é possível fazer distinção em relação à forma do cristal, definindo com clareza se a mulita observada é primária (formato volumétrico) ou secundária (formato acicular). A forma geométrica dos cristais de mulita influencia diretamente o

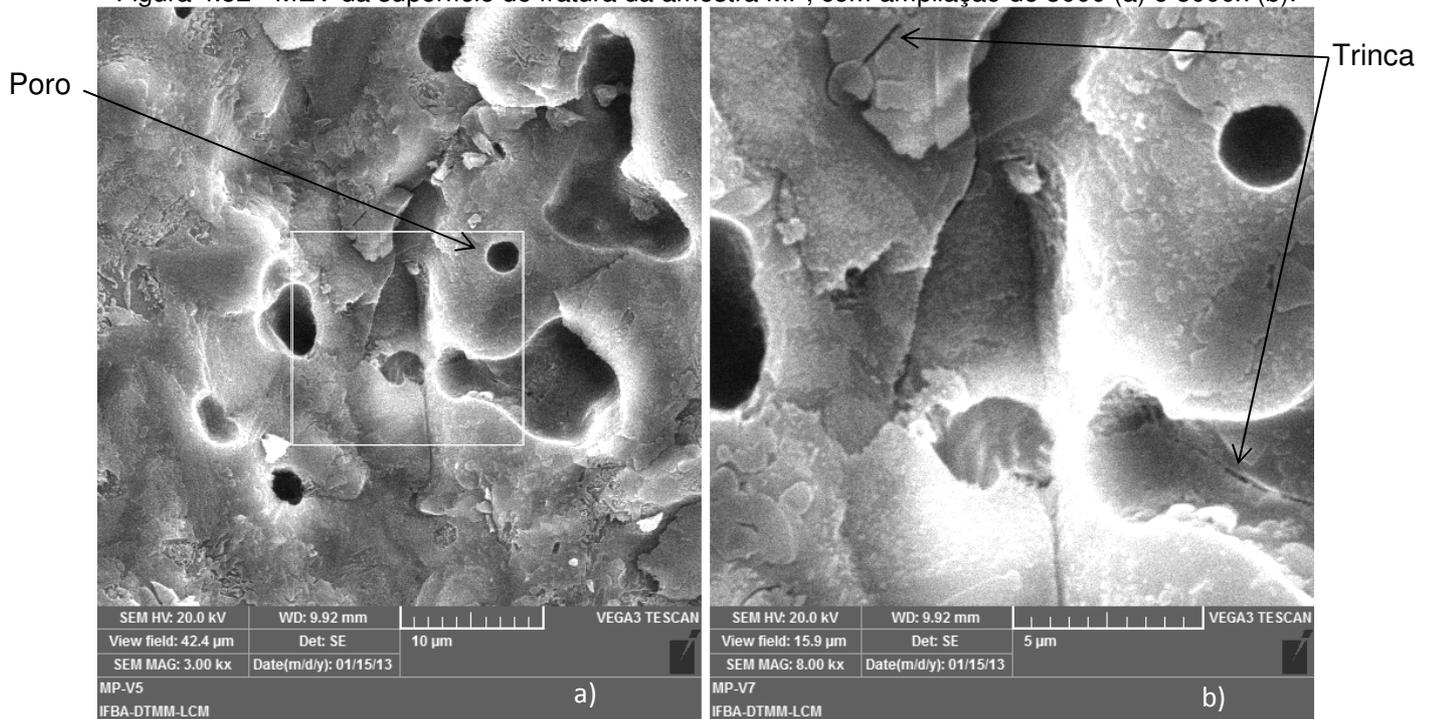
desempenho mecânico das peças. Segundo RESTREPO & DINGER, 2003, a mulita em formato acicular, ou de agulhas, reforça a matriz vítrea da mesma maneira que as fibras reforçam os compósitos. Nas Figuras 4.51 e 4.52 são exibidas as imagens de MEV referentes à superfície de fratura da amostra MP nas ampliações de 100, 500, 3000 e 8000x respectivamente. Os retângulos marcados nas imagens indicam a região ampliada mostrada na imagem seguinte.

Figura 4.51 – MEV da superfície de fratura da amostra MP, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).



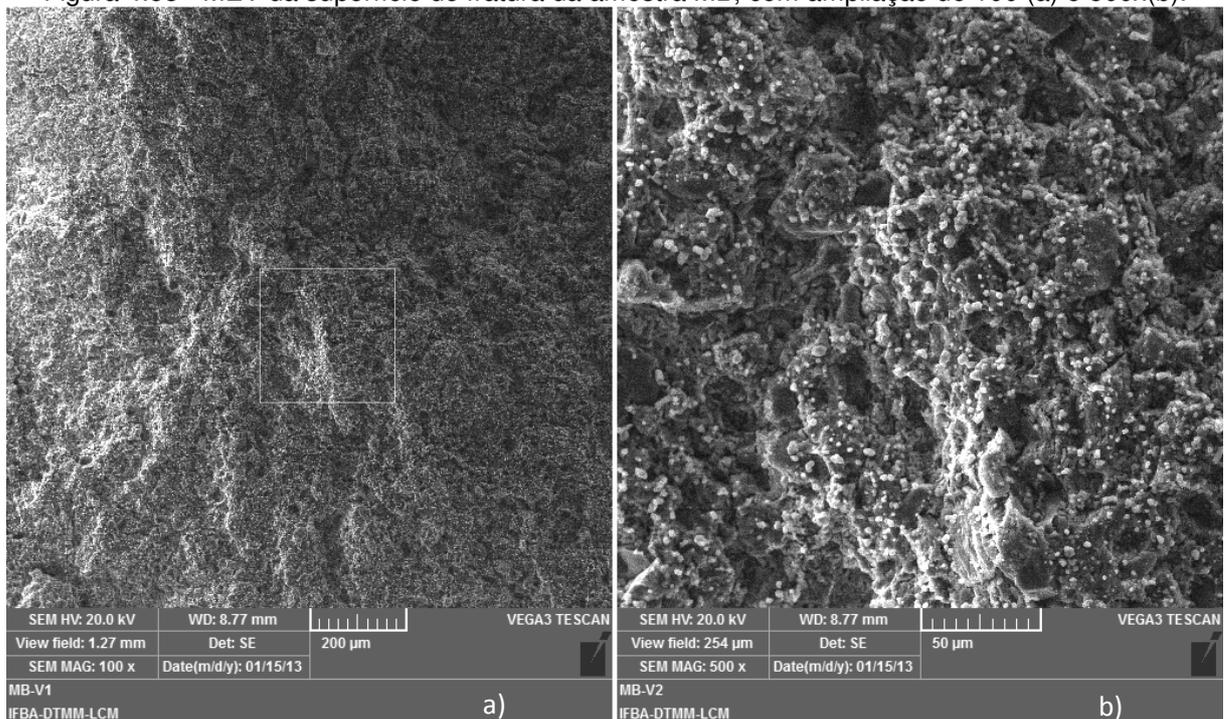
Na Figura 4.51b é possível verificar a existência de poros, em sua maioria com formato esférico, característico de porosidade fechada em presença de fase líquida. Na Figura 4.52a é possível observar, com maior detalhe, o tamanho e formato dos poros. Na Figura 4.52b aparecem pequenas trincas, possivelmente de contração térmica.

Figura 4.52 - MEV da superfície de fratura da amostra MP, com ampliação de 3000 (a) e 8000x (b).



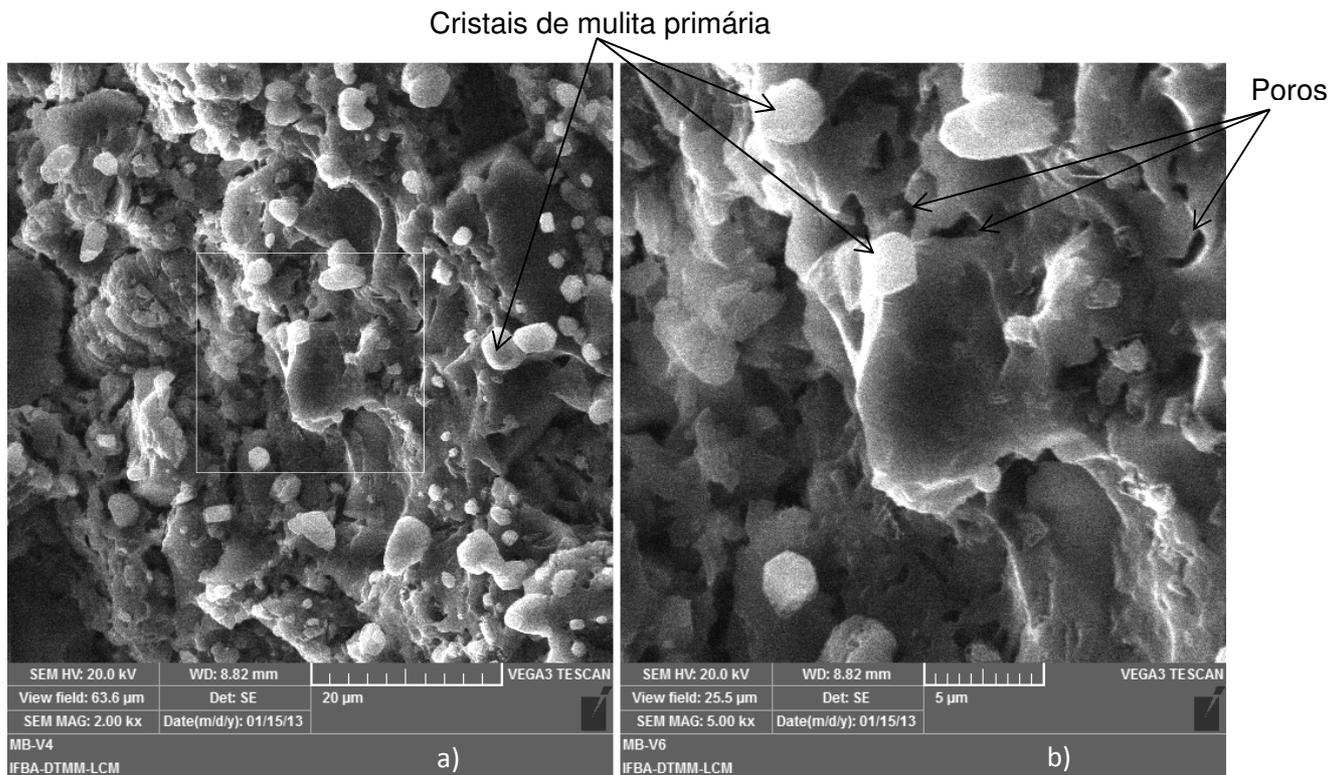
Na Figura 4.53 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB (massa isenta de fundentes), com ampliação de 100 e 500x. Nos ensaios de DRX do corpo queimado foram identificadas as fases de quartzo e mulita na amostra MB.

Figura 4.53 - MEV da superfície de fratura da amostra MB, com ampliação de 100 (a) e 500x(b).



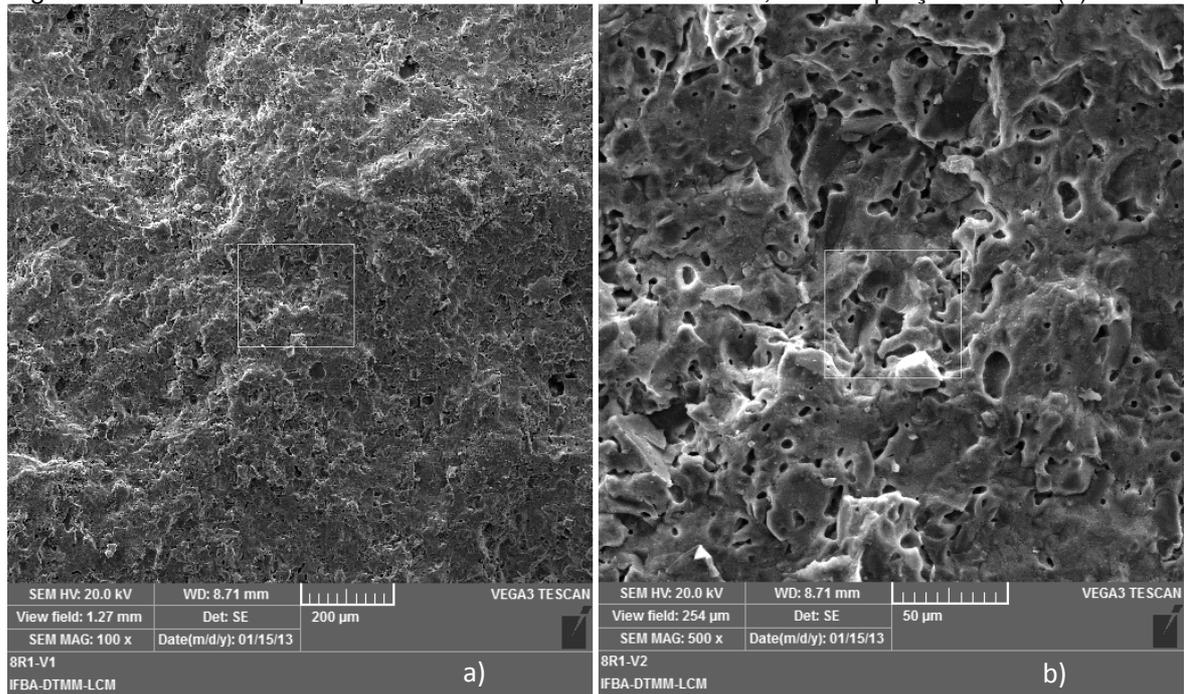
Na Figura 4.54 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB, com ampliação de 2000 e 5000x. Pode-se verificar a existência de cavidades de formato irregular ratificando a existência de PA apresentada pela amostra. De acordo com os resultados de porosidade, a amostra MB não apresentou PF, ou seja, toda a porosidade existente foi do tipo aberta. Nas Figuras 4.54a e 4.54b é possível verificar a presença de cristais de mulita primária.

Figura 4.54 - MEV da superfície de fratura da amostra MB, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).



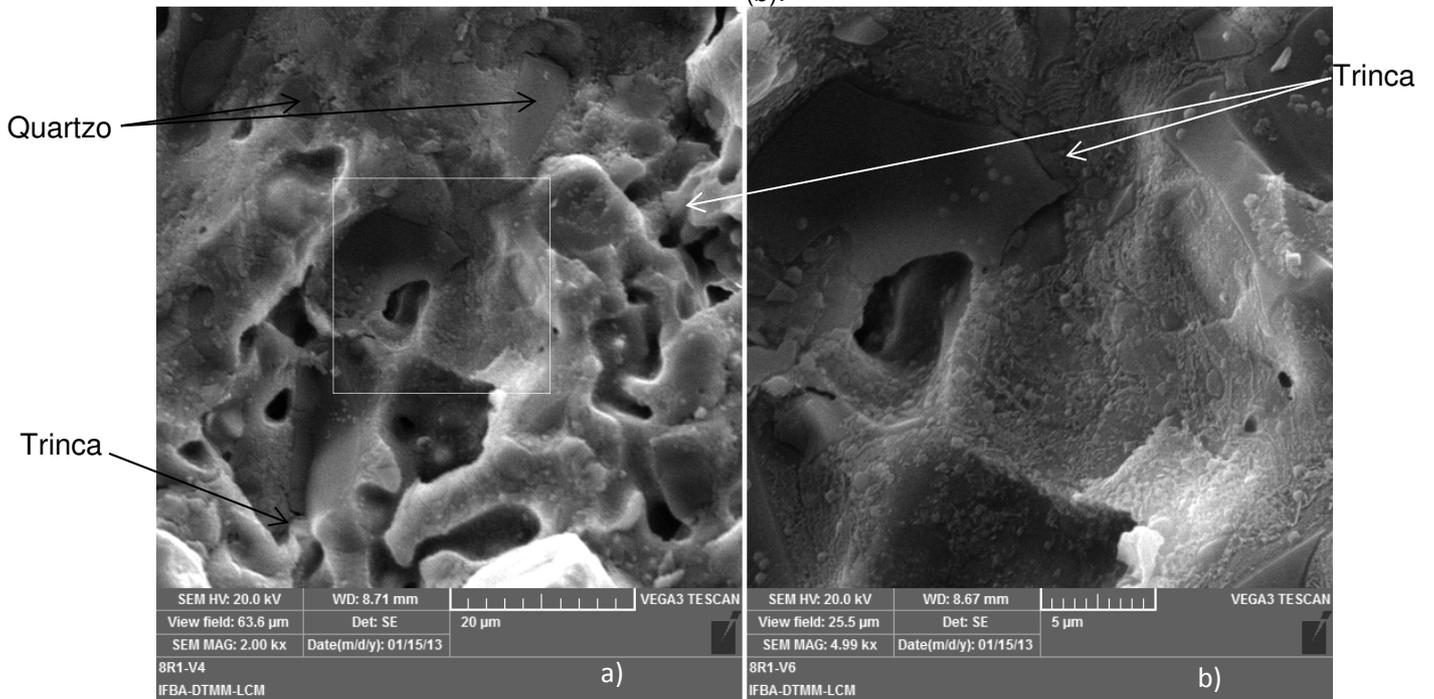
Na Figura 4.55 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+8R1, com ampliação de 100 e 500x. É possível identificar cavidades e poros irregulares ratificando a existência de PA apresentada pela amostra.

Figura 4.55 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+8R1, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).



Na Figura 4.56 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+8R1, com ampliação de 2000 e 5000x.

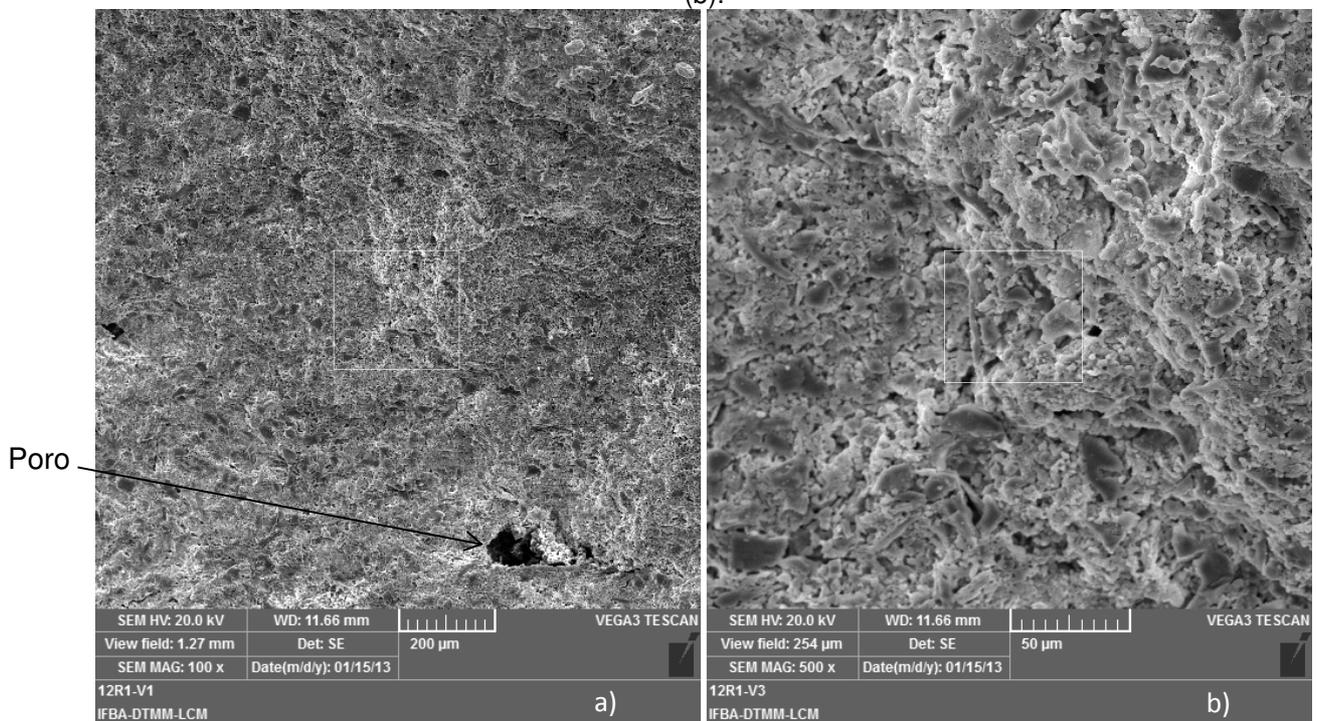
Figura 4.56 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+8R1, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).



É possível identificar algumas trincas de origem térmicas, possivelmente originadas por diferenças nas contrações durante o resfriamento. Podem-se observar partículas de quartzo, em geral de tamanhos menores que 10 μm , imersas em fase vítrea.

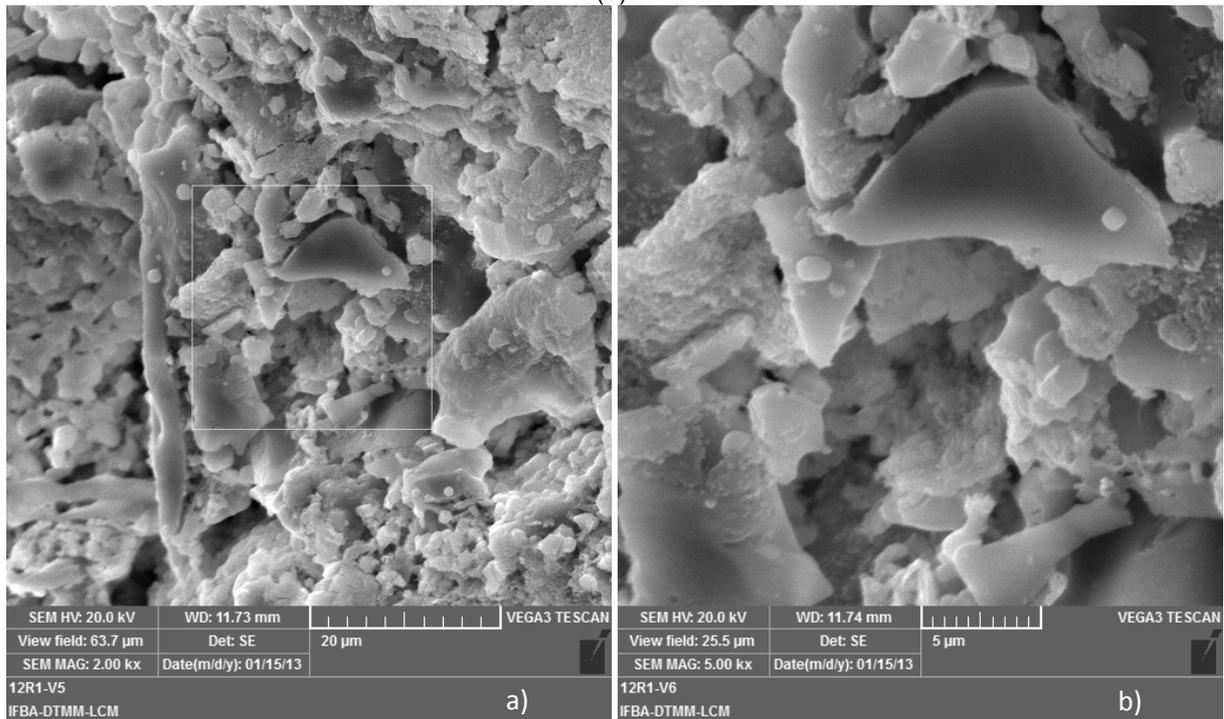
Na Figura 4.57 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+12R1, com ampliação de 100 e 500x. Na Figura 4.57a pode ser identificado um poro com dimensão da ordem de 100 μm e formato irregular.

Figura 4.57 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+12R1, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).



Na Figura 4.58 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+12R1, com ampliação de 2000 e 5000x.

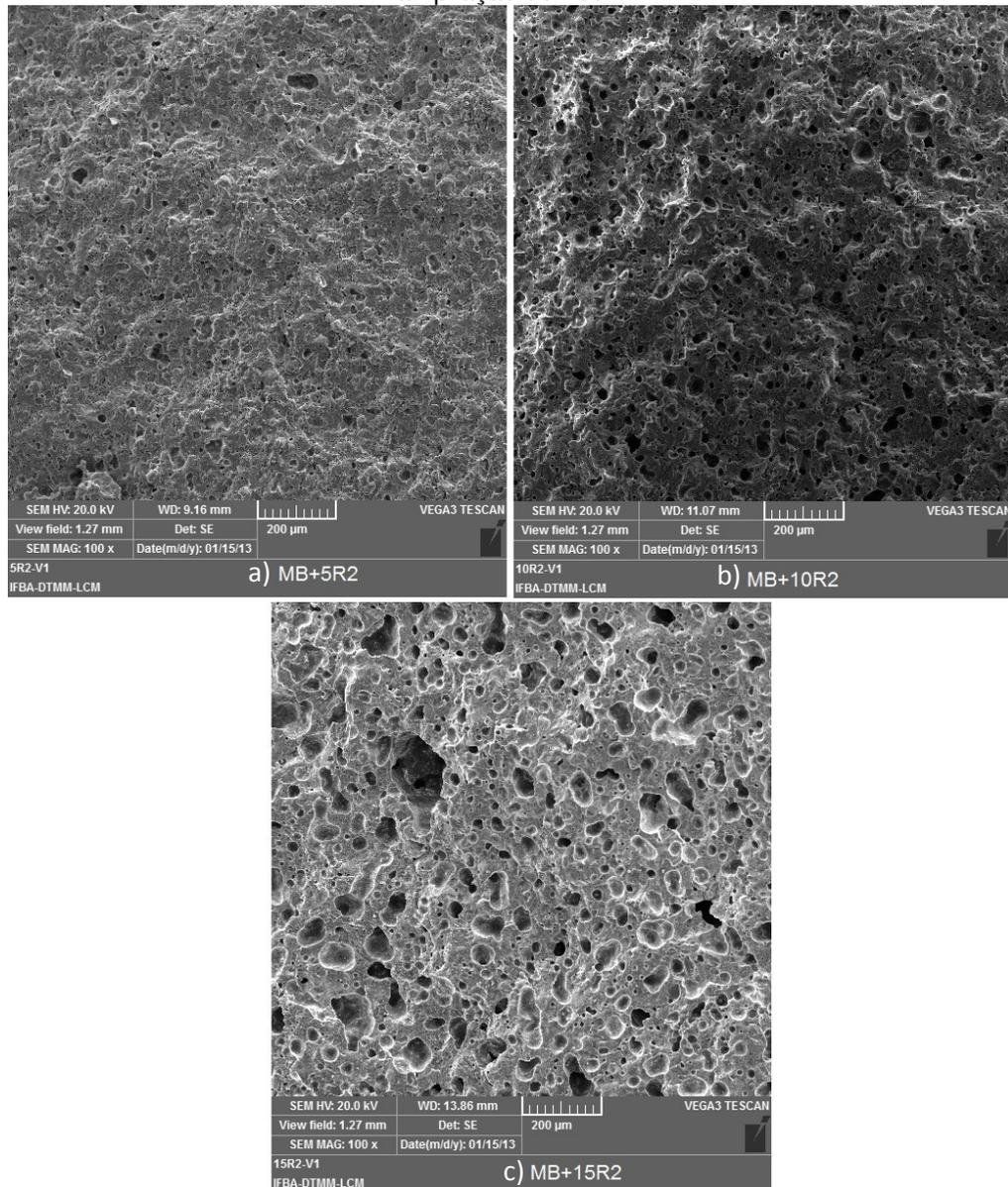
Figura 4.58 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+12R1, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).



A adição de resíduo R1, como único fundente, não promoveu o crescimento de cristais de mulita em formato acicular. É possível que a menor viscosidade do líquido formado tenha influenciado de modo a não promover as condições termodinâmicas necessárias para o crescimento dos cristais de mulita secundária durante a queima. Este fato pode ser um dos fatores que justificam a baixa resistência mecânica à flexão alcançada pelas amostras fabricadas com adição de resíduo R1. A presença da leucita também contribuiu para o menor desempenho mecânico da amostra MB+12R1. O aspecto da superfície de fratura da amostra MB+12R1, representado nas Figuras 4.58a e b sugere que houve pouca densificação do corpo cerâmico, ratificando os resultados dos ensaios de porosidade e MEA, onde a amostra obteve PT igual a 17,97%, do quais 13,77% desses poros foram caracterizados como abertos, e MEA igual a 2,08 g/cm³.

Na Figura 4.59 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura das amostras MB+5R2, MB+10R2 e MB+15R2, com ampliação de 100x.

Figura 4.59 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+5R2 (a), MB+10R2 (b) e MB+15R2 (c) com ampliação de 100x.



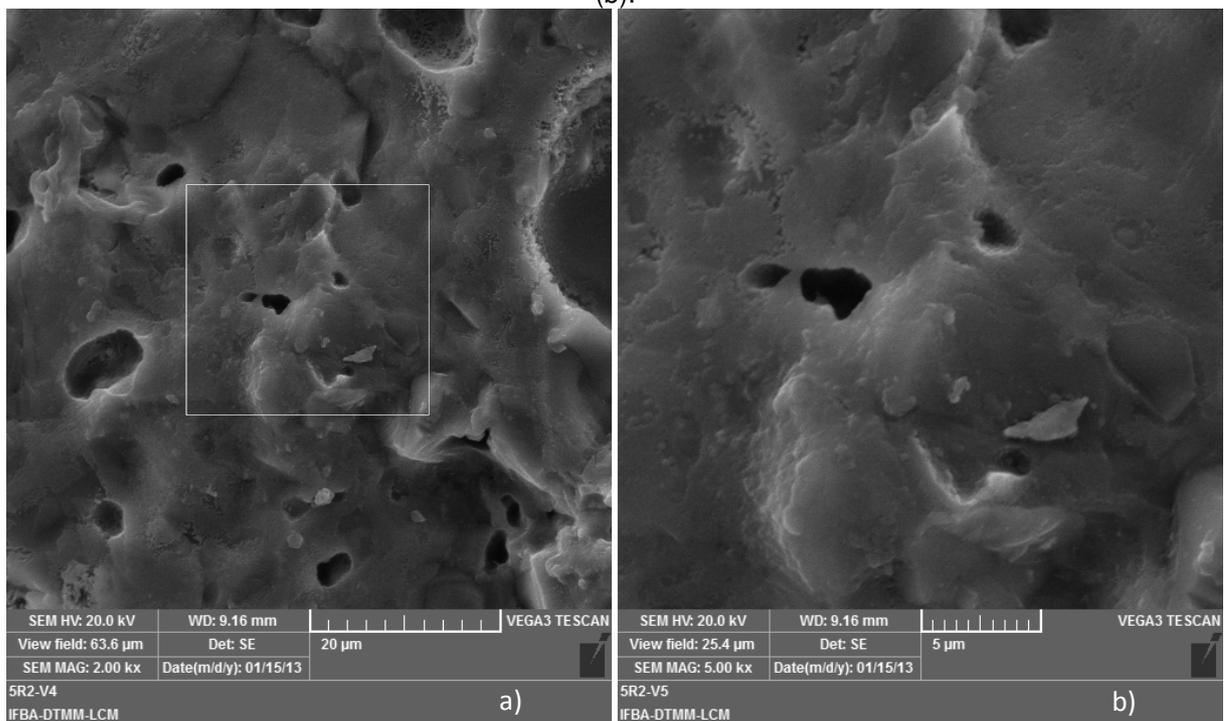
Ao analisar as imagens de maneira comparativa, é fácil perceber que, na faixa entre 5 e 15% de adição de R2, a PT aumentou de forma significativa, conforme o percentual de resíduo acrescentado foi aumentado. É possível verificar que, em sua maioria, os poros estão isolados e apresentaram formatos esféricos, o que indica se tratar de PF. As imagens da Figura 4.59 ratificaram os resultados dos ensaios de porosidade, que apontaram para presença de PF e, em termos quantitativos, indicaram aumento de porosidade conforme o percentual de resíduo R2 foi aumentado. Esse aumento significativo de poros fechados no interior do corpo cerâmico seguramente prejudicou as propriedades físicas de RLq, MEA e TRF conforme comentários anteriores. As imagens também revelaram que, além do

aumento quantitativo de poros, o tamanho dos poros também aumentou de forma considerável à medida que o percentual de R2 foi aumentado. Maior porosidade, juntamente com maior tamanho de poros, certamente influenciou o desempenho mecânico das peças. É conveniente lembrar que cada poro presente no interior de um corpo cerâmico, pode atuar como um concentrador de tensão e ocasionar um início de trinca precoce, levando o material ao rompimento. A presença e características dos poros explica o fato de, apesar de apresentarem baixíssimos valores de PA e AA, as peças com maiores teores de R2 não apresentarem elevada resistência mecânica à flexão.

Apesar de ficar claro que a adição de resíduo R2 na massa cerâmica provoca aumento de PF, ao comparar as propriedades técnicas entre as massas MB e MB+5R2, pode-se verificar que ao adicionar 5% de R2 houve diminuição da PT (24,2%), diminuição da AA (77,8%) e aumento da TRF (17,5%), ou seja, a adição de 5% do resíduo R2 ocasionou melhorias nas principais propriedades técnicas.

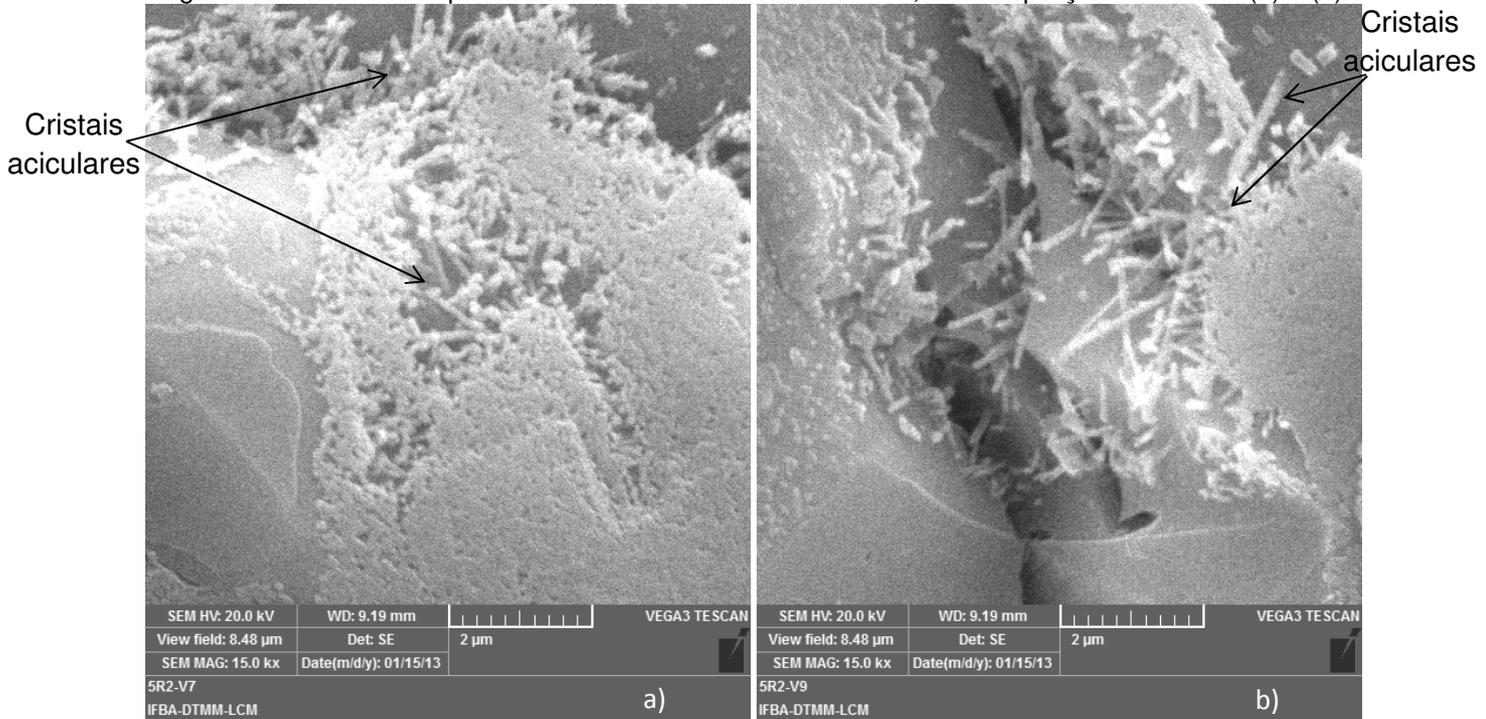
Na Figura 4.60 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+5R2, com ampliação de 2000 e 5000x. É possível observar em detalhe a presença de poros fechados e isolados.

Figura 4.60 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+5R2, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).



Na Figura 4.61 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+5R2, com ampliação de 15000x.

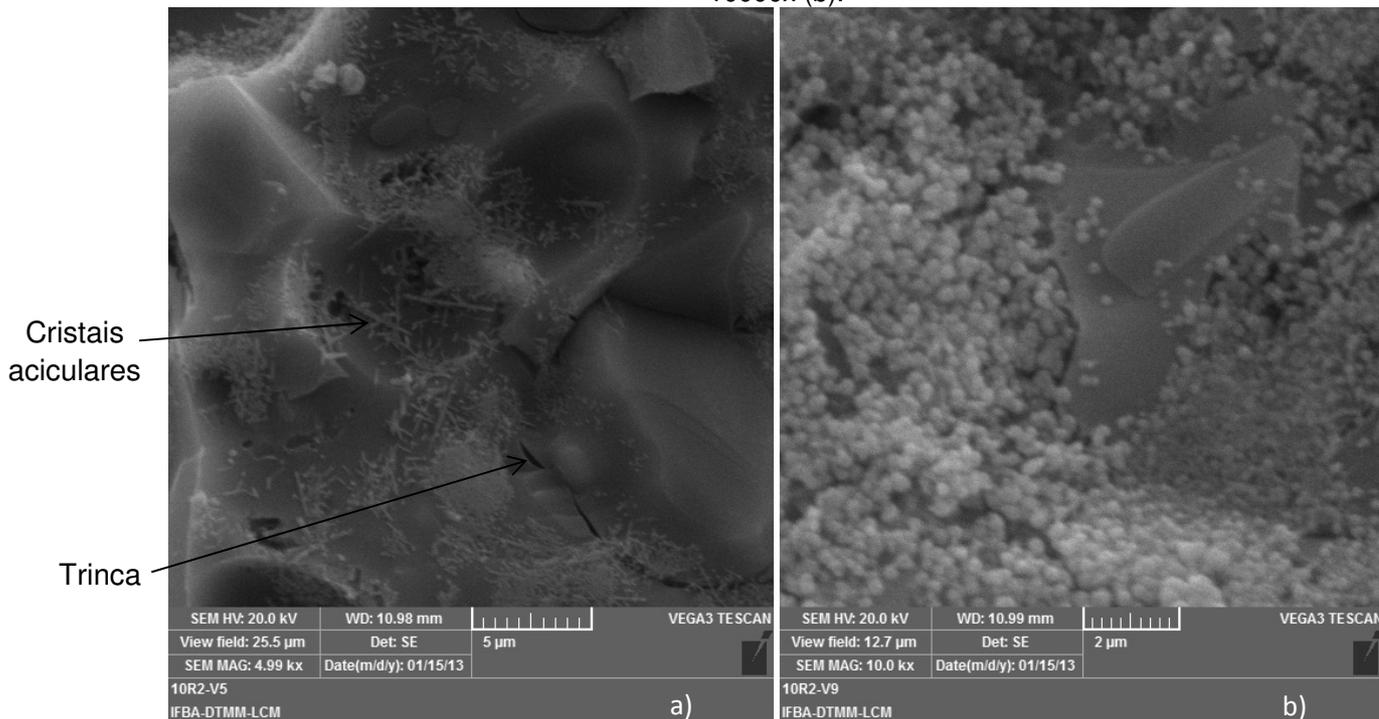
Figura 4.61 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+5R2, com ampliação de 15000x (a) e (b).



Os cristais de mulita em formato acicular podem ser facilmente identificados. É possível verificar a existência de agulhas de tamanho máximo 2 µm. A existência desses cristais de mulita secundária sugere que a quantidade e viscosidade da fase líquida formada durante a queima, não apenas promoveu o preenchimento dos poros, como também, estabeleceu condições termodinâmicas favoráveis à nucleação e crescimento de agulhas de mulita. Essas duas características devem ser levadas em consideração ao se avaliar um material fundente, pois o preenchimento dos poros reduz a AA e a PT, enquanto que as agulhas de mulita reforçam a matriz vítrea contribuindo com a resistência mecânica. Vale acrescentar que o porcelanato, necessariamente, precisa apresentar baixa absorção de água ($\leq 0,5\%$) e elevada resistência mecânica (≥ 37 MPa).

Na Figura 4.62 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+10R2, com ampliação de 2000 e 5000x.

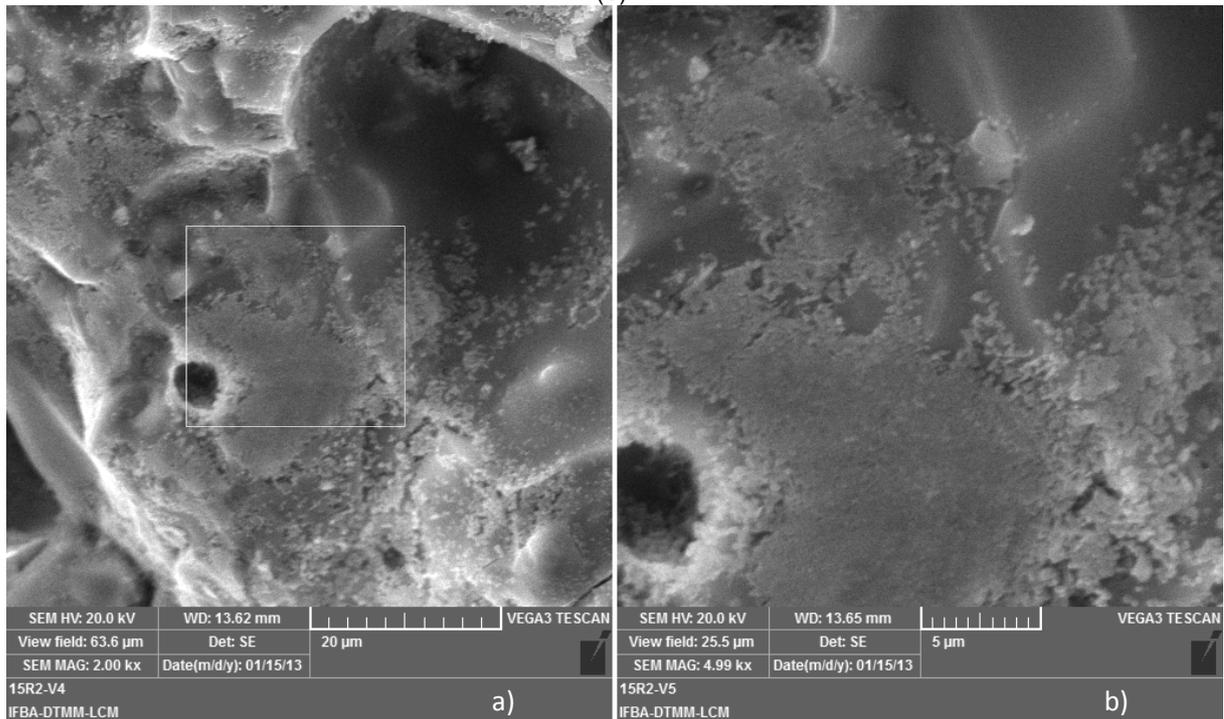
Figura 4.62 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+10R2, com ampliação de 5000 (a) e 10000x (b).



Na imagem da Figura 4.62a é possível observar uma trinca, possivelmente de origem térmica, devido à diferença de contração durante o resfriamento. Igualmente à amostra MB+5R2, foram identificados cristais aciculares, porém, de tamanho máximo 4 µm, ou seja, maiores que aqueles observados na Figura 4.61. Teoricamente, maiores cristais aciculares reforçariam com maior intensidade a matriz vítrea, contudo, os resultados de TRF contrariam essa afirmação, pois em relação à amostra MB+5R2, a amostra MB+10R2 não apresentou aumento significativo de resistência mecânica. Certamente, a maior porosidade fechada da amostra MB+10R2 influenciou de forma negativa o desempenho em relação à resistência mecânica à flexão. Outro fator que seguramente influenciou o menor desempenho mecânico da amostra MB+10F+10R2 foi a presença da fase leucita, pois, na Figura 4.62b é possível verificar a presença de cristais esféricos cuja geometria é característica da leucita, conforme a tendência apontada pelo diagrama de fases representado na Figura 4.31.

Na Figura 4.63 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+15R2, com ampliação de 2000 e 5000x. De acordo com os resultados de DRX as fases cristalinas presentes na amostra MB+15R2 foram quartzo, leucita e anortita.

Figura 4.63 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+15R2, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).

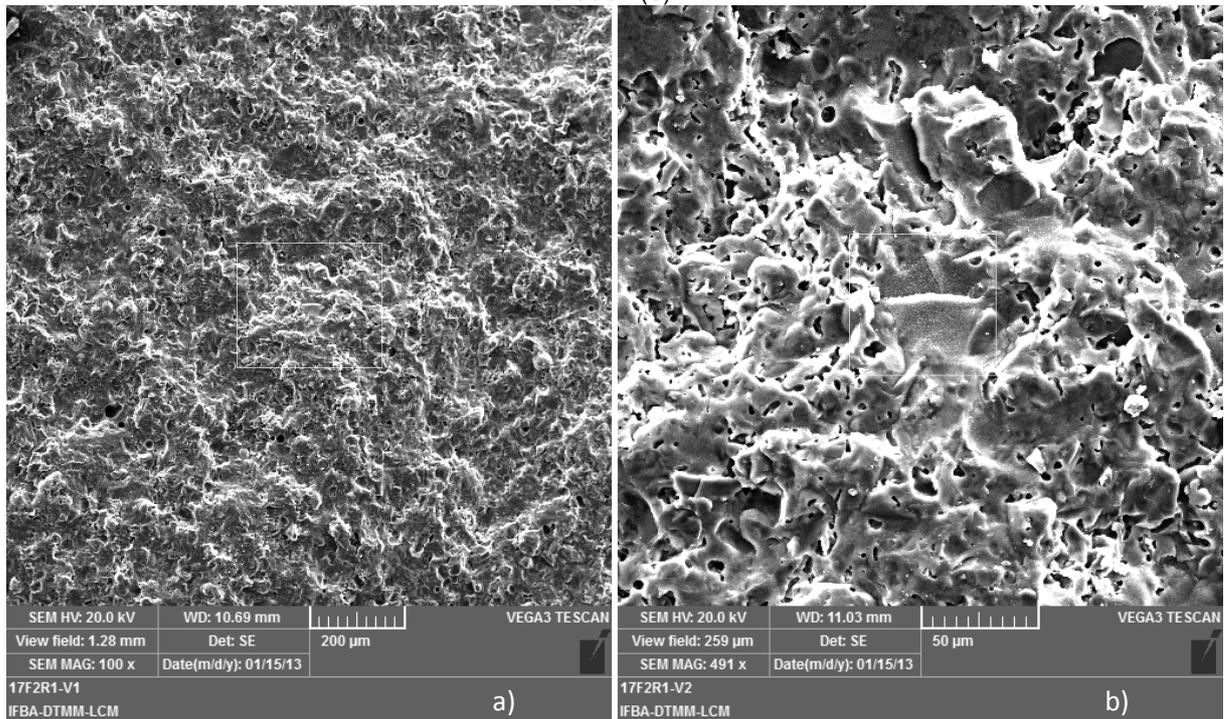


Com base na análise dos resultados, a adição de resíduo R2, como único fundente, deve ser da ordem de 5% de resíduo adicionado, pois para quantidades maiores a porosidade fechada tende a aumentar e influenciar, de forma negativa, o desempenho mecânico das peças.

Na Figura 4.64 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+17,5F+2,25R1, com ampliação de 100 e 500x.

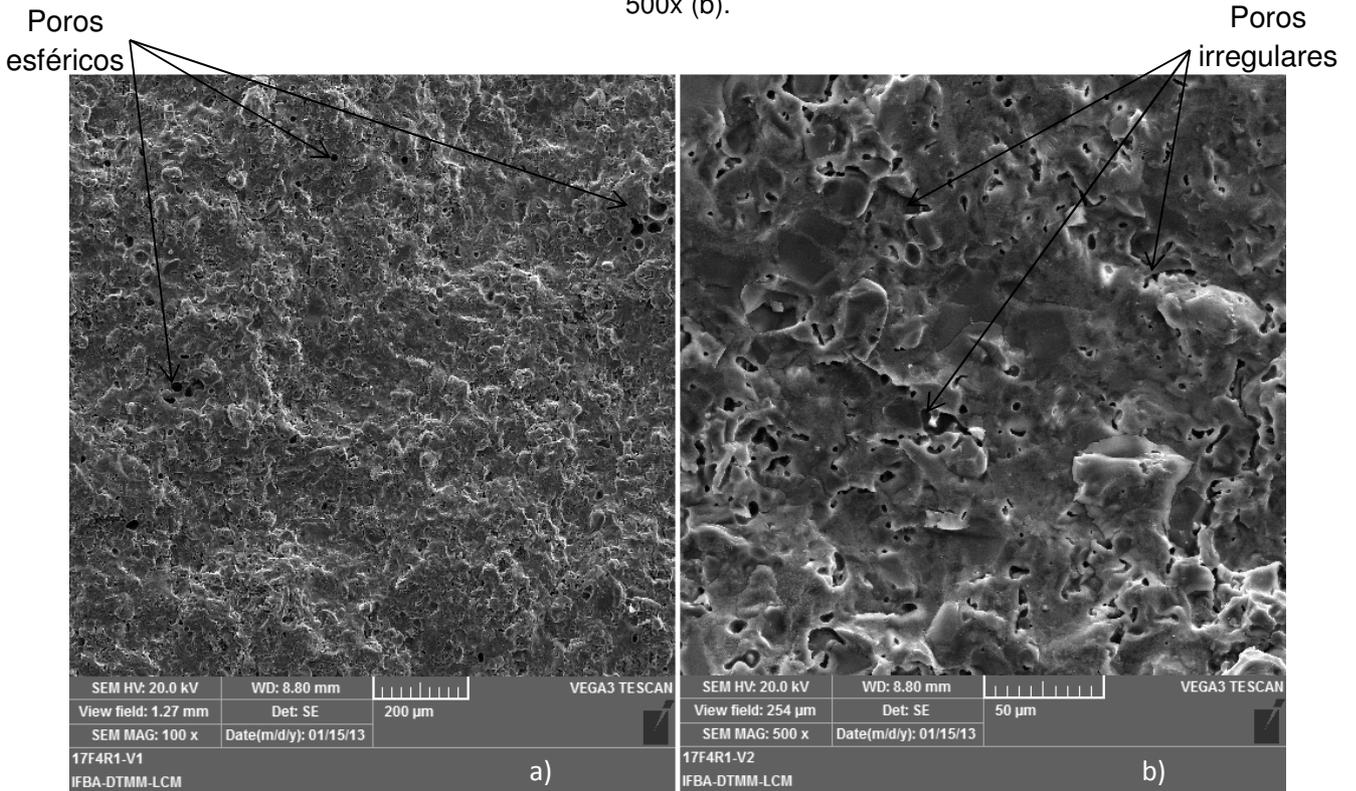
De acordo com a imagem da Figura 4.64b os poros existentes, em sua maioria, são de formato irregular.

Figura 4.64 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+17,5F+2,25R1, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).

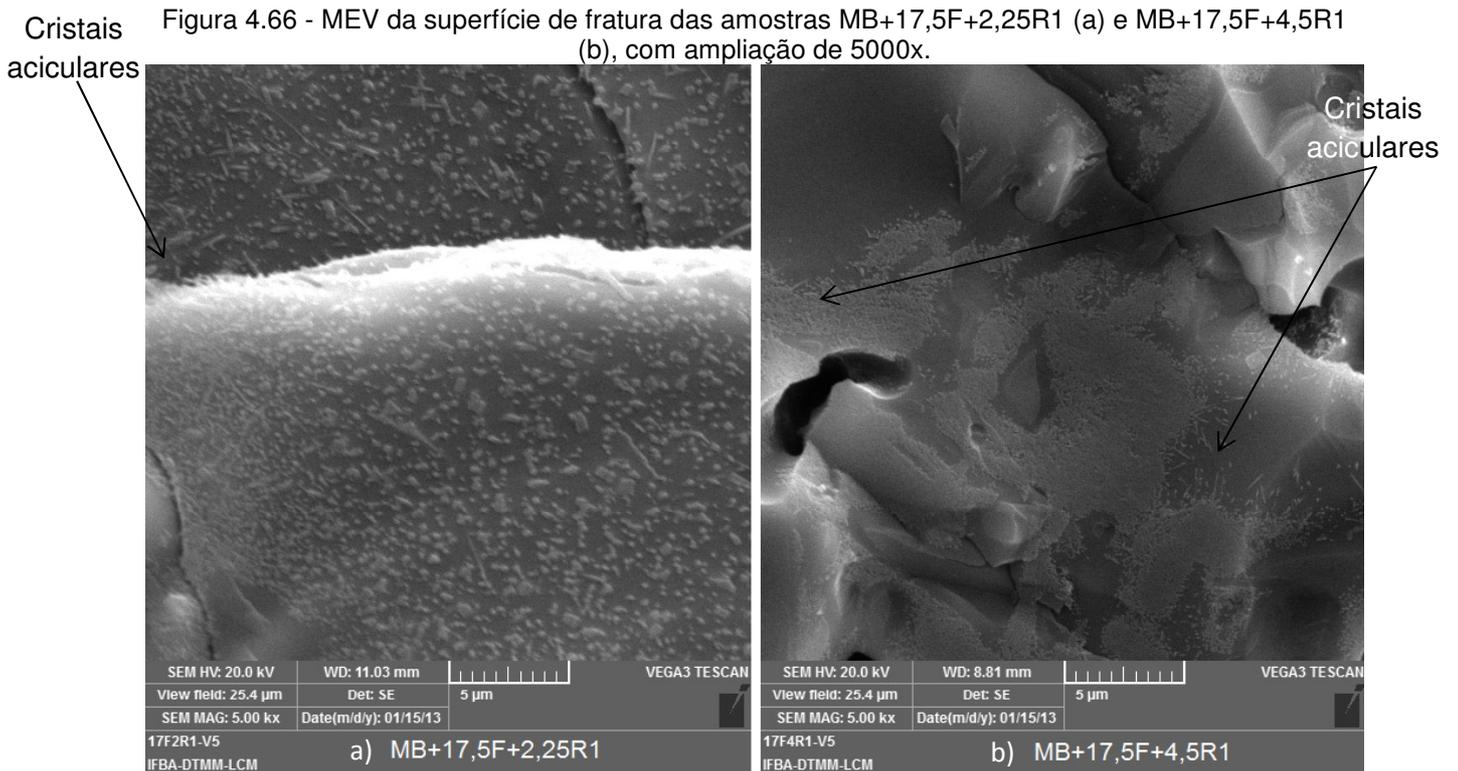


Na Figura 4.65 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+17,5F+4,5R1, com ampliação de 100 e 500x. Alguns poros, visualizados na imagem da Figura 4.65a, apresentam um formato esférico, com dimensão máxima da ordem de 50 μm . Na Figura 4.65b podem ser identificados poros de formato irregular.

Figura 4.65 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+17,5F+4,5R1, com ampliação de 100 (a) e 500x (b).



Na Figura 4.66 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura das amostras MB+17,5F+2,25R1 e MB+17,5F+4,5R1, com ampliação de 5000x.

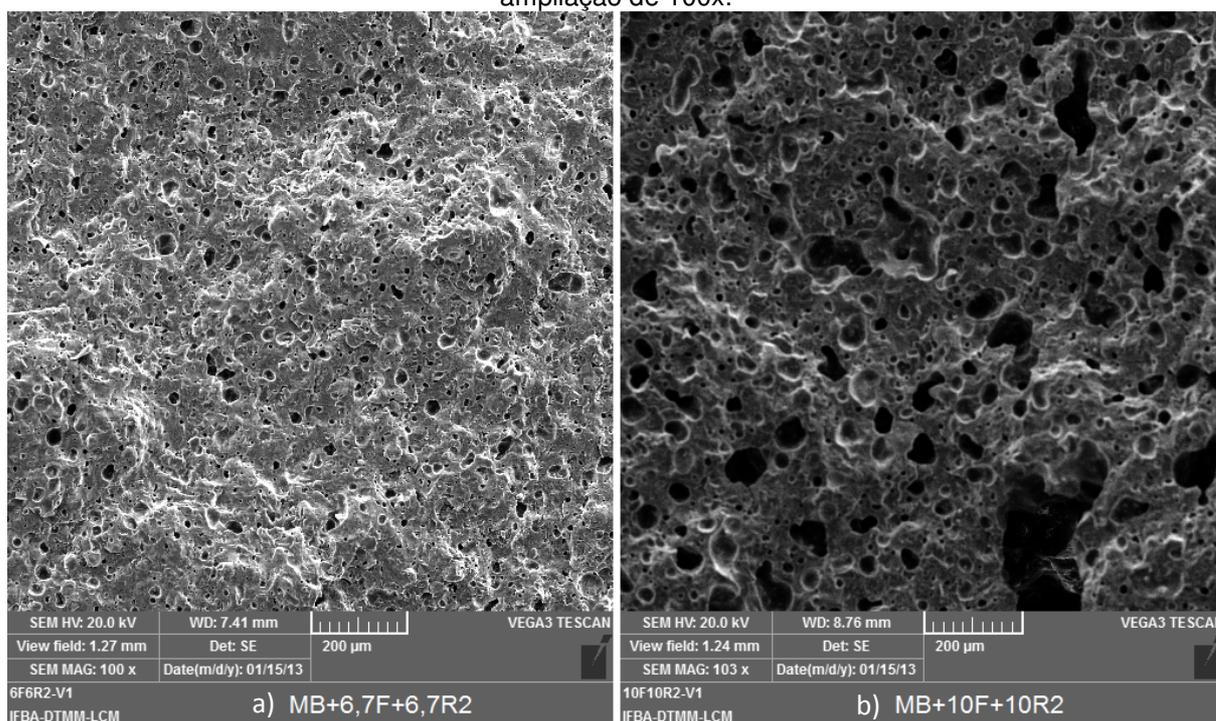


É possível visualizar discretos cristais aciculares de mulita secundária, em sua maioria de tamanho inferior a 1 μm .

A adição de resíduo R1 mais feldspato como fundentes nas proporções das amostras MB+17,5F+2,25R1 e MB+17,5F+4,5R1 contribuiu para a formação de uma microestrutura com poros de formato irregular e pouca formação de mulita secundária. Os cristais aciculares visualizados tinham dimensões máximas da ordem de 1 μm e, de acordo com os resultados de TRF, mesmo com a presença dos cristais de mulita secundária, a resistência mecânica foi menor para as amostras MB+17,5F+2,25R1 e MB+17,5F+4,5R1 quando comparadas com a amostra MB+17,5F.

Na Figura 4.67 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura das amostras MB+6,7F+6,7R2 e MB+10F+10R2, com ampliação de 100x.

Figura 4.67 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+6,7F+6,7R2 (a) e MB+10F+10R2 (b), com ampliação de 100x.

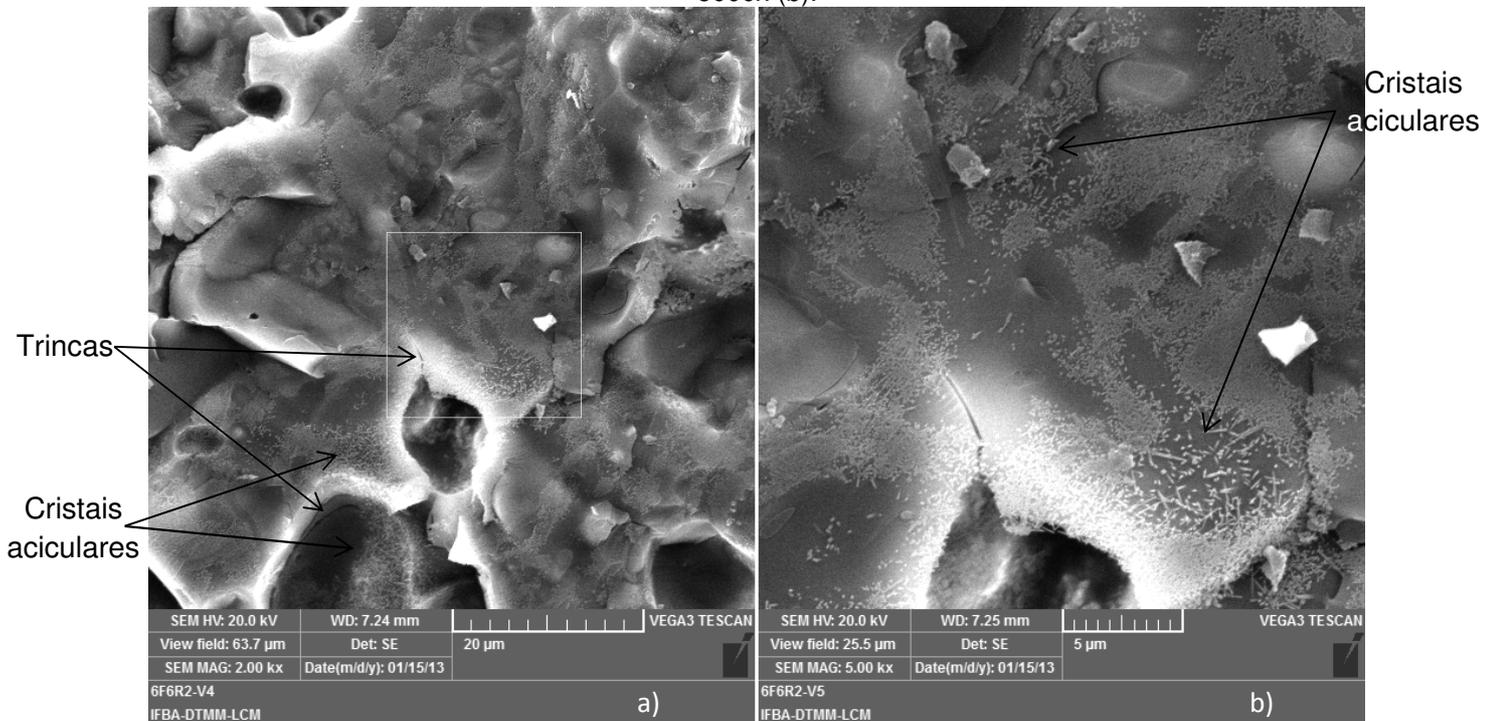


Novamente, é possível perceber que a porosidade interna na amostra de MB+10F+10R2 foi maior, se comparada com a amostra MB+6,7F+6,7R2, ratificando que maior adição de resíduo R2 contribuiu para o aumento da PF das peças. As imagens confirmaram os resultados dos ensaios de porosidade, onde a amostra MB+6,7F+6,7R2 apresentou PT igual a 9,80% e PF igual a 9,52% (ambas dentro da

faixa usual para porcelanato), enquanto que a amostra MB+10F+10R2 obteve PT igual a 21,89% e PF igual a 20,97% segundo os ensaios de porosidade mostrados na Tabela 4.12. Conforme comentado anteriormente, a porosidade com essas características surge, principalmente, em decorrência da liberação de gases resultantes das reações químicas e, também, o líquido formado durante a queima, necessariamente, deve ter viscosidade alta o suficiente para aprisionar esses gases no interior do corpo cerâmico.

Na Figura 4.67 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+6,7F+6,7R2, com ampliação de 2000 e 5000x.

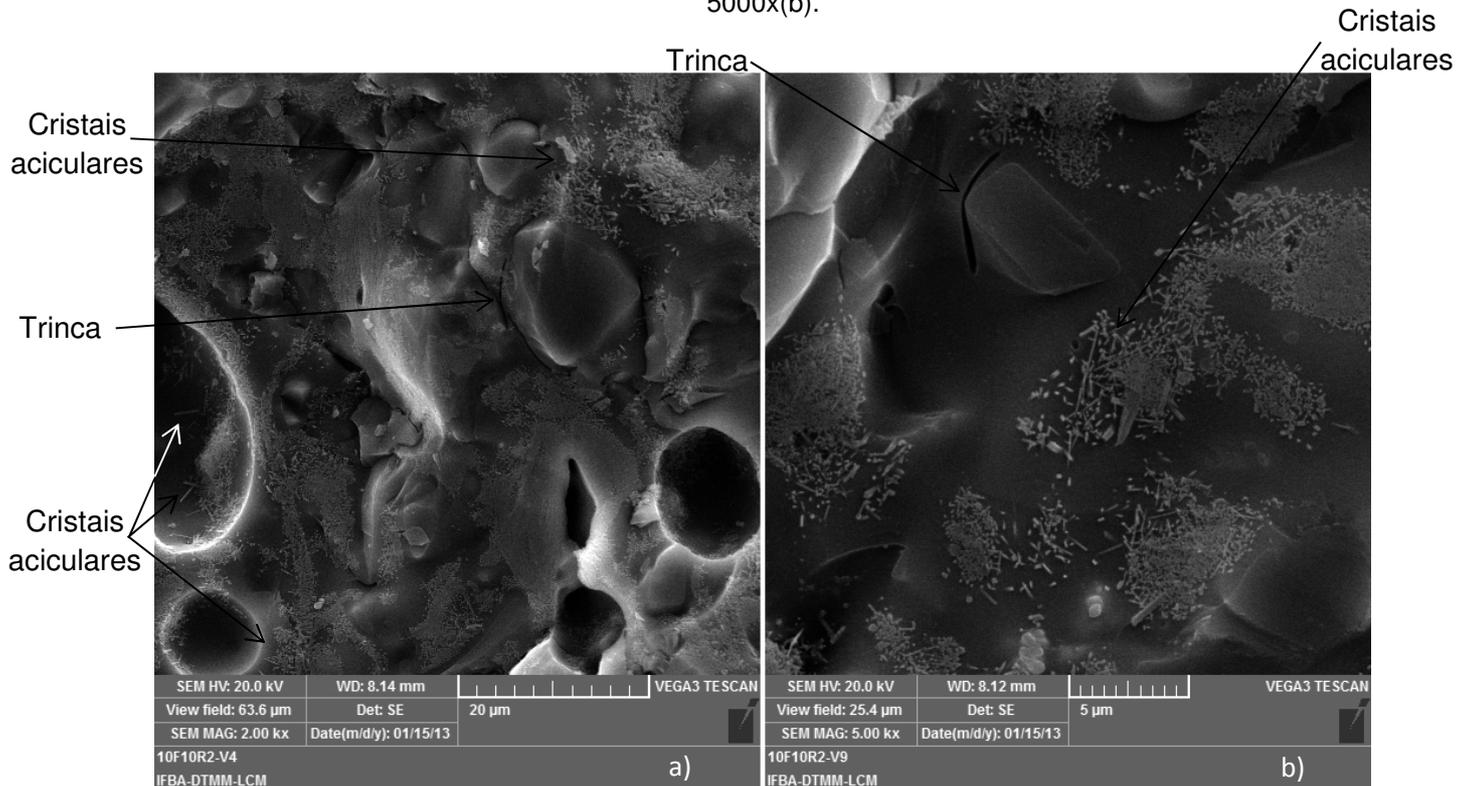
Figura 4.68 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+6,7F+6,7R2, com ampliação de 2000 (a) e 5000x (b).



Os cristais de mulita secundária foram encontrados em todas as regiões investigadas da amostra MB+6,7F+6,7R2. Como mencionado anteriormente, o surgimento de cristais de mulita secundária sugere que a quantidade e viscosidade da fase líquida formada durante a queima, estabeleceram as condições termodinâmicas para a nucleação e crescimento de agulhas de mulita. Tal característica é importante na microestrutura do porcelanato, pois a mulita em formato acicular reforça a matriz vítrea resultando em corpos com resistência mecânica superior.

Na Figura 4.69 são mostradas imagens obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra MB+10F+10R2, com ampliação de 2000 e 5000x. Podem ser observados cristais aciculares de mulita secundária.

Figura 4.69 - MEV da superfície de fratura da amostra MB+10F+10R2, com ampliação de 2000 (a) e 5000x(b).



Apesar da presença de mulita secundária, a amostra MB+10F+10R2 não apresentou TRF satisfatória (28,05 MPa), e obteve resultado muito abaixo do mínimo estabelecido pela NBR-15463 ($\geq 37\text{MPa}$). Os efeitos da porosidade excessiva foram determinantes para os resultados de TRF da amostra MB+10F+10R2, pois a presença de mulita secundária não foi suficiente para garantir bons resultados.

5 – CONCLUSÕES

Após o desenvolvimento desse trabalho e a partir da análise dos resultados obtidos, podem-se descrever as seguintes considerações finais:

- As principais tendências apontadas pelo diagrama de fases foram confirmadas através das propriedades dos corpos sinterizados, de forma que o uso das informações obtidas com a análise do diagrama facilitou a definição das massas estudadas.
- A adição de até 8%, em massa, de resíduo R1 contribuiu para a diminuição da absorção de água e porosidade aparente, porém comprometeu a resistência mecânica das peças. A adição de resíduo R1 associado com feldspato obteve resultados de absorção de água abaixo de 0,5%, porém a resistência mecânica das peças não foi satisfatória. Nas formulações com associação de resíduo R1 com feldspato a diminuição da resistência mecânica foi significativa, mesmo para pequenas parcelas de resíduo acrescentado. Dessa forma é possível concluir que a adição de resíduo R1 em massas para produção de porcelanatos não é indicada.
- A adição de resíduo R2 contribuiu de forma significativa para a diminuição da absorção de água e porosidade aparente. A adição de 5%, em massa, de resíduo R2 favoreceu, também, o aumento da resistência mecânica das peças, e para maior percentual de adição de R2, não foi observado aumento significativo da resistência mecânica. Para adição igual ou maior que 15% de resíduo R2, foram obtidos valores menores de resistência mecânica. A adição de resíduo R2, em percentual igual ou maior que 10%, em massa, provocou um aumento significativo da porosidade fechada das peças, bem como, do tamanho dos poros, e seus efeitos negativos foram bastante evidenciados no desempenho mecânico. Desse modo, para percentuais igual ou maior que 10% de adição de R2, a maior porosidade fechada, bem como o maior tamanho dos poros, influenciaram, negativamente, a TRF, RLq e MEA das peças com adição de resíduo R2.

- De todas as formulações testadas, a formulação MB+6,7F+6,7R2, com adição de 6,7% de resíduo R2 e 6,7% de feldspato, em massa, obteve o melhor resultado de AA (0,12%), simultaneamente à TRF (46,03 MPa). Considerando: a) o teor de fundentes dessa massa cerâmica; e b) que os resultados de AA e TRF estão dentro da faixa especificada pela NBR-15463 para porcelanato; foi possível verificar que com a adição de resíduo R2, na faixa entre 5 e 6,7%, em massa, é possível reduzir o consumo de feldspato nas massas para fabricação de porcelanatos, sem prejuízo nas características das principais propriedades técnicas.

6 – PUBLICAÇÕES E SUGESTÕES PARA OUTROS TRABALHOS

Ao iniciar o presente trabalho, esforços foram dedicados no sentido de publicar resultados referentes ao tema abordado. Assim, como fruto desta dedicação, ao final deste trabalho podem-se destacar:

- Trabalhos apresentados em congressos internacionais:

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V.; SEGADÃES, A. M.. Using coffee's husk ashes reject into ceramics. 26th International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, USA, 2011.

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V.; SEGADÃES, A. M.. The use of coffee's husk ash as raw material in the ceramic formulation. VI International Materials Symposium, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2011.

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V.; SEGADÃES, A. M.. Using phase diagram to investigate the potential use of coffee's husk ash reject into ceramics formulations, IX Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, Puerto Varas, Chile, 2012.

- Trabalhos apresentados em congressos nacionais:

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V.. Adição de cinzas da casca de café em massas cerâmicas. 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas-PE, Brasil, 2011.

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V.; GONÇALVES, J. N.. Influência do feldspato, filito e talco nas propriedades técnicas de massa cerâmica para grês porcelanato. 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5° Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, Natal-RN, Brasil, 2013.

- Artigos completos publicados em periódicos internacionais:

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V.. Thermal analysis and X-ray diffraction of untreated coffee's husk reject and its potential use in ceramics. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012.

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V.; SEGADÃES, A. M.. Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramics tiles. Applied Clay Science, 75-76, pp.141-147, 2013.

- Depósito de patente:

MU8903003-6. Adição de cinzas da casca do café em massas cerâmicas para pisos e revestimentos. Depositantes: IFBA/UFRN. INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

Os autores receberam o “Premio Inventor IFBA 2011” concedido pelo Instituto Federal da Bahia, em 2011.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, seguem, como sugestões para outros trabalhos, os seguintes direcionamentos:

- Estudo da influência da temperatura de queima nas propriedades técnicas de massas cerâmicas com adição de resíduo R2.
- Aplicação de planejamento de misturas para otimizar uma massa de porcelanato com adição do resíduo R2;
- Adição de resíduo R2 em massas para outras classes de revestimento cerâmico;
- Caracterização da cinza da casca de café da espécie *Coffea arabica* para fins de avaliação como material fundente;
- Possível aproveitamento do resíduo R1 pela indústria de fertilizantes;
- Possível aproveitamento de resíduo R1 pela indústria de saponáceos.

7 – REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR-10004, Resíduos Sólidos – Classificação. Norma Brasileira, 2ª Edição, Rio de Janeiro, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas para Revestimento - Terminologia. ABNT NBR-13.816/1997.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas para Revestimento - Classificação. ABNT NBR-13.817/1997.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificação e Métodos de Ensaio. ABNT NBR-13.818/1997.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas para Revestimento - Porcelanato. ABNT NBR 15.463/2007.

ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F. A.; DUARTE, M. S. S.; LIMA, A. R.; ALVARENGA, D. J.; FERREIRA, E. B.. Compostos Bioativos e Atividade Antioxidante do Café (*Coffea arabica* L.), *Ciência e Agrotecnologia*, v.34, n.2, pp.414-420, 2010.

ACCHAR, W. *Materiais Cerâmicos: Caracterização e Aplicações*. Natal-RN: Ed.UFRN, 2006.

ALMEIDA, G.M.; KAMIKAWACHI, D. S. L.; MANFRIN, A. M. P.; SOUZA, I. P.; IZUMIDA, F. H.; FELIPPO, A.; ZAUBERAS, R. T.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O.. Glossário de Revestimento Cerâmico. *Cadernos de Terminologia*, n°4, pp.3-56, 2011.

ALVES, W. A. ; BALDO, J. B.. O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico Parte I – Caracterização. *Revista Cerâmica Industrial*, n. 3 (1/2), pp.34-46, 1998.

AMORÓS, J. L. ; ORTS, M. J. ; GARCÍA-TEN, J. ; GOZALBO, A. ; SÁNCHEZ, E.. Effect of Green Porous Texture on Porcelain Tile Properties. *Journal of the European Ceramic Society*, n.27, pp.2295-2301, 2007.

ARANTES, F. J. S. ; GALES, D. F. ; QUINTEIRO, E. ; BOSCHI A. O.. O Manchamento e a Porosidade Fechada de Grês Porcelanato. *Revista Cerâmica Industrial*, n. 6 (3), pp.18-25, 2001.

BADOCHA, T. E.; COSTA, R. S. C.; LEÔNIDAS, F. C.. Casca de Café: Um Importante Insumo para a Agricultura Orgânica. III Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Anais, Porto Seguro-BA, 2003.

BARBOSA, D.S., SILVA, J.E., MACHADO, R.A.F., HOTZA, D.. Controle e Automação na Indústria Cerâmica: Estudo de Caso na Fabricação de Porcelanato no Brasil. *Revista Cerâmica Industrial*, v.13 (4), pp. 23-30, 2008.

BESSA, F.. *Tecnologias Fazem da Bahia o Quarto produtor de Café no Brasil*. Embrapa Café, 2012.

BIFFI, G. *O Grês Porcelanato: Manual de Fabricação e Técnicas de Emprego*. Ed. Faenza Editrice do Brasil, 2002.

CASAGRANDE, C. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N.. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. *Revista Cerâmica Industrial*, v.13 (1/2), pp.34-42, 2008.

CALLISTER JR, W.D.. *Ciência e Engenharia de Materiais uma introdução*. Ed. LTC, 7ª edição, Rio de Janeiro, 2011.

COELHO, H. M. G.; LANGE, L. C.; JESUS, L. F. L.; SARTORI, M. R.. Proposta de um Índice de Destinação de Resíduos Sólidos Industriais. *Eng Sanit Ambient*, v.16, n.3, pp.307-316, 2011.

DULTRA, E.J.V., ACCHAR, W. . Incorporação de Cinzas da Casca de Café na Produção de Placas Cerâmicas para Revestimento. Dissertação de Mestrado. UFRN-PPGEM, Natal, 2010.

FARIAS, T. M. B.. Estudo das Propriedades Termoluminescentes e de Absorção Óptica de Oito Variações de Quartzo. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2008.

FIESP - Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. Indicadores de Desempenho Ambiental da Indústria. FIESP, São Paulo-SP, 2004. Disponível em: www.fiesp.com.br/indices-pesquisa-e-publicacoes/indicadores-de-desempenho-ambiental-da-industria-2004/ ; acessado em: 22/02/2013 as 10:55hs.

FREITAS, R. F.; CHALFOUN, S. M.; MOURÃO JÚNIOR, M.; PEREIRA, M. C.. Características das Lavouras e Infraestrutura Empregada na Pós Colheita do Café Amostradas no Programa de Regionalização da Qualidade do café da Região Sul de Minas Gerais. Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil. Anais, Ed. Embrapa Café, Poços de Caldas-MG, 2000.

GIOMO, G. S. ; NAKAGAWA, J. ; GALLO, P. B.. Beneficiamento de Sementes de Café Arabica e Efeitos na Qualidade Física. 2006.

GOVERNO FEDERAL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Plano Nacional de Resíduos Sólidos, Brasília, 2011.

HECK, C. Grês Porcelnato. Cerâmica Industrial, v.4, pp.21-24, 1996.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA, Fevereiro, 2012.

LIODAKIS, S; KATSIGIANNIS, G.; KAKALI, G.. Ash Properties of Same Diminant Greek Forest Species. Thermochemica Acta, 437, pp. 158-167, 2005.

MACHADO, M. C. ; SAMPAIO, C. P. ; SILVA, J. S.. Estudo Comparativo de Sistemas de Secagem do Café: Aspectos Técnico-Econômicos. Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Anais, Porto Seguro-Ba, 2003.

MATIELLO, J. B.. O Café: do Cultivo ao Consumo. Ed. Globo, São Paulo, 1991.

MENEZES, R. R. ; ALMEIDA, R. R. ; SANTAN, L. N. L. ; FERREIRA, H. S. ; NEVES, G. A. ; FERREIRA, H. C.. Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos. Revista Matéria, v.12, n.1, pp.226-236, 2007.

MOTTA, J.F.M., JÚNIOR, M.C., TANNO, L.C.. Panorama das Matérias primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafios do Setor Produtivo. Revista Cerâmica Industrial, v.3 (4-6), pp. 30-38, 1998.

MORAES, M.L.V.N., PASKOCIMAS, C.A., NASCIMENTO, R.M.. Aproveitamento de Resíduo de Beneficiamento do Caulim na Produção de Porcelanato Cerâmico. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007.

NAVROTSKY, A.; PUTNAM, R. L.; WINBO, C.; ROSÉN, E.. Thermochemistry of Double Carbonates in the K_2CO_3 - $CaCO_3$ System. American Mineralogist, v.82, pp.546-548, 1997.

NEGRE, F. ; JARQUE, J. C. ; FELIU, C. ; ENRIQUE, J. E.. Estudo da Operação de Secagem por Atomização de Pós Cerâmicos em Escala Industrial: Seu Controle e Automação. Revista Cerâmica Industrial, n.5 (2), pp.47-52, 2000.

NONI JR, A.; HOTZA, D.; SOLER, V. C.; VILCHES, E. S.. Influence of Composition on Mechanical Behaviour of Porcelain Tile. Part I: Microstructural Characterization and Developed Phases after Firing. Material Science and Engineering A, v.527, pp.1730-1735, 2010.

OLIVEIRA, A. P. N. . Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. Revista Cerâmica Industrial, v.3, pp.35-41, 1998.

ONU – Organização das Nações Unidas. Disponível em: <http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-populacao-mundial/> , 2013; acessado em: 22/02/2013 às 10:10hs.

PALACIN, J. J. F.; LACERDA FILHO, A. F.; MELO, E. C.; SILVA, J. S.; DONZELES, S. M. L.. Boas Práticas para Produzir Café com Qualidade. IV Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Anais, Londrina-PR, 2005.

PALACIN, J. J. F.; LACERDA FILHO, A. F.; MELO, E. C.; TEIXEIRA, E. C.. Secagem Combinada de Café Cereja Descascado. Revista Engenharia na Agricultura, v.17, n.3, pp.244-258, 2009.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, E. P. L.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M.. Preparação de Carvão Ativado em Baixas Temperaturas de Carbonização a partir de Rejeitos de Café: Utilização de FeCl₃ como Agente Ativante. Quim. Nova, v.31, n.6, pp.1296-1300, 2008.

PINTO, F. A. R.. Resíduos Sólidos Industriais: Caracterização e Gestão. O Caso do Ceará. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2004.

Presidência da República - Casa Civil. Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS, Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010.

PROTÁSIO, T. P. ; ALVES, I. C. N. ; TRUGILHO, P. F. ; SILVA, V. O. ; BALIZA, A. E. R.. Compactação de Biomassa Vegetal Visando a Produção de Combustíveis Sólidos. Pesquisa Florestal Brasileira, v.31, n. 68, pp.273-283, 2011.

PROTÁSIO, T. P. ; BUFALINO, L. ; MENDES, R. F. ; RIBEIRO, M. X. ; TRUGILHO, P. F. ; LEITE, E. R. S.. Torrefação e Carbonização de Briquetes de Resíduos do Processamento dos Grãos de Café. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.11, pp.1252-1258, 2012.

RESTREPO, J. J.; DINGER, D. R.. Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais Usando a Análise Dilatométrica. Revista Cerâmica Industrial, v.8 (4), pp.37-48, 2003.

RIBEIRO, J.M.P.M., ABRANTES, J.C.C.. Moagem em Moinho de Bolas: Estudos de Algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. Revista Cerâmica Industrial, v.6 (2), pp. 7-11, 2001.

RIBEIRO, M.J., VENTURA, J.M., LABRINCHA, J.A.. A Atomização como Processo de Obtenção de Pós para a Indústria Cerâmica. Revista Cerâmica Industrial, v.6 (5), pp.34-40, 2001 .

ROCHA, F. C.; GARCIA, R.; FREITAS, A. W. P.; SOUZA, A. L. S.; GOBBI, K. F.; VALADARES FILHO, S. C.; TONUCCI, R. G.; ROCHA, G. C.. Casca de Café em Dietas para Vacas em Lactação: Consumo, Digestibilidade, produção e Composição de Leite. Revista Brasileira de Zootécnica, v.35, pp.2163-2171, 2006.

SAENGER, M.; HARTGER, E. U.; WERTHER, J.; OGADA, T.; SIAGI, G.. Combustion of Coffee Husks. Renewable Energy, v.23, pp.103-121, 2001.

SAFRONOVA, T. V.. Phase Composition of Ceramic Based on Calcium Hydroxyapatite Powders Containig by Products of the Synthesis Reaction. Glass and Ceramics, v.66, n°3-4, pp.136-139, 2009.

SANCHEZ-MUÑOZ, L. ; CAVA, S. S. ; PASKOCIMAS, C. A. ; CERISUELO, E. ; LONGO, E. ; CARDA, J. B.. Modelamento do Processo de Gresificação de Massas Cerâmicas de Revestimento. Revista Cerâmica, n.48 (308), pp.217-222, 2002.

SANTOS, P.S. Ciência e tecnologia das argilas. v.1,2. Ed., São Paulo: Edgard Blucher, 408p., 1989.

SANTOS, H.S., KIYOHARA, P., COELHO, A.C.V., SANTOS, P.S.. Estudo por Microscopia Eletrônica das Transformações Durante a Queima de Argilas Altamente Aluminosas Brasileiras. Cerâmica, v.52 pp.125-137, 2006.

SATER, O.; SOUZA, N. D.; OLIVEIRA, E. A. G.; ELIAS, T. F.; TAVARES, R.. Estudos Comparativos da Carbonização de Resíduos Agrícolas e Florestais Visando a Substituição da Lenha no Processo de Secagem de Grãos de Café. *Revista Ceres*, v.58, n.6, pp.717-722, 2011.

SEGADÃES, A. M.. Use of Phase Diagrams to Guide Ceramic production from Wastes. *Advances in Applied Ceramics*, v.105, n.1, pp. 46-54, 2006.

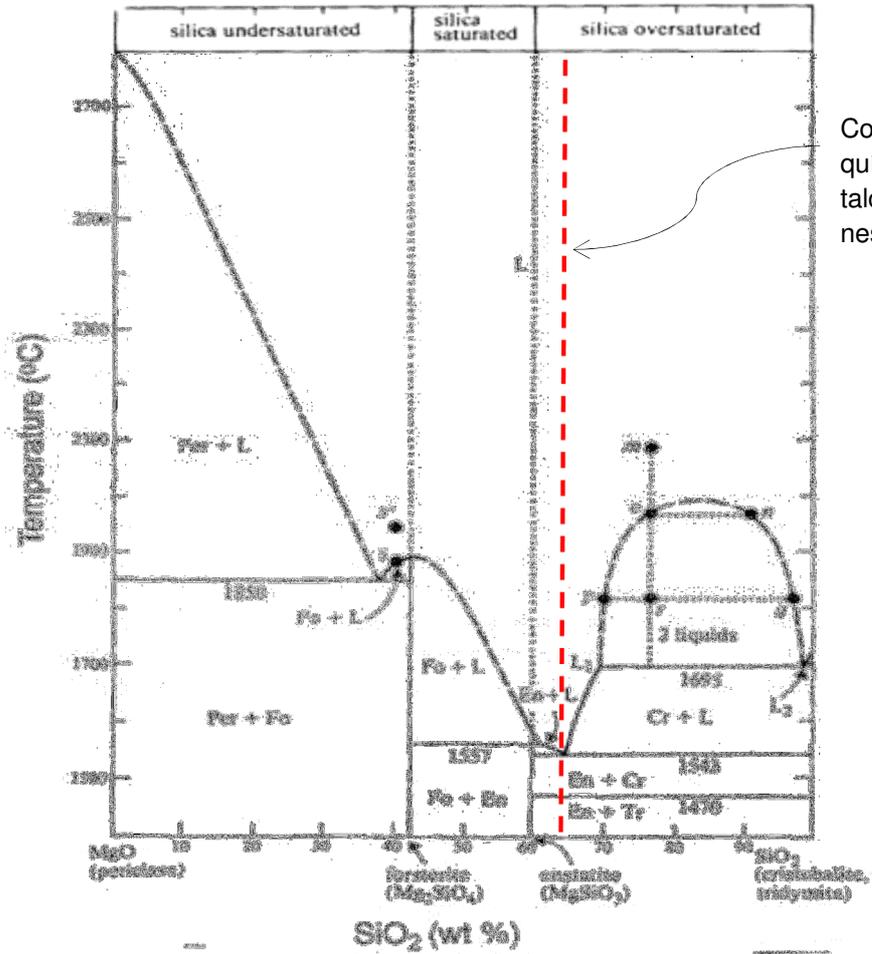
VALE, A.T., GENTIL, L.V., GONÇALEZ, J.C., COSTA, A.F.. Caracterização energética e Rendimento da Carbonização de Resíduos de Grãos de Café. *Cerne, Lavras*, v.13 n.4 pp.416-420, 2007.

VIEIRA, C.M.F., TERRONES, L.A., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S.N.. Características e Efeito da Fração Granulométrica < 2 µm no Comportamento de Queima de uma Argila. *Cerâmica*, v.53, pp. 249-254, 2007.

WINBO, C.; ROSÉN, E.; HEIM, M.. Thermal Analytical Study of the Decomposition of $K_2Ca_2(CO_3)_3$. *Acta Chemica Scandinavica*, v.52, pp.431-434, 1998.

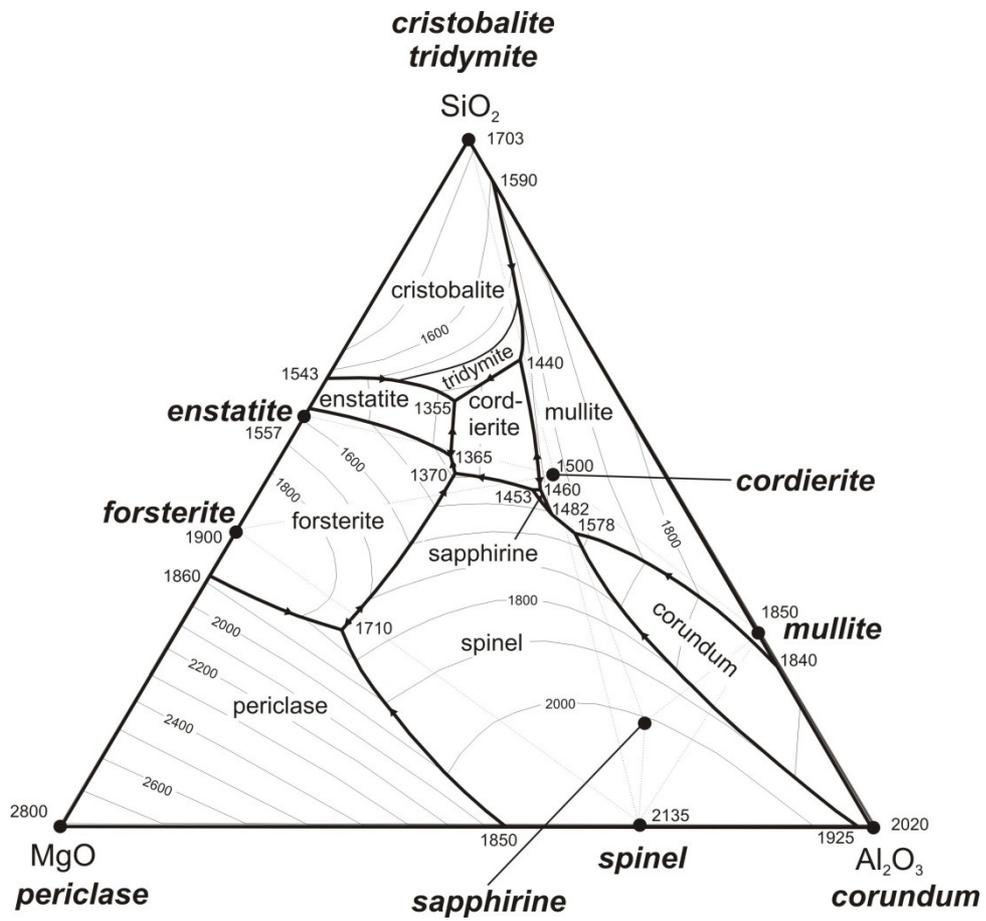
8 – ANEXOS

ANEXO I

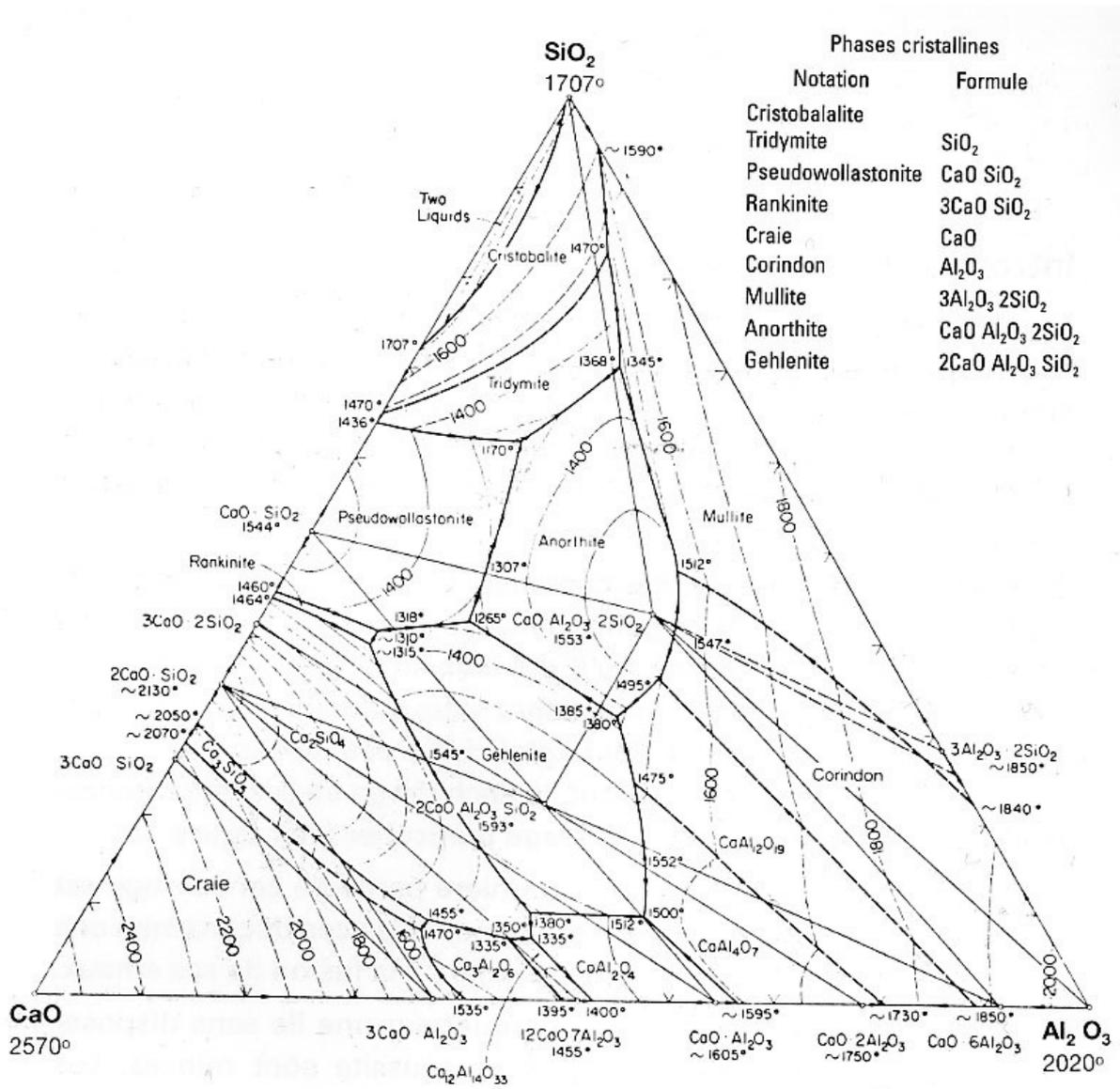


Composição química do talco utilizado nesse trabalho

ANEXO II



ANEXO III



Dultra, Eduardo Jorge Vidal.

Adição de subprodutos da cinza da casca de café (*Coffea canephora*) em massa cerâmica para porcelanato / Eduardo Jorge Vidal Dultra. - Natal, 2013.

133 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Porcelanato – Tese. 2. Cinzas de café – Tese. 3. Feldspato – Tese. 4. Fundentes