

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**INCORPORAÇÃO DE CINZAS DA CASCA DE CAFÉ NA PRODUÇÃO DE
PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Como parte dos requisitos para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

EDUARDO JORGE VIDAL DULTRA

Prof.Dr. Wilson Acchar - Orientador

Natal

Janeiro/2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**INCORPORAÇÃO DE CINZAS DA CASCA DE CAFÉ NA PRODUÇÃO DE
PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO**

EDUARDO JORGE VIDAL DULTRA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

Sendo aprovada em sua forma final.

Prof.Dr. Wilson Acchar – Orientador

BANCA EXAMINADORA

Prof.Dr. Antônio Carlos Pereira Santos

Prof.Dr. Luiz Gustavo Duarte

**Natal
Janeiro/2010**

Aos meus pais,
pela importância dada
aos meus estudos,

Aos meus filhos,
pela compreensão,
carinho e apoio,

À minha esposa,
pela coragem e força
ao me passar a
tranquilidade que precisei,
e a certeza de que
tudo estava em ordem
à minha ausência.

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 Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelas condições fornecidas durante o mestrado.

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

Ao professor Rubens Marimbondo, à época coordenador do PPGEM, e ao professor João Bosco, atual coordenador, e a prof^a Núbia, coordenadora do PRPGI, pelos esforços e atenção destinados a este trabalho.

Aos amigos que certamente fizemos no La.P.Fi.M.C., Clawsio, Micheline, Pedro, Brena, Antônio e Ana Paula.

Ao professor Uilame Umbelino e amigos do L.M.C.M.E. , Ferreira, Murilo, Yuri e Werson.

À Jaquelígia Brito, pelas sugestões ao trabalho e pela grande ajuda durante o período em que estive na UFRN.

Ao amigo Márcio, pela atenção e préstimos ao desenvolvimento do trabalho.

A todos que foram meus professores durante o mestrado: João Alves, George Marinho, Rubens Marimbondo, Antônio Martinelli, Eve Aquino, João Telésforo, Wilson Acchar e Carlos Paskocimas.

Aos amigos e companheiros de mestrado Raimundo Paranhos, Jorge Brito, Aldemiro Palma, Ismar Andrade, Edmilson Reis, Joel Gonçalves, pela amizade e agradáveis momentos que passamos juntos na UFRN.

Ao amigo Emílio Neto, e a todos do COMAT/CEPED-BA, pelo apoio técnico e conhecimentos específicos prestados durante os ensaios.

Ao professor Guillermo Cabala, pelas orientações e contribuições ao projeto de dissertação que resultou neste trabalho.

À Camila Berdague, pelo esforço e boa vontade ao me substituir no período em que estive em Natal-RN.

À professora Eliane de Jesus pelas contribuições quanto à revisão ortográfica desse trabalho.

Aos amigos Rodrigo Mancuso e Rodrigo Garay pelas contribuições ao abstract desse trabalho.

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

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de café. Em 2008 foram produzidas 45,99 milhões de sacas, de 60 Kg, de café beneficiado. No processo de beneficiamento 50% é grão e 50% é casca. Assim, 1,38 milhões de toneladas de cascas de café são produzidas anualmente. A casca é utilizada como combustível nos fornos de secagem e beneficiamento nas fazendas de café, gerando uma cinza como resíduo. As cinzas da casca de café apresentam altas concentrações de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, principalmente K_2O e CaO . Este trabalho estuda a utilização deste resíduo na indústria de placas cerâmicas para revestimentos, como fundente, em substituição ao feldspato. Foram definidas 10 formulações com iguais proporções de argila e caulim provenientes da Bahia, e o resíduo (variando de 30 a 5%), e confeccionados corpos-de-prova em matriz uniaxial de 60x20mm com aproximadamente 5 mm de espessura, com pressão de compactação de 45Mpa. As amostras foram sinterizadas em quatro patamares de temperatura, 1100 °C, 1150 °C, 1185 °C e 1200 °C durante 60 minutos. Foram realizados ensaios para caracterização das matérias-primas por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, AG, ATD e ATG e analisados os resultados de absorção de água, porosidade aparente, retração linear, DRX, análise dilatométrica, resistência à flexão e MEV. Os corpos de prova com adição de 10% da cinza e sinterizados a 1200 °C obtiveram resultados de absorção de água de 0,18% e resistência à flexão de 40,77 MPa, o que segundo as normas ABNT, UNI e ISO podem ser classificados como grês porcelanato.

Palavras chave: Porcelanato, Resíduos, Cinzas da casca de café, Fundentes, Propriedades.

ABSTRACT

Brazil is the world's leading coffee producer. In 2008, 45.99 million of 60 kg bags of benefited coffee were produced. In the process of improvement 50% is grain and 50% is husk, thus, 1.38 million tons of coffee husk are produced annually. The husk is used as combustible in the drying and improvement ovens in the coffee farms, generating ash as residue. These ashes contain a high concentration of alkaline metals and earth metals, mainly K_2O and CaO . This work studies the use of this residue in the ceramic tiles industry, as fluxing agents in substitution to the feldspar. Ten mixtures with equal ratios of clay and kaolin, proceeding from Bahia and the residue (varying from 30 to 5%) were defined and produced in uniaxial tool die of 60x20mm with approximately 5 mm of thickness and 45MPa compacting pressure. The samples were fired in four different temperatures: 1100 °C, 1150 °C, 1185 °C and 1200 °C during 60 minutes and characterized by means of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, gravimetric thermal analysis and differential thermal analysis. The results of water absorption, apparent porosity, linear shrinkage, XRD, dilatometry, flexural strength and SEM were also analysed. The test specimen with addition of 10% of ash fired in 1200 °C resulted in 0.18% water absorption and 40.77 MPa flexural strength, being classified as porcelain stoneware tiles according to ABNT, UNI and ISO norms.

Keywords: Porcelain stoneware tiles, Residue, Coffee husk ash, Fluxing agents, Properties.

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

Aos meus familiares em Salvador-Ba, pelo acolhimento, carinho e incentivo quando estivemos juntos.

À minha mãe, meus filhos e minha amada esposa, pelo respeito, carinho e atenção a mim dedicados.

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.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Principais regiões produtoras de café no Brasil.	35
Figura 2.2: Cinzas da queima da casca de café.	38
Figura 2.3: Estimativa mensal da colheita do café, safra 2008.	39
Figura 3.1: Fluxograma da metodologia experimental adotada.	40
Figura 4.1: Difratoograma de raios X da argila e caulim.	53
Figura 4.2: Difratoograma de raios X da cinza.	54
Figura 4.3: Análise termogravimétrica da argila.	55
Figura 4.4: Análise termogravimétrica do caulim.	56
Figura 4.5: Análise termogravimétrica da cinza.	57
Figura 4.6: Análise térmica diferencial da argila.	58
Figura 4.7: Análise térmica diferencial do caulim.	58
Figura 4.8: Análise térmica diferencial da cinza.	59
Figura 4.9: Granulometria da argila.	60
Figura 4.10: Granulometria do caulim.	61
Figura 4.11: Granulometria da cinza.	61
Figura 4.12: Granulometria da formulação DN15.	62
Figura 4.13: Análise dilatométrica da formulação DN15.	63
Figura 4.14: Análise dilatométrica da formulação DN10.	63
Figura 4.15: Análise dilatométrica da formulação DN05.	64
Figura 4.16: Difratoograma de raios X da amostra DN15 sinterizada a 1200 °C.....	65
Figura 4.17: Difratoograma de raios X da amostra DN10 sinterizada a 1200 °C.....	65
Figura 4.18: Difratoograma de raios X da amostra DN05 sinterizada a 1200 °C.....	66
Figura 4.19: Retração linear dos corpos de prova no experimento I.	67
Figura 4.20: Retração linear dos corpos de prova no experimento II.	68
Figura 4.21: Absorção de água dos corpos de prova do experimento I.	69
Figura 4.22: Absorção de água dos corpos de prova do experimento II.	70
Figura 4.23: Porosidade aparente dos corpos de prova do experimento I.	71
Figura 4.24: Porosidade aparente dos corpos de prova do experimento II.	72
Figura 4.25: Tensão de ruptura à flexão (TRF) dos corpos de prova do experimento I. ..	73
Figura 4.26: Tensão de ruptura à flexão (TRF) dos corpos de prova do experimento II. ..	74
Figura 4.27: Superfície de um corpo de prova das formulações DS10 (a) e DN10 (b), sinterizadas a 1200 °C, com aumento de 100x.	75

Figura 4.28: Superfície de um corpo de prova das formulações DS10 (a) e DN10 (b), sinterizadas a 1200 °C, com aumento de 500x.	75
Figura 4.29: Superfície de fratura de um corpo de prova da formulação DN15, com aumento de 100x.	76
Figura 4.30: Superfície de fratura de um corpo de prova da formulação DN15, com aumento de 500x.	77
Figura 4.31: Superfície de fratura de um corpo de prova da formulação DN15, com aumento de 1000x.	77
Figura 4.32: Detalhe de uma partícula de quartzo “imersa” em fase vítrea no corpo de prova da formulação DN15, com aumento de 1000x.	78
Figura 4.33: Identificação por EDS dos elementos presentes nos pontos A (a), B (b) e C (c).	79
Figura 4.34: Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 100x.	80
Figura 4.35: Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 500x.	81
Figura 4.36: Detalhe da Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 1000x.	81
Figura 4.37: Detalhe das partículas de quartzo e cristais aciculares do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 5000x.	82
Figura 4.38: Detalhe das partículas de quartzo e cristais aciculares do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 10000x.	83
Figura 4.39: Superfície de fratura de um corpo de prova da formulação DN05, com aumento de 100x.	84
Figura 4.40: Superfície de fratura de um corpo de prova da formulação DN05, com aumento de 500x.	84
Figura 4.41: Superfície de fratura de um corpo de prova da formulação DN05, com aumento de 1000x.	85
Figura 4.42: Detalhe dos cristais aciculares de mulita no corpo de prova da formulação DN05, com aumento de 5000x.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação das placas cerâmicas segundo a norma UNI En87.....	19
Tabela 2.2: Classificação das placas cerâmicas com base na absorção de água segundo a norma ASTM ANSI A 137.1	20
Tabela 2.3: Classificação das placas cerâmicas segundo a NBR-13817	20
Tabela 2.4: Classificação das placas cerâmicas de revestimento segundo a ANFACER	21
Tabela 2.5: Classificação dos porcelanatos segundo a norma NBR-15463	22
Tabela 3.1: Formulação dos corpos de prova do experimento I.	42
Tabela 3.2: Formulação dos corpos de prova do experimento II.	43
Tabela 4.1: Composição química das matérias primas.	52

ABREVIATURAS

Alfabeto Latino:

AA	- Absorção de água
AG	- Análise granulométrica
ATD	- Análise térmica diferencial
ATG	- Análise termogravimétrica
ABNT	- Associação brasileira de normas técnicas
CCB	- Centro Cerâmico do Brasil
DN05	- Formulação do experimento II, com 5% de adição de cinza
DN08	- Formulação do experimento II, com 8% de adição de cinza
DN10	- Formulação do experimento II, com 10% de adição de cinza
DN12	- Formulação do experimento II, com 12% de adição de cinza
DN15	- Formulação do experimento II, com 15% de adição de cinza
DRX	- Difração de raios X
DS05	- Formulação do experimento I, com 5% de adição de cinza
DS10	- Formulação do experimento I, com 10% de adição de cinza
DS15	- Formulação do experimento I, com 15% de adição de cinza
DS20	- Formulação do experimento I, com 20% de adição de cinza
DIL	- Análise dilatométrica
EDS	- <i>Energy dispersive system</i>
FRX	- Fluorescência de raios X
HF	- Ácido Fluorídrico
ICDD	- <i>International center for diffraction data</i>
MEA	- Massa específica aparente
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
NBR	- Norma Brasileira Registrada
PA	- Porosidade aparente
RLq	- Retração linear de queima
TRF	- Tensão de ruptura à flexão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
	2.1– Grês Porcelanato	17
	2.1.1 – Parâmetros para a classificação das placas cerâmicas	19
	2.1.2 – Matérias primas para grês porcelanato	22
	2.1.2.1 – Argila	23
	2.1.2.2 – Caulim	24
	2.1.2.3 – Feldspato	25
	2.1.2.4 – Outros	26
	2.1.3– Processamento de grês porcelanato	27
	2.1.3.1 – Moagem	27
	2.1.3.2 – Atomização	28
	2.1.3.3 – Prensagem	28
	2.1.3.4 – Secagem	29
	2.1.3.5 – Queima	29
	2.1.3.6 – Polimento	30
	2.2– Resíduos Industriais	30
	2.3– Produção e Resíduo de Café no Brasil	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
	3.1- Matérias Primas	41
	3.1.1 – Argila	41
	3.1.2 – Caulim	41
	3.1.3 – Cinzas da cascas de café	41
	3.1.4 – Formulações utilizadas	41
	3.2– Moagem	43
	3.3– Caracterização das Matérias Primas	43
	3.3.1 – Análise Química por Fluorescência de Raios X	43
	3.3.2 – Análise Mineralógica por Difração de Raios X	44
	3.3.3 – Análises Térmicas	44
	3.3.4 – Análise Granulométrica	44
	3.4– Preparação das Massas cerâmicas	45
	3.4.1 – Mistura das Matérias Primas	45
	3.4.2 – Prensagem	46
	3.4.3 – Sinterização	46

3.5– Caracterização das amostras	46
3.5.1 – Absorção de Água	47
3.5.2 – Retração Linear	48
3.5.3 – Porosidade Aparente	48
3.5.4 – Massa Específica Aparente	49
3.5.5 – Tensão de Ruptura à Flexão	49
3.5.6 – Dilatometria	50
3.5.7 – Difração de Raios X	50
3.5.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1– Matérias Primas	52
4.1.1 – Caracterização Química (FRX)	52
4.1.2 – Caracterização Mineralógica (DRX)	53
4.1.3 – Análises Térmicas (ATG e ATD)	54
4.1.4 – Granulometria	59
4.1.5 – Dilatometria	62
4.2– Caracterização dos Corpos de Prova após Sinterização	64
4.2.1 – Análise mineralógica por difração de raios X	64
4.2.2 -- Retração Linear	66
4.2.3 – Absorção de Água	68
4.2.4 – Porosidade Aparente	70
4.2.5 – Tensão de Ruptura à Flexão	72
4.2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
5 CONCLUSÕES	87
6 SUGESTÕES	88
7 REFERÊNCIAS	89
8 APÊNDICES	91
8.1 – Apêndice 1	91

1 – INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de café colhendo cerca de 45,99 milhões de sacas de 60 Kg de café beneficiado na safra de 2008. Como a maioria das atividades industriais o beneficiamento do café gera resíduos. A casca de café é um dos resíduos desse processo, sendo produzida em grande quantidade, pois, para cada tonelada de café beneficiado, a mesma quantidade em cascas é produzida. Portanto, em 2008, foram produzidas, aproximadamente, 1,38 milhões de toneladas de cascas de café. O aproveitamento deste resíduo pode ser vantajoso devido ao alto poder calorífico gerado na queima desse produto. Indústrias que se utilizam de fornos podem utilizá-las como combustível, propiciando ao mesmo tempo o aproveitamento de um resíduo, diminuindo impactos ao meio ambiente, e utilizando um combustível de baixo custo, visto que as cascas de café não têm valor comercial. Nas fazendas produtoras de café, em que a secagem é feita artificialmente utilizando secadores, as cascas da produção são utilizadas como combustível dos fornos geradores de calor, propiciando autonomia energética ao sistema de secagem dos grãos. Da queima das cascas de café são produzidas cinzas residuais, que atualmente são descartadas de maneira aleatória, em locais próximos às fazendas produtoras, em beira de estradas ou próximas a rios e riachos, sem o devido tratamento, ocasionando assim, impactos ao meio ambiente local.

Essas cinzas apresentaram teores de metais alcalinos e alcalinos-terrosos significativos, sendo o K_2O seu principal constituinte com 58%, seguido do CaO com 22% e MgO com 5,7%. Neste material 85% dos constituintes são esses metais que têm características de alta fusibilidade. A cinza da casca de café possui características de material fundente podendo ser aproveitada na adição em massas cerâmicas para possibilitar maior densificação do material. Uma maior densificação é necessária quando se almeja produzir cerâmicas com melhores propriedades tecnológicas em nível de absorção de água, porosidade aparente e resistência mecânica. Com valores baixos de absorção de água a peça cerâmica torna-se mais compacta refletindo melhora em todas as demais características, das quais a resistência mecânica à flexão e à abrasão, juntamente com a resistência ao gelo e ao manchamento são as de maior importância. Nesse contexto, o grês porcelanato

se destaca das placas cerâmicas tradicionais por atingir baixíssimos valores de absorção de água e porosidade aparente, aliado a excelentes resistências mecânicas à flexão, à abrasão e ao gelo. Estas características são obtidas devido a um rigoroso controle em todo o processamento cerâmico e à utilização de materiais fundentes na massa cerâmica, responsáveis pela formação de fase líquida durante a queima, promovendo o preenchimento ou isolamento dos poros, bem como melhor reatividade na sinterização. Assim, o grês porcelanato é um produto de alto valor agregado.

O feldspato é, atualmente, o fundente mais utilizado nas indústrias cerâmicas, e por ser escasso, torna-se um elemento de valor significativo na produção das placas cerâmicas de grês porcelanato. Nos últimos anos, muitos estudos foram realizados com o intuito de descobrir novos materiais com características fundentes que apresentem viabilidade para substituir o feldspato na produção de porcelanatos, sem prejuízos na qualidade do produto final.

Este trabalho tem o objetivo de estudar a adição de cinzas da casca de café em massas cerâmicas para a produção de placas cerâmicas para revestimento. Foram realizados estudos para determinar o comportamento da cinza de café na composição de uma massa cerâmica composta de argila caulínica e caulim, da região metropolitana de Salvador-Ba. Definiu-se 6 formulações (experimento I) com iguais quantidades de argila e caulim e variando o percentual de adição de cinza de 5% a 30%. Com base nos resultados a formulação com 10% de adição de cinza obteve, significativamente, menor absorção de água e maior resistência mecânica à flexão. Com isso, foi realizado um segundo experimento (experimento II) em que novas formulações, 15%, 14%, 12%, 10%, 8%, 6% e 5% de adição de cinza foram preparadas e ensaiadas. Nos dois experimentos realizados foram seguidos procedimentos análogos relatados no capítulo “Materiais e Métodos”, com exceção da mistura dos pós das matérias primas, onde para o experimento I foi realizada mistura manual e para o experimento II foi realizada mistura mecânica. Essa diferença no procedimento de mistura dos pós influenciou de forma significativa os resultados dos ensaios físicos, principalmente, a absorção de água e resistência mecânica à flexão dos corpos de prova sinterizados, com melhores resultados para as amostras do experimento II. Para analisar as características fundentes da cinza na massa cerâmica foram desenvolvidas as etapas:

- 1- Seleção das matérias primas;
- 2- Caracterização química, mineralógica e térmica das matérias primas;
- 3- Formulação das massas, conformação e queima dos corpos de prova;
- 4- Identificação das fases mineralógicas dos produtos queimados;
- 5- Determinação das propriedades físicas dos produtos queimados;
- 6- Análise dos resultados.

O trabalho está dividido em sete capítulos, sendo o primeiro a introdução, expondo a justificativa e os objetivos a serem alcançados; o segundo traz uma revisão bibliográfica sobre o tema abordado; No terceiro são mostradas as características dos equipamentos e os procedimentos utilizados; o quarto capítulo é uma análise dos resultados obtidos; No quinto são tratadas as conclusões obtidas após o estudo; o sexto traz sugestões para futuros trabalhos; o sétimo capítulo expõe as referências dos trabalhos pesquisados e no oitavo capítulo é apresentado em forma de apêndice do trabalho as principais informações sobre as reações que ocorrem durante a queima de argilas cauliniticas com o uso de fundentes. É recomendada a leitura do referido apêndice para melhor esclarecimento e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O Grês Porcelanato

Nascido para emprego em ambientes industriais, o grês porcelanato gradualmente se impôs em ambientes comerciais até insinuar-se no doméstico residencial. Atualmente 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 grês porcelanato. (BIFFI, 2002).

O grês porcelanato, também denominado “grês fino porcelanato”, “granito cerâmico” ou porcelanato, é um produto que encontra seus antecedentes no grês fino, branco ou colorido, de procedência norte européia. O nome “grês porcelanato” deriva de “grês”: denominação de materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea predominante, e “porcelanato”: termo que se refere às características técnicas do produto que substancialmente lembram aquelas da porcelana. (BIFFI, 2002).

De acordo com HECK, 1996, em meados dos anos 90 o grês porcelanato já estava consolidado no mercado como material cerâmico de características modernas e versáteis. Este destaque foi possibilitado pela introdução de técnicas de polimento e de decoração, bem como a produção de grandes formatos desde o 20x20 cm até 60x60 cm. Atualmente, com o avanço e o controle das técnicas de fabricação podem ser produzidas placas de porcelanato ainda maiores.

O grês porcelanato é certamente um produto de qualidade superior com relação ao tradicional grês, em consequência da utilização de matérias primas cuidadosamente selecionadas e procedimentos de processamentos acuradamente controlados. O surgimento do grês 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, evolução que não

pode certamente ser considerada estagnada já que tem aberto interessantes perspectivas futuras. (OLIVEIRA, 1998).

HECK, 1996 ressalta as principais características de uma placa cerâmica de grês porcelanato:

- altíssima resistência à abrasão;
- resistência ao gelo;
- resistência a ácidos e álcalis;
- uniformidade de cores;
- impermeabilidade;
- facilidade de manutenção;
- amplas possibilidades de composições.

Em comparação às pedras naturais, HECK, 1996 aponta como vantagens do grês porcelanato os aspectos de:

- maior resistência química;
- é impermeável;
- maior resistência à abrasão;
- uniformidade de cores nas peças e entre peças;
- mais leves, menor espessura e maior resistência mecânica;
- maior facilidade de assentar.

Quanto ao método de conformação o grês porcelanato pertence à classe das placas cerâmicas obtidas por prensagem, o que permite um controle mais acurado das dimensões além de um melhor acabamento da superfície em comparação ao método extrudado. (BIFFI, 2002).

Conforme BIFFI, 2002 relata, o grês porcelanato pode ser enquadrado entre as categorias dos produtos com superfície esmaltada e não esmaltada. Quando sem esmalte, são ressaltadas as características de extrema resistência da superfície que, inatacável aos ácidos, oferece uma completa impermeabilidade e resistência ao gelo. O grês porcelanato não esmaltado pode ser levigado e polido apresentando superfícies que se aproximam sempre mais dos mármore e dos granitos. Segundo a NBR-13816, polimento é um acabamento mecânico aplicado sobre a superfície de um revestimento não esmaltado, resultando em uma superfície lisa, com ou sem brilho, não constituído por esmalte. OLIVEIRA, 1998 define esse polimento como a remoção, da ordem de décimos de milímetros, da camada superficial da placa

preservando características mecânicas e propriedades tecnológicas, beneficiando o aspecto estético e, assim, ampliando as possibilidades de utilização.

2.1.1 – Parâmetros para Classificação das Placas Cerâmicas

Sem dúvida, e de acordo com a ampla literatura, a principal propriedade que serve como parâmetro de classificação de uma placa cerâmica em grês porcelanato é a absorção de água. Esta propriedade está intimamente ligada à porosidade aparente das peças cerâmicas, servindo como “medida” da densificação, tão desejada, obtida após sinterização. BIFFI, 2002 relata que quanto mais baixa a absorção de água, tanto menor é a porosidade e então, tanto maior é a compactação. É intuitivo que um material caracterizado por uma estrutura marcadamente compacta tenha características mecânicas superiores, seja maciças (resistência à flexão, carga de ruptura) seja superficiais (dureza, resistência à abrasão). Deste modo, a porosidade influencia de modo marcante as características técnicas das placas cerâmicas. Pode-se entender, então, que para atingir as excelentes características em relação às propriedades físicas e químicas exigidas para um grês porcelanato é necessário que as peças apresentem valores de absorção de água e, conseqüentemente de porosidade aparente, extremamente baixos.

De acordo com BIFFI, 2002, a classificação das placas cerâmicas segundo a norma europeia *UNI EN87* é apresentada conforme a tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação das placas cerâmicas segundo a norma UNI EN87

Método de formação	Absorção de água (%) - E			
	I $E \leq 3$	IIa $3 < E \leq 6$	IIb $6 < E \leq 10$	III $E > 10$
A Extrudada	AI	IIa	IIb	III
B Prensada	BI	BIIa	BIIb	BIII

Ainda segundo BIFFI, 2002, a norma americana *ASTM ANSI A 137.1* datada de 1980 classifica as placas cerâmicas com base na absorção de água conforme tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Classificação das placas cerâmicas com base na absorção de água segundo a norma ASTM ANSI A 137.1 .

Placas prensadas	Absorção de água E (%)			
	$E \leq 0,5$	$0,5 < E \leq 3$	$3 < E \leq 7$	$7 < E \leq 18$
Piso	Muito vitrificado	Vitrificado	Semi-vitrificado	Não vitrificado
Revestimento	-	-	Semi-vitrificado	Não vitrificado

A classificação pela norma americana é mais rigorosa visto que subdivide mais detalhadamente as placas com absorção abaixo de 3,0% individualizando aquelas que possuem absorção abaixo de 0,5%. (OLIVEIRA, 1998). Essa norma coloca as placas cerâmicas de grês porcelanato na classe “muito vitrificado” com absorção de água menor que 0,5%.

A NBR-13817 também individualiza os materiais com absorção abaixo de 0,5% classificando as placas cerâmicas de acordo com o método de fabricação e os valores de absorção de água, conforme tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Classificação das placas cerâmicas segundo a NBR-13817.

Absorção de água (%)	Métodos de fabricação		
	Estrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)
$Abs \leq 0,5$	AI	Bla	CI
$0,5 < Abs \leq 3$		B1b	
$3 < Abs \leq 6$	AIIa	BIIa	CIIa
$6 < Abs \leq 10$	AIIb	BIIb	CIIb
$Abs > 10$	AIII	BIII	CIII

O grês porcelanato, segundo a norma NBR-13817, recebe a classificação Bla que corresponde às placas cerâmicas obtidas por prensagem com absorção de água $\leq 0,5\%$. Como já foi dito, a classificação normativa das placas cerâmicas tem como principal parâmetro a absorção de água. Segundo a ANFACER, a correta

Eduardo Jorge Vidal Dultra

especificação não deve ser baseada em uma única propriedade da placa cerâmica, e sim, em um conjunto de características técnicas que definem a sua utilização nos diferentes ambientes. Assim, o CCB propõe uma classificação baseada na absorção de água e resistência mecânica à flexão, conforme tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Classificação das placas cerâmicas de revestimento segundo a ANFACER.

Produto	ISO 13006	Absorção de água (%)	Módulo de resistência à flexão (MPa)	Carga de ruptura (N) para $e \geq 7,5$ mm
Porcelanato	Bla	0 a 0,5	≥ 35	≥ 1300
Grês	B1b	0,5 a 3	≥ 30	≥ 1100
Semi-grês	B11a	3 a 6	≥ 22	≥ 1000
Semi-poroso	B11b	6 a 10	≥ 18	≥ 800
poroso	B111	10 a 20	≥ 15	≥ 600

Em fevereiro de 2007, ABNT publicou a NBR-15463 que segundo a ANFACER 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 termo 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 estabelece as principais características técnicas para porcelanatos, e estes são subdivididos em duas categorias (técnico e esmaltado), conforme tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Classificação dos porcelanatos segundo a norma 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

A norma NBR-15463 é específica para porcelanatos e 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). A ANFACER cita que a NBR-15463 é um exemplo a ser seguido por outros países.

2.1.2 – Matérias Primas para Grês Porcelanato

De modo geral, as matérias primas cerâmicas são classificadas em dois grupos que são os plásticos (materiais argilosos em geral) e os não plásticos (fundentes, inertes, carbonatos e talcos). A seleção de matérias primas componentes da massa cerâmica deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação. Estas propriedades são criticamente dependentes da composição química e mineralógica das matérias primas empregadas. (RODRIGUEZ, 2004).

Abaixo são abordadas as seguintes matérias primas:

- argila;
- caulim;
- feldspato
- outros.

BIFFI, 2002 aponta que para todos os componentes é exigida uma baixa concentração de óxidos corantes como Fe_2O_3 e TiO_2 , para evitar contaminações cromáticas da cor natural da massa cerâmica.

2.1.2.1 – Argila

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. Há variação considerável na terminologia das argilas e argilominerais nos diversos setores científicos e tecnológicos que se utilizam deste material. (SANTOS, 1989).

Sabemos modernamente que todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicato hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. (SANTOS, 1989).

As principais razões para a utilização da argila como matéria prima na fabricação de produtos cerâmicos são: a) apresenta plasticidade; b) apresenta resistência mecânica adequada para uma série de aplicações; c) possibilita a aplicação de técnicas de processamento simples; e c) é disponível em grandes quantidades (VIEIRA et al., 2000). OLIVEIRA, 1998 apud. RODRIGUEZ et al., 2004 citam que a argila tem como função fornecer as características plásticas a verde, portanto, garantindo melhores propriedades durante a fase de compactação e resistência mecânica após secagem.

Entende-se como plasticidade a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. 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. (SANTOS, 1989).

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”. (SANTOS, 1989).

A resistência mecânica a verde fornecida principalmente pela característica plástica dos materiais argilosos tem importância relevante no transporte das peças antes da queima e, principalmente, na etapa de decoração das peças esmaltadas.

Além da plasticidade, as argilas utilizadas em massas cerâmicas para porcelanato necessitam apresentar características adicionais resumidas, por BIFFI, 2002, 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 são utilizadas, freqüentemente misturadas entre si, argilas pouco plásticas, ricas em caulinita, e argilas particularmente plásticas, mais ricas em illita e montmorilonita. Pressões de compactação da ordem de 500 kg/cm² favorecem a redução de argilas plásticas em favor de argilas de menor plasticidade sem diminuir a resistência a verde. (BIFFI, 2002).

2.1.2.2 – Caulim

Caulim é o nome comercial dado a uma argila branca, ou quase branca, constituído essencialmente de caulinita. Os caulins são silicatos cuja composição

química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contendo outros elementos como impurezas. O caulim cerâmico deve possuir um teor de caulinita entre 75 e 85% e não ter minerais que afetem a cor de queima, como o Fe_2O_3 , cujo teor deve ser menos que 0,9% de modo que a alvura após queima esteja na faixa de 85-92. (SOUZA, 2007).

Segundo BIFFI, 2002, além de conferir cor branca à massa cerâmica, o caulim é um aportador fundamental de óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual, durante a fase de vitrificação da peça regula a reação de equilíbrio. Durante a queima, em temperaturas superiores a 1000 °C, o caulim se converte para mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que, devido a sua estrutura acicular, atua como esqueleto contribuindo para o aumento da resistência mecânica, bem como reduzindo a deformação piropástica da peça.

Quando se necessita de uma peça branca, isenta de porosidade, muitos fabricantes de porcelana utilizam somente o caulim, como a parte de argila necessária para a composição da massa. No entanto o caulim apresenta uma pequena plasticidade quando comparada a outras argilas. (SOUZA, 2007).

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 desvio de tonalidades em peças esmaltadas.

2.1.2.3 - Feldspato

As altas pressões de compactação utilizadas atualmente na fabricação de porcelanatos não são suficientes para eliminar a porosidade intergranular. É necessário que durante a queima o preenchimento dos vazios intergranulares seja feito por um componente que esteja no estado líquido, que possua viscosidade adequada para que penetre nos capilares, e também, que possam dissolver os grãos refratários que não reagiram. (PEREZ, 2008). Esses componentes são denominados, na indústria cerâmica, como “fundentes”. Os feldspatos são os fundentes mais comumente empregados na fabricação de porcelanatos.

Os feldspatos são minerais presentes em rochas eruptivas como silico-aluminatos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Do ponto de vista químico distinguem os seguintes tipos (BIFFI, 2002):

- Ortoclásio $K(AlSi_3O_8)$ feldspato potássico;
- Albita $Na(AlSi_3O_8)$ feldspato sódico;
- Anortita $Ca(Al_2Si_2O_8)$ feldspato cálcico.

A qualidade do feldspato é avaliada pela quantidade de ortoclásio e albita presentes nos feldspatos potássico e sódico. (CHATTERJEE et al., 2001).

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

O uso de matéria prima fundente é indispensável na fabricação de porcelanato devido às razões já expostas. Contudo, no Brasil, existe uma acentuada escassez de feldspatos, principalmente junto às regiões sul e sudeste do país, principais pólos cerâmicos. A diminuição das reservas de matérias primas, associadas também à distância desta do local de utilização, vêm exercendo uma forte influência sobre os custos dos produtos. (LUZ, 2008).

2.1.2.4 – Outros

Outras matérias primas podem fazer parte das composições de massas para porcelanato com funções específicas. Dentre as mais comumente utilizadas estão o quartzo, o talco, a dolomita e a nefelina sienito descritas abaixo.

O quartzo é um elemento, geralmente inerte, adicionado às massas cerâmicas de porcelanato quando há a necessidade de equilibrar a relação SiO_2 e Al_2O_3 favorecendo a formação de mulita durante a queima. É usado também em cerâmicas porosas com a função de tornar a massa menos plástica favorecendo a liberação de substâncias gasosas e a saída de água. (BIFFI, 2002).

O talco é um filossilicato de magnésio, de fórmula $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, empregado nas massas cerâmicas em quantidades variáveis até 4% para aumentar a fusibilidade graças a formação de um eutético entre o talco e o feldspato, conferindo melhores resultados em relação à resistência às manchas e ao módulo de ruptura à flexão. (BIFFI, 2002).

Como fundente enérgico, com a finalidade de diminuir a temperatura de sinterização, os mais utilizados são a dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e a nefelina sienito NaAlSiO_4 , em pequenas quantidades da ordem de 2-3% e 3-5%, respectivamente.

2.1.3 – Processamento de Grês Porcelanato

Neste item é mostrado, de maneira sucinta, o processamento de placas cerâmicas de grês porcelanato. Cada fase deste processo tem sua incontestável importância e as propriedades do produto final dependem de um rigoroso controle em cada etapa.

2.1.3.1 – Moagem

Com o intuito de atender aos parâmetros de granulometria das massas para porcelanato é necessário que as matérias primas estejam com tamanho de partículas, com resíduo entre 0,5 e 1%, em *mesh* 325, ou seja, passante na peneira com abertura de malha 44 μm . A moagem das matérias primas é, então, indispensável.

O moinho de bolas é um equipamento de moagem bastante utilizado na indústria cerâmica. Neles a moagem pode ser a seco ou úmido e o processo pode ser contínuo ou intermitente, embora o mais comum na indústria cerâmica seja a moagem descontínua e a úmido. (RIBEIRO, 2001).

Em estudo visando à otimização energética em moinhos de bolas, RIBEIRO e ABRANTES, 2001 relatam dois fatores da natureza das matérias primas, que determinam a evolução do grau de moagem dos diferentes materiais. O primeiro é a própria granulometria de partida de cada matéria prima e o segundo, e mais importante, tem a ver com a dureza de cada matéria prima.

2.1.3.2 – Atomização

A atomização consiste na transformação de uma suspensão aquosa de partículas sólidas, denominadas na cerâmica por “barbotinas”, em partículas secas, a partir da pulverização no interior de uma câmara aquecida. (RIBEIRO, VENTURA e LABRINCHA, 2001). Apenas o processamento por via úmida requer atomização.

A barbotina é resultado da mistura e homogeneização das matérias primas por via úmida, onde é obtida uma melhor homogeneização se comparado ao processo por via seca. Na atomização, então, é retirado o excesso de água contida na barbotina, diminuindo a umidade para valores entre 5,0 e 5,5%, deixando de ter a consistência aquosa e passando ao estado de pó.

No atomizador a barbotina é bombeada por um sistema dispersor, localizado no interior de uma câmara de secagem ventilada com ar previamente aquecido e finamente dividida num elevado número de pequenas gotículas. (LUKASIEWICZ apud. RIBEIRO, VENTURA e LABRINCHA, 2001). Essas gotículas pulverizadas, que rapidamente adquirem uma forma esférica, por ação da forte pressurização exercida e pela tensão superficial, sofrem uma rápida evaporação de água. Os granulados secos resultantes são separados do ar quente e úmido para posterior utilização. (FIORA apud. RIBEIRO, VENTURA e LABRINCHA, 2001).

2.1.3.3 – Prensagem

Nesta etapa, o pó atomizado é compactado em prensas hidráulicas com objetivo de dar forma à peça, e ao mesmo tempo, eliminar os vazios intergranulares. A pressão de compactação tem efeito direto na densidade a verde da peça compactada.

Segundo BIFFI, 2002, a maior densidade a verde resulta em melhor reatividade na queima, pois quanto mais as partículas estão em contato entre si maior é a superfície de contato e então mais elevadas são as probabilidades de intensas reações. A pressão de conformação normalmente utilizada em porcelanatos é da ordem de 35 a 45 MPa, o que permite obter valores de densidade da placa cerâmica prensada entre 1,95 e 2,0 g/cm³. Essa faixa de pressão de compactação é compatível com os problemas de liberação dos gases que se

manifestam na queima e a oxidação das substâncias orgânicas. Pressões de compactação acima desta faixa levam a um aumento de porosidade do queimado.

Quanto maior a porosidade inicial do compacto antes da queima, maior a retração, a quantidade de líquido necessária e o tempo requerido para a vitrificação e densificação. Tempos de queima mais longos, porém, são indesejados quando se pretende controlar a deformação pirolástica. Por isso é importante trabalhar com massas capazes de atingir eficiências de empacotamento razoavelmente elevadas. (RETRESPO e DINGER, 2003).

2.1.3.4 – Secagem

Antes de ir ao forno as peças de porcelanato passam por um processo de secagem, cujo objetivo é eliminar ao máximo a umidade necessária na fase de compactação. A secagem deve ser controlada, de modo a permitir a saída lenta (em escala industrial) da água livre controlando, assim, a fissuração por secagem.

2.1.3.5 - Queima

A queima, em porcelanatos, é o processo de aquecimento das peças em temperaturas usuais entre 1190 e 1230 °C, onde a partir dos 900 °C começa a ocorrer a sinterização, ou seja, reações entre os elementos constituintes das matérias primas, promovendo a formação de novas fases. Durante este aquecimento ocorre a vitrificação dos elementos fundentes com a conseqüente formação de fase líquida que, além de penetrar por capilaridade nos poros preenchendo-os ou isolando-os (levando a uma maior densificação), permite melhor reatividade dos elementos durante a sinterização.

A queima é feita em forno a rolos, com ciclos que variam de 45 minutos para queima de formatos de pequenas dimensões, aos 90 minutos necessários aos formatos de grandes dimensões com elevada espessura, com permanência de aproximadamente 5 a 7 minutos no patamar de temperatura máxima. (BIFFI, 2002).

As diversas reações que ocorrem durante a queima dos porcelanatos são de significativa importância para os objetivos deste trabalho. Assim, essas reações são abordadas de forma mais aprofundada no apêndice 1.

2.1.3.6 – 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. (ARANTES et al., 2001). Após o polimento tem-se uma superfície de alto brilho.

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 ARANTES et al., 2001, 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.

2.2 – Resíduos Industriais

Todo processo industrial está caracterizado pelo uso de insumos (matérias primas, água, energia, etc.) que, submetidos a uma transformação, dão lugar a produtos, subprodutos e resíduos. Em geral, os resíduos são desprovidos de utilidade por seu possuidor. Em muitos casos, os resíduos sólidos são amontoados e enterrados; os líquidos são despejados em rios e mares; os gases são lançados ao ar. Assim, a saúde do ambiente e conseqüentemente dos seres que nele vivem, torna-se ameaçada, podendo levar a grandes tragédias. (SOUZA, 2007).

À medida que o desenvolvimento e crescimento dos centros populacionais avançam traz consigo um aumento da atividade industrial, que por sua vez acarreta um aumento do volume de resíduos gerados, não só oriundos de indústrias, mas, também, de origem domiciliar. O destino final destes resíduos, em muitos casos, não é adequado, dando origem a problemas ambientais pela degradação e contaminação de águas e do solo. A falta de tratamento adequado aliada à má

fiscalização sobre a manipulação e descarte torna os rejeitos mais danosos e perigosos ao meio ambiente.

Quanto ao grau de periculosidade, segundo a norma NBR-10004, os resíduos industriais são definidos em três categorias: a) resíduos perigosos, classe I – aqueles que apresentam características tais, como: inflamabilidade, toxicidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade; b) resíduos não inertes, classe II – aqueles que apresentam propriedades como a combustibilidade, a biodegradatividade ou a solubilidade em água; c) resíduos inertes ou classe III – aqueles que em ensaio de solubilização, após sete dias de água solubilizada apresentam condições de potabilidade, exceto pela cor, turbidez e sabor. (SOUZA, 2007).

A melhor alternativa para o problema do descarte de resíduos é o aproveitamento destes como subproduto em outras atividades, através da reciclagem.

De acordo com MENEZES et al., 2002, reciclagem é o conjunto das técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos e rejeitos, e reintroduzi-los no ciclo de produção. Segundo os autores, a vantagem mais visível da reciclagem é a preservação dos recursos naturais através da redução do volume de extração das matérias primas, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora, seguida da redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população. Os autores afirmam que na América do Norte e Europa, a reciclagem é vista, pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável e muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia, o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo. No Brasil, apesar de nos dias de hoje haver maior conscientização sobre os problemas desta natureza, a reciclagem ainda não faz parte da cultura da maioria dos empresários e cidadãos.

Um bom exemplo de reciclagem bem sucedida é na produção de cimento Portland, onde o resíduo da produção de ferro gusa (a escória de alto forno), antes descartado, é aproveitado como matéria prima na fabricação de um dos tipos de cimento Portland, o CP-III, promovendo características vantajosas e melhorando propriedades importantes no desempenho da função de aglomerante.

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 rejeitos 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. (WENDER e BALDO, 1998 apud. MENEZES et al., 2002).

A utilização dos resíduos pelas indústrias cerâmicas pode ser viabilizada pela substituição de uma ou mais matérias primas da composição original por resíduo, mantendo-se o processo de produção igual ao convencionalmente utilizado, a fim de que as propriedades do produto sejam reproduzidas. (SCARINCI et al., 2000 apud. CASAGRANDE et al., 2008). Outra possibilidade é a utilização de resíduos sólidos na queima para geração de calor nos fornos das indústrias cerâmicas.

A indústria cerâmica, por sua vez, também gera resíduos sólidos em quantidades apreciáveis devido ao grande volume de produção. Contudo, de acordo com MODESTO et al., 2003, grande parte desses resíduos são passíveis de manipulação e transformação. De acordo com os autores, na Itália os resíduos das indústrias cerâmicas já são totalmente reaproveitados.

Atualmente diversos estudos já foram realizados, e muitos são publicados todos os anos, sobre aproveitamento de resíduos industriais no processamento de produtos cerâmicos. Muitos deles apontaram para a viabilidade de aproveitamento desses resíduos, como parte da matéria prima na composição das massas, sem prejuízos significativos nas propriedades do produto final.

Estudando a incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas, SILVA, et al., 2005, concluíram que a adição entre 10 e 50% desse rejeito não resultou em perda ou comprometimento das propriedades dos corpos sinterizados de cerâmica vermelha. Apenas houve a ressalva de que a adição do rejeito diminuiu a plasticidade a verde dificultando o processo de conformação

(geralmente, extrusão) e facilitando a etapa de secagem, porém com algum sacrifício da resistência mecânica dos corpos secos.

DANTAS e ACCHAR, 2008, adicionaram resíduos de rochas ornamentais em cerâmica branca e avaliaram que de uma maneira geral a incorporação deste resíduo à argila não é prejudicial às propriedades tecnológicas do produto. A incorporação do resíduo contribuiu para o aumento da resistência à flexão dos corpos de prova nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C.

PUREZA, VICENZI e BERGMANN, 2007 estudaram a adição (separadamente) dos resíduos de pó de aciaria (resíduo siderúrgico da produção do aço em forno elétrico), resíduo de atomizador de uma indústria de revestimentos cerâmicos e resíduo de polimento de grês porcelanato. Os autores concluíram ser possível a adição desses resíduos na proporção 5:1 (argila:resíduo). Segundo eles, houve maior densificação com conseqüente redução da absorção de água e aumento da retração linear quando comparados aos corpos de prova formulados apenas com argila. A formulação com pó do atomizador apresentou maior resistência mecânica, em todas as temperaturas de queima, em relação às outras formulações e a formulação com pó de aciaria apresentou maior densificação em temperaturas superiores a 950 °C.

CASGRANDE et al., 2008, comprovaram a viabilidade do aproveitamento do resíduo da “quebra de escolha”, ou chamote gresificado, como matéria prima no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos. Foi afirmado, ainda, que o processo de transformação do resíduo é compatível com as plantas cerâmicas atuais viabilizando sua introdução na indústria sem modificação nos *lay-outs*.

AUMOND & SCHEIBE, 1996, estudaram as características de fundente enérgico do fonolito de Lages-SC em massas cerâmicas para pisos gresificados. Foi constatado que com o uso do fonolito nas massas foi possível diminuir, em 30 °C, a temperatura de queima; diminuir, em 10 minutos, o ciclo de queima; com a redução da absorção de água. Esses resultados evidenciam ganhos de produtividade aliados a um menor consumo energético.

Estudando resíduos oriundos da agricultura, DELLA, KUHN e HOTZA, 2001, caracterizaram a cinza da casca de arroz para fabricação de refratários de sílica e constataram a viabilidade deste resíduo para esta finalidade. Em 2005, os mesmo autores estudaram o aproveitamento deste resíduo como fonte alternativa de sílica.

Em estudos sobre a influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar, BORLINI et al., 2006, constataram a viabilidade da adição de até 10% deste resíduo na massa cerâmica. Até o referido limite, foi observado que a cinza atuou no sentido de fechar a porosidade aberta, sem prejuízo na resistência mecânica das peças.

LUZ e RIBEIRO, 2008, estudaram o uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. Concluíram que a adição de pó de vidro mostrou ser um eficiente fundente quando usado como aditivo em massas cerâmicas para produzir grês porcelanato. Constataram que este material pode substituir o feldspato que é um mineral em estágio de exaustão, porém a substituição parcial resultou em produtos com melhores características técnicas.

MORAIS, 2007, em sua tese, estudou o aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico e constatou que a introdução do resíduo de caulim à massa padrão promove melhorias significativas no produto final, não havendo necessidade de nenhum tipo de mudança no processo já adotado na indústria.

Os trabalhos citados são exemplos, dentre muitos outros, de como é possível o aproveitamento de resíduos, industriais ou da agricultura, na indústria de cerâmica vermelha ou de pisos e revestimentos. Segundo CASAGRANDE et al., 2008, a preocupação com a preservação do meio ambiente vem crescendo muito nos últimos anos, e no Brasil não é diferente. Vários fatores apontam este crescimento, destacando-se o aumento do interesse do grande público que gradativamente vai tornando a marca ambiental argumento de *marketing*, o aumento da 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.

2.3 – Produção e resíduo de café no Brasil

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do mercado internacional, volume equivalente à soma da produção dos outros seis maiores países produtores. É também o segundo mercado consumidor, atrás somente dos Estados Unidos. As áreas cafeeiras estão concentradas no centro-sul do país, onde se destacam quatro estados produtores: Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Paraná. A região Nordeste também tem plantações na Bahia, e da região Norte pode-se destacar Rondônia. A produção de café arábica se concentra em São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Bahia e parte do Espírito Santo, enquanto o café robusta é plantado principalmente no Espírito Santo e Rondônia. (ABIC, 2009).



Figura 2.1 – Principais regiões produtoras de café no Brasil. Fonte: Revista cafeicultura[®].

A cafeicultura na Bahia surgiu a partir da década de 1970 e teve uma grande influência no desenvolvimento econômico de alguns municípios. Há atualmente três regiões produtoras consolidadas: a do Planalto, mais tradicional produtora de café arábica; a Região Oeste, também produtora de café arábica, sendo uma região de cerrado com irrigação e a Litorânea, com plantios predominantes do café robusta (variedade *Conillon*). Na Região Oeste, um número

Eduardo Jorge Vidal Dultra

expressivo de empresas utilizando alta tecnologia para café irrigado vem se instalando, contribuindo, assim, para a expansão da produção em áreas não tradicionais de cultivo e consolidando a posição do Estado como o quinto maior produtor com, aproximadamente, 5% da produção nacional. No parque cafeeiro estadual predomina a produção de café arábica com 76% da produção (com 95% sendo da variedade *Catuaí*) contra 24% de café robusta. (ABIC, 2009).

A produção de café, do plantio ao produto final, é responsável por gerar grande quantidade de resíduos. VEGRO e CARVALHO, 1993, diferenciam este processamento em duas etapas denominadas, primeiro e segundo processamento. O primeiro processamento consiste na transformação do café coco em café verde, abrangendo as atividades de beneficiamento e rebeneficiamento, da qual faz parte a produção da casca do café, que quando queimada para gerar calor produz uma cinza, resíduo abordado neste estudo.

As cascas dos grãos de café no Brasil constituem resíduos de baixo custo, renováveis e às vezes mal aproveitados, ambientalmente corretos e potencialmente capazes de gerar calor, vapor e energia elétrica, podendo, dessa forma, contribuírem como combustível alternativo na geração de energia. (VALE et al., 2007). É prática comum utilizar as cascas de café como combustível, para gerar calor nos fornos de secagem das fazendas produtoras por ser um resíduo da própria produção, sem custos, com potencial calorífico viável para essa finalidade. Segundo CLAUDE, 1979 apud. VEGRO e CARVALHO, 1993, constitui utilização economicamente interessante, com poder calorífico de cerca de 3.500 Kcal/Kg, permitindo autonomia energética a uma instalação de secagem e acondicionamento. SAENGER et AL., 2001 encontraram poder calorífico de, aproximadamente, 3.845 Kcal/Kg para combustão da casca de café. VALE et AL., 2007, caracterizaram a combustão da casca do café e encontraram poder calorífico da ordem de 3.933 Kcal/Kg, resultado avaliado pelos autores como excelente pois, no mesmo estudo e para efeito de comparação, foi caracterizado, também, resíduo de cedrorana (maravalha), cujo poder calorífico atingiu 4.932 kcal/Kg. O poder calorífico da casca do café é maior quando comparado com outros resíduos, tais como: casca de semente de algodão (2.800 Kcal/Kg); palha de arroz (3.500 Kcal/Kg); sabugo de milho (2.900 Kcal/Kg). Segundo os autores, quando a quantidade de calor é disponibilizada por unidade volumétrica de casca de café como ele é produzido,

torna-se 18,59% maior que a do resíduo de madeira. Isto é justificado pela maior densidade do granel da casca de café, compensando o menor poder calorífico útil. Dessa forma há uma otimização do espaço dentro dos aparelhos de queima ao utilizar casca de café em relação à maravalha de madeira, pois haverá maior produção de calor por unidade de volume.

A maior densidade a granel é vantajosa, também, quando o material é utilizado em briquetes. A briquetagem é a prensagem de matéria orgânica formando pequenos cilindros que substituem a madeira em muitas indústrias que se utilizam de fornos. Em virtude das questões ambientais e do alto custo da madeira e combustíveis derivados de petróleo, a briquetagem de resíduos de madeira, e outros resíduos orgânicos, ganhou espaço nos últimos anos como combustível economicamente viável.

A briquetagem da casca de café é comum em outros países produtores de café, a exemplo do Kênia, onde a casca de café é aproveitada para produzir energia através da queima. Em estudo sobre a combustão das cascas de café, no Kênia, SAENGER et al., 2001 destacam o poder calorífico da casca de café e a facilidade na fabricação de briquetes, em relação a outros resíduos orgânicos. Contudo, os briquetes de casca de café têm alta fragilidade e conseqüentemente, são menos resistentes a impactos que os briquetes de serragem de madeira e casca de arroz. Os briquetes de casca de café podem não suportar longas distâncias de transporte.

Conforme dados do Ministério da Agricultura- SPAE, em 2008 foram produzidas, no Brasil, 45,99 milhões de sacas (de 60 Kg) de café beneficiado. De acordo com GIOMO, 2006 apud. VALE et al., 2007, para café coco, com 10 a 12% de umidade, 50% é grão, e 50% é casca mais pergaminho constituído por exocarpo e endocarpo. Sendo assim, foram geradas, neste período, a mesma quantidade em cascas de café, ou seja, 1,38 milhões de toneladas deste resíduo.

A queima da casca de café, por sua vez, gera cinzas como resíduo. VALE et AL., 2007, afirmam em seus estudos que da combustão da casca de café foram obtidos 13,96% de cinzas. Já SAENGER et al., 2001, obtiveram valores próximos de 4% de cinzas. Essa diferença pode ser atribuída às diferentes condições em relação à queima do material, relatadas nos dois estudos. Enquanto no primeiro estudo a queima foi realizada em laboratório usando forno tipo mufla e o material acondicionado em cadinhos, no segundo foi montado um sistema de leito fluidizado

para queima com alimentação contínua, com a finalidade de obter carvão, a partir das cascas, para posterior briquetagem.



Figura 2.2 – Cinzas da queima da casca de café.

Em muitos casos, essa cinza é descartada em áreas próximas às fazendas produtoras de café, em beira de estradas ou próximas a rios e riachos, e sem tratamento, podendo contaminar o solo ou a água. A cinza da casca de café, atualmente sem valor comercial, é rica em metais alcalinos (K_2O) e alcalinos-terrosos (CaO e MgO). Em análise de composição química por fluorescência de raios X, foi constatado um teor de 58% de K_2O , seguido de 22% de CaO e 5,7% de MgO , ou seja, próximo de 85% dos constituintes da cinza são metais alcalinos e alcalinos-terrosos. A presença destes como elementos principais na constituição química da cinza possibilita seu uso como fundente energético na indústria cerâmica. O uso de fundentes na indústria cerâmica é justificado quanto se pretende obter materiais com maior grau de densificação, ou seja, produto de maior valor agregado. Os fundentes atualmente utilizados nas indústrias cerâmicas contribuem com parcela significativa nos custos da produção.

Estimar a quantidade de cinzas geradas no Brasil é tarefa difícil, pois não é conhecido quanto do total de cascas produzidas é destinada a queima para produção de energia.

Um aspecto importante e que pode ser um fator negativo para o aproveitamento da cinza na indústria cerâmica, é que a colheita de café não é contínua ao longo do ano. A safra começa no final de março e vai até o início de outubro. Portanto, apenas neste período haverá colheita e, conseqüentemente, produção de cascas. A figura 2.1 mostra a estimativa mensal de colheita, em 2008.

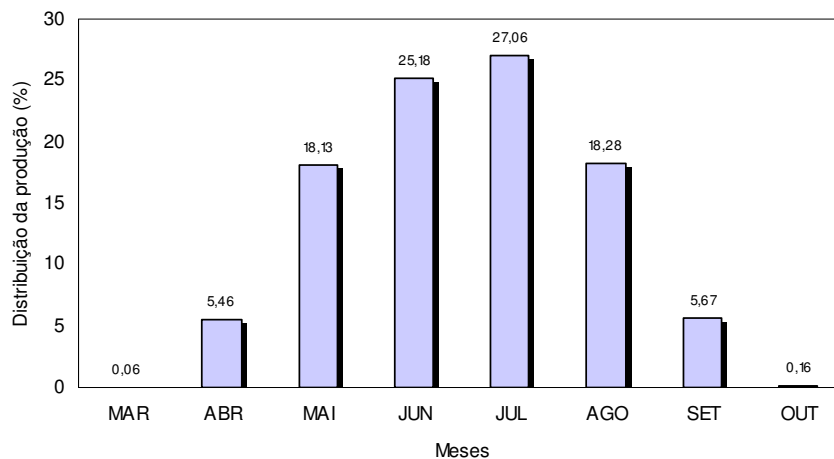


Figura 2.3 – Estimativa mensal de colheita do café, safra 2008. Ministério da Agricultura.

Contudo, a quantidade de cinzas produzidas, se armazenadas, pode suprir as indústrias cerâmicas ao longo de todo o ano, pois, conforme capítulo 4 deste trabalho, são necessários reduzidos teores de adições de cinza nas massas cerâmicas para conseguir boas propriedades técnicas no produto final.

Por outro lado, a principal região produtora de café é o sudeste do país juntamente com o estado do Paraná, como mostra a figura 2.1. Nestes estados, concentra-se, também, o principal pólo da produção cerâmica no Brasil, ou seja, muitas indústrias cerâmicas de porcelanato estão próximas das áreas produtoras de café, facilitando obtenção do resíduo e diminuindo os custos com transporte.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia utilizada, bem como os equipamentos e técnicas de caracterização. Visando melhor explanação a figura 3.1 mostra, em fluxograma, os procedimentos aplicados.

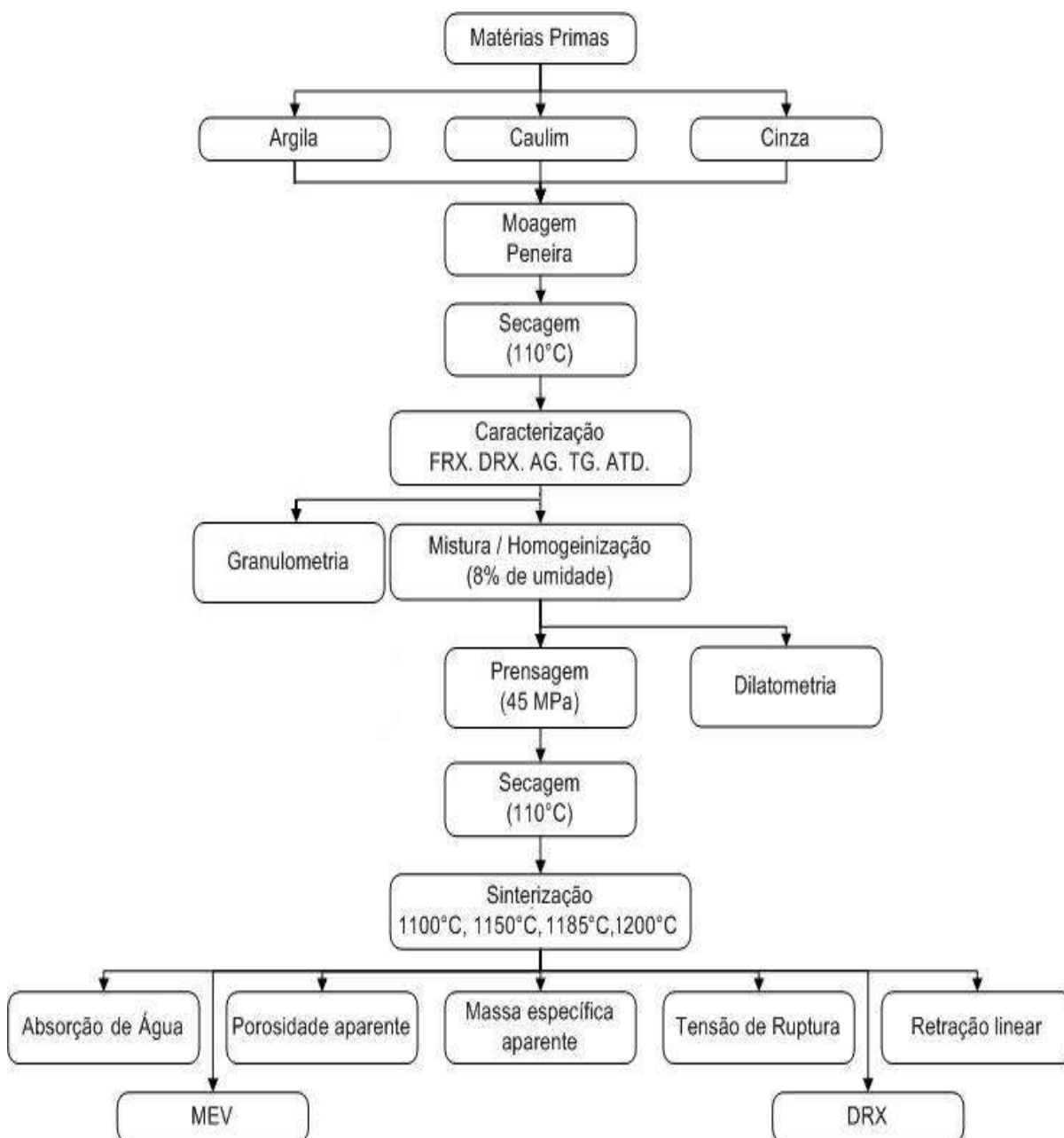


Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia experimental adotada.

3.1 – Matérias primas

Neste estudo foram utilizadas três matérias primas: argila caulinítica, caulim e cinzas da casca de café.

3.1.1 – Argila caulinítica

A argila utilizada neste trabalho foi coletada nos silos de matérias primas da Indústria Cerâmica Eliane[®], localizada no município de Camaçari, integrante do pólo cerâmico da Região Metropolitana de Salvador, na Bahia. Essa argila é usada na produção de placas cerâmicas para pisos e revestimentos comuns.

3.1.2 - Caulim

O caulim utilizado neste trabalho foi coletado nos silos de matérias primas da Indústria Cerâmica Eliane[®], localizada no município de Camaçari, integrante do pólo cerâmico da Região Metropolitana de Salvador, na Bahia. Esse caulim é usado na produção de placas cerâmicas para pisos e revestimentos comuns.

3.1.3 – Cinzas da casca de café

As cinzas da casca de café foram coletadas em fazenda produtora de café, da espécie robusta, localizada na cidade de Eunápolis no extremo sul da Bahia, de propriedade do Sr. Fernando Demartins. 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.

3.1.4 – Formulações utilizadas

Neste trabalho foram desenvolvidos dois experimentos. O primeiro foi feito em Salvador-Ba utilizando as instalações e equipamentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBahia, bem como as instalações e equipamentos do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento – CEPED. De acordo

com os resultados no experimento I foi necessário um segundo experimento. Este segundo experimento foi realizado em Natal-RN utilizando as instalações e equipamentos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Doravante trataremos os experimentos realizados em Salvador-Ba de experimento I e os experimentos realizados em Natal-RN de experimento II. Na tabela 3.1 são mostradas as formulações do experimento I. Os percentuais das matérias primas foram determinados mediante análise dos constituintes químicos (fluorescência de raios X) e comparação com massas cerâmicas definidas em outros trabalhos.

Tabela 3.1 – Formulações dos corpos de prova do experimento I.

Formulações	Argila (%)	Caulim (%)	Cinza (%)
DS05	47,5	47,5	5,0
DS10	45,0	45,0	10,0
DS15	42,5	42,5	15,0
DS20	40,0	40,0	20,0
DS25	37,5	37,5	25,0
DS30	35,0	35,0	30,0

Considerando que a formulação DS10, com adição de 10% de cinza, obteve melhores resultados de absorção de água, porosidade aparente e resistência à flexão, dentre as amostras do experimento I (conforme capítulo 4 – Resultados e discussão), foram formuladas as amostras do experimento II explorando a faixa de adição de cinza entre 15 e 5%, conforme tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Formulações dos corpos de prova do experimento II.

Formulações	Argila (%)	Caulim (%)	Cinza (%)
DN05	47,5	47,5	5,0
DN06	47,0	47,0	6,0
DN08	46,0	46,0	8,0
DN10	45,0	45,0	10,0
DN12	44,0	44,0	12,0
DN14	43,0	43,0	14,0
DN15	42,5	42,5	15,0

Tanto no experimento I quando no experimento II foram conformados 5 corpos de prova de cada formulação para cada temperatura de queima.

3.2 - Moagem

Para utilização na formulação das misturas a argila e o caulim foram previamente moídos e peneirados em 325 *mesh*. A moagem foi feita em moinho de bolas durante 1 hora e 40 minutos 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 retirado por aquecimento em estufa a 110 °C por 24 horas.

A cinza da casca de café foi moída via seca, em tacho de porcelana, e peneirada também via seca em peneira n° 200, de malha 0,074 mm.

3.3 – Caracterização das matérias primas

3.3.1 – Análise química por fluorescência de raios X

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.

3.3.2 – Análise mineralógica por difração de raios X

Esta análise foi realizada em um difratômetro XRD-6000 da *Shimadzu*[®], utilizando radiação de Cu- κ com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, tensão de 40KV, corrente de 30 mA e ângulo de varredura de 5° a 80° para 2θ , 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*).

3.3.3 – Análises térmicas

A Análise Termogravimétrica, ATG, foi realizada utilizando um analisador térmico, TGA-51 da *Shimadzu*[®], do Centro de Tecnologia do Gás do Rio Grande do Norte, CTGÁS–RN, com peso da amostra de aproximadamente 15,0 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético com vazão de 50 ml/min, atingindo a temperatura final de 1200 °C. A análise dos resultados foi efetuada utilizando o *software* TA-60, fornecido pela *Shimadzu*[®].

A Análise Térmica Diferencial foi realizada usando um analisador térmico *Differential Thermal Analyzer* DTA-50 da *Shimadzu*[®], do Centro de Tecnologia do Gás do Rio Grande do Norte, CTGÁS–RN, com peso da amostra de aproximadamente 15,0 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético com vazão de 50 ml/min, atingindo a temperatura final de 1200 °C. A análise dos resultados foi efetuada utilizando *software* TA-60, fornecido pela *Shimadzu*[®].

3.3.4 – Análise granulométrica

A análise granulométrica das matérias primas, bem como das formulações, foi realizada através de classificação 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_M) e as curvas de distribuição granulométrica das partículas.

3.4 – 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. No experimento I foi usado uma balança digital da marca Marte[®], modelo A200, com precisão de 0,001g. No experimento II foi usado uma balança digital da marca *Mettler Toledo*[®], modelo AL204, com precisão de 0,0001g. Em ambos os experimentos as balanças utilizadas foram aferidas com pesos padrão de 20 e 50 g.

3.4.1 – Mistura das matérias primas

Após a dosagem, as matérias primas foram misturadas e homogeneizadas. No experimento I a mistura foi feita manualmente, utilizando sacos plásticos, onde os materiais foram inseridos. Após a inserção, os sacos foram inflados com ar, vedados e em seguida agitados, manualmente, por 5 minutos.

No experimento II a mistura foi feita mecanicamente por rotação excêntrica, em quartinhas de cerâmica com esferas de alumina, utilizando um moinho tipo periquito. A agitação ocorreu por um período aproximado de 6,5 minutos.

Essa diversidade no procedimento de mistura das matérias primas teve influência significativa nos resultados das análises físicas dos corpos de prova sinterizados. Houve melhor homogeneização das misturas do experimento II, e assim, as reações de queima para essas amostras foram mais bem distribuídas, resultando em melhor relação quantidade/viscosidade da fase líquida formada.

3.4.2 - Prensagem

A prensagem dos corpos de prova foi realizada uniaxialmente em prensa hidráulica com capacidade de 15 toneladas, utilizando matriz em aço SAE 1045, com medidas internas de 60 x 20 mm. Em cada formulação foram adicionados 8% de água como lubrificante para um empacotamento melhor distribuído e maior resistência a verde, conforme SANTOS, 1989. Para a moldagem foram colocados 12,5 gramas de material, o que resultou em corpos de prova com espessuras entre 4,6 e 5,0 mm. A carga aplicada foi de 5,6 toneladas, durante 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 secados em estufa por 24 horas e em seguida foram pesados, e medidas suas dimensões a verde utilizando paquímetro digital da marca *Mitutoyo*[®] com precisão de 0,01 mm.

3.4.3 - Sinterização

Na sinterização dos corpos de prova foi usado um forno elétrico da marca Jung tanto no experimento I quanto no experimento II.

No experimento I os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C. A taxa de aquecimento foi de 5 °C por minuto com permanência de 60 minutos no patamar.

Os resultados de absorção de água e resistência à flexão para os corpos de prova sinterizados nas temperaturas de 1100 e 1150 °C não foram satisfatórios. Assim, no experimento II, os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 1185 e 1200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e patamar de 60 minutos. O resfriamento foi feito com taxa de 5 °C por minuto.

3.5 – Caracterização da amostras

Para determinação das propriedades tecnológicas as amostras foram caracterizadas através de ensaios de absorção de água (AA), retração linear pós queima (RLq), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA), tensão

de ruptura à flexão em três pontos (TRF), análise dilatométrica (DIL) e difração de raios X (DRX). Também foram realizadas análises microestrutural da superfície da amostra e superfície da fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.5.1 – Absorção de água

Os corpos de prova após sinterização foram retirados do forno em temperatura ambiente e secos em estufa a 110 °C por 24 horas.

No experimento I, após secagem em estufa os corpos de prova foram pesados em balança digital com precisão de 0,001 g e imersos em água destilada a 100 °C por 2 horas. Foi feita a reposição da água evaporada para que o nível permanecesse encobrindo as amostras por pelo menos 5 cm, conforme NBR-13818. O resfriamento foi feito gradualmente por passagem de água destilada em temperatura ambiente.

No experimento II após secagem em estufa os corpos de prova foram pesados em balança com precisão de 0,0001 g e imersos em água destilada por 24 horas conforme NBR 13818.

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 (3.1). (NBR 13818).

$$AA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.1)$$

Sendo AA a absorção de água em porcentagem; 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.

3.5.2 – Retração linear

Neste procedimento os comprimentos dos corpos de prova foram medidos a verde (após secagem em estufa por 24 horas) e medidos novamente depois de sinterizados. A RLq foi determinada utilizando-se a equação (3.2). (NBR 13818).

$$RLq(\%) = \frac{L_0 - L_f}{L_0} \times 100 \quad (3.2)$$

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

3.5.3 – Porosidade aparente

O procedimento utilizado foi o método de Arquimedes, onde os corpos de prova sinterizados foram imersos em água. O ensaio de porosidade aparente é realizado simultaneamente ao ensaio de absorção de água. Após o período de imersão em água destilada para o ensaio de absorção de água, os corpos de prova sinterizados e ainda úmidos foram pesados imersos em água pelo método da balança hidrostática, ou método de Arquimedes, e determinada a porosidade aparente 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 porcentagem; M_u a massa, em gramas, do corpo de prova úmido (após período de imersão para absorção de água); 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.

3.5.4 – Massa específica aparente

A massa específica aparente foi determinada segundo a equação (3.4). (NBR 13818).

$$MEA(g/cm^3) = \frac{PA}{AA} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (3.4)$$

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 para absorção de água; e M_i a massa, em gramas, do corpo de prova imerso em água.

3.5.5 – Tensão de ruptura à flexão (TRF)

Para a determinação da tensão de ruptura à flexão (TRF) foi utilizado o método de flexão simples a três pontos, de acordo com a equação (3.5). (NBR 13818).

$$TRF(MPa) = \frac{3FxL}{2bxh^2} \quad (3.5)$$

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.

3.5.6 – 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 como:

$$\frac{L_T - L_0}{L_0} \quad (3.6)$$

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

3.5.7 – Difração de raios X (DRX)

A análise dos corpos de prova sinterizados, inclusive os corpos de prova do experimento I, foi feita em Natal-RN nas instalações do Centro de Pesquisas do Gás - CTGás. Foi utilizado um difratômetro 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° para 2θ , 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*).

3.5.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os corpos de prova após sinterização foram analisados por um microscópio eletrônico de varredura da marca *Shimadzu*[®], modelo SSX-550, do laboratório de ensaios de materiais do CTGás, em Natal-RN, utilizando voltagem de aceleração de elétrons de 20KV. O objetivo da análise foi acompanhar as mudanças microestruturais e morfológicas das amostras com adição de cinza na faixa de 15 e 5% sinterizadas em 1200 °C, principalmente a existência de cristais aciculares que indicam a formação de mulita secundária, conforme apêndice 1. Para isso foram selecionadas as amostras DN15, DN10 e DN05, ou seja, os percentuais extremos e

o intermediário (que obteve melhores resultados de absorção, porosidade e resistência à flexão) desta faixa de adição de cinza.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Matérias Primas

4.1.1 – Caracterização Química (FRX)

Na tabela 4.1 é apresentada as composições químicas, em forma de óxidos, das matérias primas utilizadas neste estudo.

Tabela 4.1 – Composição química das matérias primas.

Óxidos Presentes	Concentrações em peso (%)		
	Argila	Caulim	Cinza
SiO ₂	67,79	66,58	1,57
Al ₂ O ₃	24,01	29,63	0,74
K ₂ O	2,76	0,82	58,86
Fe ₂ O ₃	2,36	0,74	0,71
TiO ₂	1,57	1,70	0,10
MgO	0,86	0,13	5,71
P ₂ O ₅	0,16	0,12	4,88
Na ₂ O	0,08	0,07	0,18
SO ₃	0,05	-	3,86
CaO	0,05	0,04	22,42
Cl	-	-	0,65
Outros	0,31	0,17	0,32

A argila e o caulim apresentaram como constituintes principais os óxidos de silício e alumínio, sendo que a argila possui, ainda, quantidades de óxidos de ferro e titânio relevantes para material de queima clara, pois estes elementos conferem coloração avermelhada nas cerâmicas após sinterização.

A cinza tem os óxidos de potássio, cálcio, magnésio e fósforo como principais constituintes. Os óxidos alcalinos (K₂O) e alcalinos-terrosos (CaO e MgO) possuem efeito fundente e representam 86,99% dos elementos presentes na cinza. Segundo Lucena, Martinelli e Nascimento (2007), os óxidos de cálcio e magnésio (com 22,42% e 5,71% presentes na cinza, respectivamente) têm um efeito fundente moderado em temperaturas de queima abaixo de 1100 °C e o óxido de potássio (58,86% presentes na cinza) tem efeito fundente intenso abaixo de 1100 °C. Segundo BIFFI, 2002, o valor teórico do K₂O no feldspato potássico é de 16,9% e

quanto mais o teor em álcalis se aproxima do valor teórico, mais aumenta o valor do feldspato. Assim, os componentes químicos detectados na fluorescência de raios-X e suas respectivas quantidades permitem estimar a fusibilidade da cinza da casca de café.

4.1.2 – Caracterização Mineralógica (DRX)

A identificação dos materiais cristalinos é feita comparando o espectro de difração obtido no ensaio com padrões pré-estabelecidos. 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 4.1 são mostrados os difratogramas de raios-X da argila e do caulim onde podemos constatar a presença de quartzo e caulinita, em ambos, como fases cristalinas. A argila e o caulim apresentaram composição química praticamente equivalentes em relação ao percentual dos elementos SiO_2 e Al_2O_3 , e pelo difratograma de raios-X podemos observar que o Al_2O_3 vem da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e o SiO_2 do quartzo (SiO_2) e, também, da caulinita, que nos indicam parâmetros quantitativos desses argilominerais.

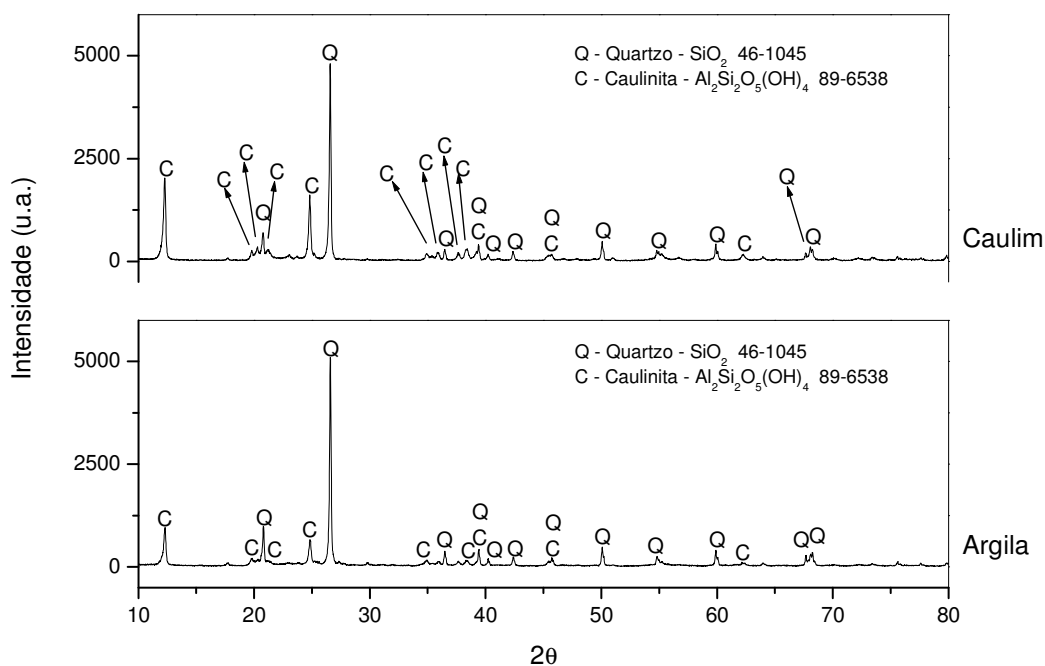


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X da argila e caulim

Na figura 4.2 é mostrado o difratograma de raios-X da cinza. A presença de carbonato de cálcio indica que a temperatura no interior do forno de secagem do café não foi suficiente para que ocorresse sua decomposição (que ocorre acima dos 850 °C). Este fato pode trazer efeito nocivo, pois durante a queima do corpo de prova (acima dos 1100 °C) o carbonato de cálcio presente certamente irá se decompor com a consequente eliminação de gases e formação de poros no interior da peça.

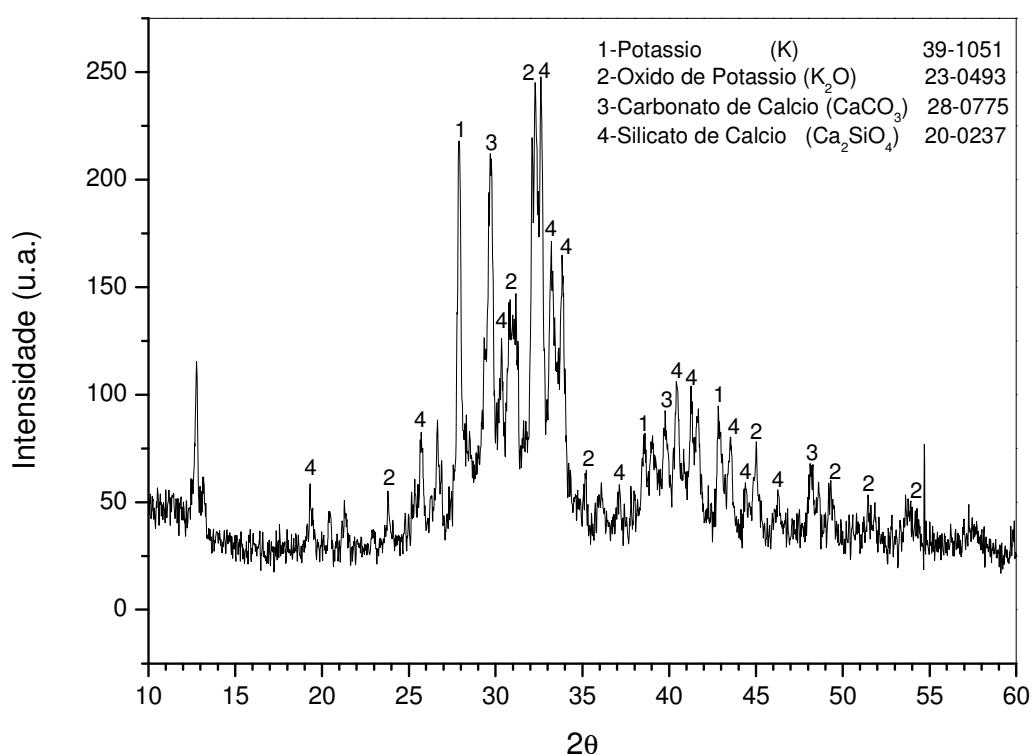
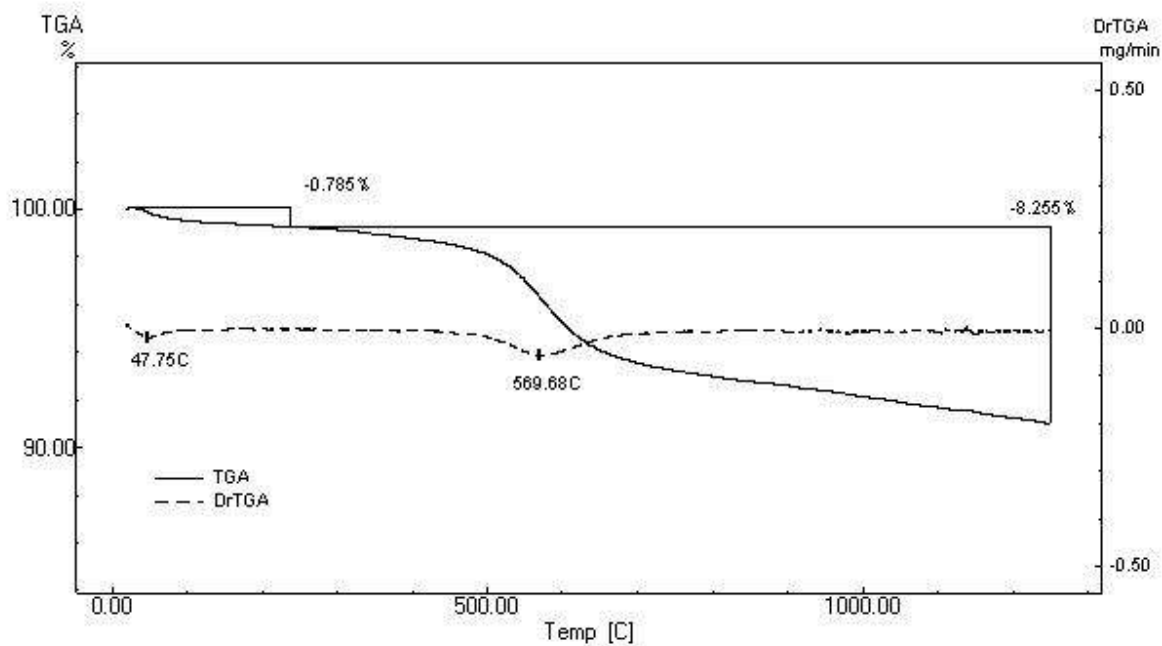


Figura 4.2 – Difratograma de raios-X da cinza

4.1.3 – Análises térmicas (ATG e ATD)

Nas análises térmicas gravimétricas, 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 ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$), evolução de gases decorrentes de materiais poliméricos etc. (ACCHAR, 2006). A curva DrTG indica a taxa de perda ou ganho de massa durante o aquecimento do material.

Nas figuras 4.3 e 4.4 são mostradas as curvas das análises termogravimétricas ATG e DrTG da argila e do caulim utilizados. Pode-se observar a analogia no comportamento térmico destes dois materiais, ratificando a identificação das mesmas fases, caulinita e quartzo, e em quantidades similares na difração e fluorescência de raios-X, respectivamente.



Na figura 4.3 observamos duas faixas de perda de massa da argila. A primeira aponta uma perda de 0,785% até a temperatura de 250 °C, aproximadamente, e é devido a perda de água adsorvida e zeolítica. Na segunda, na ordem de 8,255%, pode-se observar que a velocidade de perda aumenta entre as temperaturas de 480 °C e 660 °C, onde podemos identificar, na curva DrTG, um pico na taxa de perda a 569,68 °C indicando a eliminação de água estrutural da caulinita formando a metacaulinita. É nesta faixa de temperatura (573 °C) que ocorre, também, a transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β .

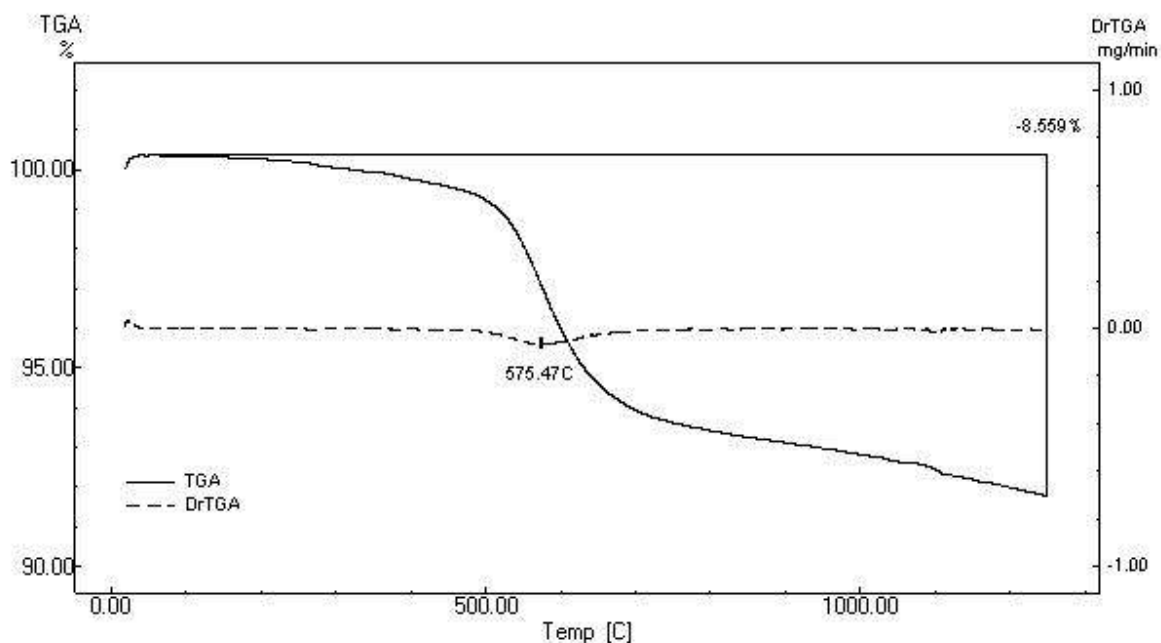


Figura 4.4 – Análise termogravimétrica do caulim.

Na figura 4.4 é mostrada a curva da análise termogravimétrica do caulim que aponta uma estabilidade semelhante à argila, com aproximadamente 8,599% de perda de massa durante o aquecimento até 1200 °C. Nota-se um comportamento semelhante também no intervalo de temperatura entre 480 °C e 660 °C, onde se dá a maior taxa de perda com um pico na curva de DrTG a 575,47 °C devido, também, a eliminação de água estrutural da caulinita formando a metacaulinita.

Na figura 4.5 é mostrada a curva da análise termogravimétrica da cinza. Pode-se observar grande perda de massa durante o aquecimento até 1200 °C, chegando próximo aos 40,08% de perda. Os dois primeiros picos na curva DrTG a 61,50 °C e 124,60 °C acompanham uma perda de, aproximadamente, 13,357% e são, provavelmente, devido a perda de água adsorvida. No intervalo entre 825 °C e 1200 °C é observada nova perda de aproximadamente 21% devido, principalmente, à decomposição do carbonato de cálcio presente na cinza ratificando o resultado do difratograma de raios X.

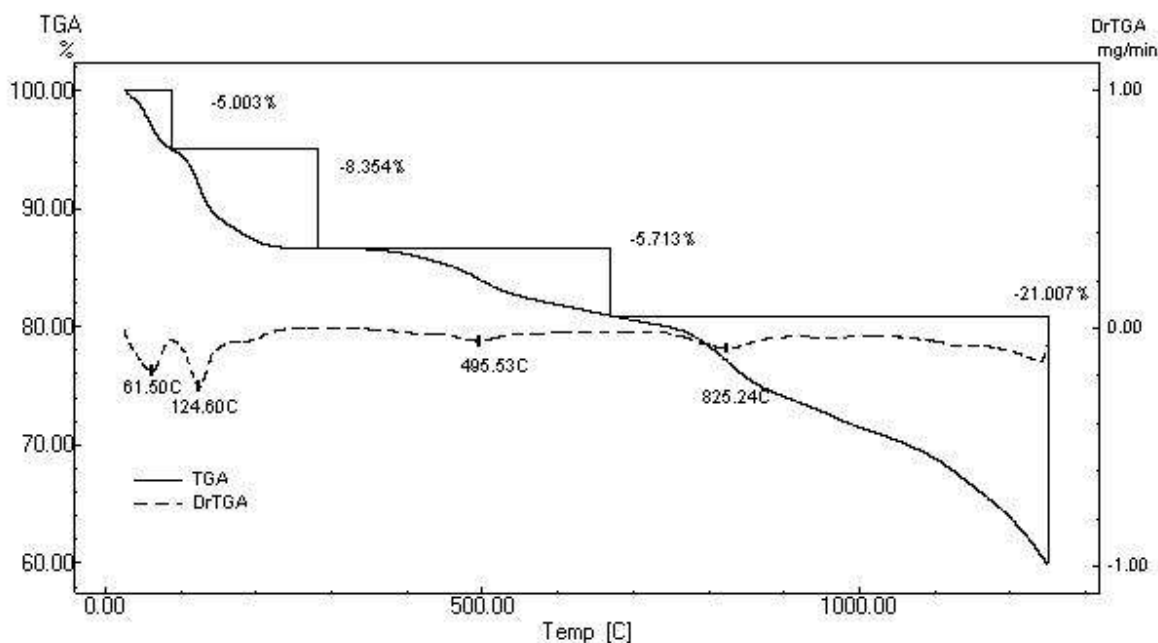


Figura 4.5 – Análise termogravimétrica da cinza.

Conhecer a perda de massa das matérias primas utilizadas permite melhor avaliação dos resultados das propriedades do produto final. Considerando que a perda de massa, na maioria das situações, ocorre por eliminação de gases é intuitivo que formulações com grande perda de massa terão maior porosidade e consequentemente menor densificação. A elevada perda de massa da cinza de café é compensada pela menor proporção dessa matéria prima nas formulações utilizadas.

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 consequentemente de energia entre um material que se pretende investigar e um material de referência (inerte). (ACCHAR, 2006).

Nas figuras 4.6 e 4.7 são mostradas as curvas das análises térmicas diferenciais da argila e do caulim. O comportamento térmico destas duas matérias primas é bastante semelhante, onde podemos observar, nos dois casos, um pequeno pico endotérmico, entre 50 °C e 100 °C resultante da saída de água adsorvida. Em ambos os casos, as amostras seguem “absorvendo” energia e alcançam um pico a temperatura de 523 °C, devido à perda de água estrutural da caulinita. A partir deste ponto as reações são exotérmicas e apontam um pico em

1194 °C. Neste intervalo, de acordo com a literatura, se dá a transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β (573 °C); a partir de 980 °C a metacaulinita se decompõe e ocorre a formação do espinélio Si-Al, que é uma fase intermediária à formação de mulita primária; ocorre também na decomposição da metacaulinita, além do espinélio Si-Al, a formação de silicatos de alumínio amorfos, que acima dos 1150 °C e em presença de fase líquida darão origem à mulita secundária. (RESTREPO e DINGER, 2003).

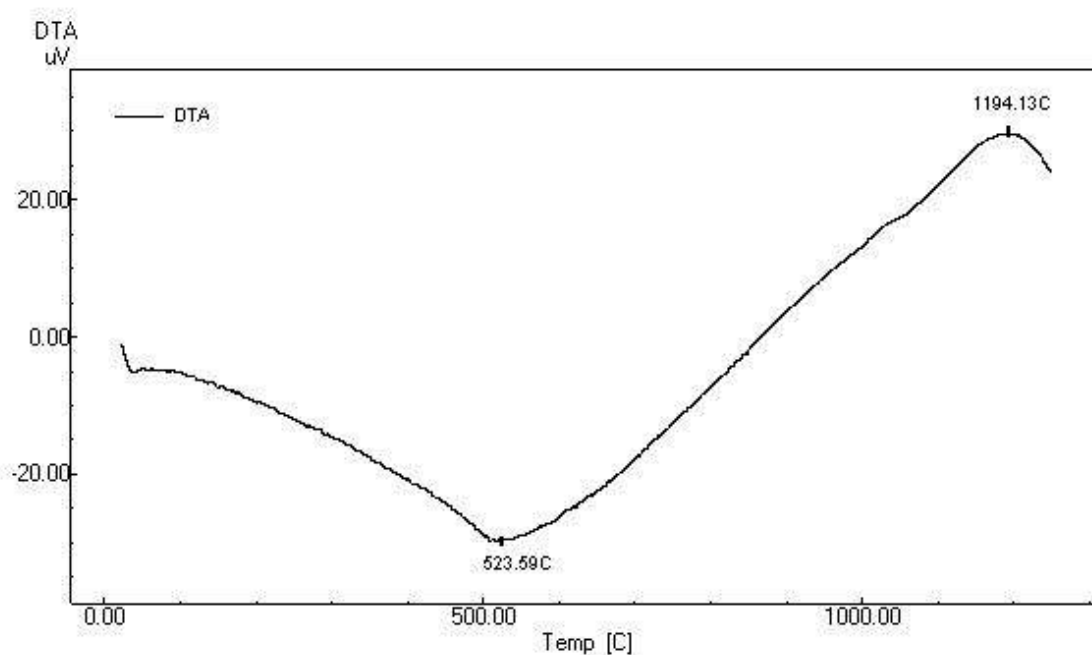


Figura 4.6 – Análise Térmica Diferencial da argila.

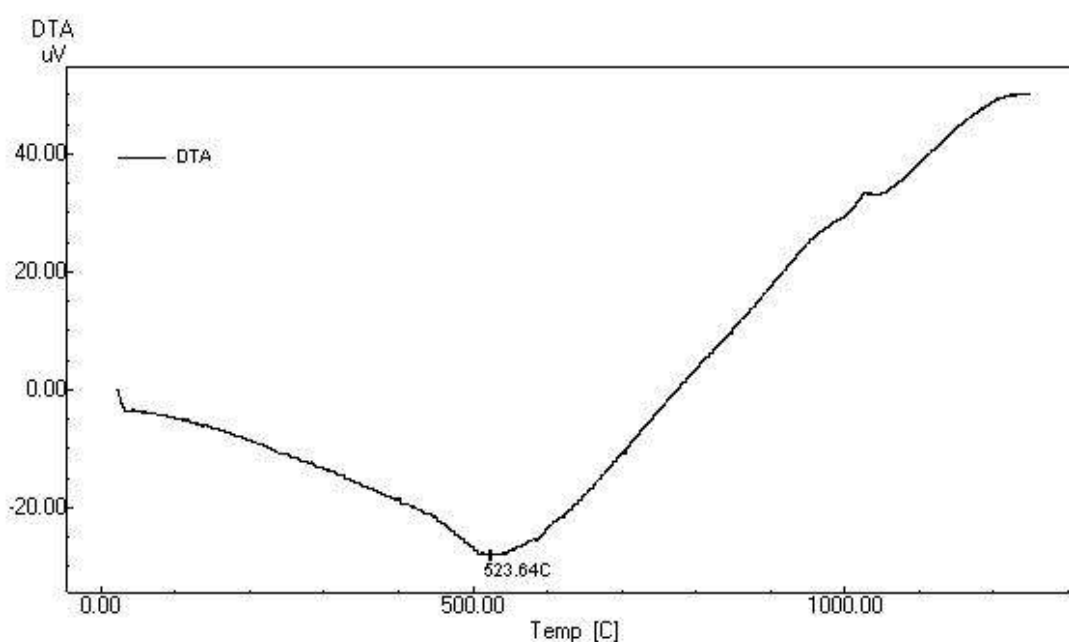


Figura 4.7 – Análise Térmica Diferencial do caulim.

Na figura 4.8 é apresentada a análise térmica diferencial da cinza. Os dois primeiros picos são endotérmicos, referentes a perda de água, confirmando os resultados da curva termogravimétrica. O pico em 809 °C corresponde à decomposição do carbonato de cálcio. A cristalização de uma nova fase pode ser a razão do pico endotérmico a 1097 °C. É possível que essa nova fase seja a leucita (KAlSi_2O_6) identificada no difratograma da amostra DN15. A leucita aparece nas formulações com maior percentual de cinza (15%) e não aparece nas formulações com 10 e 5% do resíduo.

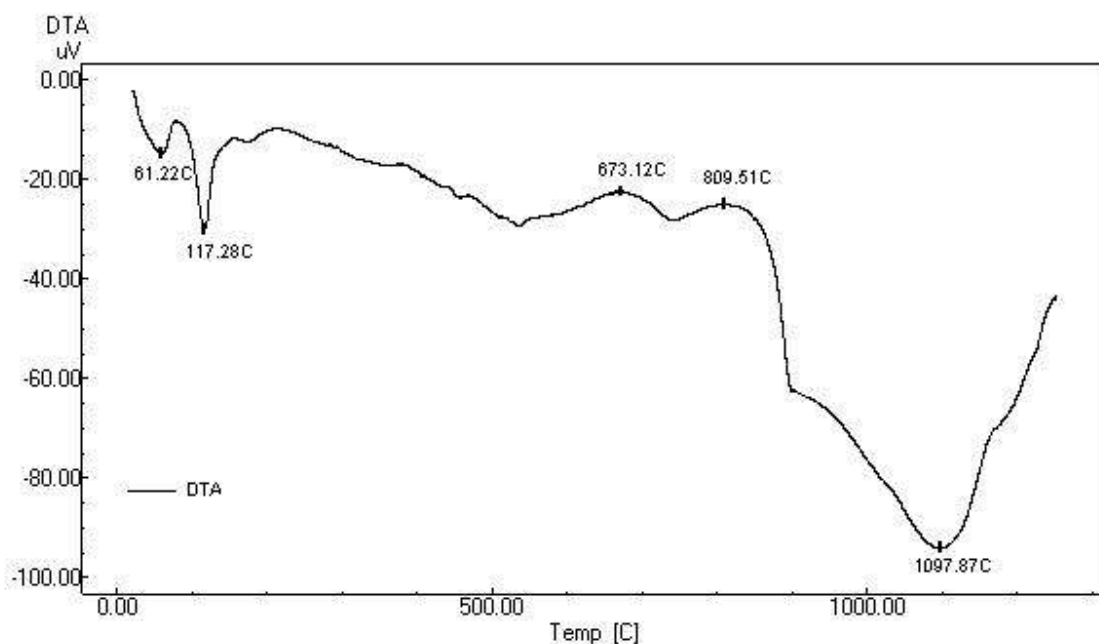


Figura 4.8 – Análise térmica diferencial da cinza.

4.1.4 – Granulometria

Nas figuras 4.9 e 4.10 é exibida a granulometria da argila e do caulim, respectivamente, após a moagem e peneiramento em 325 *mesh*. Observa-se na figura 4.9 que todo o material apresenta faixa granulométrica entre 0.30 μm e 25.00 μm . Podemos notar que 21,15% do material estão abaixo de 2.00 μm classificados como argila pela norma NBR-6502, e todo o restante, ou seja, 78,85% do material encontram-se entre 2.00 μm e 25.00 μm , classificados como silte pela norma NBR-6502. O material possui $D_{\text{médio}} = 6.12 \mu\text{m}$, $D_{10} = 1.05 \mu\text{m}$, $D_{50} = 5.23 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 12.21 \mu\text{m}$. Na figura 4.10 a faixa granulométrica das partículas do caulim está entre 0.30

μm e $25.00 \mu\text{m}$. Neste material, 25,36% estão abaixo de $2.00 \mu\text{m}$, classificados como argila pela norma NBR-6502, e o restante, ou seja, 74,64% entre $2 \mu\text{m}$ e $25.00 \mu\text{m}$, classificados como silte pela norma NBR-6502. A amostra apresenta um $D_{10}= 0.80 \mu\text{m}$, $D_{50}= 4.81 \mu\text{m}$, $D_{90}= 12.62 \mu\text{m}$ e $D_{\text{méd}}= 6.01 \mu\text{m}$.

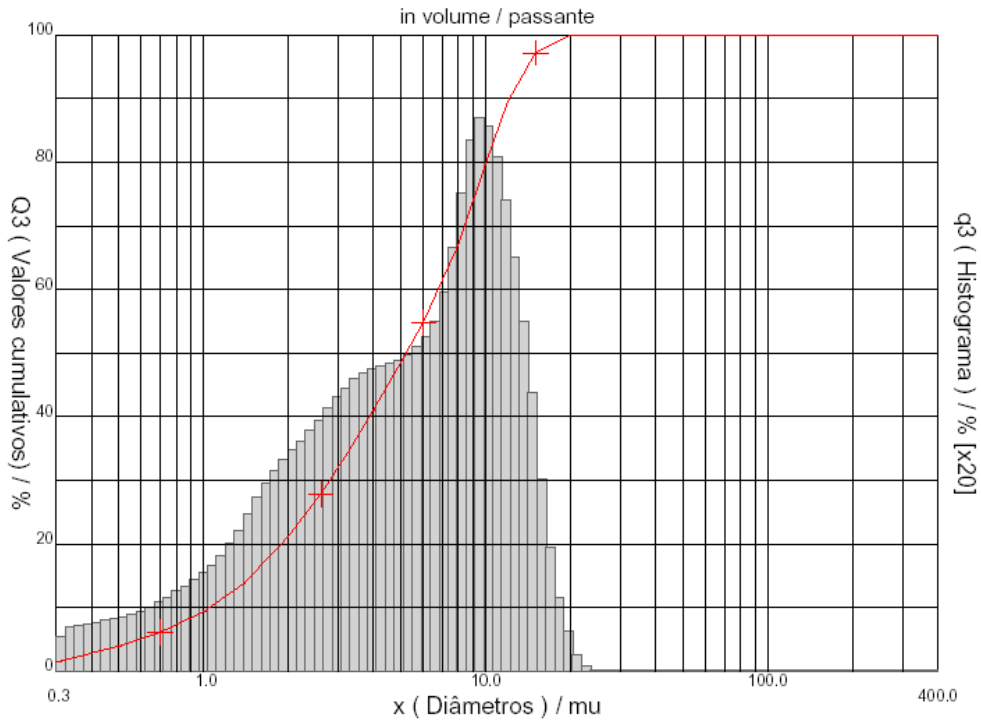


Figura 4.9 – Granulometria da argila

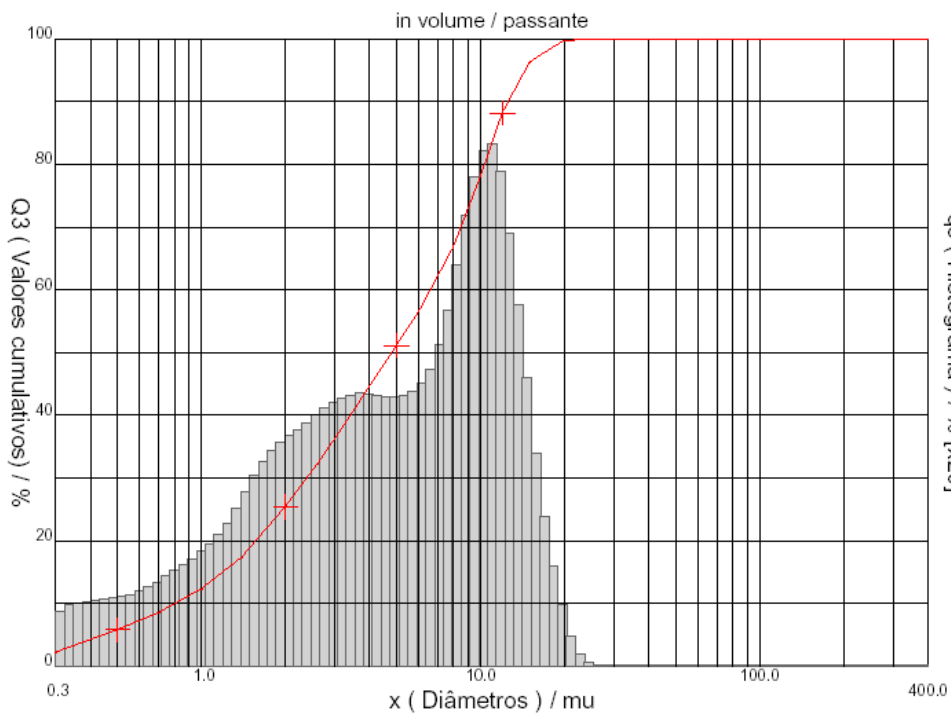


Figura 4.10 – Granulometria do caulim

Na figura 4.11 é mostrada a granulometria da cinza após moagem e peneiramento em 200 *mesh*. O tamanho das partículas está entre 0.30 μm e 32.00 μm e apresenta $D_{\text{médio}} = 11.55 \mu\text{m}$, $D_{10} = 3.15 \mu\text{m}$, $D_{50} = 11.77 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 19.61 \mu\text{m}$.

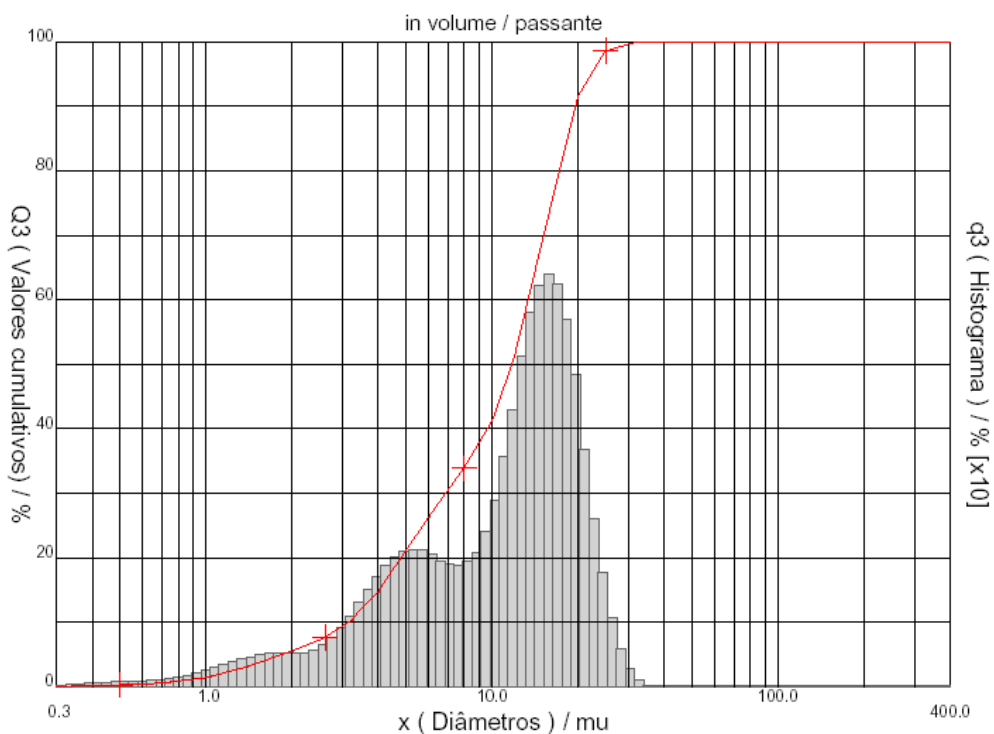


Figura 4.11 – Granulometria da cinza

BIFFI, 2002 afirma que a granulometria da massa cerâmica moída assume notável importância pela influência que 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. BIFFI, 2002 afirma, ainda, que o resíduo de moagem das massas cerâmicas de grés porcelanato deve estar compreendido entre 0,5 e 1,0% em malha 230 *mesh* (44 μm), e que para isso os diâmetros médios das partículas devem estar compreendidos entre 15 e 20 microns.

Estudando o efeito da fração granulométrica $< 2 \mu\text{m}$ no comportamento de queima de uma argila sedimentar caulínica, VIEIRA, et al., 2007, concluíram que a “fração argila” é a principal responsável pela sinterização da argila devido ao tamanho das partículas e predomínio de materiais argilosos. A figura 4.12 mostra a distribuição granulométrica da mistura DN15 com 15 % de cinza, onde 22,12% do

material estão abaixo de $2\ \mu\text{m}$. Esta amostra apresenta $D_{\text{médio}} = 6.93\ \mu\text{m}$, $D_{10} = 0.95\ \mu\text{m}$, $D_{50} = 5.18\ \mu\text{m}$ e $D_{90} = 14.70\ \mu\text{m}$.

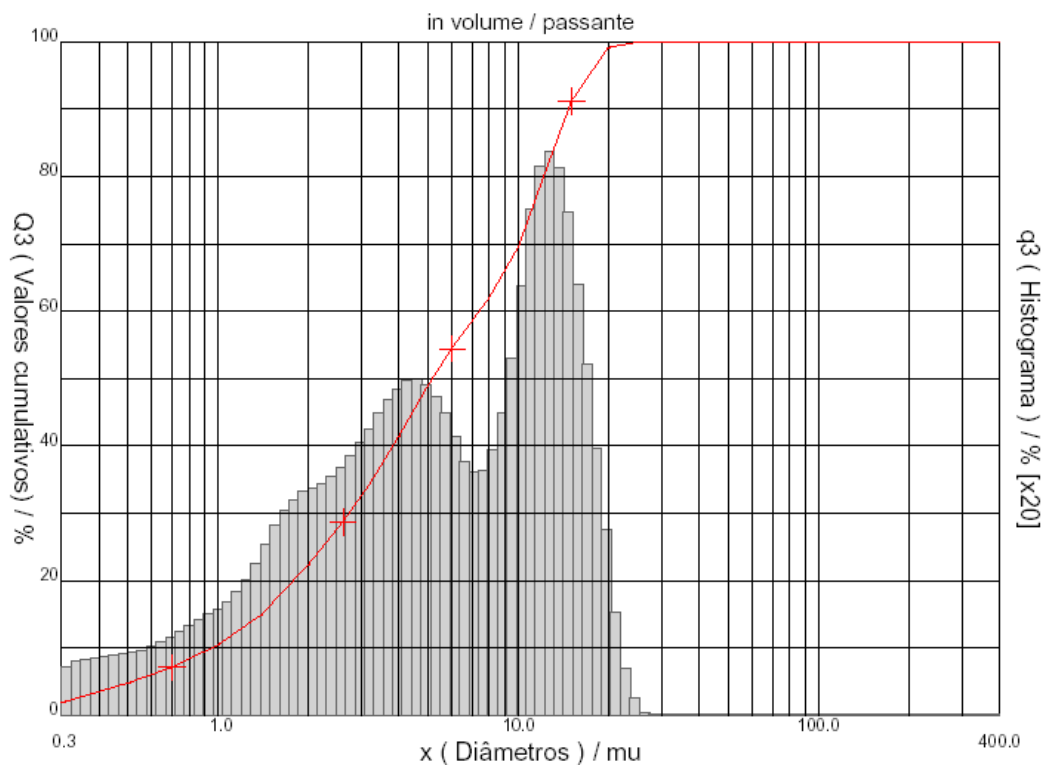


Figura 4.12 – Granulometria da formulação DN15.

Assim, a granulometria das matérias primas encontra-se dentro da faixa especificada para grés porcelanato.

4.1.5 – Dilatometria

Nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 são mostradas as curvas dilatométricas das formulações DN15, DN10 e DN05, respectivamente. Nas três análises, há uma expansão atingindo um pico em $911,91\ ^\circ\text{C}$, para a amostra DN15, em $916,61\ ^\circ\text{C}$, para a amostra DN10 e em $935,32\ ^\circ\text{C}$, para a amostra DN05, e em seguida, as três amostras começam a sofrer uma contração que pode indicar o início da sinterização. A maior quantidade de cinza presente na amostra DN15 fez com que a sinterização, nesta amostra, iniciasse em temperatura menor que a da amostra DN10. A mesma observação pode ser direcionada às amostras DN10 e DN05. A contração segue até o final do ensaio indicando a densificação do material.

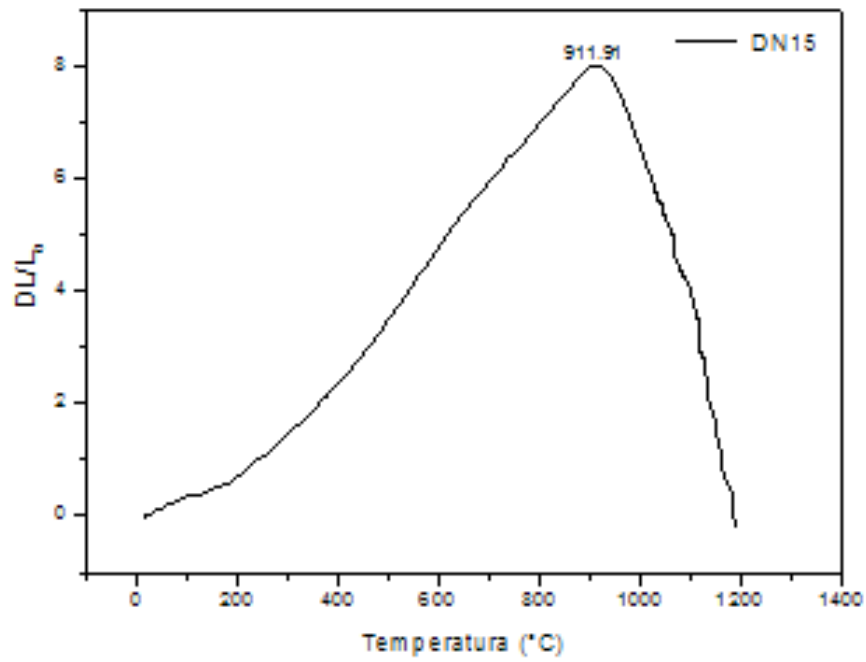


Figura 4.13 – Análise dilatométrica da formulação DN15.

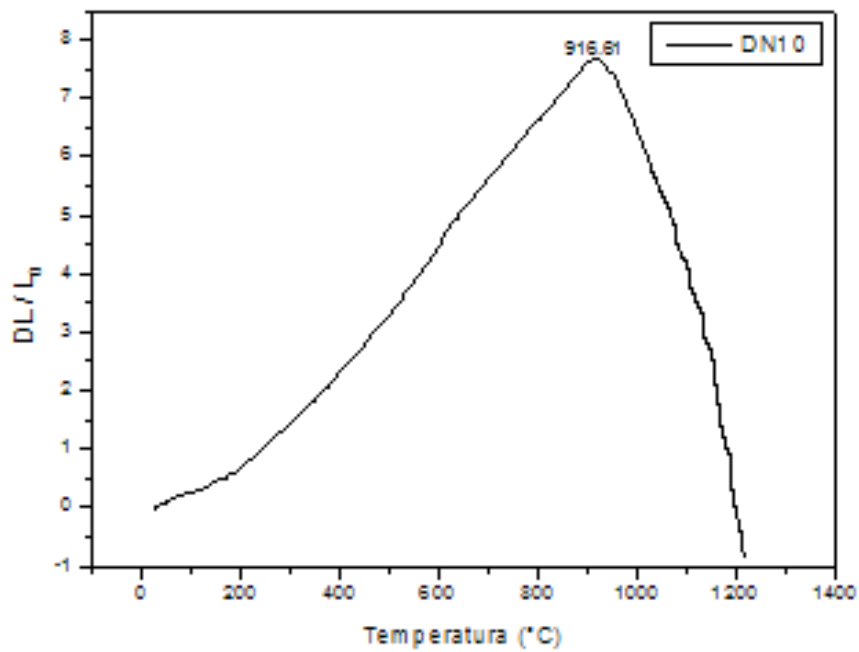


Figura 4.14 – Análise dilatométrica da formulação DN10.

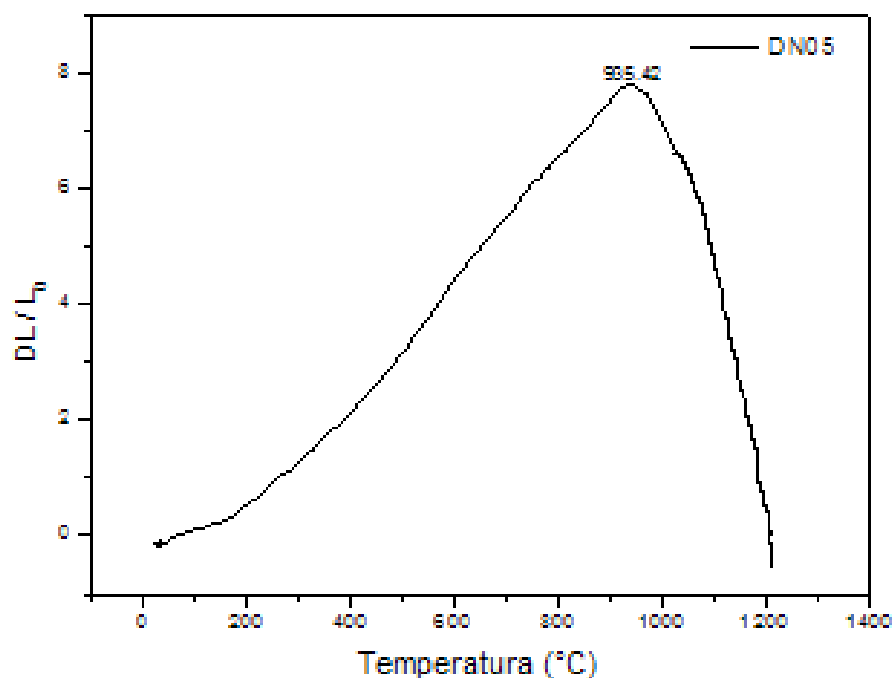


Figura 4.15 – Análise dilatométrica da formulação DN05.

Esse ensaio permite identificar com exatidão o início da sinterização. Assim, pode-se observar que uma maior quantidade de cinza contribui para que a sinterização tenha início antecipadamente, ou seja, em menor temperatura.

4.2 – Caracterizações Dos Corpos De Prova Após Sinterização

4.2.1 – Análise mineralógica por difração de raios X

Nas figuras 4.16, 4.17 e 4.18 são exibidos os gráficos do difratograma de raios X dos corpos de prova sinterizados das formulações DN15, DN10 e DN05, respectivamente. No difratograma da amostra DN15, figura 4.16, aparece como fases principais o quartzo (SiO_2) e a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), juntamente com picos discretos de leucita (KAlSi_2O_6) e um único e discreto pico de cristobalita (SiO_2). A cristobalita é uma fase alotrópica do quartzo e se formou, provavelmente, devido a uma dissolução do quartzo e posterior recristalização. Outra possibilidade para a formação da fase cristobalita é a partir de silício amorfo que não reagiu para formar mulita de acordo com o exposto no apêndice 1.

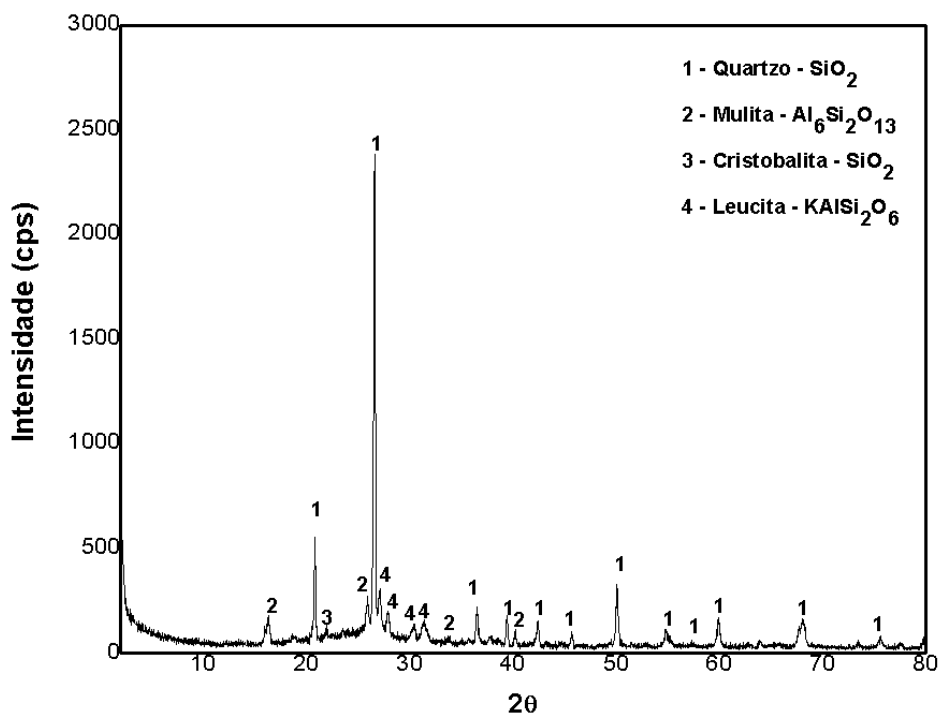


Figura 4.16 – Difratoograma de raios X da amostra DN15 sinterizada a 1200 °C.

Na figura 4.17 é mostrado o difratograma da amostra DN10, onde aparecem as fases do quartzo (SiO_2) e da mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Não foram identificados picos referentes a leucita e a cristobalita nas amostras com 10% de cinzas.

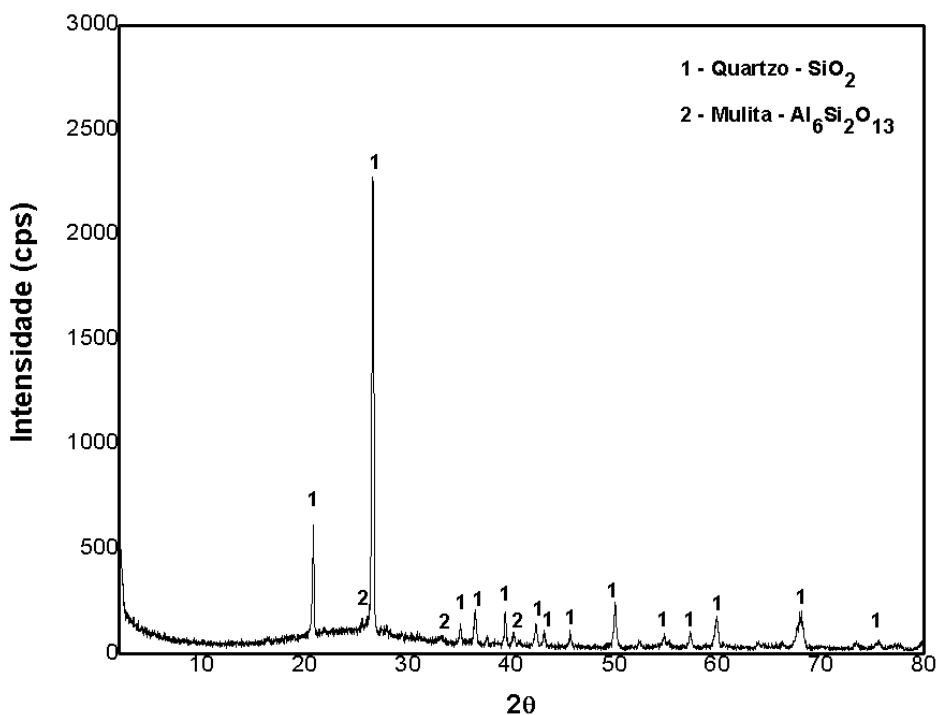


Figura 4.17 – Difratoograma de raios X da amostra DN10 sinterizada a 1200 °C.

Na figura 4.18 é mostrado o difratograma da amostra DN05, onde aparecem as fases do quartzo (SiO_2) e da mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Novamente, não foram identificados picos referentes a leucita e cristobalita. Portanto, pode-se relacionar a formação dessas fases à maior quantidade de cinzas presente na formulação. É possível que a relação quantidade/viscosidade da fase líquida formada (maior quantidade de cinza = menor viscosidade do líquido) tenha influenciado na formação de leucita e cristobalita. É importante ressaltar que essas fases não têm contribuição direta com redução de absorção de água ou aumento de resistência mecânica, que são as principais propriedades desejadas.

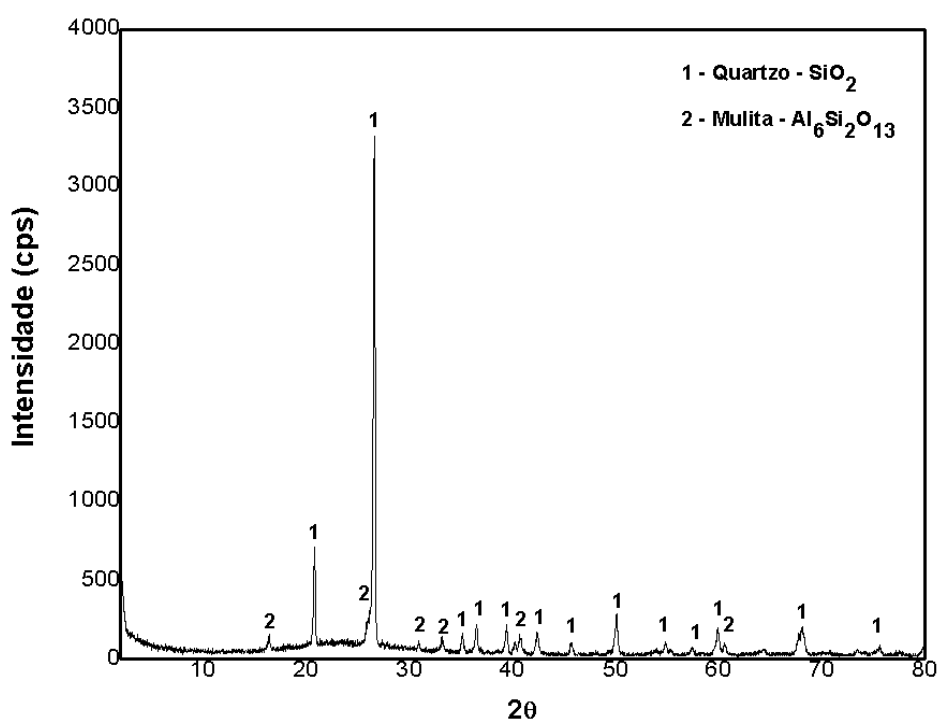


Figura 4.18 – Difratograma de raios X da amostra DN05 sinterizada a 1200 °C.

4.2.2 – Retração linear

A retração linear é a comparação entre o comprimento (maior dimensão) da peça antes da queima e pós 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.

No gráfico da figura 4.19 é mostrada a curva da retração linear dos corpos de prova sinterizados no experimento I. Pode-se observar que quanto menor o percentual de cinza adicionada maior é a retração linear após sinterização, salvo para percentuais de cinza abaixo de 10% onde os corpos de prova com 5% de cinza apresentaram retração linear menor do que os que continham 10% de cinza. Já em relação à temperatura de queima o aumento da retração é proporcional à temperatura, ou seja, as maiores retrações observadas aconteceram nas maiores temperaturas de queima, como já era esperado. Observa-se, ainda, que para percentuais de cinza entre 25 e 30% há expansão linear em todas as temperaturas de queima. Neste experimento a maior retração foi alcançada pela formulação DS10 com 10% de cinza adicionada.

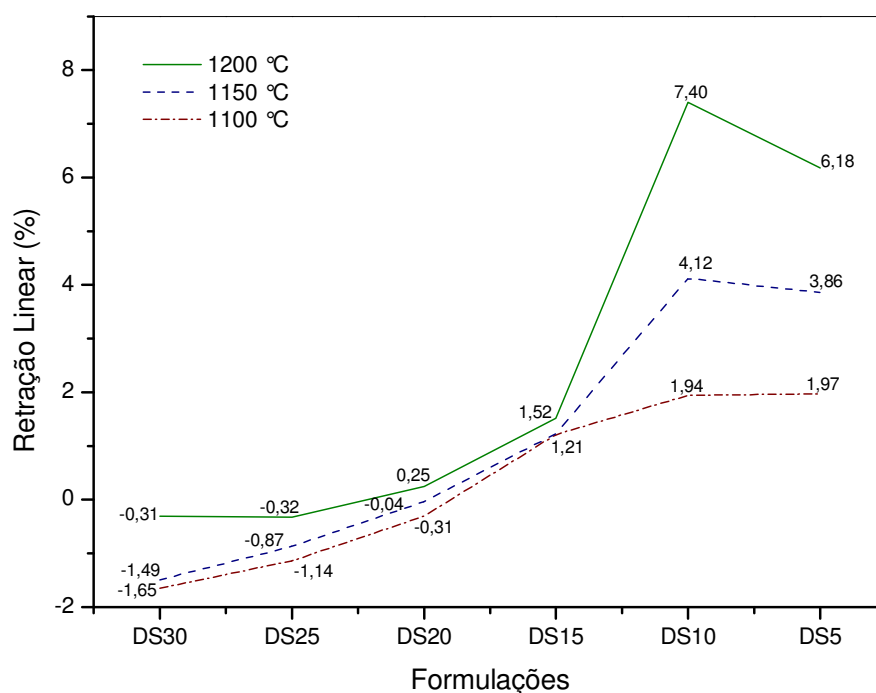


Figura 4.19 – Retração Linear dos corpos de prova no experimento I.

Nos resultados de retração linear do experimento II mostrados no gráfico da figura 4.20 pode-se observar, novamente, que a retração linear é inversamente proporcional à quantidade de cinza adicionada até o percentual de 10%. Abaixo deste percentual a retração linear tende a diminuir. Dentre as formulações estudadas no experimento II, a que apresentou maior retração linear foi a DN8 com 8% de cinza adicionada.

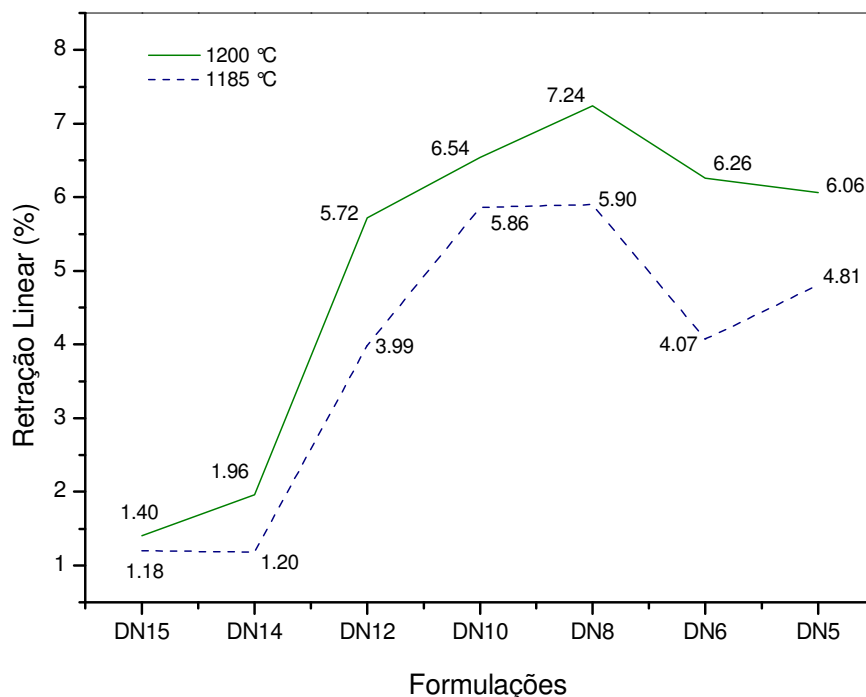


Figura 4.20 – Retração Linear dos corpos de prova no experimento II.

Segundo BIFFI, 2002, para placas cerâmicas tipo porcelanato as retrações lineares, para placas de cores únicas, podem atingir de 8,5 a 9,0 %, enquanto que para as demais o intervalo usual é de 7 a 8 %. Portanto, os valores de retração linear das amostras estão dentro faixa usual das placas cerâmicas para grês porcelanato.

4.2.3 – Absorção de água

O gráfico apresentado na figura 4.21 mostra os resultados da absorção de água dos corpos de prova sinterizados no experimento I. Esses resultados permitem avaliar que quanto maior a temperatura de queima menor é a absorção de água. Percebe-se, também, que em cada temperatura de queima, a absorção diminuiu na medida em que diminuimos o teor de cinza adicionado. Observa-se que, no geral, os resultados de absorção são elevados, salvo para a formulação DS10, com 10% de adição de cinza, sinterizada a 1200 °C, o qual foi obtido o valor médio de 0,31%, que permite classificá-la, quanto à absorção segundo as normas NBR 13817, EN 176 e ISO 13006, como grês porcelanato.

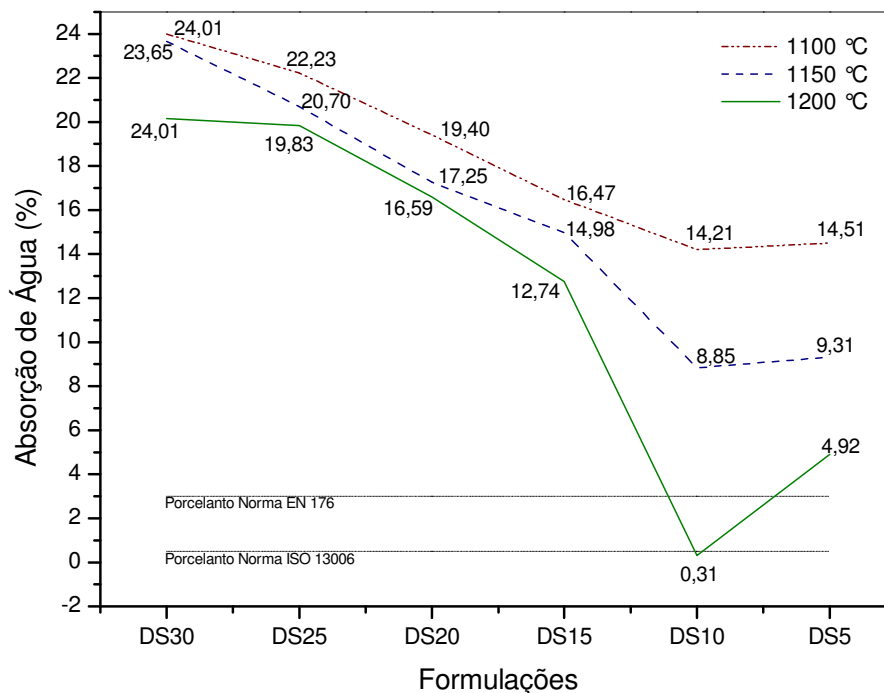


Figura 4.21 - Absorção de Água dos corpos de prova no experimento I.

Na figura 4.22 é exposto o gráfico da absorção de água em função da temperatura de queima para as formulações do experimento II. Observa-se que em ambas as temperaturas de queima a absorção é decrescente para percentuais de cinza entre 15 a 10% e crescente para percentuais de cinza entre 10 e 5%. Pode-se afirmar que os resultados de absorção de água foram melhores para a temperatura de queima a 1200 °C. Os melhores resultados foram obtidos pelas amostras DN12 e DN10, sinterizadas em 1200 °C, com 0,14 e 0,18% de absorção de água, respectivamente, ou seja, abaixo de 0,5%, o que permite classificá-las, quanto à absorção, segundo as normas NBR-13817 e ISO 13006, em grês porcelanato. Na temperatura de queima a 1200 °C apenas a amostra DN15, com 15% de adição de cinza, não obteve absorção abaixo de 3,0%, valor parâmetro, abaixo do qual a norma europeia EN 176 classifica as placas cerâmicas como grês porcelanato. Considerando os parâmetros da ISO 13006 as placas de revestimentos com absorção entre 0,5 e 3,0% são classificadas em revestimento tipo grês (ver tabela 4.2).

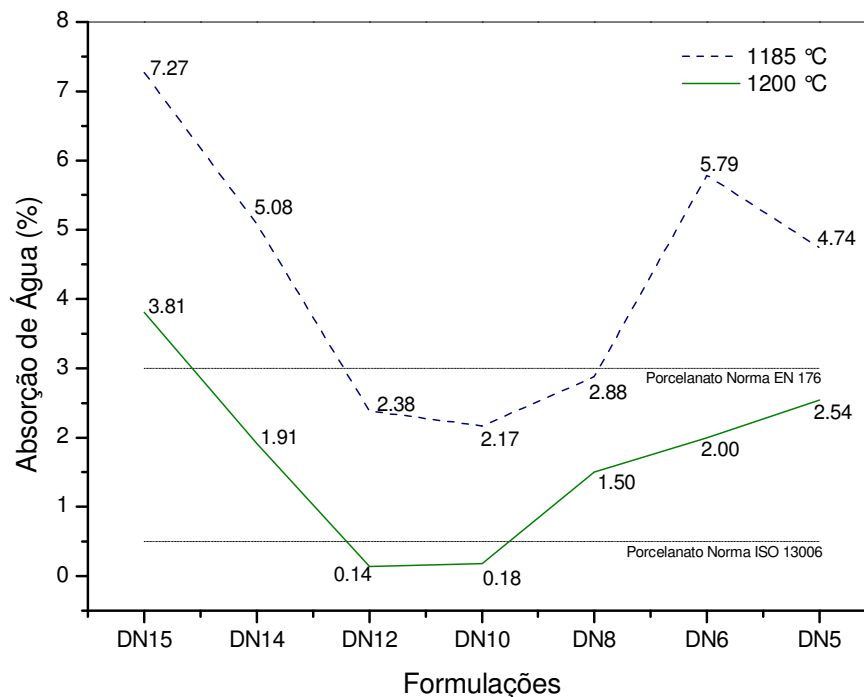


Figura 4.22 – Absorção de Água dos corpos de prova no experimento II.

4.2.4 – Porosidade aparente

A absorção de água fornece uma medida da porosidade: quanto mais baixa a absorção de água, tanto menor é a porosidade e então, tanto maior é a compactação. Este é o dado fundamental, uma vez que a porosidade influencia de modo marcante as características técnicas das placas cerâmicas. (BIFFI, 2002). Deste modo, os resultados da porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados apresentaram analogia em relação aos resultados da absorção de água. No gráfico mostrado na figura 4.23 percebe-se essa analogia, pois as mesmas formulações que apresentaram baixa absorção de água também apresentaram baixa porosidade aparente. Neste gráfico são mostrados os resultados da porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados no experimento I. A amostra DS10, com 10% de adição de cinza, foi a que apresentou menor porosidade, e percebe-se que o grau de redução da porosidade aparente entre as amostras DS15 e DS10 é semelhante ao ocorrido com a absorção de água no experimento I. Este fato aponta para uma maior densificação onde, provavelmente, houve melhor relação quantidade/viscosidade da fase líquida, nas amostras DS10, com 10% de adição de cinza.

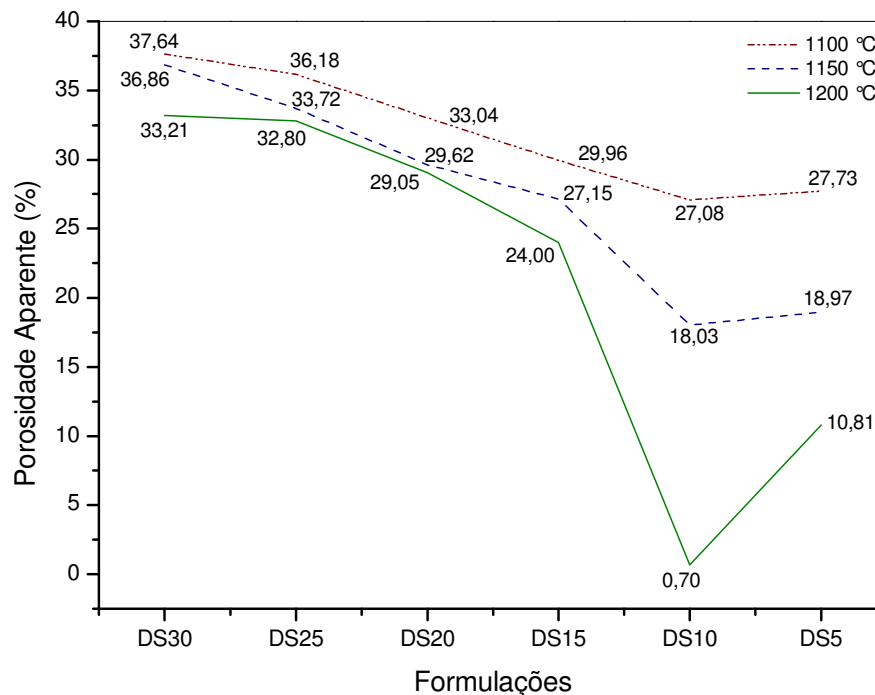


Figura 4.23 - Porosidade Aparente dos corpos de prova do experimento I.

A mesma analogia entre os resultados de porosidade aparente e absorção de água é verificada no experimento II. Na figura 4.24 observa-se o mesmo comportamento decrescente dos valores de porosidade quando a adição de cinza varia entre 15 e 10%, e valores crescentes quando a adição de cinza varia entre 10 e 5%. Os menores valores de porosidade foram obtidos pelas formulações DN12 e DN10 sinterizados a 1200 °C. Na indústria de placas cerâmicas a porosidade permite avaliar a qualidade do produto final, visto que peças que possuam menor porosidade certamente apresentarão melhores propriedades técnicas.

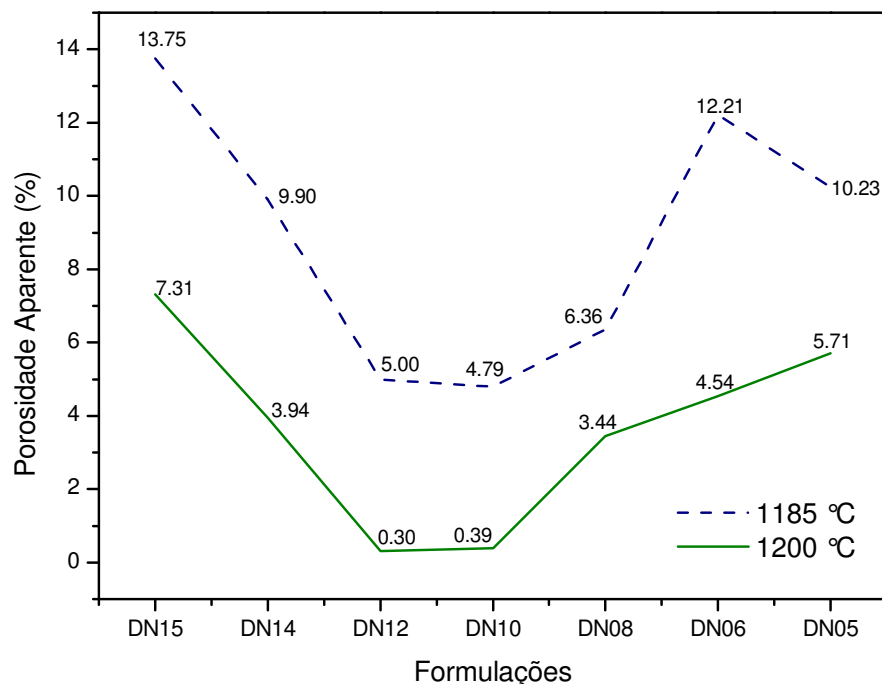


Figura 4.24 – Porosidade Aparente dos corpos de prova do experimento II.

4.2.5 – Tensão De Ruptura À Flexão (TRF)

A TRF foi determinada pelo ensaio de flexão a três pontos nos corpos de prova dos experimentos I e II e os resultados são mostrados a seguir. Na figura 4.25 têm-se os resultados obtidos no experimento I na qual as formulações com percentual de cinza adicionada variam entre 30 e 5% e foram sinterizadas nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C. Na queima em 1100 °C pode-se observar que diminuindo o percentual de cinza adicionada, na faixa entre 30 e 20%, a TRF aumentou uniformemente de 8,71 para 13,02 MPa, e que seguindo a diminuição do percentual de cinza adicionada na faixa entre 20 e 5% a TRF passa a diminuir de maneira praticamente uniforme, de 13,02 para 7,04 MPa. Na queima em 1150 °C a TRF aumenta de 10,86 para 16,10 MPa conforme diminui o percentual de cinza adicionada na faixa entre 30 e 15%, respectivamente, e para adições abaixo deste percentual a TRF permanece praticamente constante com valores os valores 16,10 , 15,94 e 16,01 MPa para 15, 10 e 5% respectivamente. Na queima em 1200 °C verifica-se o aumento da TRF, de 12,00 para 23,73 MPa, a medida que diminui o percentual de cinza adicionada na faixa entre 30 e 10%, e para percentual de cinza

de 5% a TRF diminuiu para 17,46 MPa. Para todas as formulações a resistência à flexão foi maior na queima em 1200 °C, exceto a formulação DS20 que obteve melhor resultado na queima em 1150 °C.

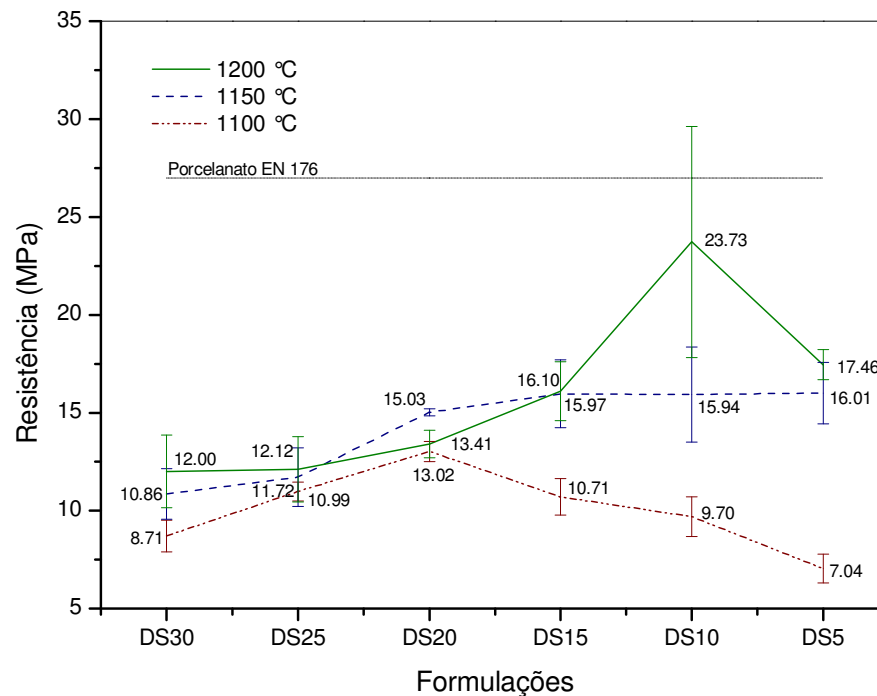


Figura 4.25 - Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) dos corpos de prova do experimento I.

Na figura 4.26 são mostrados os resultados de resistência à flexão dos corpos de prova sinterizados no experimento II, com percentuais de cinza adicionada entre 15 e 5% e queimados nas temperaturas de 1185 e 1200 °C. Observa-se que para todas as formulações os resultados foram melhores nas queimas em 1200 °C. Percebe-se também que a resistência à flexão aumenta quando o percentual de cinza adicionada se aproxima de 10%, tanto de 15 para 10% quanto de 5 para 10%. A formulação DN10 obteve o resultado mais expressivo, atingindo a média de 40,77 MPa seguido da formulação DN12 com média de 32,40 MPa. Estas duas formulações estão dentro da faixa de classificação quanto à resistência à flexão da norma europeia EN 100 para grês porcelanato, que especifica resistência à flexão acima de 27 MPa.

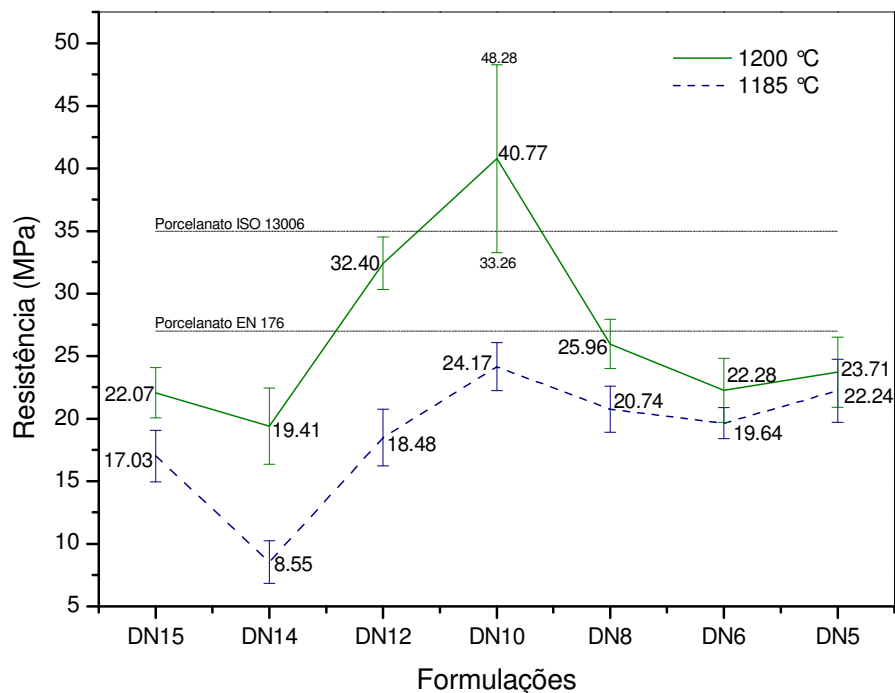


Figura 4.26 – Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) dos corpos de prova do experimento II.

A ISO 13006 determina que, para os porcelanatos, a resistência à flexão deve ser igual ou maior que 35 MPa e a formulação DN10 atende a essa especificação. Já para as placas cerâmicas tipo grês a resistência à flexão mínima exigida é 30 MPa e a formulação DN12 atende ao referido parâmetro. Portanto, as formulações DN10 e DN12 se destacam em resistência à flexão atingindo resultados que permitem classificá-las com grês porcelanato e gres, respectivamente, que são as placas cerâmicas em que o uso de fundentes, em sua produção, é indispensável.

4.2.6 – Microscopia Eletrônica Por Varredura (MEV)

Na figura 4.27 é apresentada, com aumento de 100x, a microscopia de superfície dos corpos de prova das formulações DS10 (a) e DN10 (b), respectivamente, ambas sinterizadas em 1200 °C. Essas duas formulações são idênticas quanto às proporções das matérias primas e foram sinterizadas na mesma temperatura. Pode-se notar o aspecto mais uniforme da amostra da formulação DN10 em relação à amostra DS10. Este fato pode ser explicado pela diferença no

processo de mistura das matérias primas, em que para as amostras DN10 do experimento II foi utilizado um processo mecânico através de um moinho tipo periquito. Já as amostras DS10 foram misturadas manualmente. Esta diferença no processo de mistura certamente teve influência na homogeneização das massas antes da queima e, conseqüentemente, a sinterização ocorreu de forma diferente para as duas amostras.

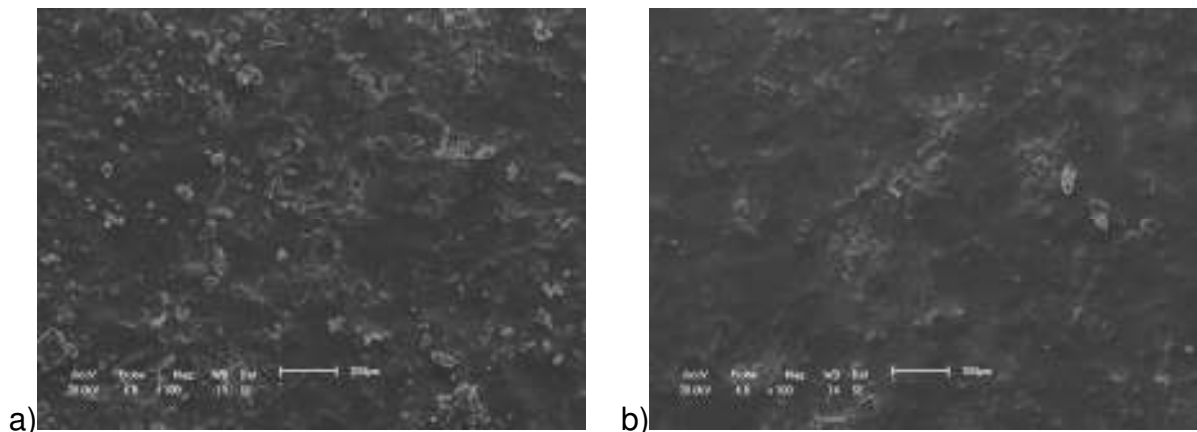


Figura 4.27 – Superfície de um corpo de prova das formulações DS10 (a) e DN10 (b) sinterizadas a 1200 °C, com aumento de 100x.

Na figura 4.28 é apresentada, com aumento de 500x, a micrografia de superfície das mesmas amostras da figura 4.24. É possível notar, com essa ampliação, maior quantidade de imperfeições superficiais nas amostras DS10 (a) em relação às amostras DN10 (b).

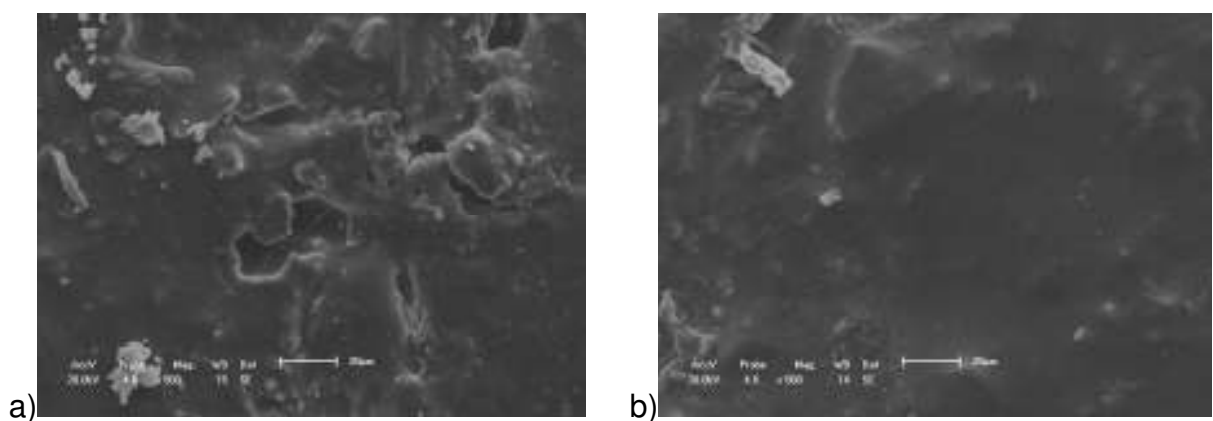


Figura 4.28 – Superfície de um corpo de prova das formulações DS10 (a) e DN10 (b) sinterizadas a 1200 °C, com aumento de 500x.

Essas imperfeições dão às amostras DS10 uma superfície mais rugosa, facilmente perceptível ao tato, e um aspecto levemente pigmentado. Imperfeições

nas peças cerâmicas podem provocar concentração de tensões que dão início ao aparecimento de trincas, diminuindo a resistência mecânica.

A seguir são mostradas as figuras referentes à microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova após sinterização. Nas figuras de 4.29 a 4.32 são exibidas a superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN15 (com 15% de adição de cinza), após ataque químico com HF a 2%.

Na figura 4.29 é possível observar a distribuição dos poros em meio à fase vítrea. Nas figuras 4.30 e 4.31 pode-se verificar que esses poros têm formato irregular e que não são isolados, ou seja, existe comunicação entre eles. Esse fato pode explicar a maior absorção de água das amostras com 15% de cinzas em comparação com as amostras com 10% e 5% de cinzas.

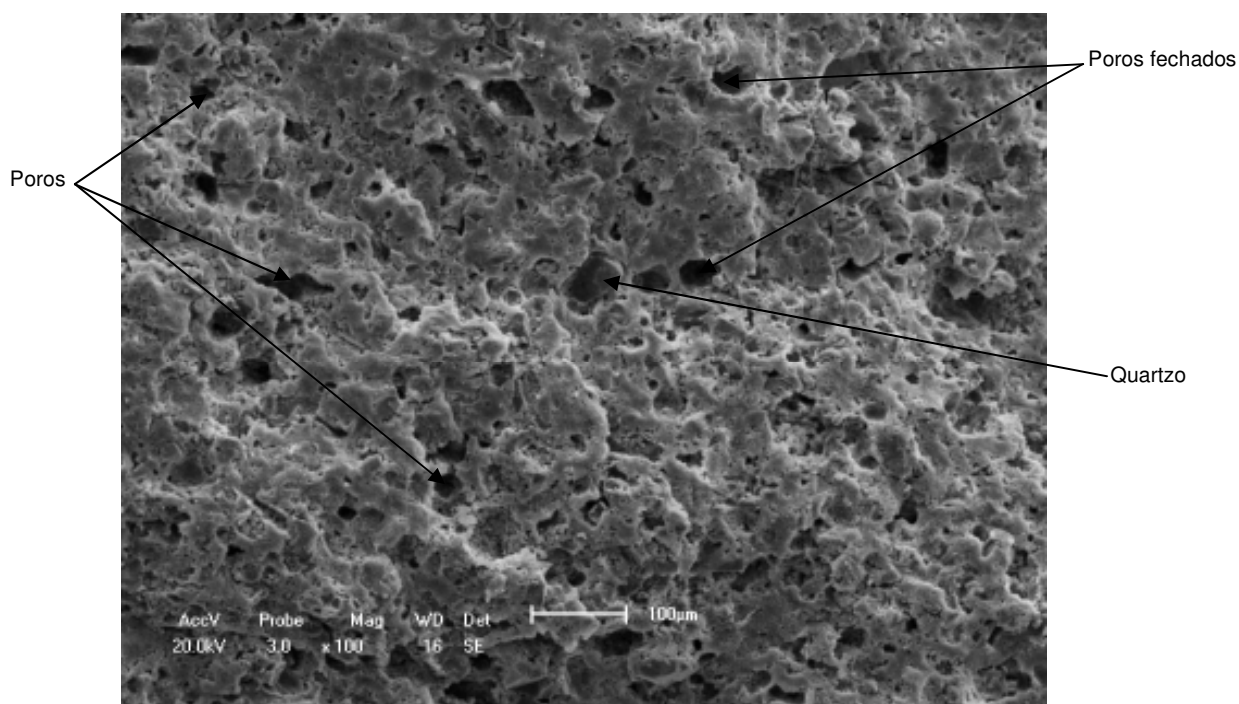


Figura 4.29 – Superfície de fratura de um corpo de prova da formulação DN15, com aumento de 100x.

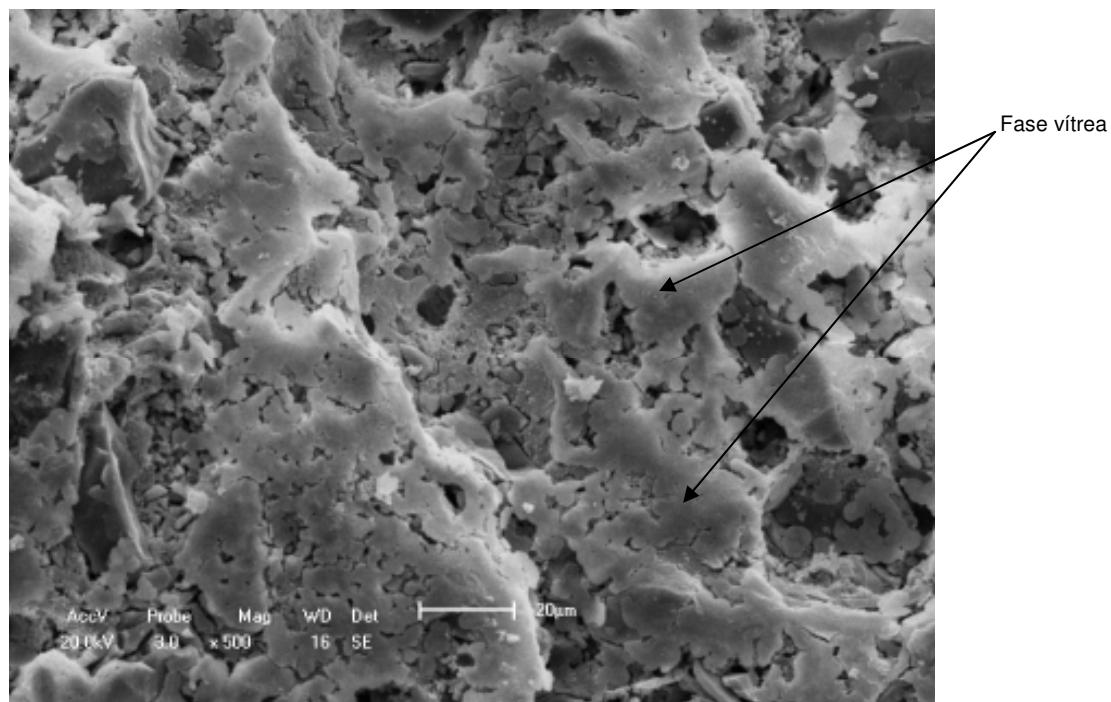


Figura 4.30 – Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN15, com aumento de 500x.

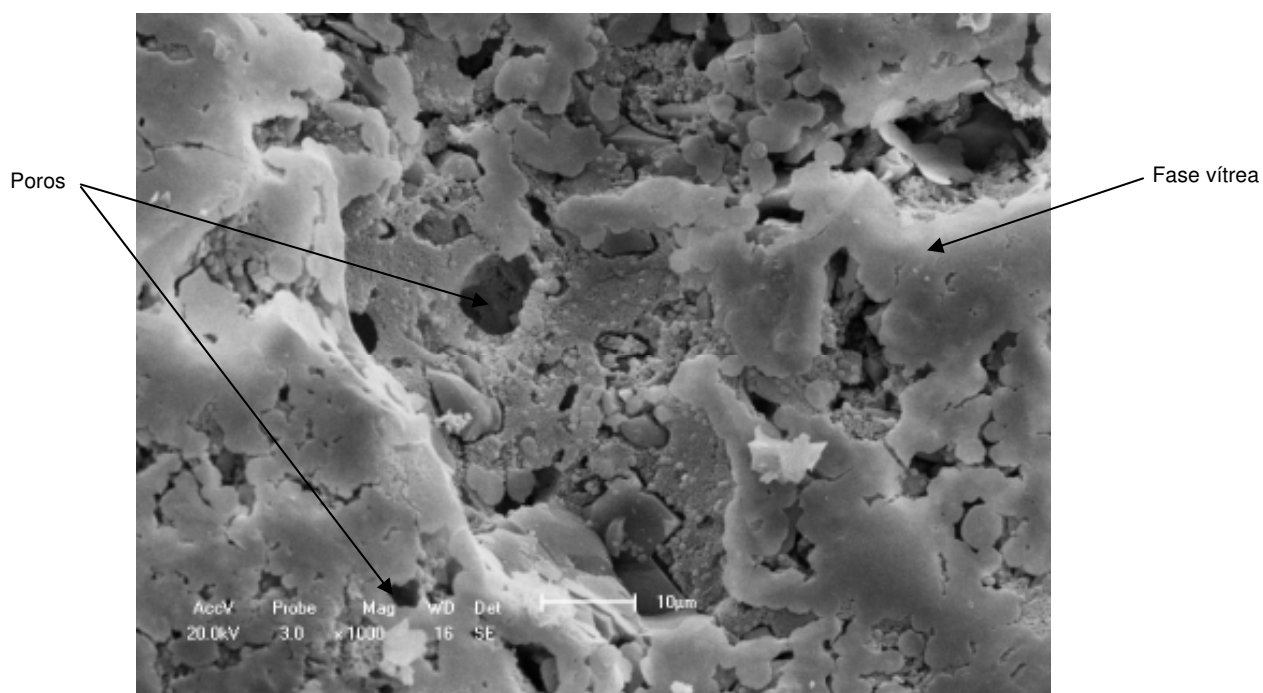


Figura 4.31 – Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN15, com aumento de 1000x.

Na figura 4.32 é mostrado o detalhe de uma partícula de quartzo “imersa” em fase vítrea. Podem ser observadas microfissuras em torno da partícula resultantes, provavelmente, de contrações térmicas diferenciadas, ou possivelmente, pelo esforço de “arrancamento” no momento da fratura. Foi identificado, nos pontos

A e B, o Si como principal elemento, o que permite afirmar que se trata de uma partícula de quartzo. No ponto C aparece o Al e o Si como principais constituintes, e em menor escala aparece o K. Esses elementos dão indícios da presença de mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e leucita (KAlSi_2O_6) identificadas no difratograma de raios X. Não foi observada a presença de cristais aciculares na amostra indicando que provavelmente não houve a formação de mulita secundária ou, se houve, foi em quantidade discreta. Esse fato pode justificar a menor resistência à flexão dos corpos de prova da formulação DN15, com 15% de adição de cinza.

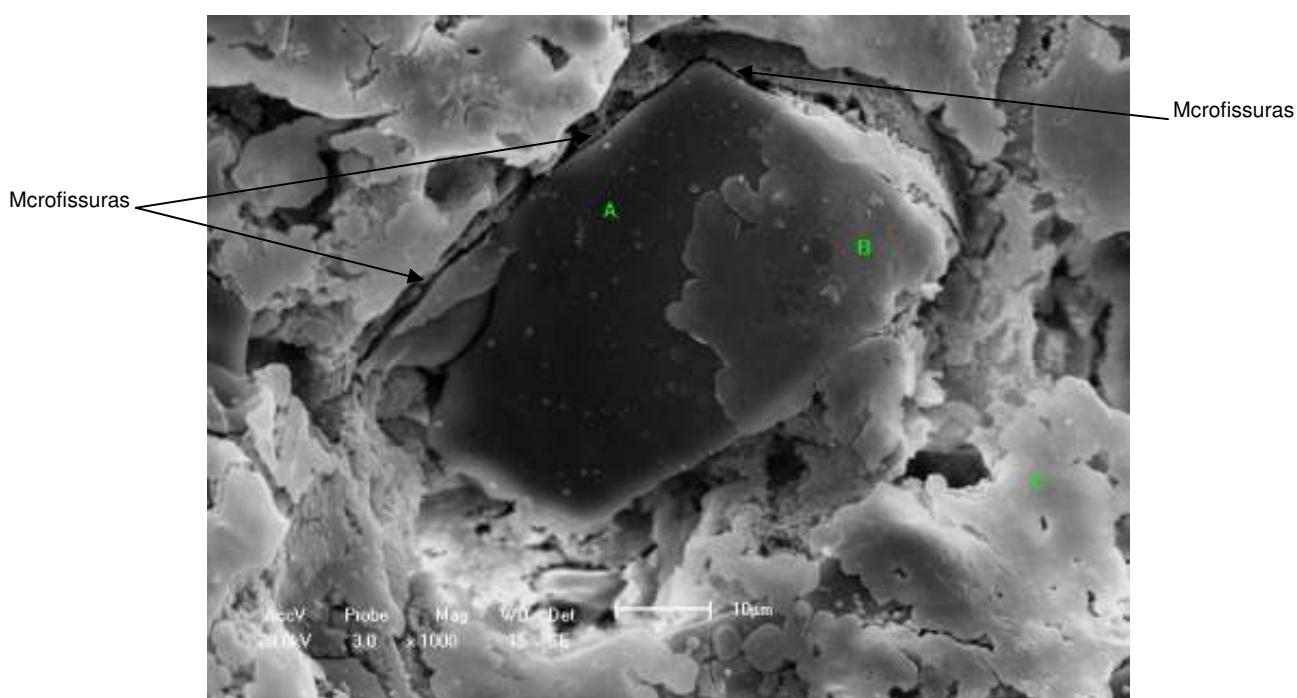


Figura 4.32 – Detalhe de uma partícula de quartzo “imersa” em fase vítrea no corpo de prova da formulação DN15, com aumento de 1000x.

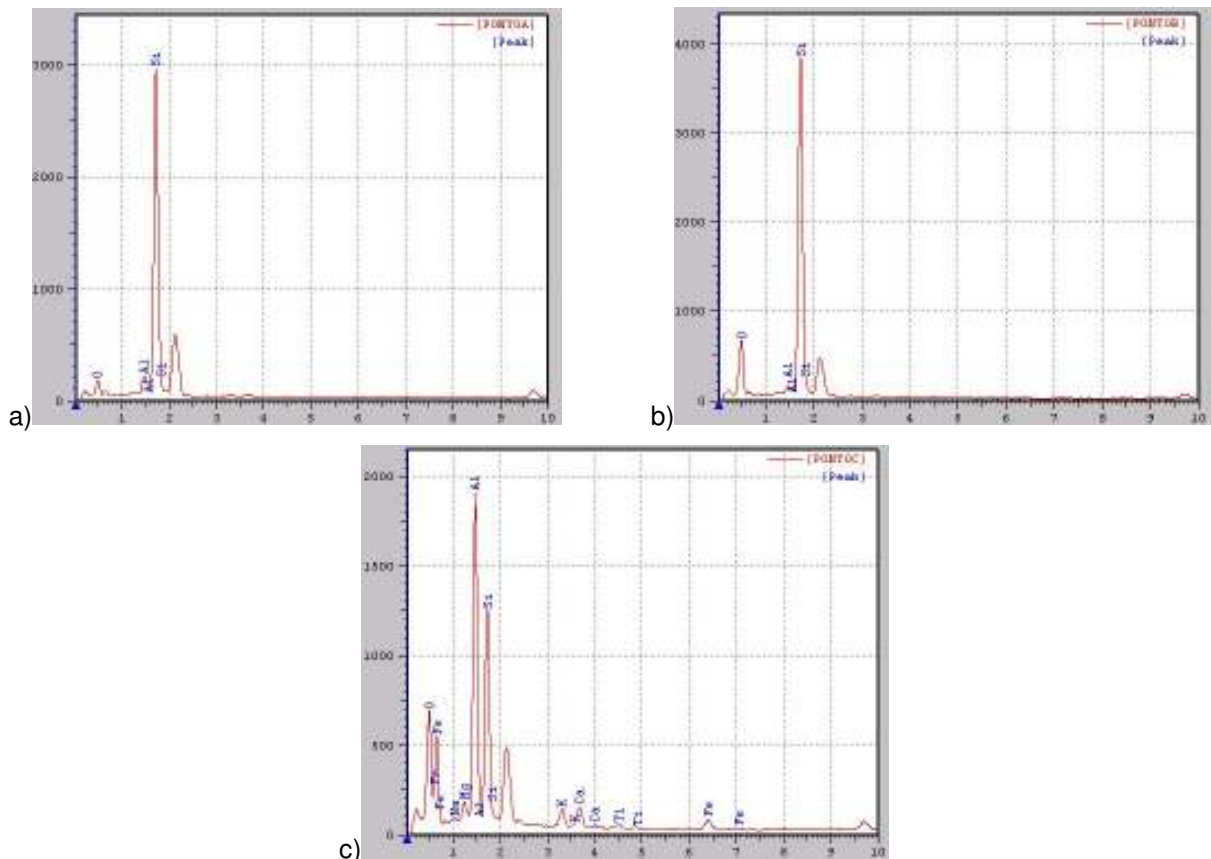


Figura 4.33 – Identificação por EDS dos elementos presentes nos pontos A (a), B (b) e C (c).

Nas figuras de 4.34 a 4.37 é exibida a micrografia por MEV da superfície de fratura dos corpos de prova da formulação DN10 (com 10% de adição de cinza) após ataque químico com HF a 2%. Na figura 4.34 é mostrada, com um aumento de 100x, a superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN10 (com 10% de adição de cinza). Pode-se observar a existência de poros de geometria esférica e isolados, juntamente com partículas de quartzo com diâmetros da ordem de 30 μm . Esses poros (esféricos e isolados), geralmente são formados por eliminação de gases e não contribuem significativamente para o aumento da absorção de água, pois estão isolados no interior da fase vítrea. Percebe-se, também, algumas cavidades originadas por *pull-out* (arrancamento).

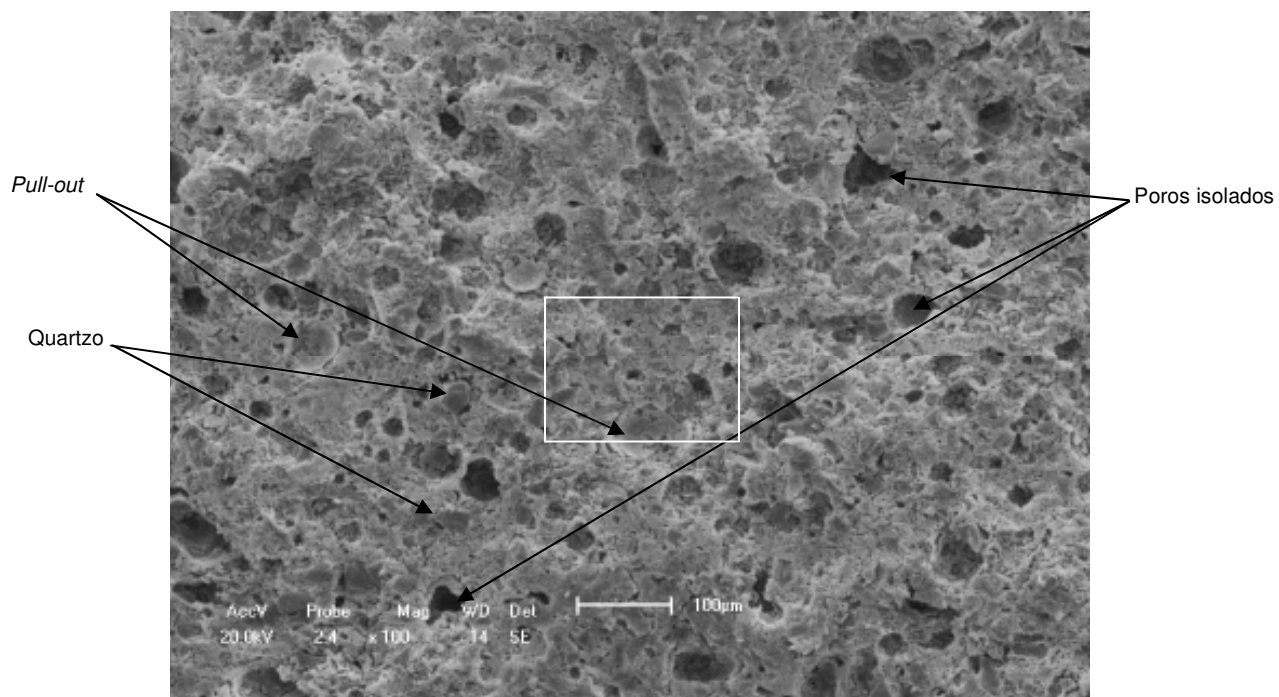


Figura 4.34 – Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 100x.

A figura 4.35 é uma ampliação, em 500x, do retângulo em destaque na figura 4.34, onde se pode observar com mais detalhes as partículas de quartzo. Percebe-se em torno destas partículas “cavidades” de vazio entre a superfície da partícula e a fase vizinha, resultado da remoção de fase vítrea devido ao ataque com HF a 2%. Este fato é mais bem visualizado nas figuras 4.36 e 4.37.

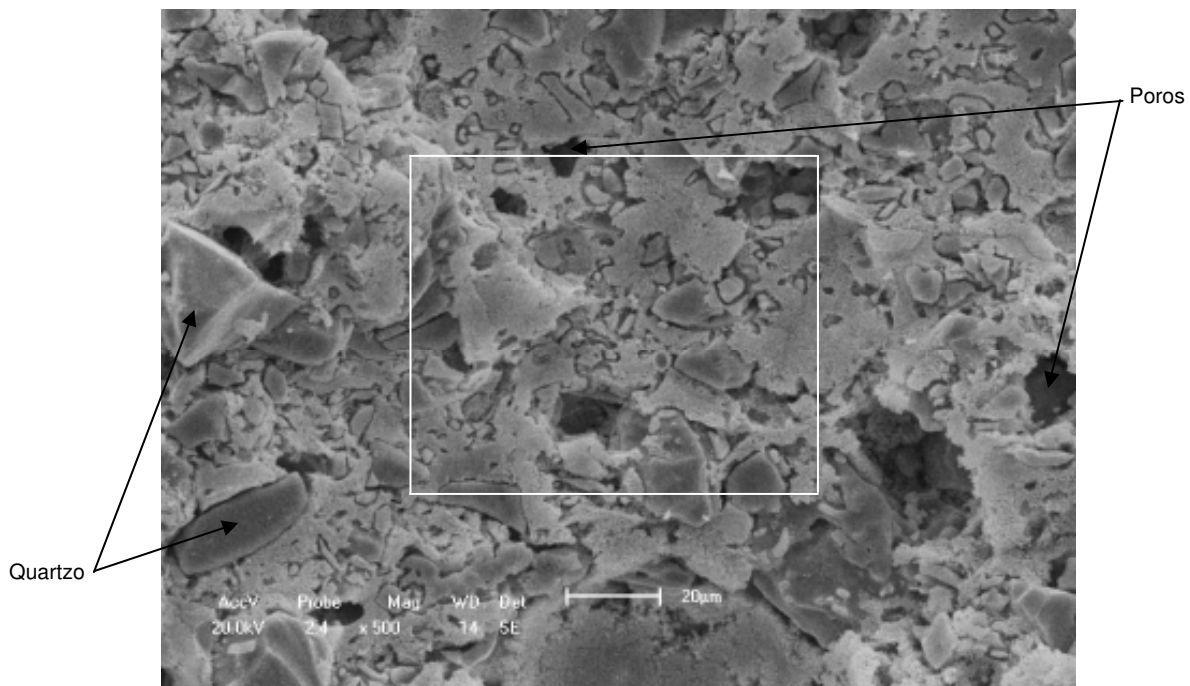


Figura 4.35 – Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 500x.

A figura 4.36 é uma ampliação, em 1000x, do retângulo em destaque na figura 4.35. Foi observada a presença de cristais aciculares na fase existente na região entre as partículas de quartzo. Esses cristais aciculares estão em detalhe nas figuras 4.37 e 4.38.

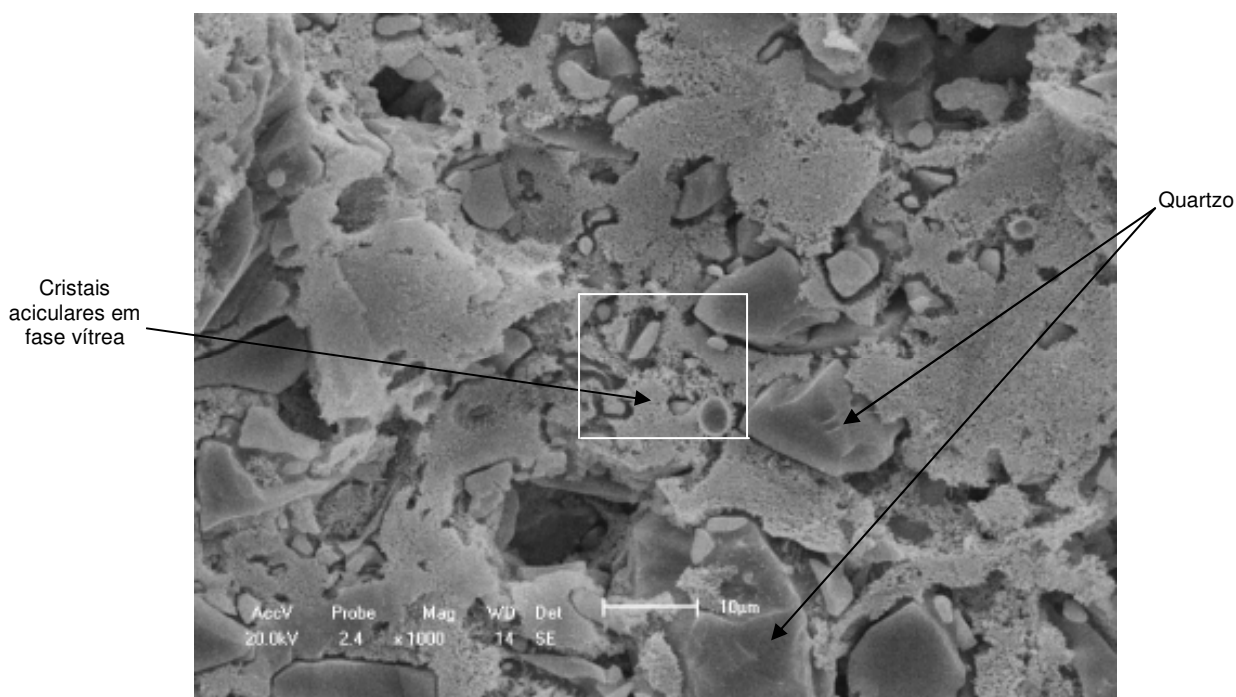


Figura 4.36 – Detalhe da superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 1000x.

A figura 4.37 é uma ampliação, em 5000x, do retângulo em destaque na figura 4.36. Aqui é possível observar com detalhe as “cavidades” de vazios entre o quartzo e a fase vizinha comentado na figura 4.35. Foram observados cristais aciculares ratificando a formação de mulita secundária.

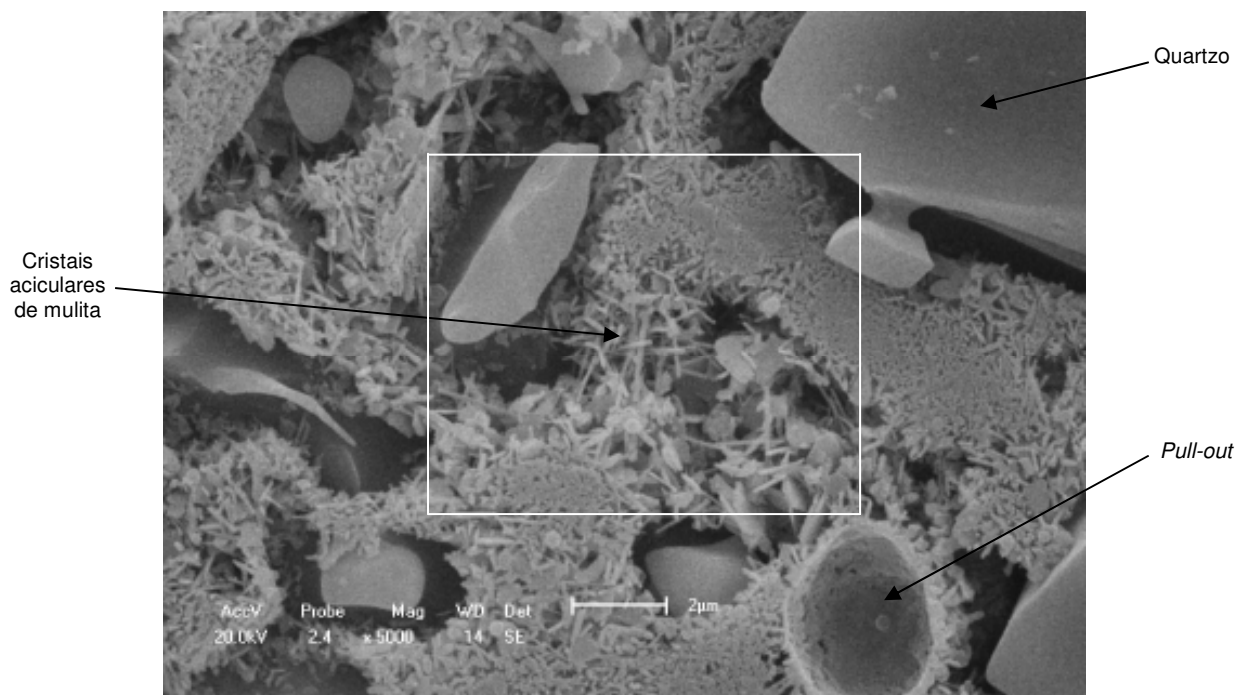


Figura 4.37 – Detalhe das partículas de quartzo e cristais aciculares do corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 5000x.

Na figura 4.38 é mostrada, com aumento de 10000x, a região demarcada pelo retângulo na figura 4.37, onde aparecem em detalhe os cristais aciculares de mulita imersos em fase vítrea.

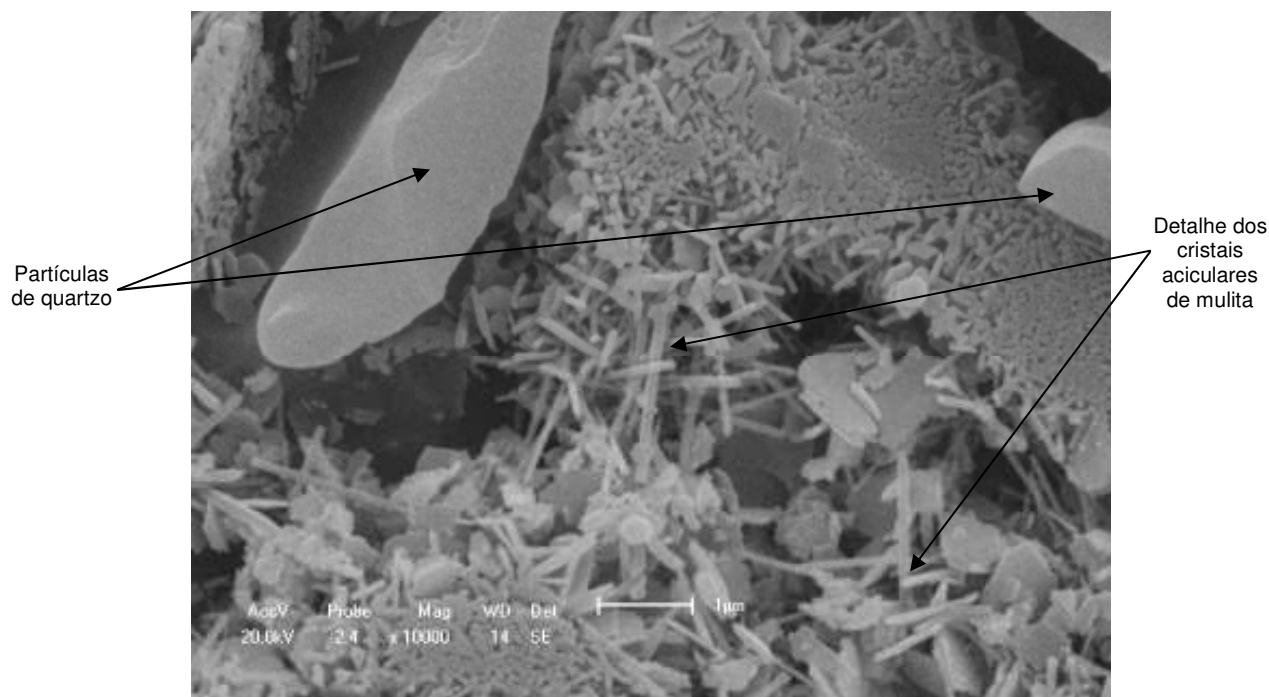


Figura 4.38 – Detalhe das partículas de quartzo e cristais aciculares de mulita no corpo de prova da formulação DN10, com aumento de 10000x.

Nas figuras de 4.39 a 4.42 são exibidas a micrografia por MEV da superfície de fratura dos corpos de prova da formulação DN05 (com 5% de adição de cinza) após ataque químico com HF a 2%. Na figura 4.39 aparece, com aumento de 100x, a superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN05. Podem-se identificar poros fechados e isolados, bem como partículas de quartzo com tamanho máximo aproximado de 30 a 35 µm.

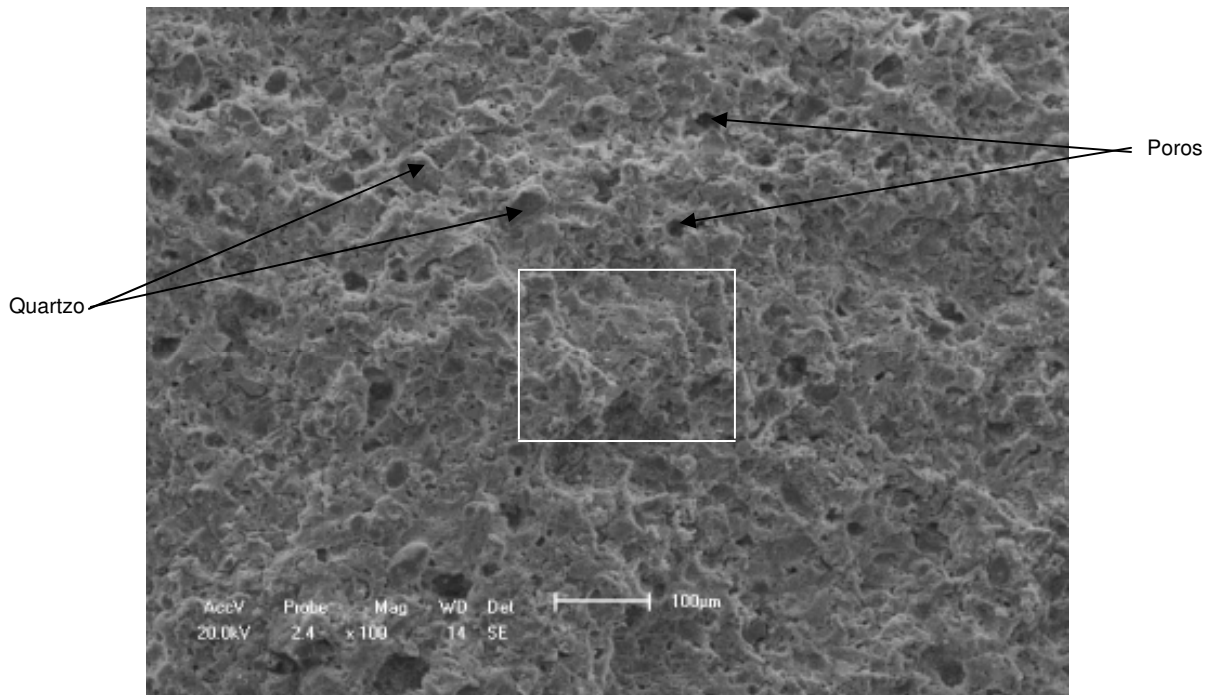


Figura 4.39 – Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN05, com aumento de 100x.

Na figura 4.40 aparece, com aumento de 500x, a região demarcada pelo retângulo na figura 4.39. Observam-se partículas de quartzo e, também, a região onde aparecem cristais aciculares de mulita (em detalhe nas figuras 4.41 e 4.42).

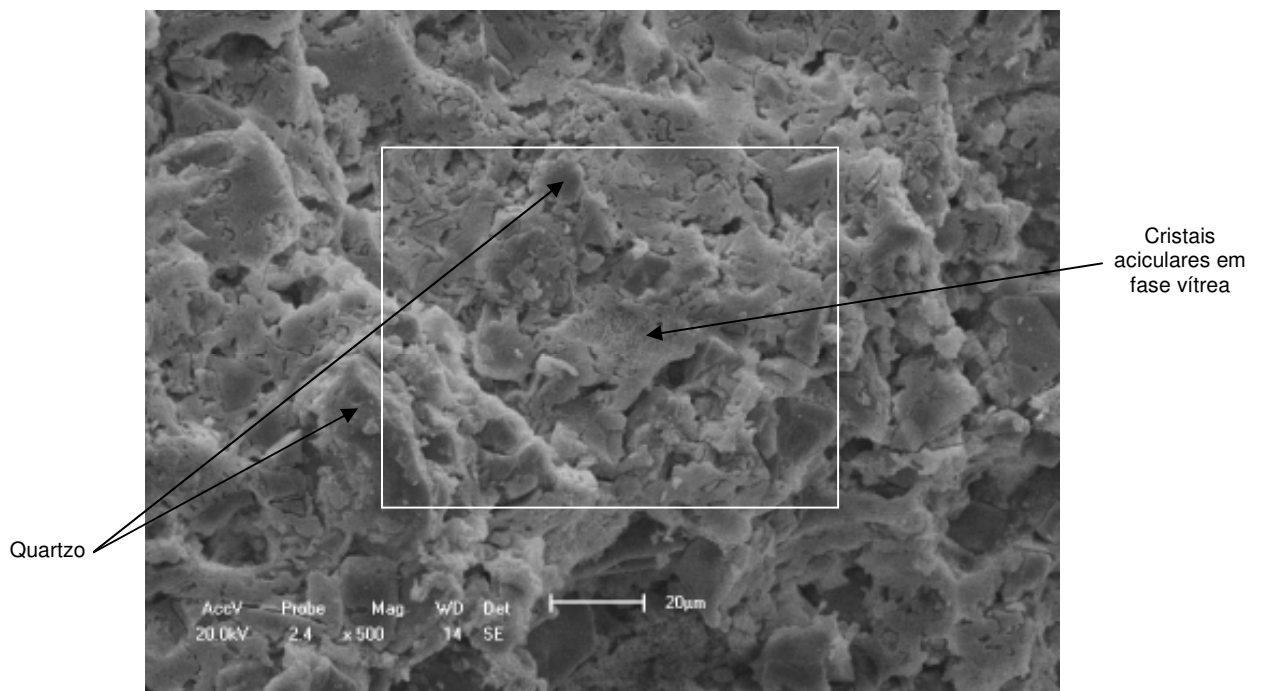


Figura 4.40 – Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN05, com aumento de 500x.

Na figura 4.41 é ampliada, para um aumento de 1000x, a região demarcada pelo retângulo na figura 4.40, onde são mais bem visualizados os cristais aciculares de mulita.

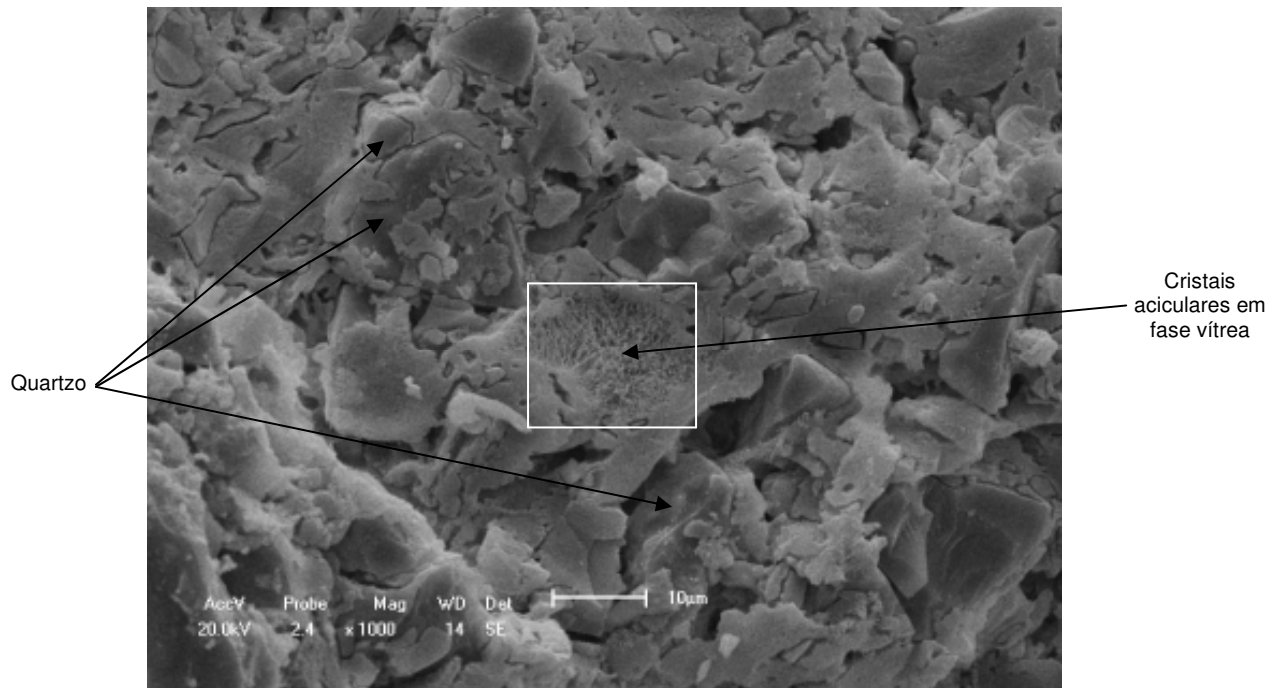


Figura 4.41 – Superfície de fratura do corpo de prova da formulação DN05, com aumento de 1000x.

A figura 4.42 é uma ampliação ainda mais detalhada, para um aumento de 5000x, da região demarcada pelo retângulo na figura 4.41. Aqui é possível ver em detalhes os cristais aciculares de mulita. Mesmo com a presença destes cristais aciculares da mulita secundária a resistência à flexão média, para esta formulação, ficou bem abaixo da média da resistência obtida pelas amostras da formulação DN10.

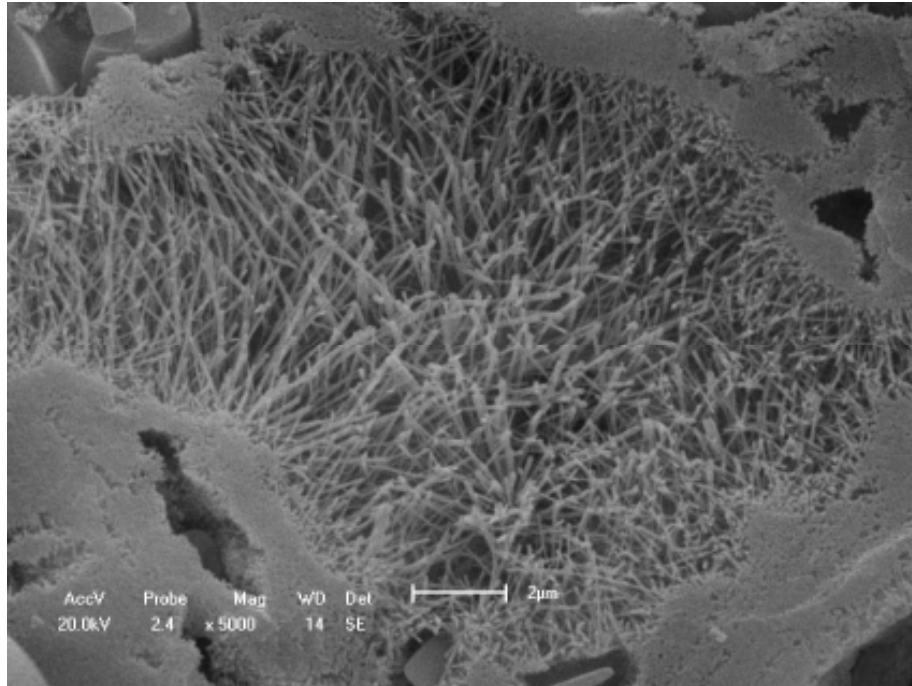


Figura 4.42 – Detalhe dos cristais aciculares de mulita no corpo de prova da formulação DN05, com aumento de 5000x.

5 - CONCLUSÕES

A cinza da casca de café apresentou características de material fundente durante a queima, promovendo fase líquida e contribuindo para a densificação do material.

Por ter alta concentração de elementos fundentes, principalmente K_2O , a cinza da casca de café promoveu grande quantidade de fase líquida de modo que pequenas variações quantitativas, da ordem de 1%, foram suficientes para alterar as características da peça cerâmica após queima.

Os corpos de prova queimados a 1200 °C obtiveram, em todas as formulações, melhores propriedades técnicas, em comparação à queima a 1100 °C, 1150 °C e 1185 °C.

A homogeneidade da mistura dos pós influenciou significativamente os resultados quando comparados os dois experimentos realizados.

Os resultados de absorção de água das amostras do experimento II, queimados a 1200°C, foram satisfatórios com destaque para as formulações DN12, DN10, DN08, DN06 e DN05, com os respectivos valores 0,14; 0,18; 1,50; 2,00 e 2,54%.

A formulação DN10, com 10% de adição de cinza, após queima a 1200 °C, obteve resultados de absorção de água (0,18%) e resistência mecânica à flexão (40,77 MPa) que permitem classificar o material como grês porcelanato conforme as normas internacionais EN 176 e ISO 13006, bem como pela NBR-15463 (parâmetros para porcelanato esmaltado).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após este estudo pode-se listar as seguintes sugestões para trabalhos futuros.

1. Caracterização química e mineralógica das cinzas da casca de café das diversas regiões produtoras, a fim de se conhecer as variações de composição química e fases cristalinas deste resíduo.
2. Incorporação de cinzas da casca de café em massas para outras ramificações da indústria cerâmica, como cerâmica vermelha ou cerâmica branca.
3. Incorporação de cinzas da casca de café em massas cerâmicas utilizadas na indústria cerâmica de porcelanatos, em substituição ao feldspato.

7 - REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rochas e Solos. ABNT NBR-6502/1995.

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 Ensaios. ABNT NBR-13.818/1997.

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

ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café. História.
<http://www.abic.com.br/scafe_historia.html#cafe_brasil>. Acesso em: 10 out. 2009.

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

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

BORLINI, M.C., MENDONÇA, J.L.C.C., VIEIRA, C.M.F., MONTEIRO, S.N.. Influência da temperatura de Sinterização nas Propriedades Físicas, Mecânicas e Microestruturais de Cerâmica Vermelha Incorporada com Cinza de Bagaço de Cana de Açúcar. Revista Matéria, v.11, n.4, pp.435-443, 2006.

CASAGRANDE, M.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. Cerâmica Industrial, v.1 pp.34-42, 2008.

CHATTERJEE, A., CHITWADGI, S., KULKARNI, M., KAVIRAJ, A.K..Efeito da Razão entre Feldspatos Sódicos e Potássicos no Desenvolvimento de Fases e Microestrutura de Porcelanatos Queimados. Cerâmica Industrial, v.6 pp.23-26, 2001.

DANTAS, A.P.A., ACCHAR, W.. Utilização de Resíduos de Rochas Ornamentais em Cerâmica Branca. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2008.

DUTRA, R.P.S., NASCIMENTO, R.M., GOMES, U.U.. Efeito da velocidade de aquecimento nas Propriedades de Produtos da Cerâmica Estrutural. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007.

FARIAS, T.M.B., WATANABE, S.. Estudo das Propriedades termoluminescentes e de Absorção Ótica de oito Variedades de Quartzo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.

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

LUCENA, M.M., MARTINELLI, A.E., NASCIMENTO, R.M.. Efeito da Introdução de Resíduo de Cinza de Forno Cerâmico em Massa para Cerâmica Estrutural. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007.

LUZ, A.P., RIBEIRO, S.. Uso de Pó de Vidro Como Fundente para a Produção de Grês Porcelanato. Revista Matéria, v.13 pp.96-103, 2008.

MODESTO, C., BRISTOT, V., MENEGALI, G., BRIDA, M., MAZZUCCO, M., MAZON, A., BORBA, G., VIRTUOSO, J., GASTALDON, M., OLIVEIRA, A.P.N.. Obtenção e Caracterização de materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais. Cerâmica Industrial, v.4 pp.14-18, 2003.

- MORAIS, 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.
- OLIVEIRA, A.P.N.. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. Cerâmica Industrial, v.3 pp.34-41, 1998.
- PEREZ, F.. Fundentes: Como Escolher e Como Usar. Cerâmica Industrial, v.4 pp.31-35, 2008.
- PINHEIRO, A.S., NASCIMENTO, R.M., MARTINELLI, A.E.. Produção de Grês porcelanato a partir de Matérias Primas do Rio Grande do Norte e Queima a Gás Natural. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2006.
- PUREZA, J.C.C., VICENZI, J., BERGMANN, C.P.. Utilização de Resíduos de Baixa Granulometria como Matéria Prima na Produção de Cerâmica Vermelha: considerações Quanto o Mecanismo de Sinterização. Cerâmica Industrial, v.3 pp.27-33, 2007.
- RESTREPO, J.J., DINGER, D.R. Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais Usando a Análise Dilatométrica. Cerâmica Industrial, v.8, pp.37-48, 2003.
- RIBEIRO, M.J.P.M., ABRANTES, J.C.C.. Moagem em moinho de bolas: Estudo de Algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. Cerâmica Industrial, v.2 pp.7-11, 2001.
- RIBEIRO, M.J., VENTURA, J.M., LABRINCHA, J.A. A Atomização com Processo de Obtenção de Pós para Indústria Cerâmica. Cerâmica Industrial, v.5 pp.34-40, 2001.
- RODRIGUEZ, A.M., PIANARO, S.A., BERG, E.A.T., SANTOS, A.H.. Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato. Cerâmica Industrial. V.1 pp.33-38, 2004.
- SAENGER, M., HARTGE, E.U., WERTHER, J., OGADA, T., SIAGI, Z.. Combustion of coffee husks. Renewable Energy, v.23 pp. 103-121, 2001.
- 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.
- SILVA, J.B., HOTZA, D., SEGADÃES, A.M., ACCHAR, W.. Incorporação de Lama de Mármore e Granito em Massas Argilosas. Cerâmica, v.51 pp.325-330, 2005.
- SOUZA, L.L., ACCHAR, W.. Aproveitamento de Resíduo de Caulim em Cerâmica Branca. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007.
- 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.
- VEGRO, C.L.R., CARVALHO, F.C.. Disponibilidade e Utilização de Resíduos Gerados no Processamento Agroindustrial do Café. XXXI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural – SOBER, Ilhéus-Ba, 1993.
- 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.

8 - Apêndices

8.1 – Apêndice 1 – Reações Químicas e Físicas Durante a Queima

Neste apêndice são abordadas as principais reações que ocorrem durante a queima das peças de porcelanato.

A partir do início do processo de queima, o primeiro fenômeno que ocorre com o material argiloso é a eliminação da água livre (água fisicamente ligada à argila) apresentando uma perda de massa, sem retração, devido à eliminação da água presa nos poros da peça. Diferentemente, a eliminação da água adsorvida é, geralmente, associada a uma retração a qual varia de acordo com o argilomineral predominante. (DUTRA, 2007).

Entre 250 °C e 300 °C pode-se ter a liberação das oxidrilas dos hidróxidos (como o hidróxido de alumínio) e dos 400 °C aos 650 °C, a eliminação da água de constituição, ou estrutural, dos diversos minerais argilosos. (SANTOS, 2001 apud. DUTRA, 2007). Nas massas de porcelanato o principal argilomineral é a caulinita que ao perder água de constituição assume a forma de metacaulinita.

De acordo com FARIAS, 2008, o quartzo- α é estável até a temperatura de 573 °C, acima da qual ocorre a transformação alotrópica para quartzo- β . Na forma alfa o quartzo possui estrutura romboédrica, e sua forma beta possui estrutura hexagonal.

De acordo com CHAKRAVORTY e CHOSH apud. RETRESPO, 2003, quando a metacaulinita é aquecida a 980 °C, ela se decompõe em uma fase minoritária conhecida como espinélio Si-Al ou mulita cúbica, em uma fase minoritária de mulita ortorrômbica primária fracamente cristalina e uma fase de silicatos de alumínio amorfos, devido à presença de álcalis e SiO₂ amorfo. Essa afirmação é ratificada por SANTOS et al., 2006, citando que BRINDLEY e NAKAHIRA aqueceram metacaulinita na faixa de 850 °C a 925 °C e caracterizaram a transformação desta em um espinélio Si-Al e em sílica não-cristalina (amorfa). Já COMER apud. SANTOS et al., 2006, aqueceu caulinitas com poucos e com muitos defeitos estruturais e caracterizou as fases metacaulinita, espinélio Si-Al e mulita ortorrômbica. Segundo RETRESPO, 2003, ao se continuar aquecendo, o espinélio Si-Al e os silicatos de alumínio amorfos produzem dois tipos de mulita. O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150 °C e 1250 °C e a mulita

secundária nucleia e cresce lentamente a partir da fase de silicato de alumínio amorfo. SCHROEDER e GUERTIN apud. RETRESPO, 2003, mostraram que a mulita secundária somente se cristaliza a partir do material fundido. As duas mulitas produzidas através destes dois mecanismos são diferentes. A mulita formada a partir do espinélio Si-Al, chamada mulita primária, forma blocos grandes e cristais lamelares e pouco contribui para o aumento da resistência mecânica das peças de porcelana. Já a mulita secundária tem formato de cristais aciculares, ou em forma de agulhas, que ajudam a reforçar o sistema da mesma forma que as fibras reforçam os compósitos. A difração de raios X não distingue estas duas formas de mulita, contudo, a microscopia eletrônica de varredura pode fazê-lo facilmente. (RETRESPO, 2003).

As agulhas de mulita secundária formam estrutura semelhante a árvores nas regiões vítreas do feldspato fundido, geralmente formadas nas interfaces argila-vidro. SCHROEDER e GUERTIN apud. RETRESPO, 2003, afirmaram que o feldspato potássico é o líquido mais efetivo para o crescimento da agulha de mulita. Embora não se tenha explicado a razão, aparentemente isto se deve às viscosidades mais elevadas da fase amorfa rica em potássio, em comparação à formada a partir do feldspato sódico. As fases líquidas de viscosidades mais altas são conhecidas por aumentarem a taxa de nucleação e crescimento dos cristais de mulita secundária acicular. (KINGERY apud. RETRESPO, 2003).

SANTOS et al., 2006, em estudo das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras afirmaram ter encontrado fases de cristobalita (fase alotrópica do quartzo) na queima, acima de 1400 °C, de argilas caulíníticas. Os autores afirmam que a cristobalita foi produzida parte pela dissolução do quartzo em temperaturas entre 1400 °C e 1550 °C, e parte pela cristalização da sílica não cristalina (da decomposição da metacaulinita) que não formou mulita. Contudo, RETRESPO e DINGER, 2003, afirmam que em presença de feldspato sódico a dissolução do quartzo pode começar a aproximadamente 1200 °C. Segundo SHECKLER e DINGER apud. RETRESPO, 2003, as temperaturas nas quais os grãos de quartzo começam a derreter dependem fortemente do tamanho das partículas de quartzo, quanto menores as partículas, mais baixa é a temperatura. KINGERY e outros apud. RETRESPO, 2003, afirmaram que uma variação do tamanho das partículas de 10 para 1 µm poderia melhorar em dez vezes a cinética de sinterização.