



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ENGOBES COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS
DO MÁRMORE PARA REVESTIMENTO CERÂMICO**

ELIONE MOURA CARLOS

Orientador: Prof. Dr^o. José Ubiragi de Lima Mendes

Dissertação n^o356/PPGEM

Natal/RN
Maio de 2014

ELIONE MOURA CARLOS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ENGOBES COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS
DO MÁRMORE PARA REVESTIMENTO CERÂMICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Drº. José Ubiragi de Lima Mendes

Natal/RN
Maio de 2014

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Catálogo da Publicação na Fonte

Carlos, Elione Moura..

Obtenção e caracterização de engobes com adição de resíduos do mármore para revestimento cerâmico / Elione Moura Carlos. – Natal, RN, 2014.
93f.: il.

Orientador: Profº. Dr. José Ubiragi de Lima Mendes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1 Engobe – Dissertação. 2. Resíduos de mármore – Dissertação. 3. Cerâmica – Dissertação. 4. Revestimento cerâmico – Dissertação. I. Mendes, José Ubiragi de Lima. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621



Universidade Federal do Rio Grande do Norte

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ATA N° 356

Aos vinte e dois dias do mês de Abril do ano de dois mil e quatorze, às 15:00 horas, no Laboratório de Mecânica dos Fluidos - NTI/UFRN, instalou-se a banca examinadora de dissertação de mestrado do(a) aluno(a) ELIONE MOURA CARLOS. A banca examinadora foi composta pelos professores Dr. Gilson Garcia da Silva, IFRN, examinador externo, Dr. Luiz Guilherme Meira de Souza, UFRN, examinador interno, e Dr. José Ubiragi de Lima Mendes, UFRN, orientador. Deu-se início a abertura dos trabalhos, por parte do professor Dr. José Ubiragi de Lima Mendes, que, após apresentar os membros da banca examinadora, solicitou a(o) candidato(a) que iniciasse a apresentação da dissertação, intitulada DESENVOLVIMENTO DE ENGOBES COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS DO MÁRMORE PARA REVESTIMENTO CERÂMICO, marcando um tempo de quarenta minutos para a apresentação. Concluída a exposição, Dr. José Ubiragi de Lima Mendes, orientador, passou a palavra ao examinador externo, Dr. Gilson Garcia da Silva, para arguir o(a) candidato(a) e, em seguida, ao examinador interno, Dr. Luiz Guilherme Meira de Souza, para que fizesse o mesmo; após o que fez suas considerações sobre o trabalho em julgamento; tendo sido _____ o(a) candidato(a), conforme as normas vigentes na Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A versão final da dissertação deverá ser entregue ao PPGEM, no prazo de ____ dias; contendo as modificações sugeridas pela banca examinadora e constante na folha de correção anexa. Conforme o Artigo 35 do Regimento Interno do PPGEM, o(a) candidato(a) não terá o título se não cumprir as exigências acima.

Dr. GILSON GARCIA DA SILVA, IFRN

Examinador Externo à Instituição

Dr. LUIZ GUILHERME MEIRA DE SOUZA, UFRN

Examinador Interno

Dr. JOSE UBIRAGI DE LIMA MENDES, UFRN

Presidente

ELIONE MOURA CARLOS

Mestrando

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Gilvanete e Edmar. Aos meus irmãos Edjane, Edione e Geone, sobrinhos Israel Carlos e Mara Klaryce que sempre estiveram do meu lado, por todo apoio, pela força, união e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mais uma conquista, por iluminar meus caminhos, pela força que têm sempre me dado, por cada dia aumentar mais ainda a minha fé, acima de qualquer acontecimento.

Agradeço imensamente aos meus pais, Edmar Bezerra Carlos e Maria Gilvanete de Moura Carlos, por tudo que sou, que me ensinaram e que me fizeram querer ser, por acreditarem na minha capacidade, estando ao meu lado nas minhas decisões me dando forças para persistir em meus sonhos e me resguardando em suas orações.

Ao meu orientador Prof^o. Dr. José Ubiragi de Lima Mendes pela confiança, pela oportunidade, pelos conhecimentos compartilhados e pela maravilhosa recepção e atenção quando o procurei para orientações;

Ao assistente técnico Juliano Albino Smmania e a empresa no qual trabalha Vittra fritas e esmaltes cerâmicos, pela atenção, orientação e disponibilidade das matérias primas, sem a sua contribuição não seria possível a realização desta pesquisa;

Ao Prof^o. Ms. Marcondes, do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, pela atenção, colaboração e disponibilidade do laboratório para realização de alguns experimentos;

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM/ UFRN, pela oportunidade e contribuição para divulgação do meu trabalho em congressos e outros eventos;

Aos Laboratórios de Síntese Química dos Materiais da UFRN por disponibilizarem o espaço físico para execução do experimental desta pesquisa;

Ao amigo Raimison Bezerra de Assis, pela paciência, pelas orientações e disponibilidade sempre que precisei de suas ajudas, suas contribuições foram essenciais para realização deste trabalho;

Agradeço ao Eng. Técnico Hudson Rafael Pereira Diniz pelas análises térmicas e programação dos fornos;

A todo quadro docente do PPGEM pelos ensinamentos e disponibilidade em ajudar. Ao secretário do PPGEM, sempre tão gentil;

A CAPES pela disposição da bolsa de mestrado;

Ao meu namorado Adson por ser sempre tão compreensivo nas minhas ausências, pela paciência de ouvir meus planos, conselhos e apoio pra continuar;

Aos amigos Renata e Álvaro pela companhia no laboratório e contribuições;

Enfim, agradeço a todos que ajudaram de forma direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Considerando o constante crescimento tecnológico e as necessidades de técnicas de produção na área de cerâmica que avançam juntas, buscou-se neste trabalho, avaliar formulações de massas cerâmicas com adição de resíduo de mármore em substituição do quartzo para obtenção de engobes cerâmicos. Normalmente o engobe é aplicado na peça antes do esmalte, formando uma subcamada que vai atenuar as diferentes composições entre os dois corpos (substrato e vidrado) que pretendem unir, limitar os riscos de aparecimento de defeitos no vidrado, ocultar a cor do substrato sempre que necessário, impermeabilizar a peça cerâmica antes de esmaltar e permitir a aplicação de camadas de vidrados menos espessas, o que diminui o custo global. Foram preparadas seis formulações de massas cerâmicas variando-se as proporções das seguintes matérias-primas: argila de queima clara, fosfato, quartzo, caulim, zircônio, feldspato, frita, carboximetilcelulose (CMC) e resíduo de mármore nas massas homogeneizadas. Para avaliar as propriedades físico-mecânicas, foram realizados ensaios tecnológicos de retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e resistência à flexão dos corpos cerâmicos. A superfície de fratura foi caracterizada morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pode-se verificar que algumas formulações apresentaram resultados satisfatórios, no qual foram alcançados alguns valores sugeridos pela norma ABNT NBR 13.818 – Placas cerâmicas para revestimentos – Especificações e métodos de ensaios (ABNT, 1997) e a Norma Européia EN 100, evidenciando o potencial de substituição de até 10% do quartzo pelo resíduo de mármore em formulação cerâmica para engobes, dessa forma minimizando o impacto ambiental causado pelo descarte indevido dos resíduos, reduzindo os custos finais e aumentando o leque de matérias-primas para a indústria de revestimentos.

Palavras-Chave: Engobe. Resíduo de mármore. Revestimento. Cerâmica.

ABSTRACT

Considering the constant technological growth and the needs of production techniques in the area of ceramics that advance together, we sought in this study to evaluate formulations of ceramic bodies with added residue marble instead of quartz obtain ceramic engobes. Normally the engobe is applied to the part before the enamel, forming a sublayer that will mitigate different compositions between the two bodies (substrate and glaze) wishing to join, limit the risk of appearance of defects in the glaze, hide the color of the substrate where necessary to waterproof the ceramic part before enamelling and permit the use of thinner layers of glazes which reduces the overall cost. Clear burning clay, phosphate, quartz, kaolin, zircon, feldspar, frit, carboxymethylcellulose (CMC) and the homogenized residue marble masses, six formulations of ceramic bodies varying proportions of the following raw materials were prepared. To evaluate the physical and mechanical properties, technological tests of linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, bulk density and flexural strength of the ceramic bodies were made. The fracture surface morphology was characterized by scanning (SEM) electron microscopy. It can be seen that some formulations showed satisfactory results, in which some values suggested by ABNT NBR 13.818 were achieved - ceramic tiles - Requirements and test methods (ABNT, 1997) and the European Standard EN 100, highlighting the potential for substitution up to 10 % of the residue by quartz marble ceramic formulation for engobes thus minimizing the environmental impact caused by the improper disposal of waste, reducing the final costs and increasing the range of raw materials for the coatings industry

Keywords: Engobe . Residue of marble. Coating. ceramics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Imagem ilustrativa, obtida através de um microscópio eletrônico de varredura, das camadas que compõem o revestimento cerâmico.	23
Figura 2.	Aplicação por imersão.	30
Figura 3.	Aplicação por derrame.	31
Figura 4.	Aplicação por pincel.	31
Figura 5.	Aplicação por pulverização.	32
Figura 6.	Compactação por prensagem uniaxial das amostras.	35
Figura 7.	(a) Arranjo inicial das partículas; (b) Rearranjo; (c) Formação do pescoço.	37
Figura 8	(a) Crescimento do pescoço e redução do volume; (b) alongamento do contorno dos grãos; (c) continuação do crescimento do pescoço, alongamento do contorno dos grãos, redução do volume e crescimento dos grãos.	37
Figura 9.	(a) Crescimento do grão com poros isolados (fase porosa não mais contínua); (b) crescimento do grão com redução da porosidade; (c) crescimento do grão com eliminação da porosidade	38
Figura 10.	Processos realizados na industrialização de rochas ornamentais.	40
Figura 11.	Danos ambientais A) Extração de Rochas Ornamentais. B) Bloco de Rochas Ornamentais. C) Corte com Ajuda de Lama Abrasiva. D) Decomposição do Resíduo do Corte.	41
Figura 12.	Esquema do procedimento experimental.	46
Figura 13.	Corpos de prova compactados das formulações FI, FII, FIII, FIV, FV e FVI.	50
Figura 14.	Difratograma de Raios-X (DRX) da Argila.	59
Figura 15.	Difratograma de Raios-X (DRX) do Caulim.	60
Figura 16.	Difratograma de Raios-X (DRX) do Feldspato.	61
Figura 17.	Difratograma de Raios-X (DRX) do Resíduo de Mármore.	62
Figura 18.	Difratograma de Raios-X (DRX) do Quartzo.	63
Figura 19.	Difratograma de Raios-X (DRX) do Silicato de Zircônio.	64
Figura 20.	Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação I.	65
Figura 21.	Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação II.	66
Figura 22.	Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação III.	67
Figura 23.	Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria	68

	Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação IV.	
Figura 24.	Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação V.	69
Figura 25.	Análise Térmica da Formulação I.	70
Figura 26.	Análise Térmica da Formulação II.	70
Figura 27.	Análise Térmica da Formulação III.	71
Figura 28.	Análise Térmica da Formulação IV.	71
Figura 29.	Análise Térmica da Formulação V.	72
Figura 30.	Análise Térmica da Formulação VI.	72
Figura 31.	Retração linear de queima (RLq) das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.	74
Figura 32.	Absorção de água (AA) das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.	75
Figura 33.	Porosidade Aparente (PA) das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.	77
Figura 34.	Densidade Aparente (MEA) das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.	78
Figura 35.	Módulo de resistência à flexão (MRF) das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.	79
Figura 36.	Micrografia da formulação I sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C.	82
Figura 37.	Micrografia da formulação II sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C.	82
Figura 38.	Micrografia da formulação III sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C.	83
Figura 39.	Micrografia da formulação IV sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C.	83
Figura 40.	Micrografia da formulação V sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C.	84
Figura 41.	Micrografia da formulação VI sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Produção de revestimento por região no Brasil- 2011.	21
Tabela 2.	Classificação dos revestimentos cerâmicos em função da absorção de água, método de fabricação e resistência à flexão.	22
Tabela 3.	Classificação dos revestimentos cerâmicos pela absorção de água segundo Norma ASTM/ANSI C 973-88	22
Tabela 4.	Formulação de massa cerâmica para engobes	48
Tabela 5.	Análise química obtida por fluorescência de raios-X (FRX) dos minerais	57
Tabela 6.	Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova sinterizados a 1000°C	73
Tabela 7.	Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova sinterizados a 1050°C	73
Tabela 8.	Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova sinterizados a 1100°C	73

LISTA DE ABREVIATURAS

- AA – Absorção de Água
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- °C - Graus Celsius
- DRX - Difração de Raios X
- DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
- FRX – Fluorescência de Raios X
- FI - Formulação I
- FII – Formulação II
- FIII – Formulação III
- FIV - Formulação IV
- FV – Formulação V
- FVI – Formulação VI
- MEA – Densidade Aparente
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- Mesh – Abertura de peneira com número de malhas, n° de aberturas contidas em um comprimento de 25,4 mm.
- MPa – Mega- Pascal
- OH – Hidroxila
- PA – Porosidade Aparente
- RL – Retração Linear
- TG - Análise termogravimétrica
- MRF – Módulo de Resistência à Flexão
- UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.	Retração Linear de Queima (RLq)	51
Equação 2.	Absorção de Água (AA)	52
Equação 3.	Porosidade Aparente (PA)	52
Equação 4.	Densidade Aparente (MEA).	53
Equação 5.	Módulo de Resistência à Flexão (MRF)	54

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	15
1.2	OBJETIVOS	17
1.2.1	Objetivo geral	17
1.2.2	Objetivos específicos	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1.	REVESTIMENTOS CERÂMICOS	19
2.1.1.	Classificação dos revestimentos cerâmicos	21
2.1.2.	Propriedades dos revestimentos cerâmicos	23
2.1.3.	Revestimentos esmaltados	24
2.1.3.1.	Esmalte	24
2.2.	ENGOBES CERÂMICOS	24
2.2.1.	Finalidades dos engobes	25
2.2.2.	Propriedades dos engobes	26
2.2.3.	Defeitos nos engobes	27
2.2.4.	Técnicas de aplicação do engobe	29
2.2.5.	Processo de produção dos engobes e/ou esmaltes	32
2.2.5.1.	Conformação	34
2.2.5.2.	Secagem	35
2.2.5.3.	Sinterização	36
2.3.	MÁRMORES	39
2.3.1.	Resíduos de beneficiamento de mármore	39
2.3.2.	Uso de resíduos como matéria-prima para indústria cerâmica	41
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1.	MATERIAIS	43
3.2.	MÉTODOS	45
3.2.1.	Caracterização preliminar	47
3.2.1.1.	Análise Química (FRX)	47
3.2.1.2.	Análise Mineralógica (DRX)	47
3.2.2.	Preparação das formulações	47
3.2.3.	Caracterização das formulações cerâmicas	48
3.2.3.1.	Análises Térmicas (TG/DSC)	48

3.2.3.2.	Análises Térmicas (Dilatométricas)	49
3.3.	COMPACTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	49
3.4.	SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	50
3.5.	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA	50
3.5.1.	Retração linear de queima (RLq)	51
3.5.2.	Absorção de água (AA)	51
3.5.3.	Porosidade aparente (PA)	52
3.5.4.	Densidade aparente (MEA)	53
3.5.5.	Módulo de resistência à flexão (MRF)	53
3.6.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	54
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1.	ANÁLISE QUÍMICA (FRX)	56
4.2.	ANÁLISE MINERALÓGICA (DRX)	59
4.3.	ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DSC)	64
4.4.	ANÁLISES TÉRMICAS (DILATOMÉTRICAS)	69
4.5.	ENSAIOS TECNOLÓGICOS DE PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS	73
4.5.1.	Retração linear de queima (RLq)	74
4.5.2.	Absorção de água (AA)	75
4.5.3.	Porosidade aparente (PA)	76
4.5.4.	Densidade aparente (MEA)	77
4.5.5.	Resistência à flexão (MRF)	79
4.6.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	80
4.6.1.	Análise da superfície da fratura	80
5.	CONCLUSÕES	86
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

As empresas cerâmicas procuram sempre desenvolver seus produtos e processos, com o intuito de atenderem cada vez melhor o mercado consumidor. A procura pelas inovações tecnológicas fortalece a sobrevivência das empresas. O Brasil, hoje, é um grande produtor de revestimento cerâmico. A cada dia a qualidade e variedade desse material aumentam.

O Brasil é o 2º maior produtor mundial de cerâmica de revestimento. Em 2011, produziu 844 milhões de m², 12% superior à produção de 2010 de 754 milhões de m², operando com 86% da sua capacidade. Do total produzido, 68% foram de revestimentos para pisos, 19% paredes, 10% porcelanato e 3% para fachadas (ANUÁRIO ESTATÍSTICO, 2012).

Atualmente, na maioria dos casos, não existe preocupação com o meio ambiente, sendo o rejeito jogado diretamente em lagoas e rios a céu aberto, sem qualquer tratamento prévio, o que, apesar de as lamas de serragem não serem consideradas resíduo perigoso, se constitui em um sério problema ambiental (Silva *et al.*, 2005). Muitas vezes o rejeito é colocado em algum espaço da empresa (sem escolha pra dar um destino final) causando um sério risco à população e principalmente aos funcionários da empresa. A inalação da poeira (rejeito da lavra, da serragem e do polimento) gerada pelo processo de beneficiamento do mármore compromete a saúde.

A indústria de mármore e granito do Rio Grande do Norte gera uma quantidade razoável de rejeito, ainda não quantificado no estado, cujo uso em massas cerâmicas pode não só amenizar um grave problema ambiental como também significar uma fonte alternativa de matéria-prima para o setor cerâmico. O estado do Espírito Santo, maior explorador do setor, estima que a produção de lama abrasiva de mármore e granito das industriais da região esteja em torno de 4000 toneladas por mês (Silva *et al.*, 2005).

Na maioria das indústrias brasileiras a produção de rochas ornamentais é feita a partir da serragem, em chapas de grandes blocos de pedra, em equipamentos chamados teares. Na serragem, cerca de 25 a 30% do bloco são transformados em pó, que é depositado nos pátios das empresas. No Brasil, a quantidade estimada da geração conjunta do resíduo de corte de

mármore e granito é de 240000 toneladas/ano, distribuídas entre Espírito Santo, Bahia, Ceará, Paraíba, entre outros estados (MOURA, 2002).

Os fabricantes de revestimentos cerâmicos empregam atualmente quase que em sua totalidade, uma camada de engobe intermediária entre o suporte cerâmico e o vidrado. Esta camada deve essencialmente ocultar a cor do suporte, impermeabilizar a peça e atuar no acoplamento do vidrado ao suporte. Simultaneamente, a simples presença de uma camada entre o vidrado e a massa contribui para a eliminação de defeitos superficiais na peça, a redução da espessura da camada de vidrado e de reações indesejáveis na interface do vidrado com o suporte (MELCHIADES *et. al.*, 2000).

Nos casos em que o esmalte é transparente, a cor do suporte pode afetar a cor da decoração na camada de esmalte. Há muitos anos atrás, para se evitar essa interferência, os suportes eram brancos. Entretanto, as matérias-primas que queimam branco são consideravelmente mais raras do que as que queimam vermelho, devido à presença de ferro e, portanto, são mais caras e difíceis de encontrar.

Assim sendo, introduziu-se a camada de engobe que tem como principais funções ser branco e “esconder” a cor do suporte. Dessa forma viabilizou-se a utilização de argilas que queimam vermelho, mais abundantes e baratas do que as de queimam branco, para a confecção do suporte (MELCHIADES *et al.*, 2003).

Formalmente um engobe é considerado como um tipo de esmalte, que é aplicado à base cerâmica (crua ou queimada), antes que esta receba as coberturas finais dos esmaltes de interesse. Normalmente o engobe é aplicado na peça antes do vidrado, formando uma subcamada que vai diminuir as diferenças de composições entre os dois corpos (suporte e vidrado) que irá se unir, limitar os riscos de aparecimento de defeitos no vidrado, mascarar a cor do suporte sempre que necessário, impermeabilizar a peça cerâmica a vidrar e permitir a aplicação de camadas de vidrados menos espessas, o que diminui o custo global.

A utilização de resíduo de mármore como matéria-prima para a obtenção de engobes cerâmicos, tem as vantagens de diminuir a quantidade de resíduos a ser descartado na natureza, diminuir defeitos apresentados em peças cerâmicas esmaltadas, melhorar e agregar valor ao produto convencional comercializado no Estado do Rio Grande do Norte, pois com a utilização do engobe diminui-se a espessura da camada de esmalte e, dessa forma, tendo em

vista que o engobe é mais barato que os esmaltes de boa qualidade reduzir os custos das peças cerâmicas revestidas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Demonstrar a viabilidade da utilização do resíduo de mármore em substituição do quartzo na produção de engobes cerâmicos.

1.2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Caracterizar as matérias primas por análises químicas (FRX) e mineralógicas (DRX);
- b) Obtenção das formulações;
- c) Caracterizar as formulações por análises térmicas (TG/DSC e Dilatometria);
- d) Analisar as propriedades físico-mecânicas das formulações desenvolvidas por:
 - i) Retração Linear
 - ii) Absorção de água
 - iii) Porosidade Aparente
 - iv) Densidade Aparente
 - v) Resistência à flexão
- e) Caracterizar a microestrutura dos corpos cerâmicos;
- f) Determinar a formulação mais viável para produção de engobes cerâmicos;
- g) Contribuir para melhorar e agregar valor as peças produzidas no Estado do Rio Grande do Norte.

Capítulo 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Existe uma vasta diversificação de produtos para revestimentos cerâmicos que diferem não apenas em termos de formatos e cores, mas também em relação às suas características de resistência às solicitações mecânicas, físicas e químicas. É, contudo, muito importante escolher a peça cerâmica adequada às exigências específicas de cada caso. A indústria cerâmica brasileira tem grande importância para o país, tendo participação no PIB – Produto Interno Bruto – da ordem de 1,0% (FRIMAIO, 2006).

A indústria de cerâmica para revestimentos utiliza matérias-primas, todas encontradas na natureza, constituídas por dois tipos principais: os materiais argilosos e os não argilosos.

Os materiais argilosos utilizados na cerâmica de revestimento apresentam grande variedade de tipos e composições. Geralmente, na produção da massa (barbotina) são utilizadas misturas de diversos tipos e características distintas, que resultam na composição desejada. Já os materiais não argilosos são utilizados em mistura com argilas, quando estas não os contêm. Servem para formar o esqueleto do corpo cerâmico ou para promover a fusão da massa. Os compostos minerais normalmente utilizados são quartzo, feldspato e calcário (CONSTANTINO, *et al.*, 2006).

Os revestimentos cerâmicos têm suas características determinadas pelos seguintes parâmetros: absorção de água, resistência mecânica e retração linear. Ao esmalte das peças associados outros fatores (resistência à abrasão, resistência ao manchamento e limpabilidade) (CONSTANTINO, *et al.*, 2006).

Na fabricação de revestimentos cerâmicos em geral, bem como para fabricação de porcelanato, não existe uma única matéria-prima natural que venha a apresentar todas as características necessárias para que ocorra uma boa formulação: uma boa fundência, uma boa estabilidade dimensional, entre outras características. Portanto, se faz necessária a utilização de uma mistura de matérias-primas para se obter as características desejadas de uma massa a verde (GIBERTONI, 2005).

As principais matérias primas plásticas utilizadas no preparo das massas de revestimentos são argilas plásticas (queima branca ou clara), caulim e argilas fundentes (queima vermelha). Dentre as matérias não plásticas, destacam-se os filitos, fundentes feldspáticos (feldspato, granito, sienito e outros), talco e carbonatos (calcário e dolomita), sendo que o filito e o talco apresentam também características plásticas. O quartzo (material não plástico) geralmente já está incorporado a outras substâncias minerais (argilas, filitos e fundentes feldspáticos) (DANTAS, 2008).

Segundo FRIMAIO (2006), no procedimento produtivo da massa de base (também chamado de suporte cerâmico ou biscoito) dos revestimentos cerâmicos utiliza-se uma grande variedade de matérias-primas (que apresentam significativo grau de impurezas e de variabilidade física, química e mineralógica) compostas por:

- Materiais Argilosos, que dão suficiente plasticidade para se obter uma forma definida. São aluminas-silicato hidratados. Contém alumínio (Al), silício (Si) e traços de cálcio (Ca), ferro (Fe) e titânio (Ti);
- Materiais Fundentes, como feldspatos, feldspatóides e outros, que produzem, por queima, fases vítreas que agem como aglutinante entre as partículas e promovem as reações sólido-sólido. São aluminas-silicato com teores significativos de sódio (Na), potássio (K), alumina (Al) e silício (Si);
- Outros Materiais (inertes) como talco, quartzo, pirofilita, calcários e outros, que servem para obter qualidades particulares resultantes de suas estruturas mineralógicas e composições químicas; possuem principalmente silício (Si), cálcio (Ca), magnésio (Mg);
- Aditivos, principalmente para, melhorar a reologia das suspensões aquosas. Podem ser inorgânicos ou orgânicos, e são introduzidos na massa em pequenas quantidades, geralmente menos de 1%.

O Brasil é o segundo mercado consumidor mundial de revestimentos cerâmicos. No ano de 2008 o consumo nacional totalizou 634 milhões de m², superior em 18,5% ao do ano anterior, de 535 milhões de m². O consumo aparente per capita foi de 3,3 m², superior ao da China (2,5), mas abaixo do consumo da Espanha. Todavia, verifica-se grande variação no consumo brasileiro conforme a região, de 1,6 – 2,4 kg/hab nas regiões Norte e Nordeste a 3,7

– 3,9 kg/hab nas demais regiões. A Tabela 1 apresenta a produção de revestimentos por região em 2011 (ANUÁRIO ESTATÍSTICO, 2012).

Tabela 1. Produção de revestimentos cerâmicos por região no Brasil - 2011

REGIÃO	PRODUÇÃO (10⁶m²)	PARTICIPAÇÃO (%)
São Paulo	587,0	69,5
Sul	159,2	18,9
Nordeste/Outros	98,1	11,6
Total		100,0

Fonte: ANFACER

2.1.1. Classificação dos revestimentos cerâmicos

Segundo a NBR 13817/97 as placas cerâmicas para revestimentos podem ser classificadas segundo os seguintes critérios:

- a) Esmaltadas e não esmaltadas;
- b) Métodos de fabricação (por exemplo: prensado, extrudado e outros);
- c) Grupos de absorção de água;
- d) Classes de resistência à abrasão superficial, em número de 5;
- e) Classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- f) Classes de resistência ao ataque de agentes químicos, sendo diferentes níveis de concentração;
- g) Aspecto superficial ou análise visual.

A Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica de Revestimento (ANFACER), baseada na NBR 13818 (1997), classifica as placas de revestimentos cerâmicos quanto à absorção de água, método de fabricação e módulo de resistência à flexão em três pontos conforme a (Tab. 2).

Tabela 2. Classificação dos revestimentos cerâmicos em função da absorção de água, método de fabricação e resistência à flexão.

PRODUTO	EXTRUSÃO (A)	PRENSADO (B)	OUTROS (C)	ABSORÇÃO (%)	MRF (MPa)
Porcelanato	AI	Bia	CI	0 a 0,5	35
Grês	AI	B1b	CI	0,5 a 3,0	30
Semi-Grês	AIIa	BIIa	CIIa	3,0 a 6,0	22
Semiporoso	AIIb	BIIb	CIIb	6,0 a 10,0	18
Poroso	AIII	BIII	CIII	10,0 a 20,0	15

Fonte: ABNT (1997).

A Tabela 3 mostra a classificação dos revestimentos cerâmicos de muito vitrificado, vitrificado, semi vitrificado e não vitrificado segundo as normas, americana ASTM/ANSI C 973-88.

Tabela 3. Classificação dos revestimentos cerâmicos pela absorção de água segundo Norma ASTM/ANSI C. 973-88

REVESTIMENTOS CERÂMICOS				
Absorção de água (%)	$AA \leq 0,5$	$0,5 < AA \leq 3,0$	$3,0 < AA \leq 7,0$	$7 < AA \leq 18,0$
Classificação	Muito vitrificado	Vitrificado	Semi vitrificado	Não Vitrificado

Os revestimentos cerâmicos porosos são produtos que, dentre outras características, devem possuir uma alta estabilidade dimensional durante a queima e porosidade aberta superior a 10% (expressa como a capacidade de absorção de água do produto acabado).

Segundo Monte *et al.*, (2008) a Fig. 1 mostra as camadas que compõem o revestimento cerâmico.

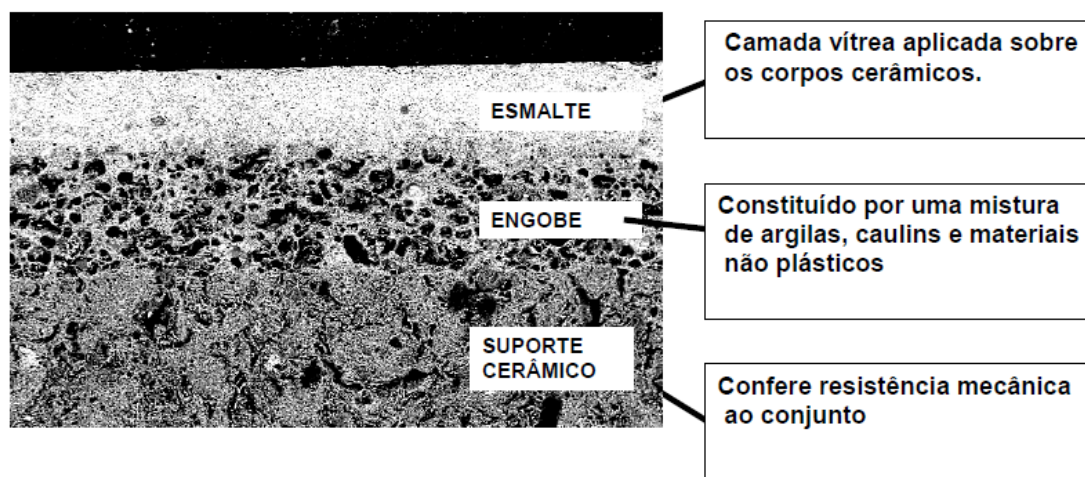


Figura 1. Imagem ilustrativa, obtida através de um microscópio eletrônico de varredura, das camadas que compõem o revestimento cerâmico.

Fonte: (MONTE et al., 2008).

2.1.2. Propriedades dos revestimentos cerâmicos

As placas cerâmicas para revestimento apresentam grande diversidade de matérias-primas e, em consequência, uma série de possibilidades de combinações, destacando-se a escolha da massa. A massa cerâmica (ou suporte cerâmico) é uma combinação balanceada de várias matérias-primas que apresenta comportamento adequado em cada uma das etapas do processo de fabricação de forma que o produto final possua as propriedades adequadas para sua devida aplicação (FRIMAIO, 2006).

As propriedades mais procuradas e favoráveis a revestimentos cerâmicos em relação aos seus concorrentes são:

- Durabilidade (excepcional resistência à degradação das placas cerâmicas contra a ação de todos os agentes agressivos ambientais);
- Limpabilidade e facilidade de higienização;
- Impermeabilidade (não porosidade) superficial;
- Inalterabilidade da aparência com o tempo;
- Deficiente conforto tátil.

2.1.3. Revestimentos esmaltados

Os revestimentos cerâmicos esmaltados são cada vez mais utilizados por suas características funcionais e estéticas. Em função da crescente melhoria da qualidade dos revestimentos cerâmicos esmaltados, principalmente no que se refere à resistência ao atrito, observa-se maior utilização em lugares de grande movimento, como aeroportos, hotéis, escolas, hospitais etc (GORINI *et al.*,1999)..

A cerâmica para revestimento esmaltada constitui um segmento da indústria de transformação, de capital intensivo, inserido no ramo de minerais não-metálicos, e tem como atividade a produção de pisos e azulejos, representando, juntamente com a cerâmica estrutural vermelha (tijolos, telhas e outros refratários), as louças, a cal e o vidro, uma cadeia produtiva que compõe o complexo industrial de materiais de construção (GORINI *et al.*,1999).

2.1.3.1. Esmalte

Definem-se vidros e esmaltes como sendo líquidos de altíssima viscosidade sub-resfriados. Na temperatura ambiente eles têm aparência de sólidos, devido a sua rigidez mecânica, dada pela sua elevada viscosidade. Neste caso não podem ser considerados sólidos, já que possuem sua estrutura amorfa, carecendo, portanto de uma estrutura cristalina, que caracteriza e define o estado sólido (PRACIDELLI, 2008).

Para a produção dos esmaltes (utilizados para o acabamento do revestimento) utilizam-se também outros compostos minerais, que constituem seus três componentes básicos: elementos fundentes (chumbo, magnésio, cálcio e sódio), elementos opacificadores e refratários, que determinam as propriedades finais do vidro (estanho, zinco, zircônio e alumínio), e elementos vítreos, que formam o corpo do esmalte (quartzo e feldspato) (CONSTANTINO, *et al.*, 2006).

2.2. ENGOBES CERÂMICOS

O engobe é um material utilizado em revestimentos cerâmicos que tem por objetivo recobrir superfícies cerâmicas de modo a proporcionar um acabamento superficial

diferenciado. É constituído por uma mistura de argilas, caulins, materiais não plásticos como quartzo, feldspatos, sienitas, fritas fundentes, entre outros e algumas vezes corantes cerâmicos (PRACIDELLI, 2008).

Na formulação primeiramente se selecionam os componentes argilosos tentando ajustar as propriedades reológicas do engobe, com adição variável dos materiais não plásticos, que não se contraem. Simultaneamente, ajusta-se a fundência (interface formada entre engobe e suporte), com a adição dos não plásticos, variando o conteúdo de fritas e fundentes (PRACIDELLI, 2008).

A diferença fundamental entre o engobe e o esmalte é a quantidade reduzida de fase líquida que se forma no engobe e a temperatura de queima que depende de sua composição química. O engobe assegura a constância das cores, independente da cor e qualidade da base cerâmica (suporte); aplica-se o engobe como camada intermediária lisa, branca e ligeiramente fundente (PRACIDELLI, 2008).

2.2.1. Finalidades do engobe

A maioria dos produtos revestidos fabricados no Brasil é composto por produtos esmaltados. Diante disto, a utilização da camada de engobe (entre o suporte cerâmico e a camada de esmalte) contribui bastante na qualidade do produto, pois apresenta as seguintes finalidades:

- Ocultar a cor do corpo cerâmico: como em muitos casos os esmaltes utilizados são transparentes, a presença de uma camada branca e opaca de engobe permite que a decoração aplicada sobre a superfície não seja influenciada pela cor do suporte cerâmico (GALESI *et al.*, 2005);
- Impedir reações indesejáveis entre o suporte e o esmalte cerâmico: a camada de engobe atua como uma barreira entre o suporte e o esmalte, impedindo a deteriorização da superfície esmaltada provocada por eliminações gasosas provenientes do suporte durante a queima (GALESI *et al.*, 2005);

- Eliminar defeitos superficiais do suporte: a aplicação do engobe na forma de uma camada fina e contínua contribui para amenizar as prováveis imperfeições da superfície da peça prensada e aumenta a regularidade da superfície a ser esmaltada (PRACIDELLI, 2008);
- Contribuir para o ajuste do acordo esmalte-suporte: deficiências no acordo dilato métrico entre a massa e o esmalte podem gerar curvaturas e defeitos como o gretamento e o lascamento. O engobe, intermediário entre o suporte e o esmalte, pode corrigir problemas de curvaturas e contribuir para a criação de uma interface isenta de tensões e (GALESI *et al.*, 2005);
- Suavizar o fenômeno mancha d'água: esse fenômeno muito embora não deva ser classificado como uma patologia do produto, ainda é alvo de discussões e em alguns casos de reclamações de consumidores (GALESI, *et al.*, 2005).

2.2.2. Propriedades dos engobes

A obtenção de engobes de boa qualidade está diretamente relacionado às suas propriedades. Dentre as propriedades dos engobes destacam-se:

- **Fusibilidade**

Deve ser a mais completa, formando o máximo de vidro líquido, na temperatura de queima desejada.

Nos vidrados cerâmicos, o formador principal do vidro é o SiO_2 (silica), sendo que suas propriedades se modificam pela adição de outros óxidos formadores de vidro, tais como o B_2O_3 e P_2O_5 ; pelos óxidos modificadores do retículo (Alocalinos – Li, Na, K, Ca, Ba, Mg, ZnO, PbO) e ainda pelos óxidos intermediários (Al_2O_3 , por excelência). Pelo estudo das regras de fases, a adição de uma substância a outra, abaixa o ponto de fusão, chegando a um mínimo, na maioria dos sistemas.

- **Tensão Superficial**

Trata-se da tensão na superfície dos líquidos, devido à atração que sofrem as moléculas superficiais por parte do restante das moléculas. Portanto, a tensão superficial é a força que se exerce na superfície dos líquidos por unidade de comprimento (din./cm) (PRACIDELLI, 2008).

Elione Moura Carlos

PPGEM/ UFRN

Obtenção e caracterização de engobes com adição de resíduos do mármore para revestimento cerâmico.

Uma tensão superficial baixa favorece a eliminação de bolhas razas, durante a queima do vidro, enquanto que a elevada é favorável a reabsorção de bolhas durante o resfriamento do vidrado. Enquanto, a tensão superficial alta pode conduzir ao defeito conhecido com o nome de enrugamento (afastamento).

A tensão superficial depende da temperatura e da atmosfera do forno: diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a atmosfera redutora.

- **Interação entre vidrados e massas**

É essencial uma ligação adequada entre o vidrado e a superfície da massa (corpo cerâmico) para que ambos se mantenham unidos. Nos casos em que os dois se aproximam entre si, com respeito à expansão térmica, a zona de interação forma a união entre ambas. Esta ligação pode ser impedida por depósitos de sais solúveis ou poeira sobre a superfície da peça antes da aplicação do vidrado. Em ambos os casos o vidrado não obtém um agarre adequado sobre a massa, apresentando o enrugado ou em certos casos, lascamento (bordas).

- **Dilatação Térmica**

É a propriedade física e básica dos vidrados e massas, e que tem grande importância com relação ao agarro do vidrado da massa. A resistência mecânica de uma peça cozida aumenta se o vidrado está em compressão, quando o vidrado tem um coeficiente de expansão menor durante o resfriamento, que a massa. O coeficiente de expansão (dilatação) linear é o aumento de comprimento por unidade de comprimento, causado pela elevação da temperatura de 1 °C.

2.2.3. Defeitos nos engobes

De acordo com Pracidelli (2008), as principais causas dos defeitos nos engobes são os citados a seguir.

Gretamento

Defeito no revestimento cerâmico caracterizado por fissuras, normalmente de forma circular ou como uma teia de aranha, que se estende da superfície externa até a interface do esmalte com a placa cerâmica (ALMEIDA, 2011).

Causas:

Elione Moura Carlos

PPGEM/ UFRN

Obtenção e caracterização de engobes com adição de resíduos do mármore para revestimento cerâmico.

- Excessiva contração de secagem, conteúdo elevado de materiais plásticos. Mudar parte da argila por caulim;
- Excesso de moagem; matérias-primas muito finas;
- Secagem demasiado rápida; camada de engobe muito grossa; e
- Contração durante a sinterização do engobe. Mistura homogênea entre os plásticos e os fundentes (PRACIDELLI, 2008).

Acordo deficiente entre esmalte-suporte

O acordo esmalte-suporte pode ser conferido na prática através da sobreposição das curvas dilatométricas do suporte e do esmalte. Considera-se que a expansão sofrida por um produto no aquecimento é numericamente igual à retração sofrida pelo mesmo no resfriamento para uma dada faixa de temperaturas (GENNARI, 2011).

Dentro deste defeito encontra-se os seguintes tipos:

Escamado

Causas:

- Superfície suja ou oleosa do suporte;
- Acúmulo de sais solúveis na superfície do suporte (origem nas argilas usadas); (uso de 0,2% de BaCO₃ na massa) (PRACIDELLI, 2008);

Lascamento

Causas:

- Incompatibilidade de contração entre suporte e engobe; conteúdo de não plástico pouco fundente; caulim demasiado alto;
- Presença de sílica livre na massa do suporte, provocando aumento do coeficiente de dilatação e conseqüentemente tensões na interfase suporte engobe; neste caso deve-se introduzir fritas alcalinas no engobe para aumentar seu coeficiente de dilatação (PRACIDELLI, 2008).

Furos e bolhas

Podem aparecer antes ou durante a queima. Se for antes, podem ser observados durante a aplicação do engobe.

Causas: preparação do engobe, aplicação e condições de queima. (PRACIDELLI, 2008).

- Conteúdo demasiado de não plásticos ou finura excessiva; também conteúdo alto em caulim diminui o poder adesivo;
- Engobe demasiado denso ao secar rapidamente; e
- Evaporação excessiva de H₂O.

2.2.4. Técnicas de aplicação do engobe

A escolha da técnica para aplicação do engobe é uma etapa importante, que deve ser analisada de acordo com o objetivo do produto final. Normalmente, para a aplicação de engobe são utilizados os seguintes métodos:

✓ **Imersão ou mergulho**

Este é o método mais adequado para séries ou conjuntos de peças semelhantes, uma vez que produz um envernizamento uniforme em toda a superfície da peça. Tem a vantagem de ser um método rápido, simples e em que não se desperdiça verniz. Mas este tem que ser preparado à densidade exata e aplicado de uma só vez com a espessura necessária.

Para envernizar uma peça por este método, deverá começar-se pela face interior da peça. Com a ajuda de um pequeno recipiente, o verniz é diretamente vertido no interior da peça, até encher metade (ou pouco menos) do seu volume. Em seguida, faz-se girar a peça com as mãos, rapidamente, de modo a que o verniz adira a toda a superfície interior, e verte-se o excesso de novo no pequeno recipiente (CHAVARRIA, 2004).

. O rebordo da peça ficará também envernizado, se a fizermos girar enquanto se verte o verniz. Em seguida, segura-se a peça pela base e submerge-se no verniz, tocando-a apenas com a ponta dos dedos. Esta operação durará apenas alguns segundos; logo a seguir, com um

movimento de subir e descer retira-se a peça do verniz. Seguidamente, deixa-se secar, sobre a mesa.

É conveniente ter atenção ao tempo de imersão das peças. Se for muito prolongado, formar-se-á uma camada demasiado espessa de verniz; ainda que, por vezes, esse mesmo período de tempo possa fazer o verniz escorrer, por falta de aderência. Isto depende bastante do tipo de pasta: se for muito porosa, absorverá muita água e pouco verniz (CHAVARRIA, 2004).



Figura 2. Aplicação por imersão
Fonte: (CHAVARRIA, 2004)

✓ Derrame

Tal como o anterior, este é um dos métodos mais usados por ceramistas de todos os tempos. É muito rápido, e poupa-se o verniz. Em primeiro lugar, envernizar-se-á o interior da peça. Enche-se de verniz até a sua metade (mais ou menos) e faz-se girar com as mãos, até que o verniz cubra toda a superfície. O excesso volta a deitar-se fora; vertemo-lo até o fim, sem interrupções. Seguidamente prepara-se a bacia para o verniz, sobre a qual se colocam dois pauzinhos de madeira, preferentemente de secção triangular. Este recipiente pode ser colocado sobre um torno de decoração, para que se possa girar a peça durante o derrame de verniz (CHAVARRIA, 2004).

Durante o derrame, deve fazer-se com que o verniz flua de maneira uniforme sobre a superfície da peça, cobrindo-a perfeitamente sem formar gotejos, a não ser que se pretenda este efeito. Em peças de dimensões consideráveis, a camada de verniz não alcançará a espessura aconselhável para um bom acabamento, pelo que se deverá aplicar uma segunda camada, depois de a primeira estar seca ao tacto. É importante dar a segunda camada neste

momento preciso – se deixarmos a primeira camada secar demasiado, a umidade produzida pela segunda camada poderia fazer borbulhar o primeiro verniz, ou mesmo rachá-lo (CHAVARRIA, 2004).



Figura 3. Aplicação por derrame

Fonte: (CHAVARRIA, 2004)

✓ **Pincel**

Esta é a técnica de envernizamento com a qual o ceramista principalmente deve começar. Para aplicar o verniz, usa-se um pincel plano, com cerca de três cm de largura. Não se deverão usar pincéis finos, salvo nas ocasiões em que a largura do pincel plano nos impeça de atingir algum recanto ou concavidade da peça (CHAVARRIA, 2004).

Os pincéis devem usar-se bem molhados de verniz, e as peças precisarão de várias demãos (duas ou três) antes de ficarem prontas. Estas diferentes demãos são aplicadas depois de seca a camada anterior, para evitar a formação de bolhas ou descascamentos. O pincel não pode ser usado como na pintura, ou seja, não deverá correr sobre a superfície da peça – pelo contrário, deverá avançar muito lentamente, dando tempo à peça para absorver o verniz. A espessura deste terá que ser uniforme, sem gotas ou escorrimentos (CHAVARRIA, 2004).



Figura 4. Aplicação por pincel

Fonte: (CHAVARRIA, 2004)

✓ Pulverização

Este sistema de envernizamento, em que a peça é pulverizada, requer um equipamento mais complicado: uma cabine de envernizamento com um extractor, um compressor, uma pistola para o verniz e um torno de decoração.

O verniz utilizado deve ter sido filtrado por uma peneira n.º100, no mínimo, para que não obstrua a pistola. De vez em quando, deve tapar-se a saída com um dedo, enquanto se prime o gatilho- assim o ar comprimido passará ao depósito do verniz fazendo-o borbulhar e remexendo-o. Ela deverá ser mantida perpendicularmente à peça, a uma distância entre os 30 e os 40 cm (uma distância maior faria com que as gotículas de verniz secassem no ar antes de atingir a peça, perdendo assim grande parte da sua aderência). É conveniente colocar a peça sobre um torno de decoração, que girará à medida que se for envernizando. Durante este processo, é absolutamente necessário usar uma máscara de proteção (CHAVARRIA, 2004).



Figura 5. Aplicação por pulverização
Fonte: (CHAVARRIA, 2004)

2.2.5. Processos de produção do engobe e/ou esmalte

A preparação da massa cerâmica constitui a primeira fase no processo produtivo de revestimentos cerâmicos. Isso se deve à necessidade de a massa preparada propiciar a granulometria, morfologia e umidade adequadas para uma boa fluidez durante o preenchimento da matriz de compactação. A rigor, essa etapa consiste, basicamente, na granulação da massa cerâmica.

O processo de granulação pode ser definido como a aglomeração intencional de partículas finas pela adição de água ou solução ligante, para formar aglomerados de tamanhos controlados denominados de grânulos. Existem diversas formas de se realizar o processo de granulação de pós-finos, entretanto, no setor de revestimentos cerâmicos, essa etapa é,

tradicionalmente, feita mediante dois processos distintos denominados de processos de moagem via úmida (utilizado neste trabalho) e processo de moagem via seca (SAMPAIO *et al.*, 2007).

O processo via seca consiste, basicamente, na moagem a seco das matérias-primas, seguido pela granulação do pó fino. Na etapa de moagem, são usados moinhos que permitam a obtenção de fina granulometria com elevada superfície específica, que favoreça a gresificação da massa durante o processo de sinterização.

A granulação é realizada, geralmente, em granulador de forma senoidal com adição de água. As partículas umidificadas tendem a aglomerar-se em torno de um núcleo para formar grânulos maiores. A aglomeração é causada principalmente pela coesão entre as camadas de umidade que encobre as partículas. Assim, os grânulos são compostos de partículas primárias ligadas entre si por meio de forças superficiais e pontes sólidas.

As forças superficiais são forças de *Van der Waals* ou eletrostáticas entre as partículas, ou ainda forças de capilaridade devido à presença de líquido dentro do grânulo. Além disso, a ação mecânica de turbulência no granulador aumenta os contatos entre as partículas, que influencia a taxa de formação dos grânulos.

A quantidade de umidade dos grânulos apropriada para a operação de prensagem é ajustada em secador de leito fluidizado. Os pós-granulados, por via seca, têm características tecnológicas próximas às obtidas por via úmida (SAMPAIO *et al.*, 2007).

A moagem dos engobes cerâmicos deve proporcionar elevada finura da massa e, conseqüentemente, elevada gresificação e valor de absorção de água praticamente nulo. Uma moagem não eficiente poderá comprometer a reatividade da massa durante a queima, podendo ocasionar desordem nas partículas durante a etapa de polimento.

Além disso, a resistência mecânica após queima está relacionada com o tamanho dos microporos gerados no interior da peça, que depende, entre outros fatores, do tamanho de partículas da massa e da quantidade de viscosidade da fase vítrea presente. Caso a moagem da barbotina seja excessiva, pode haver o comprometimento da etapa de prensagem, resultando em peças com baixa densidade aparente e resistência mecânica a seco, além da excessiva retração linear das placas durante a queima.

Os principais controles realizados na moagem são: densidade, viscosidade e resíduo da barbotina. Quanto menor a viscosidade, com uma máxima densidade, maior será a facilidade de descarga e peneiramento da barbotina e menores serão os custos com atomização. O controle granulométrico é realizado através da avaliação dos resíduos em peneiras e os referenciais geralmente adotados são: 0,5% a 1,0% em malha 325mesh (44 μ m) (ROSSO *et al.*, 2005).

A esses valores de resíduo correspondem, normalmente, diâmetros médios de partículas compreendidos entre 15 e 20 μ m. Esse grau de finura contribui para aumentar a superfície específica das partículas componentes da massa cerâmica e como tal para aumentar sua reatividade na queima (BIFFI, 2002).

A descarga da barbotina é feita através do seu peneiramento em tanques aéreos, térreos ou subterrâneos. Nessa etapa, é realizada a coloração da barbotina. Após adição do corante, ela deve permanecer em agitação, no mínimo, 24 horas para a homogeneização da cor (ROSSO *et al.*, 2005).

2.2.5.1. Conformação

A conformação das peças pode-se realizar mediante processos de prensagem e extrusão. Segundo Bonifácio *et al.*, (2013) o processo de compactação dos pós é uma etapa muito importante e consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração dos pós.

A prensagem é o processo de conformação mais largamente utilizado para as placas cerâmicas para piso e revestimento; somente a terracota e alguns tipos de clínquer são conformados por extrusão. Na prensagem, os pós com umidade geralmente variável entre 4% e 7%, são comprimidos entre duas superfícies, uma móvel (punção) e a outra fixa (estampo) (Silva *et al.*, 2005). A pressão provoca um rearranjo e uma parcial deformação dos grãos, permitindo uma elevada compactação do corpo cerâmico.

A prensagem uniaxial é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó. Normalmente a pressão aplicada é unidirecional, o que causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com densidade não uniforme e como consequência, introduzir defeitos no compactado (BONIFÁCIO *et al.*, 2013). A Fig. 6 mostra o processo de prensagem uniaxial sobre o pó.

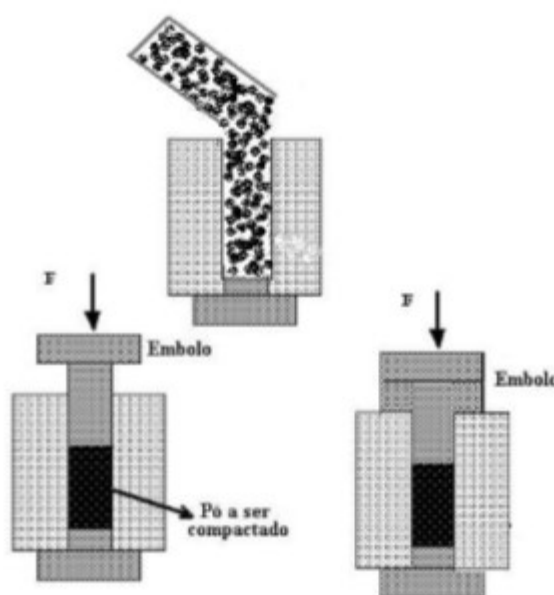


Figura 6. Compactação por prensagem uniaxial das amostras
Fonte: (SOUSA, 2014)

Do ponto de vista dos equipamentos, a maioria das prensas empregadas é do tipo hidráulico, porém, é possível encontrar algumas prensas mecânicas a fricção na produção do suporte da biqueima. A maior parte das placas cerâmicas é obtida por prensagem de pós.

2.2.5.2. Secagem

A fase de secagem tem a função de reduzir o conteúdo de água necessária à moldagem, para que a queima do material seja realizada em tempos industrialmente aceitáveis e, no caso da monoqueima, para aumentar a resistência mecânica do suporte cru (ou verde) de forma a permitir o seu transporte nas linhas de esmaltação.

Devido a sua estrutura relativamente pouco plástica, o porcelanato não apresenta particularidades tampouco diferenças substanciais tanto no ciclo quanto nas condições de

trabalho do secador. Nessa fase do processo, deve-se tomar cuidado com a velocidade de secagem das peças, visto que uma secagem superficial muito rápida pode levar ao aparecimento de fissuras quando a água interna tentar migrar para fora da peça (BIFFI, 2002; VIEIRA, 2007).

Deve-se, ainda, manter sob controle as variações dimensionais causadas pela secagem em função da quantidade de água liberada para que ocorra a ausência de zonas de retração diferenciada, que induzam ao aparecimento de tensão internas no material (BIFFI, 2002; VIEIRA, 2007).

2.2.5.3. Sinterização

A sinterização é onde a fase líquida ainda não começou, mas o início da reação de um ou mais sólidos formou um amálgama, diminuindo a porosidade do material e aumentando sua resistência. As partículas sólidas se aglutinam pelo efeito do aquecimento a uma temperatura inferior à de fusão, ponto de maturação de uma massa cerâmica (BONIFÁCIO *et al.*, 2013).

Através da sinterização, os materiais cerâmicos adquirem características mecânicas adequadas às diferentes utilizações específicas e correspondentes propriedades de inércia físico-química. A obtenção de tais características tem conexão com as complexas transformações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de sinterização (BONIFÁCIO *et al.*, 2013).

A sinterização geralmente acontece tanto estado sólido como no estado líquido. Na sinterização em estado sólido, ocorre transporte por difusão. Já na sinterização com presença de fase líquida, o transporte ocorre através do líquido formado presente na estrutura (BARSOUM, 1997).

a) Sinterização na fase sólida

Durante o processo de sinterização no estado sólido, diversas alterações geométricas ocorrem, permitindo a divisões em estágios, sendo eles o inicial, o intermediário e o final (GERMAN, 1996). A Figura 7 mostra a sequência de mudanças físicas presentes ao longo deste primeiro estágio.

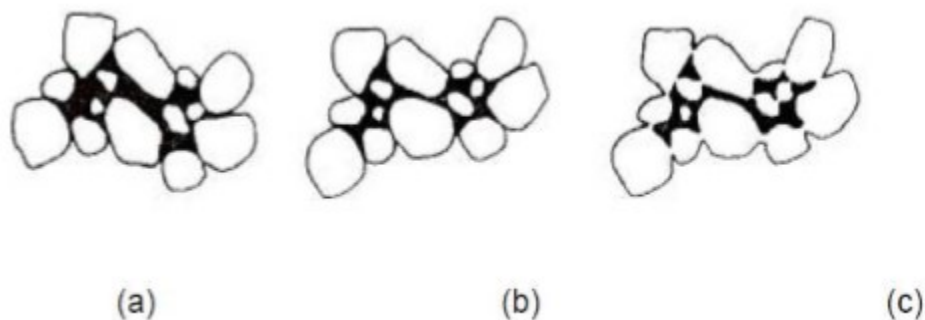


Figura 7. (a) Arranjo inicial das partículas; (b) Rearranjo; (c) Formação do pescoço (RICHERSON,1992).

No estágio intermediário da sinterização, o pescoço formado entre as partículas alargam-se e área de contato entre as partículas ficam maiores. Em virtude dessa alteração, as partículas passam a ser denominadas de grãos. A porosidade vai sendo reduzida e os grãos menores são incorporados aos maiores (FIGUEIREDO, 2008). A Figura 8 mostra a sequencia desse processo de redução da porosidade e de crescimento dos grãos.

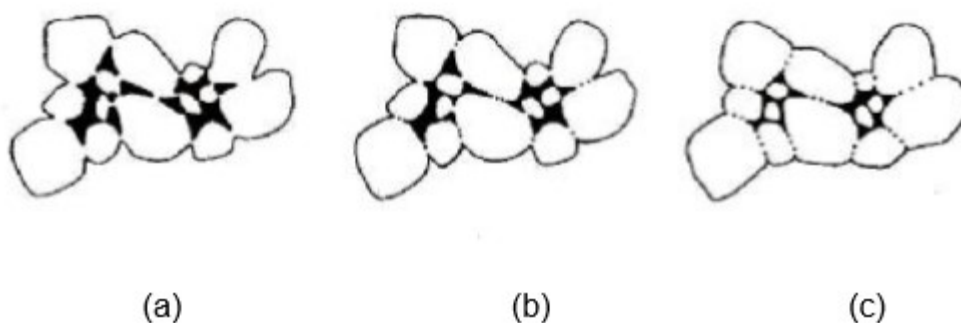


Figura 8. (a) Crescimento do pescoço e redução do volume; (b) alongamento do contorno dos grãos; (c) continuação do crescimento do pescoço, alongamento do contorno dos grãos, redução do volume e crescimento dos grãos (RICHERSON, 1992).

O crescimento de grão ocorre a partir do último estágio durante o qual os poros tornam-se esféricos e isolados. A eliminação destes poros é extremamente difícil nesta etapa. O estágio final corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de lacunas para o contorno de grão. A densificação torna-se mais sensível em relação ao tamanho de grão relativo e a atmosfera dos poros. Qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação (COSENTINO, 2006). A Figura 9 mostra a sequencia final das alterações sofridas pela estrutura.

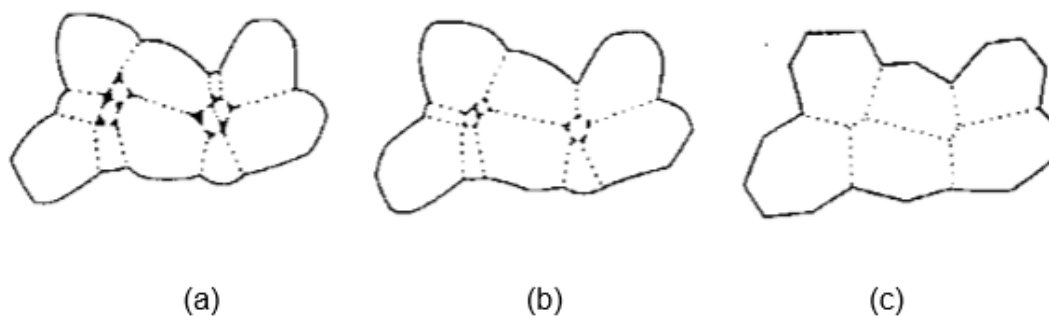


Figura 9. (a) Crescimento do grão com poros isolados (fase porosa não mais contínua); (b) crescimento do grão com redução da porosidade; (c) crescimento do grão com eliminação da porosidade (RICHERSON, 1992).

b) Sinterização na fase líquida

A sinterização via fase líquida acontece devido à formação de um líquido na estrutura. A ocorrência deste líquido caracteriza maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e no aspecto final da estrutura sintetizada (COSENTINO, 2006). De um modo geral, a sinterização via fase líquida comparando a sinterização por fase sólida é mais rápida e fecha a estrutura mais facilmente.

A sinterização na fase líquida geralmente é aplicada para sistemas que apresentam dificuldades em densificar durante a sinterização via fase sólida. Para esse tipo de sinterização, os aditivos devem possuir um ponto de fusão relativamente baixo ou formarem compostos eutéticos em temperaturas de fusão baixas. Estes compostos fundidos podem provocar um aumento na velocidade de densificação (GERMAN, 1996).

Na primeira etapa de rearranjo de partículas, ocorre a formação de fase líquida que molha fase sólida. Onde é observada a redução dos poros e através da dissolução de material a criação de pontos de contato entre as partículas. A Solução-Precipitação o material sólido é transferido através do líquido e a densidade é aumentada. Finalmente a última etapa, conhecida como a remoção dos poros, que inicia após o fechamento dos mesmos (SOARES, 2003).

Na presença da fase líquida ocorre a reorganização dos grãos, acompanhada de dissolução da fase sólida seguida de uma reprecipitação em contornos de grão, o que resulta no crescimento do grão e acomodação da forma do grão. Se existe uma grande quantidade de fase

líquida, a densidade total pode ser obtida através do rearranjo sobre o líquido formado. Por outro lado, a densificação pode ser inibida quando se tem baixo nível de líquido, onde a porosidade residual é eliminada, ou reduzida, pela sinterização do estado sólido. O rearranjo das partículas proporciona uma densificação de até 74% da densidade teórica, para isto a quantidade de líquido não deve exceder 26% em volume para que se obtenha a densidade total, uma vez que o contato das partículas durante a compactação ou sinterização do estado sólido, pode muitas vezes inibir o rearranjo (RANDALL, 1996).

2.3. MÁRMORES

Os mármore, no sentido comercial, incluem rochas composicionalmente carbonáticas, sedimentares e metamórficas. Podem ser maciços a bandeados, cripto a microcristalinos, até granoblásticos médios a grossos nos tipos metamórficos, com minerais predominantemente de dureza Mohs entre 3 e 4, e tons de cores variando do creme-esbranquiçado ao bege-amarelado, entre outros. A mineralogia predominante consiste de calcita (CaCO_3) e dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, em geral com o predomínio da primeira. Acessoriamente, pode incluir quartzo, pirita, siderita, feldspatos, entre outros, além de impurezas, tais como argilas, os quais definem seu padrão cromático, visto que a calcita e a dolomita são brancas (MENEZES *et al.*, 2005).

Os mármore, pela sua própria natureza, são rochas macias, pouco abrasivas, e de baixa resistência aos agentes intempéricos. Aceitam com relativa facilidade os processos de desdobramento. As variedades recristalizadas têm a vantagem de um menor índice de porosidade e de absorção de água (MENEZES *et al.*, 2005)..

2.3.1 Resíduos do beneficiamento de mármore

Muitos processos industriais são geradores de resíduos, com grande potencial de reciclagem na área de revestimento cerâmico. Dentre estes processos tem-se o beneficiamento (corte) de rochas ornamentais, ou seja, o beneficiamento de mármore e granitos.

O processo de serragem ocorre pela ação da polpa abrasiva (constituída de granalha, água, cal e pó de rocha), conduzida por um conjunto de lâminas movimentadas pelo tear. Neste

processo ocorre o desgaste da rocha, transformando-a em pó, porém em conjunto com a água, granalha e cal forma-se o resíduo de corte do mármore (GONÇALVES, 2000).

O volume de resíduo gerado pelo beneficiamento de rochas ornamentais (incluindo mármore e granitos) vem crescendo bastante nestes últimos anos. Porém, existe uma oscilação nestes valores, porque dependem muito da demanda do mercado consumidor. Como o processo de serragem é o mesmo, este mercado será fator principal para a produção de placas de granito e/ou mármore e conseqüentemente, do resíduo gerado. Então, existem os resíduos de mármore (utilizado neste trabalho), resíduos de granitos e um terceiro que é a mistura do resíduo de mármore com resíduos de granito (GONÇALVES, 2000).

A Figura 10 mostra todo o processo que envolve o beneficiamento de rochas ornamentais, inclusive as gerações de resíduos.

Observa-se na Fig. 10 que durante o processo de beneficiamento os blocos de rocha extraídos da pedreira são serrados em chapas, em seguida são polidas e cortadas para a fabricação de ladrilhos e outros produtos, destacando a geração de três tipos de resíduos o de lavra, o de serragem e do mármore (utilizado como matéria para realização deste trabalho).

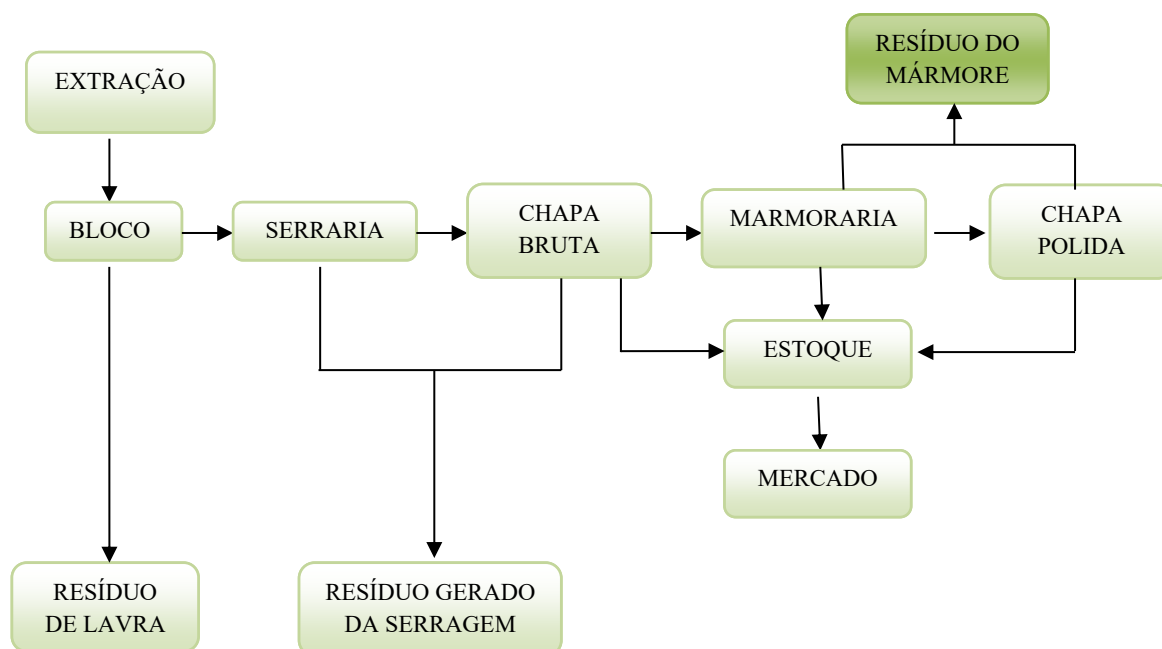


Figura 10: Processos realizados na industrialização de rochas ornamentais.

Fonte: Elaboração do autor

Apresenta-se na Fig. 11 danos ambientais causado pelo processo da extração das rochas ornamentais.



Figura 11. Danos ambientais A) Extração de Rochas Ornamentais. B) Bloco de Rochas Ornamentais. C) Corte com Ajuda de Lama Abrasiva. D) Decomposição do Resíduo do Corte.

2.3.2 Uso de resíduos como matérias primas para indústria cerâmica

O potencial de inclusão de resíduos no desenvolvimento de formulações para cerâmicas tradicionais, aliado às elevadas quantidades de recursos naturais consumidos a cada dia por esse segmento industrial, ressalta a importância da reutilização de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, racionalizando o uso dos recursos naturais.

A diminuição gradual na abundância dos recursos minerais causou a recente tendência em substituir minerais por fontes alternativas de matérias-primas, que estão disponíveis em abundância, como os resíduos industriais e da mineração, o que está em acordo com uma das mais importantes e difíceis tarefas para o futuro e o desenvolvimento sustentável, a minimização do consumo das matérias-primas tradicionais (MENEZES, 2007).

Capítulo 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, as matérias primas de partida e procedimento para obtenção das amostras a ser analisadas. Serão apresentados os detalhes da obtenção do material, depois será apresentada uma breve descrição das técnicas de caracterização empregadas.

3.1. MATERIAIS

No desenvolvimento do presente trabalho, foi utilizada como matérias-primas para a produção dos engobes: resíduo de mármore, fritas, caborximetilcelulose (CMC), argila plástica, zircônio, caulim bruto, feldspato, quartzo e tripolifosfato.

Resíduo do mármore

O resíduo do mármore foi coletado após o polimento do mármore onde é gerada uma espécie de lama (pó do mármore + água), em seguida foi feito a decantação do resíduo que foram aproveitados para a pesquisa, através de doação e fornecido pela empresa Companhia do mármore situada no município de Parnamirim/RN.

Frita branca

De acordo com Pracidelli, (2008) as fritas usadas nas formulações de engobe são quase sempre transparentes, de baixo ponto de amolecimento, baixa viscosidade de fusão, com alto teor de chumbo, boro e alcalinos, alta porcentagem de corantes (não fundentes). Tamanho de partículas inferior a 45 micras (serigrafia e pulverização) para permitir boa aplicação nas telas e pistolas de pulverização.

As fritas utilizadas neste trabalho são fabricadas na empresa Vittra Fritas e Esmaltes Cerâmicos, localizada no município de Macaíba – RN e foram doadas pela própria empresa.

Caulim bruto

O Caulim é uma rocha formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, apresentando em geral cor branca ou quase branca, devida ao baixo teor de ferro (LIMA, 2010).

O caulim bruto utilizado nesta pesquisa foi doado pela empresa Vittra Fritas e Esmaltes Cerâmicos, localizada no município de Macaíba – RN.

Carboximetilcelulose (CMC)

Carboximetilcelulose é um derivado hidrossolúvel obtido industrialmente a partir da reação em suspensão de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético. Este derivado é, em geral, preparado e utilizado na forma sódica (CMCNa) que, uma vez dissolvido em água, apresenta as características típicas de polieletrólitos (CARASCHI *et al.*, 1999).

O CMC utilizado neste experimento é originado da indústria cerâmica Zschimmer & Schwarz do Brasil Ltda, localizada na cidade de São Leopoldo, no estado do Rio Grande do Sul. Fornecido pela empresa Vittra Fritas e Esmaltes Cerâmicos, localizada no município de Macaíba – RN.

Tripolifosfato

O tripolifosfato sódico, assim como todos os polifosfatos, é um bom agente defloculante por atuar adsorvendo-se sobre as partículas provocando a repulsão entre elas devido ao mecanismo de estabilização eletroestérico e eliminando os íons flocculantes, como o Ca (II) e o Mg (II), através da formação de complexos estáveis com os mesmos (BOU *et al.*, 2000). Material também utilizado para ajustar as condições reológicas das suspensões.

O tripolifosfato utilizado nesta pesquisa é proveniente da empresa Pernambuco Química S/A (Jaboatão dos Guararapes, PE), fornecido pela empresa Vittra Fritas e Esmaltes Cerâmicos, localizada no município de Macaíba – RN.

Argila

As argilas exercem papel fundamental na composição dos engobes principalmente no comportamento reológico e de cor do produto.

A argila utilizada neste experimento é proveniente da empresa Tecnargilas, uma empresa especializada na obtenção de argilas especiais, nesse caso com características adequadas para obtenção de engobe cerâmico, localizada em Içara/SC. Fornecida pela empresa Vittra Fritas e Esmaltes Cerâmicos, localizada no município de Macaíba – RN.

Zircônio

O zircônio é um componente refratário, que contribui na composição dos engobes para conferir a opacidade necessária. Teores exagerados de zirconita tornam o engobe exageradamente refratário (Moreno *et al.*, 1998).

O zircônio utilizado é originado da empresa Colorobbia Brasil, uma empresa que produz e comercializa materiais para a indústria cerâmica, localizada em Itatiba/SC. Fornecido pela empresa Vittra Fritas e Esmaltes Cerâmicos, localizada no município de Macaíba – RN.

Feldspato

Feldspato é um termo geral usado para descrever um grupo de minerais de aluminossilicatos contendo sódio, cálcio e potássio. O feldspato apresenta-se como matéria-prima na fabricação de cerâmicas e vidros. Nas cerâmicas, sua função é a de fundente, pois seu ponto de fusão é menor do que a maioria dos outros componentes (CARVALHO, 2004).

O feldspato utilizado foi proveniente da indústria Armil Mineração do Nordeste LTDA localizada em Parelhas – RN. Fornecido pela empresa Vittra Fritas e Esmaltes Cerâmicos, localizada no município de Macaíba – RN.

Quartzo

O quartzo é também uma matéria-prima que fundamentalmente tem a função de ajustar o coeficiente de expansão térmica, o qual aumenta proporcionalmente a quantidade presente (OLIVEIRA, 2008). Exerce ação refratária, já que eleva a temperatura de vitrificação, e auxilia no ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a queima, daí a sua ampla utilização também na composição de esmalte e engobe. Além de elevar a refratariedade, aumenta sua resistência mecânica e química (ALMEIDA, 2011).

O quartzo utilizado nesta pesquisa foi fornecido pela empresa Vittra Fritas e Esmaltes Cerâmicos localizada no município de Macaíba/RN.

3.2. MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram executados de acordo com o fluxograma apresentado na Fig. 12, a seguir.

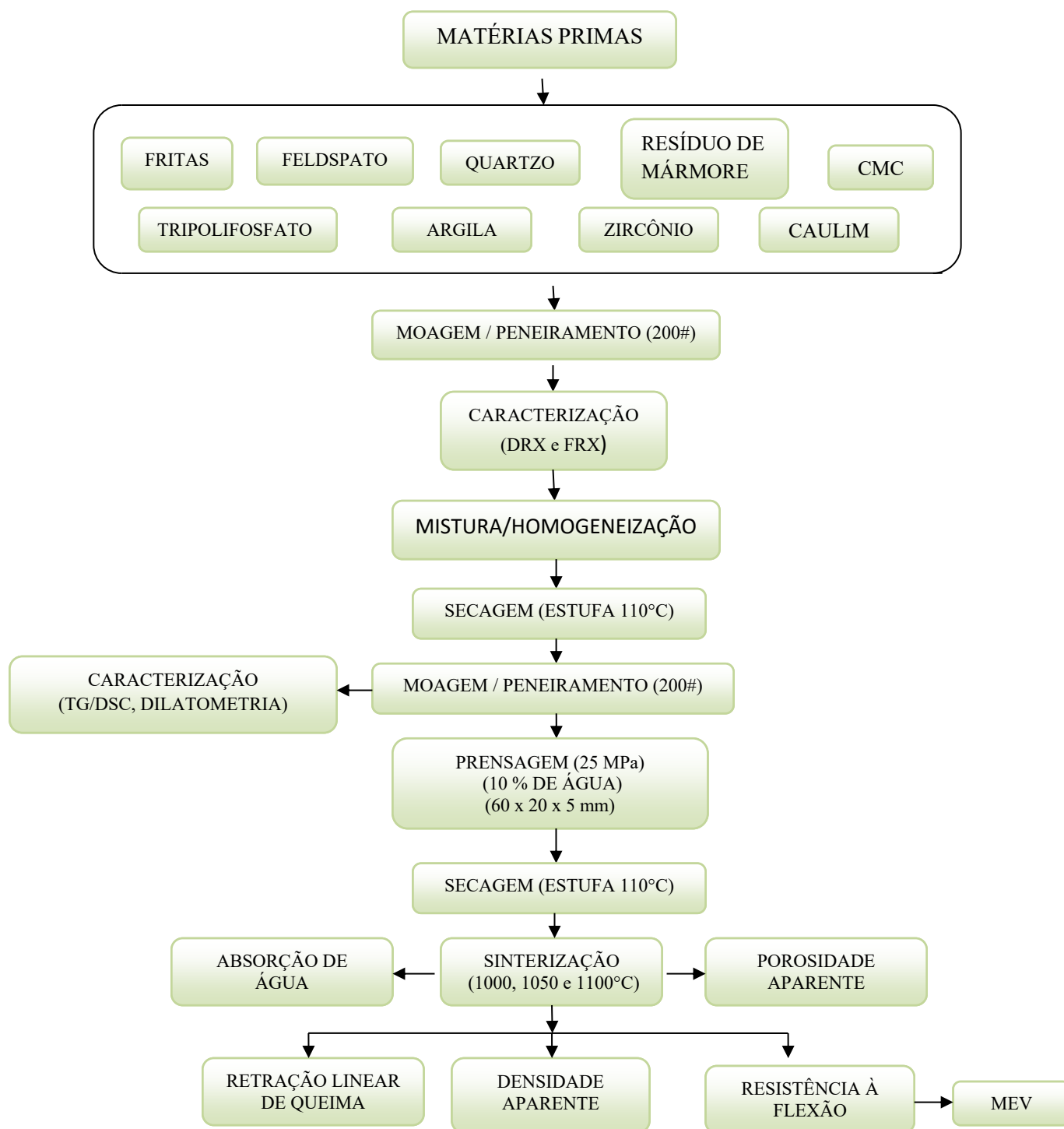


Figura 12. Esquema do procedimento experimental
 Fonte: Elaboração do autor

3.2.1. Caracterização preliminar

Foi feita a caracterização, análise química (FRX) e mineralógica (DRX), dos materiais de partida. A fim de obter a composição química dos materiais e as fases presentes, respectivamente.

3.2.1.1. Análise química (FRX)

A caracterização química tem como objetivo determinar a composição e elementos químicos presentes nas matérias-primas utilizadas. As matérias-primas foram moídas, peneiradas em peneira de malha 200 mesh e secas em estufa por vinte e quatro horas à temperatura de 110 ± 5 °C. A composição química foi determinada através de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX), e executada por um equipamento denominado espectrômetro de marca Shimadzu EDX-720/800 HS no laboratório de caracterização de materiais por raios X do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT/ UFRN).

3.2.1.2. Análise mineralógica (DRX)

A caracterização mineralógica por difração de raios X permite a identificação e quantificação das fases cristalinas dos minerais presentes nas amostras, apresentando a propriedade de atravessar a amostra e de ser difratada pelos átomos constituintes. A técnica determina os parâmetros cristalográficos e os arranjos atômicos na rede cristalina.

O ensaio de DRX foi realizado apenas nos materiais que necessitam a verificação das fases presentes a argila, o caulim, o feldspato, o rejeito de mármore, o quartzo e o zircônio. Os materiais foram submetidos à análise em forma de pó com granulometria de 200 mesh e secas em estufa por 24 horas à temperatura de 110°C. Executada por um equipamento denominado difratômetro modelo XRD-7000 Shimadzu, no laboratório de caracterização de materiais por raios X do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT/ UFRN).

3.2.2. Preparação das formulações

Para o desenvolvimento dos engobes foram utilizadas amostras de matérias-primas industriais. Os dados obtidos sobre as composições foram adquiridos através de levantamento bibliográfico e de informações com profissionais da área.

As matérias primas foram dosadas, homogeneizadas e moídas em moinho de bolas, durante 30 minutos, no laboratório de cerâmica da UFRN, em seguida passado a peneira ABNT 200 mesh.

As formulações analisadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 Formulações de massa cerâmica para engobes

Matérias primas	FI (%)	FII (%)	FIII (%)	FIV (%)	FV (%)	FVI (%)
Resíduo de mármore	25	20	5	10	15	-
Quartzo	-	-	-	-	-	20
Caulim	25	15	20	5	10	20
Argila	5	8	7	6	9	9
Zircônio	9	10,5	12	13,5	15	15
Tripolifosfato	0,5	0,6	0,2	0,3	0,4	0,45
Feldspato	25	25	25	25	25	25
Frita Branca	10	20	30	40	25	10
CMC	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Fonte: Elaboração do autor

A formulação padrão FVI foi fornecida por uma empresa especializada na produção de engobes do estado do Rio Grande do Norte, estando de acordo com estudos da literatura.

3.2.3. Caracterização das formulações cerâmicas

As formulações FI, FII, FIII, FIV, FV e FVI foram submetidas à caracterização térmicas (TG/DSC) e dilatométricas.

3.2.3.1 Análises térmicas (TG/DSC)

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Essa definição é adotada pela sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

Segundo Almeida *et al.* (2011) este ensaio identifica as temperaturas em que ocorrem as reações químicas que envolvem perda de peso em massas e matérias-primas cerâmicas. A análise consiste no aquecimento progressivo da amostra em velocidade constante, ligada a uma balança, que realiza a variação de massa que sofre a matéria-prima em função da temperatura. Pode ser utilizada também para a identificação de minerais argilosos, matéria orgânica, carbonatos e qualquer outro componente que apresente uma variação de peso durante seu aquecimento.

As análises térmicas foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo Netzsch STA 449F3. A massa utilizada na análise foi em torno de 15 mg, na presença de um fluxo de ar sintético de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1200°C.

3.2.3.2 Análises térmicas (Dilatométricas)

De acordo com Almeida *et al.* (2011) a análise dilatométrica avalia as transformações físicas e químicas das matérias primas durante o aquecimento. O coeficiente de dilatação térmica é determinado por meio dessa análise e pode ser calculado em diferentes faixas de temperaturas no aquecimento ou no resfriamento. Por meio dessa análise, é possível conhecer o comportamento dilatométrico das fritas, esmaltes e matérias-primas em relação ao acoplamento esmalte-suporte, a fim de evitar problemas posteriores (curvaturas, gretamento e lascamento) no produto acabado.

Para a realização desta análise foram confeccionados corpos de prova retangulares para cada formulação, utilizando prensa hidráulica manual com pressão de 25 MPa no laboratório de cerâmica da UFRN. Os mesmos foram colocados no dilatômetro, no qual a temperatura pode atingir no máximo 1100°C.

3.3 COMPACTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a conformação dos corpos de prova, com dimensões 60 x 20 x 5 mm, foi utilizada uma prensa hidráulica manual com pressão de 25 MPa e uma matriz retangular com punções inferior e superior, confeccionado em aço – Laboratório do IFRN, com manutenção da pressão máxima por um período de um minuto para estabilização homogeneização das partículas. Utilizou-se uma quantidade de aproximadamente 12g de massa total com uma

Elione Moura Carlos

PPGEM/ UFRN

Obtenção e caracterização de engobes com adição de resíduos do mármore para revestimento cerâmico.

umidade de 10%, a massa umedecida foi mantida em saco plástico por um período de vinte quatro horas e logo após foi realizada a compactação dos corpos de prova (Fig. 13).

Depois de compactados, foram mantidos em estufa a 110°C por um período de 24h, para eliminação da umidade. Após a secagem, medidos nas três dimensões com paquímetro digital com resolução de 0,05mm e pesados em balança analítica com resolução de 0,001g.

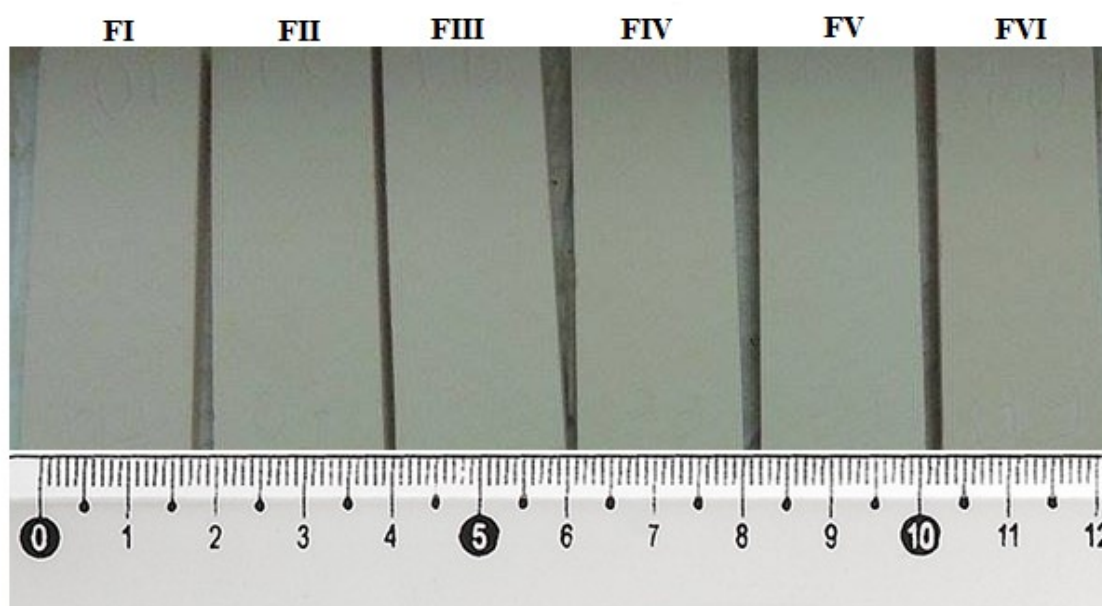


Figura 13. Corpos de prova compactados das formulações FI, FII, FIII, FIV, FV e FVI.

3.4. SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

A etapa de sinterização dos corpos de provas, nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C, foi realizada em um forno Jung modelo 0713, localizado no Laboratório de Processamento Mineral e de Resíduos no IFRN, em atmosfera natural sob patamar de 60 min e taxa de aquecimento de 10°C/min. O resfriamento foi realizado de forma natural, no forno com o mesmo fechado e desligado até atingir à temperatura ambiente. Após a sinterização, os corpos de prova foram medidos com paquímetro digital com precisão de 0,05 mm e pesados em balança de precisão.

3.5. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Como parâmetros de caracterização tecnológica para o presente trabalho foram

realizados os seguintes ensaios: Retração Linear (RL), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Densidade Aparente (MEA), e o Módulo de Resistência à Flexão em três pontos (MRF), segundo os critérios da NBR 13818/1997 Placas cerâmicas para revestimentos.

3.5.1. Retração linear de queima (RLQ)

A retração linear de queima é a medida da variação dimensional linear dos corpos de prova após sinterização nos parâmetros de temperatura e patamar de sinterização especificado, e espelha o grau de densificação da mistura (massa) nestas condições (MELO, 2006). Para obtenção dessas medidas foi utilizado paquímetro digital com precisão de 0,05 mm.

O cálculo dos valores de retração linear foi realizado de acordo com a Eq. (01).

$$RL (\%) = (L_o - L_f)/L_o \quad (01)$$

Onde:

L_o = Comprimento do corpo-de-prova antes da queima;

L_f = Comprimento do corpo-de-prova sinterizado;

RL=Retração linear

3.5.2. Absorção de água (AA)

Absorção de água mede o percentual em peso de água absorvida pelo corpo de prova seco. Este fator foi determinado de acordo com a norma NBR 13818/97 (ABNT, 1997). Determinada por imersão em água (Eq. 02) seguindo o seguinte método: os corpos de prova foram pesados após retirados do forno em balança analítica; em seguida foram submersos em água destilada durante 24 horas, após esse tempo foram retirados do recipiente, removido o excesso da água e logo após, pesados verificando suas novas massas.

O cálculo dos valores de absorção de água foi realizado de acordo com a Eq. (02).

$$AA (\%) = (Mu - Ms) \times 100 / Ms \quad (02)$$

Onde:

AA = Absorção de água, porcentagem (%);

Mu = Massa do corpo de prova úmido, em grama (g);

Ms = Massa do corpo de prova seco, em grama (g).

3.5.3. Porosidade aparente (PA)

A porosidade apresenta a porcentagem do volume de poros abertos dos corpos de provas em relação ao seu volume total. A porosidade dos corpos de provas foi determinada de acordo com a norma NBR 13818/97 (ABNT, 1997).

Para a realização deste ensaio foi colocado um béquer cheio de água em balança analítica, a mesma foi zerada, em seguida os corpos de prova foram imersos no béquer obtendo a sua massa imersa. Os dados foram inseridos na Eq. (03).

$$PA (\%) = [(Mu - Mq) / (Mu - Mi)] \times 100 \quad (03)$$

Onde:

PA = Porosidade aparente, em porcentagem (%);

Mu = Massa úmida do corpo de prova, em grama (g);

Mq = Massa do corpo de prova queimado, em grama (g);

Mi = Massa do corpo de prova imerso em água, em grama (g).

3.5.4. Densidade Aparente (MEA)

A obtenção dos resultados de densidade foi determinada através dos dados de absorção de água e porosidade. Após resfriamento, os corpos-de-prova foram medidos e os resultados da densidade aparente foram obtidos utilizando a eq. (04).

$$MEA \text{ (g/ cm}^3\text{)} = PA/AA = Ms/ Mu - Mi \quad (04)$$

Sendo:

MEA = massa específica aparente em porcentagem (%);

PA = porosidade aparente em porcentagem (%);

AA = absorção de água em porcentagem (%);

Ms = massa do corpo-de-prova seco (g);

Mu = massa do corpo-de-prova úmido (g);

Mi = massa do corpo-de-prova imerso em água (g).

3.5.5. Módulo de resistência à flexão (MRF)

Nos materiais cerâmicos, o módulo de resistência à flexão é proporcional aos defeitos existentes que ocorrem durante o processo de produção dos materiais. Assim, espelham a importância do controle das etapas de produção dos materiais cerâmicos (ACCHAR, 2000).

O ensaio de resistência à flexão tem como objetivo determinar a carga e a tensão máxima para todas as amostras, utilizou-se o método de ensaio flexão de 3 pontos. Para a realização deste ensaio foram feitos para cada amostra cinco corpos-de-prova. Obtendo-se o resultado com a média de cada temperatura das seis formulações. Os cálculos foram efetuados automaticamente pelo programa Pavitest.

Cálculo do MRF foi efetuado de acordo com a Eq. (05).

$$\text{MRF(MPa)} = 3(\text{F}\times\text{L})/2(\text{b}\times\text{h}^2) \quad (05)$$

MRF – módulo de resistência à flexão (MPa)

F – Força aplicada (N)

L – Distância entre barras de apoio (mm)

b – Largura do CP ao longo da ruptura (mm)

h – Espessura do CP (mm)

3.6. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Com o propósito de obter informações sobre a morfologia, as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C em forno convencional foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), caracterizado quanto à textura, topografia e o aspecto superficial da região de fratura do material.

A análise ocorre a partir da emissão de feixe de elétrons na superfície da região da amostra a ser analisada. O feixe de elétrons é emitido por um tubo de canhão de emissão de elétrons através de um filamento de tungstênio. A interação do feixe de elétrons com a superfície do material resulta em uma série de radiações emitidas, entre elas os sinais de elétrons retroespalhados.

A microscopia eletrônica de varredura foi obtida através de um microscópio modelo TM 3000 da Hitachi, utilizando uma tensão de 15 kV, sendo o material disposto em porta amostra metálico, com o auxílio de uma fita condutora a base de carbono.

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordados os resultados e as análises de medidas propostas no capítulo anterior.

4.1. ANÁLISE QUÍMICA (FRX)

Os resultados da análise química das matérias-primas obtidas por fluorescência de raios X estão apresentados na Tab. 5.

Os resultados apresentados pela argila confere uma natureza plástica, com percentuais significativos de sílica (SiO_2), 35,30%, e alumina (Al_2O_3), 17,95%, como óxidos majoritários, apresentou em percentuais menores os óxidos de potássio ($\text{K}_2\text{O} = 2,29\%$), óxido de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 14,01\%$), óxido de titânio ($\text{TiO}_2 = 5,82\%$), óxido de bário ($\text{BaO} = 11,54\%$) e óxido de zircônio ($\text{ZrO}_2 = 7,33\%$).

Os óxidos de potássio e de bário correspondem a agentes fundentes, que tem por objetivo diminuir a temperatura de fusão das massas cerâmicas, ou seja, agentes que atuam no processo de sinterização no preenchimento dos poros nos corpos cerâmicos.

Os óxidos de Fe_2O_3 e TiO_2 , são constituintes indesejáveis para componentes cerâmicos de queima clara, pois confere coloração avermelhada ou amarelada nos corpos cerâmicos após sinterização. O óxido de ferro - Fe_2O_3 incorporado nas massas cerâmicas reduz a plasticidade, mas também diminui a retração de queima e facilita a secagem das massas, propicia a diminuição da resistência mecânica, porém o pouco que funde durante a sinterização proporciona dureza aos corpos cerâmicos.

Os elementos apresentados na composição da argila, em termos quantitativos como qualitativos, encontram-se de acordo com a literatura e apresentando conformidade com as matérias-primas para produção de engobe.

De acordo com os resultados apresentados pelo caulim, este material trata-se de um composto aluminossilicato, segundo a classificação da ABNT NBR 10.006 devido o percentual somado de Al_2O_3 (26,82%) e SiO_2 (40,25%) ser maior que 65%. O caulim utilizado como matéria prima não passou por nenhum tratamento de beneficiamento, ou seja, trata-se de um caulim bruto, identificando os óxidos de potássio ($\text{K}_2\text{O} = 4,33\%$), de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,83\%$), de zircônio ($\text{ZrO}_2 = 5,27\%$) e de nióbio ($\text{NbO} = 2,85\%$).

Elione Moura Carlos

PPGEM/ UFRN

Obtenção e caracterização de engobes com adição de resíduos do mármore para revestimento cerâmico.

O aditivo carboximetilcelulose (CMC) é um composto orgânico com cargas inorgânicas que tem por objetivo atuar como ligante e ajustar a viscosidade do engobe, apresentando teores elevados de óxidos fundentes de cálcio (CaO = 68,45%) e de enxofre (SO₃= 10,67%). O óxido de zinco (ZnO = 8,66%) e o de cobre (CuO=4,42) atuam na retração linear dos corpos cerâmicos, já o óxido de ferro (Fe₂O₃=4,39) contribui para a tonalidade do material, apresentando coloração amarelada ao creme.

Tabela 5 – Análise química obtida por fluorescência de raios X (FRX) dos minerais

Óxidos Presentes	Concentrações em Peso (%)								
	Argila	Caulim	CMC	Resíduo Mármore	Quartzo	Feldspato	Frita	Zircônio	Fosfato
SiO ₂	35,30	40,25	3,41	1,35	94,30	47,16	21,56	12,99	-
Al ₂ O ₃	17,95	26,82	-	-	-	17,00	-	-	-
K ₂ O	2,29	4,33	-	-	0,56	24,91	5,52	-	-
Fe ₂ O ₃	14,01	9,83	4,39	0,21	1,51	1,65	0,32	0,13	0,34
CaO	-	-	68,45	97,99	0,31	1,25	14,28	0,07	-
CuO	-	1,00	4,42	-	-	-	-	-	0,43
TiO ₂	5,87	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	11,54	1,05	-	-	-	-	-	-	-
SO ₃	0,73	1,00	10,67	0,41	-	-	0,26	-	-
Rb ₂ O	0,74	1,98	-	-	-	7,58	0,16	-	-
ZrO ₂	7,33	5,27	-	-	-	-	53,96	54,18	-
MnO	-	0,91	-	-	-	0,30	-	-	-
PbO	-	1,64	-	-	-	-	-	-	-
SrO	0,66	0,98	-	-	-	-	0,16	-	-
ZnO	-	1,16	8,66	-	0,30	0,15	0,10	-	-
Y ₂ O ₃	1,24	0,41	-	-	-	-	-	-	-
NbO	0,60	2,85	-	-	-	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	0,41	0,52	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta ₂ O ₅	1,15	-	-	-	1,20	-	-	-	-
Co ₂ O ₃	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-
Ho ₂ O ₃	-	-	-	-	0,63	-	-	-	-
GeO ₂	-	-	-	-	0,56	-	-	-	-
PtO ₂	-	-	-	-	0,36	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	3,38	31,82	99,23
HfO ₂	-	-	-	-	-	-	0,30	0,81	-

O resíduo do mármore apresentou o óxido de cálcio (CaO = 97,99%) como majoritário, sendo este agente fundente que diminui a refratariedade dos corpos cerâmicos, contribuindo para a fundência dos corpos de prova e indicando a presença de dolomita nas massas calcárias no qual requer moagem e temperatura de sinterização em torno de 1100°C.

O quartzo é constituído basicamente por sílica (SiO₂ = 94,30%), Os altos teores de SiO₂ indica a presença de silicatos e sílicas livres. A sílica livre corresponde ao quartzo e

derivados, o que propicia uma redução na plasticidade das massas cerâmicas. Os silicatos são argilominerais, as micas e feldspatos.

O feldspato devido a sua composição de óxido de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3=17\%$) e óxido de silício ($\text{SiO}_2=47,17\%$) trata-se de um composto silicato-aluminoso. Em geral, teores elevados de SiO_2 e Al_2O_3 indicam se tratar de composição química de materiais primários e de argilominerais (quartzo, feldspato e minerais do grupo mica). As concentrações dos óxidos de potássio ($\text{K}_2\text{O} =24,91\%$) podem ser provenientes de agentes fundentes, ou seja, agentes que atuam no processo de sinterização no preenchimento dos poros nos corpos cerâmicos. O K_2O apresentado de acordo com a literatura tem potencial para aplicação na produção de engobes, esse composto é considerado um fundente e confere resistência mecânica aos corpos cerâmicos quando sinterizado entre 1000 e 1100°C.

A fritta utilizada como matéria prima evidenciou em sua composição os óxidos de zircônio ($\text{ZrO}_2 = 53,96\%$), de cálcio ($\text{CaO} = 14,28\%$), potássio ($\text{K}_2\text{O}=5,52$), de fósforo ($\text{P}_2\text{O}_5=3,38\%$) e sílica ($\text{SiO}_2=21,56\%$), estando de acordo com as fritas utilizadas na produção de engobes cerâmicos (SANCHEZ,1997).

O zircônio utilizado trata-se do silicato de zircônia apresentando em maiores composições o óxido de zircônio, de fósforo e de sílica. Este material auxilia nas reações de decomposição das matérias-primas, com saída de gases, formação de fases líquidas por reação entre os componentes mais fundentes e a dissolução no fundido dos componentes mais refratários (quartzo, alumina, silicato de zircônia).

O fosfato apresentou em sua composição concentração de óxido de fósforo ($\text{P}_2\text{O}_5=99,23\%$) como majoritário. Um sólido cristalino branco e um poderoso dessecante, substância química capaz de adsorver água, usadas na secagem de fluidos, tanto líquidos quanto gasosos, tanto em laboratório quanto na indústria, em inúmeras outras aplicações. Contribuindo para uma menor absorção de água nos engobes.

Os demais óxidos com percentuais abaixo de 1,5% são considerados impurezas.

Os percentuais expostos são valores aceitáveis, tendo em vista que empresas brasileiras utilizam matérias-primas com percentuais dentro dos valores apresentados para fabricação de engobe cerâmico.

4.2. ANÁLISE MINERALÓGICA (DRX)

Os resultados da difração de raios X das matérias-primas: argila, caulim, feldspato, rejeito do mármore, quartzo e zircônio estão apresentados nas Figuras 14, 15, 16, 17, 18 e 19. Observa através do difratograma de raios X da argila (Fig. 14) a presença dos minerais quartzo (SiO_2), muscovita [$(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$] e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), apresentando os mesmos elementos de composição com os apresentados nos resultados da fluorescência de raios x (FRX).

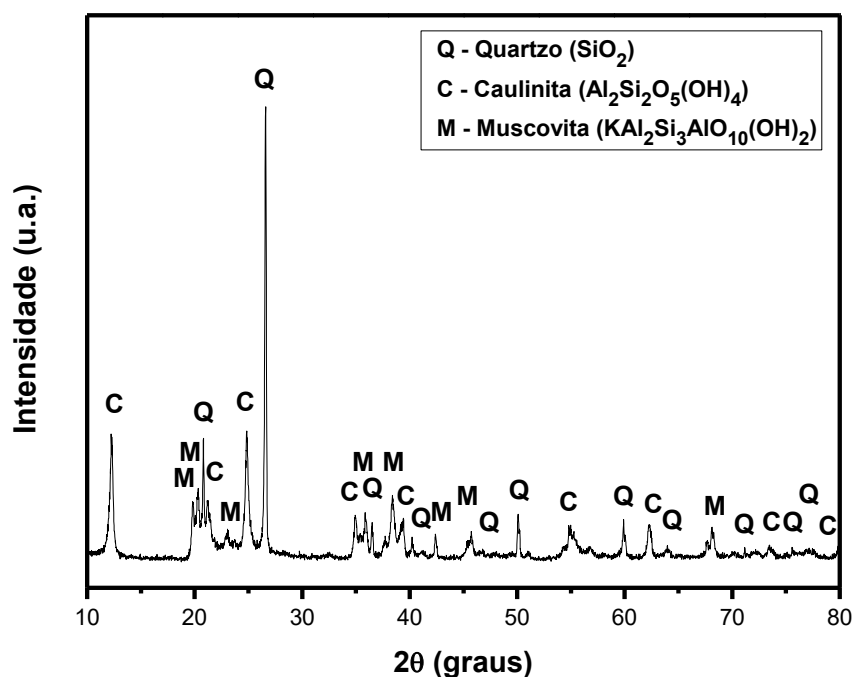


Figura 14. Difratograma de Raios X (DRX) da Argila

Nota-se através do difratograma de raios X do caulim (Fig. 15) a presença dos minerais quartzo (SiO_2), muscovita [$(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$] e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), apresentando os mesmos elementos de composição com os apresentados nos resultados da fluorescência de raios x (FRX).

O quartzo combinado com o CaO (com alto teor no resíduo de mármore), K_2O contribui para a redução da retração linear, já que estes são óxidos alcalinos e funcionam

como “esqueleto” durante a formação de fase líquida na sinterização. O quartzo possui uma estrutura cristalina trigonal e hexagonal composta por tetraedros de sílica (SiO_2).

A caulinita e o óxido de ferro determinam, normalmente, a cor e influenciam a estrutura, a consistência, a filtração, retenção de água e reações de troca iônica dos solos.

A muscovita caracteriza-se pela clivagem basal bem definida, e de acordo com as impurezas presentes, a muscovita pode ser incolor (mais comum), marrom ou rósea.

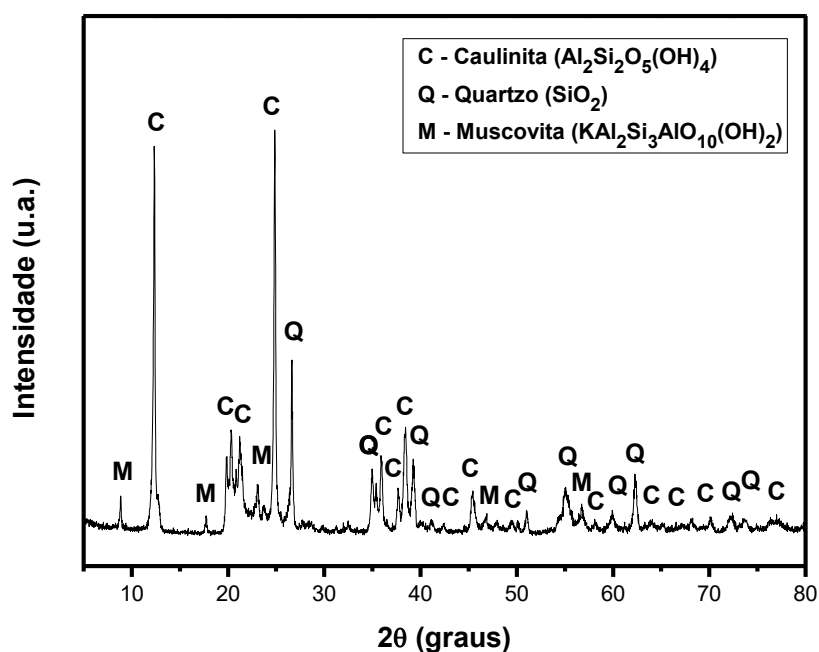


Figura 15. Difratograma de Raios X (DRX) do Caulim

Percebe-se no difratograma de raios X do feldspato (Fig. 16) a presença dos minerais quartzo (SiO_2), albita [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$] e microclínio ($\text{KA1Si}_3\text{O}_8$). A albita é um material pertencente à família dos feldspatos, e óxido de alumínio (Al_2O_3) (MACHADO, 2012).

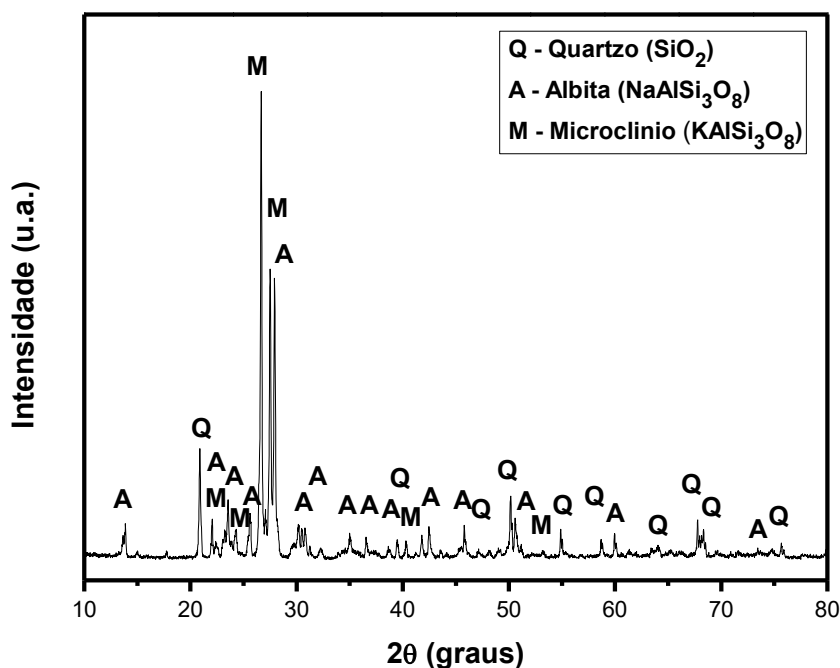


Figura 16. Difratoograma de Raios X (DRX) do Feldspato

A Figura 17 mostra o difratograma de raios X do resíduo de mármore, revelando a presença da fase dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Segundo Almeida *et al.* (2011) o mineral dolomita apresenta em sua composição química o carbonato de cálcio e de magnésio, de cor branca, refratário, pois se funde aos 2.300°C . Formado por rochas dolomíticas, muito utilizado na composição de esmaltes, no qual aumenta a viscosidade, o intervalo de fusão e a resistência. Na massa cerâmica, atua como fundente energético e aumenta o coeficiente de dilatação térmica, permitindo corrigir o defeito da rachadura no esmalte.

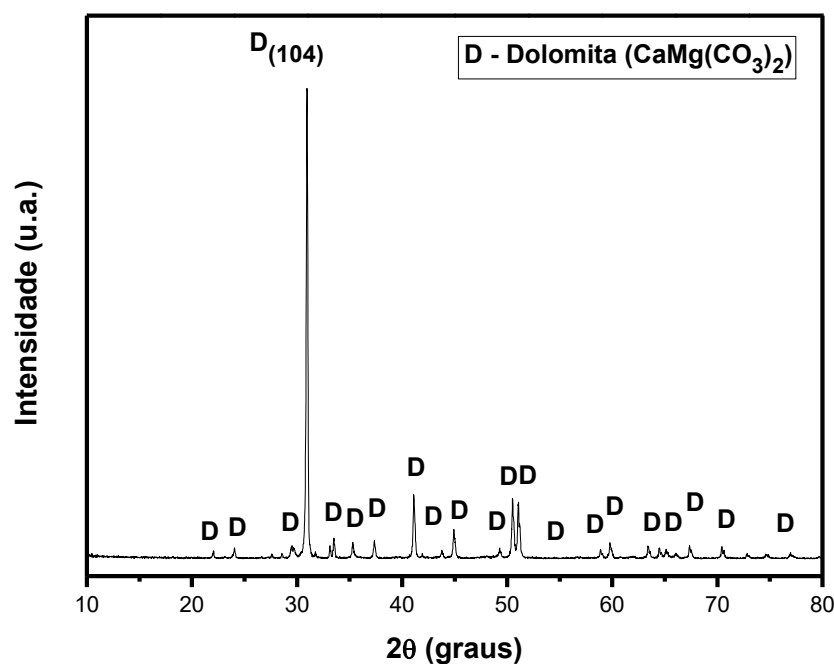


Figura 17. Difratograma de Raios X (DRX) do resíduo de Mármore.

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios-X do quartzo. O quartzo diminui a retração das massas cerâmicas, já que durante a formação da fase líquida forma a estrutura de esqueleto do material sinterizado. A presença do quartzo nas massas cerâmicas brancas e de revestimentos é fundamental já que este é um dos componentes responsáveis para o controle da dilatação e para o ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização da massa, além de facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a (MORAES, 2007).

O quartzo moído pode ser muito útil quando misturados ao resíduo de mármore que contém alto teor de óxido de cálcio em massas cerâmicas, pois acima de 900°C reage com SiO₂ formando silicato de cálcio e contribuindo para uma maior resistência mecânica do material. Um ponto importante que pode ser observado nas massas cerâmicas com a presença de quartzo é durante a sinterização do corpo cerâmico em torno de 573°C, o quartzo altera de tamanho com brusco aumento de volume superior a 3%. A taxa de aquecimento durante essa transformação deve ser lenta para evitar o surgimento das trincas provocadas pela variação de volume. O resfriamento rápido favorece o desenvolvimento de vidros transparentes enquanto o resfriamento lento favorece a formação de cristais com efeito opaco. Entre 573°C e 300°C

($\pm 200^\circ\text{C}$) ocorrem mudanças físicas na sílica o que torna recomendável o resfriamento lento (MORAES, 2007.).

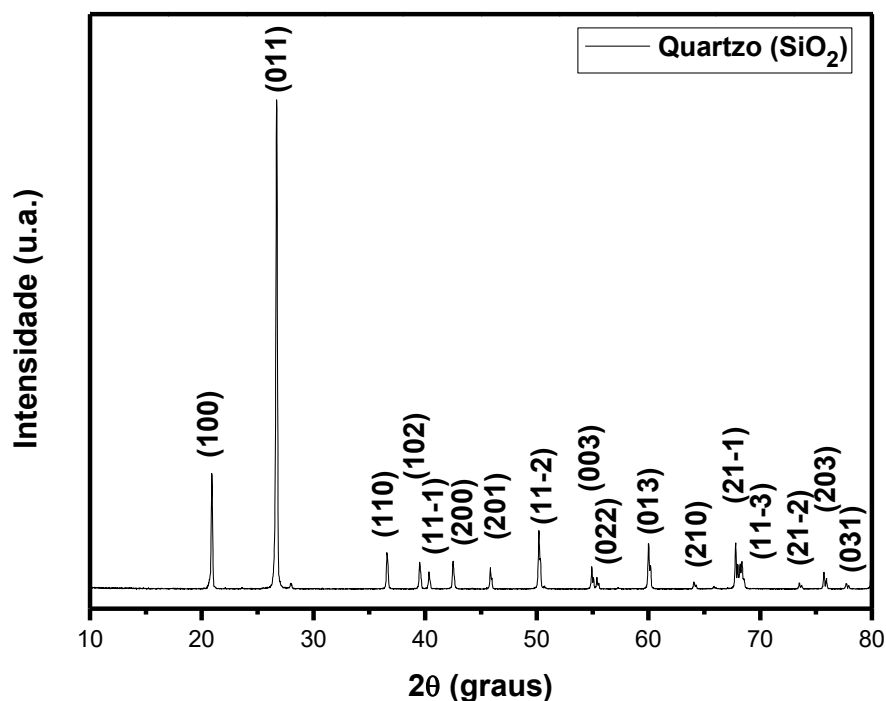


Figura 18. Difratograma de Raios X (DRX) do Quartzo

A Figura 19 mostra o difratograma de raios-X do Silicato zircônio. A indústria cerâmica utiliza o silicato de zircônio na composição de materiais cerâmicos especiais devido a sua alta refratariedade, baixo coeficiente de expansão térmica, boa estabilidade química e elevada difusibilidade térmica. O silicato de zircônio é amplamente utilizado por causa de seus teores de ZrO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 . (LOBATO, 2009).

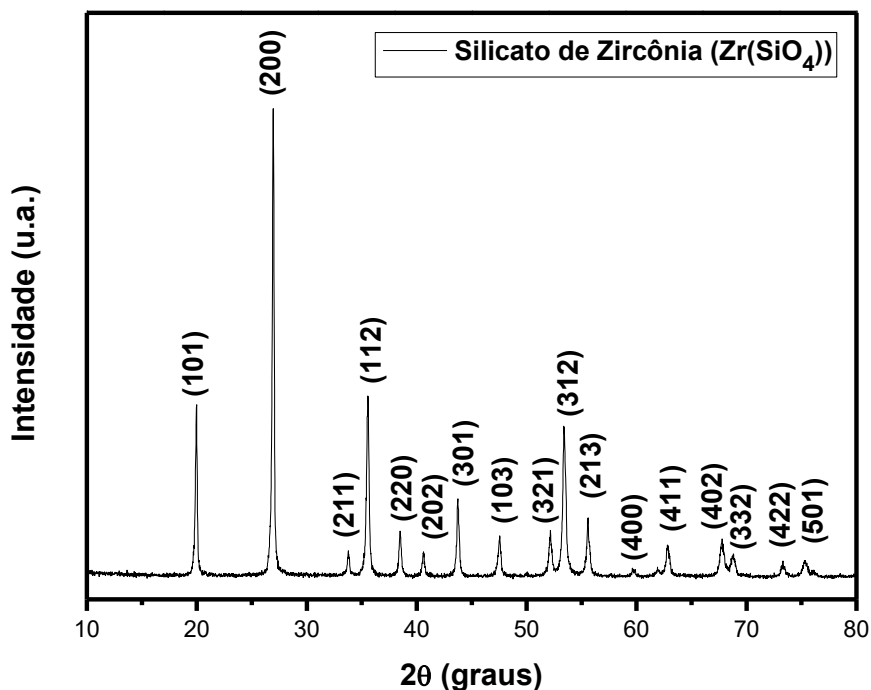


Figura 19. Difratoograma de Raios X (DRX) do Silicato de Zircônio.

4.3. ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DSC)

As curvas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das formulações de engobe cerâmico, mostradas nas figuras 20, 21, 22, 23 e 24 apresentam informações sobre a perda de massa e as variações de energia, respectivamente, das amostras durante o aquecimento, que fornece informações de possíveis reações e transformação de fases do material. A análise da curva TG/DSC em paralelo facilita a compreensão dos fenômenos que ocorrem durante a sinterização das amostras.

Na curva da TG da Formulação FI, Fig. 20, observa-se uma perda de massa inicial em torno de 9,56% até a temperatura de 66,40°C, relacionada à perda de água e a umidade dos corpos cerâmicos. Entre 453,38 e 731,23°C ocorre a maior perda de massa, 14,79%, isso se deve a desidroxilação da caulinita e da muscovita. Após essa temperatura não houve uma perda de massa significativa, apresentando estabilidade térmica entre 735 a 1200°C.

Na curva da DSC, Fig. 20, observa-se um pico exotérmico a 510,67°C relacionado à liberação de energia, 3,44 μV/mg, associada à transformação de fase da dolomita, da caulinita e da muscovita, principalmente da dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) pelo fato da formulação I

(FI) conter em sua composição 25% de resíduos de mármore. A partir de 586°C ocorre a transformação do quartzo ($\text{SiO}_2 - \alpha$) para quartzo ($\text{SiO}_2 - \beta$), observado através da subida da curva nessa faixa de temperatura. Com o aumento da temperatura a caulita e a muscovita se apresentam bem cristalizadas, que pode significar a eliminação do grupo dos hidroxilas (OH) restantes ou a ruptura das estruturas do grupo de SiO_4 .

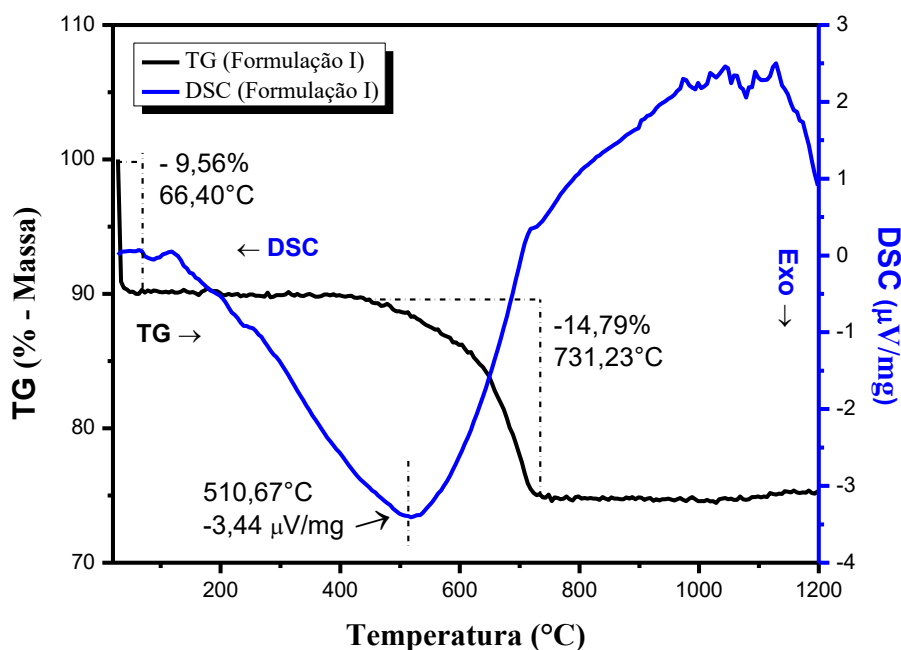


Figura 20. Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação I.

Observa-se picos endotérmicos nas temperaturas entre 1000 e 1100°C, relacionados à energia de difusão do material e conseqüentemente a densificação do material. O pico endotérmico a 1128,16°C corresponde à transformação da dolomita. Destaca-se que os óxidos ZrO_2 e CaO encontrados na composição da FI, conforme apresentados na análise química obtida por Fluorescência de Raios X (FRX), podem atuar como aditivos e mineralizadores acelerando a nucleação e os crescimento dos cristais.

Na curva da TG da Formulação FII, Fig. 21, observa-se uma perda de massa inicial em torno de 1,13% até a temperatura de 96,34°C, relacionada à perda de água dos corpos cerâmicos. Entre 441,18 e 768,36°C ocorre a maior perda de massa, 12,11%, relacionada à desidroxilação da muscovita. Após essa temperatura não houve perda de massa significativa, apresentando estabilidade térmica entre 770 a 1200°C.

Na curva da DSC, Fig. 21, observa-se um pico exotérmico a 467,17°C relacionado à liberação de energia, 0,86 $\mu\text{V}/\text{mg}$, associada à transformação de fase da quartzo, caulinita e da muscovita. A partir de 586°C ocorre a transformação do quartzo ($\text{SiO}_2 - \alpha$) para quartzo ($\text{SiO}_2 - \beta$), observado através da subida da curva nessa faixa de temperatura. Com o aumento da temperatura a caulinita e a muscovita se apresentam bem cristalizadas, que pode significar a eliminação do grupo dos hidroxilas (OH) restantes ou a ruptura das estruturas do grupo de SiO_4 .

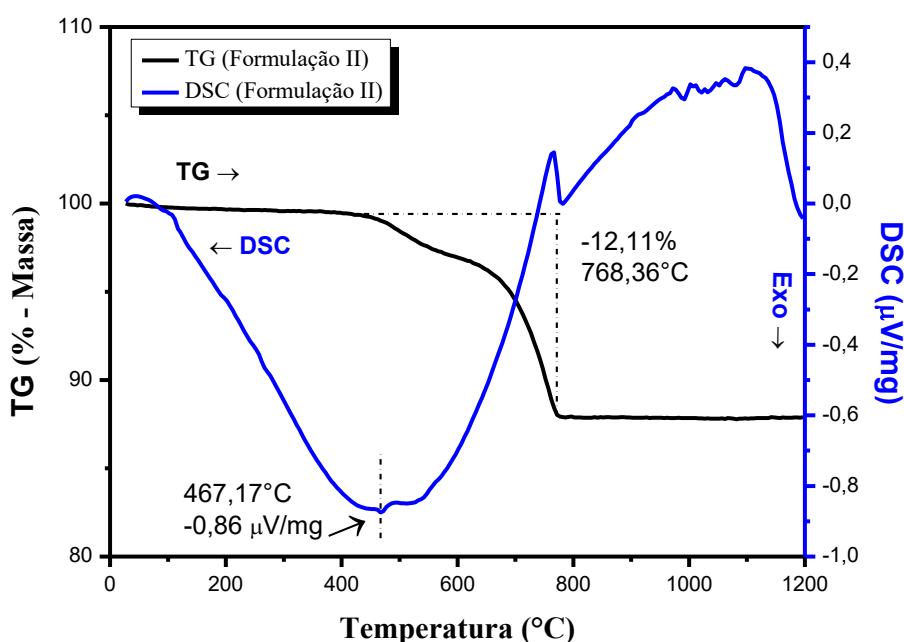


Figura 21. Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação II.

Na curva da TG da Formulação III (FIII), Fig. 22, observa-se uma perda de massa inicial em torno de 1,31% até a temperatura de 396,64°C, relacionada à perda de compostos orgânicos da massa cerâmica, bem como umidade ou bolhas de ar. Entre 425,28 e 694,65°C ocorre a maior perda de massa, 4,93%, isso se deve a desidroxilação da caulinita e da muscovita. Após essa temperatura não houve perda de massa significativa, apresentando estabilidade térmica entre 700 a 1200°C.

Na curva da DSC, Fig. 22, observa-se um pico exotérmico a 457,62°C relacionado à liberação de energia, 2,56 $\mu\text{V}/\text{mg}$, associada à transformação de fase do quartzo, muscovita e microclínio, principalmente do quartzo (SiO_2) pelo fato da formulação III conter em sua

composição SiO_2 apresentado na argila, no caulim e no feldspato. A partir de 586°C ocorre a transformação do quartzo ($\text{SiO}_2 - \alpha$) para quartzo ($\text{SiO}_2 - \beta$), observado através da subida da curva nessa faixa de temperatura. Observa-se picos endotérmicos nas temperaturas de $1053,64^\circ\text{C}$ e $1104,55^\circ\text{C}$, relacionados a energia de difusão e conseqüentemente a densificação do material, correspondente também à transformação do quartzo - β para tridimita - β .

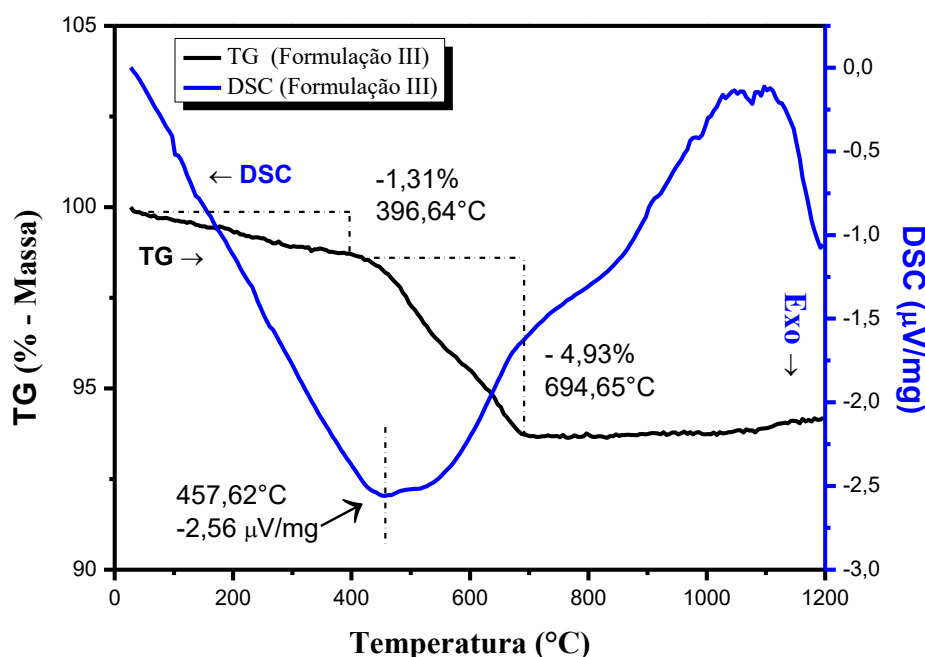


Figura 22. Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação III.

Na curva da TG da Formulação FIV, Fig. 23, observa-se uma perda de massa inicial em torno de 1,36% até a temperatura de $559,96^\circ\text{C}$, relacionada à perda de umidade da massa cerâmica. Entre $582,23$ e $707,38^\circ\text{C}$ ocorre a maior perda de massa, 3,91%, relacionada à desidroxilação da caulinita e da muscovita. O material apresentou um ganho de massa a partir de $791,38^\circ\text{C}$ devido à densificação dos corpos cerâmicos, atrelado ao preenchimento de poros, assim como se mostrou termicamente instável até 1200°C .

Na curva da DSC, Fig. 23, observa-se um pico exotérmico a $540,87^\circ\text{C}$ relacionado à liberação de energia, $16,26 \mu\text{V/mg}$, associada à transformação de fase do quartzo, da caulinita e da muscovita, principalmente do quartzo (SiO_2) pelo fato da formulação FIV conter em sua composição SiO_2 apresentado na argila, no caulim e no feldspato. A partir de 586°C ocorre a transformação do quartzo ($\text{SiO}_2 - \alpha$) para quartzo ($\text{SiO}_2 - \beta$), observado através da subida da

curva nessa faixa de temperatura. Observa-se um pico endotérmico na temperatura de 903,56°C, relacionados à energia de difusão e conseqüentemente a densificação do material, bem como uma intensa retração dos corpos cerâmicos, conforme será apresentado na Fig. 31.

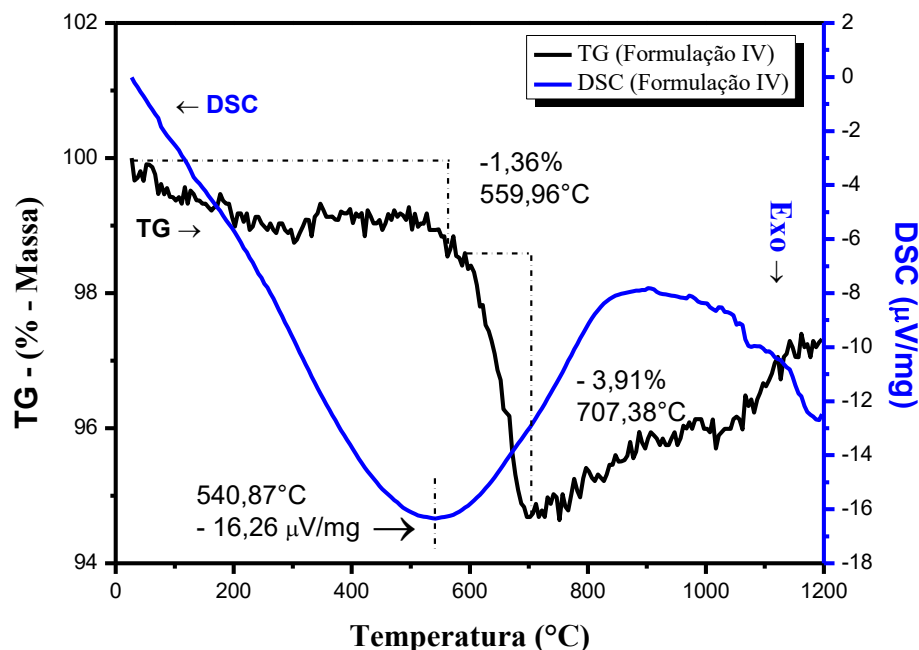


Figura 23. Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação IV.

Na curva da TG da Formulação FV, Fig. 24, observa-se uma perda de massa inicial de 11,7 % até a temperatura de 687,74°C, relacionada à perda de água e umidade dos corpos cerâmicos e desidroxilação da caulinita e da muscovita. O material apresentou um ganho de massa a partir de 800°C devido à densificação dos corpos cerâmicos, atrelado ao preenchimento de poros, assim como se mostrou termicamente instável até 1200°C.

Na curva da DSC, Fig. 24, observa-se um pico exotérmico a 493,93°C relacionado à liberação de energia, 1,62 $\mu\text{V/mg}$, associada à transformação de fase do quartzo e muscovita, principalmente do quartzo (SiO_2) pelo fato da formulação FV conter em sua composição SiO_2 . A partir de 586°C ocorre a transformação do quartzo ($\text{SiO}_2 - \alpha$) para quartzo ($\text{SiO}_2 - \beta$), observado através da subida da curva nessa faixa de temperatura. Observa-se um pico endotérmico na temperatura de 973,53°C, relacionados à energia de difusão e conseqüentemente a densificação do material.

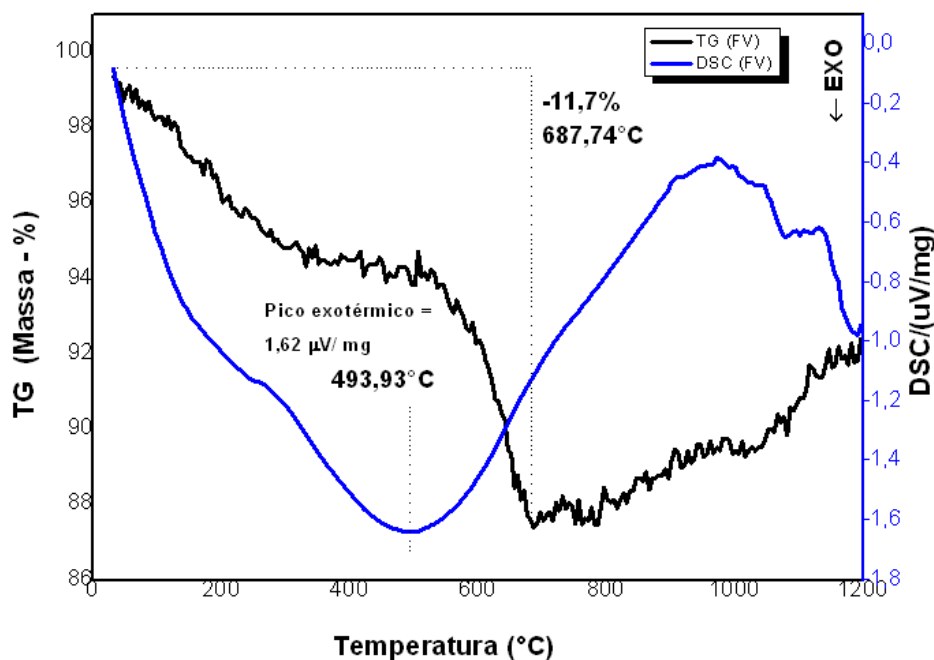


Figura 24. Curva de Análise Térmica de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da Formulação V.

A formulação FVI foi submetida à análise térmica, no entanto não foi possível caracterizar a amostra devido à fundição em meio à análise.

4.4. ANÁLISES TÉRMICAS (DILATOMÉTRICAS)

As curvas dilatométricas das formulações FI, FII, FIII, FIV, FV e FVI, apresentam o seu comportamento nas Figuras 25, 26, 27, 28, 29 e 30 respectivamente, quando submetido a um aquecimento sob uma taxa de 20°C/min.

Percebe-se na curva dilatométrica das formulações FI (Fig. 25), FII (Fig. 26), FIII (Fig. 27) e FV (Fig. 29) que entre 200 e 550°C a massa cerâmica apresenta uma expansão linear, justificado pelo coeficiente linear de expansão térmica e consequência da cristalização das fases cristalinas. Acredita-se que nesta faixa de temperatura, ocorreu eliminação da água de umidade e da água adsorvida em forma de gás. Segundo Soares (2010), este comportamento verificado nos materiais é causado pelo aumento na amplitude vibracional entre seus átomos à medida que se aumenta a temperatura.

Já entre as temperaturas de 900 e 1000°C percebe-se nas formulações FI (Fig. 25), FII (Fig. 26), FIII (Fig. 27) e FIV (Fig. 28) uma influente retração provocada pelo início da

sinterização com a formação da fase líquida e densificação do produto cerâmico. A inclinação descendente bem acentuada da curva dilatométrica, a partir de 900°C, mostra que há uma formação de grande transporte de massa e crescimento de pescoço (densificação sólida), promovida pelos óxidos fundentes presente nos minerais compostos. A retração do produto cerâmico ocorre em consequência da carbonização da matéria orgânica e a desidroxilação do argilomineral (SOARES, 2010).

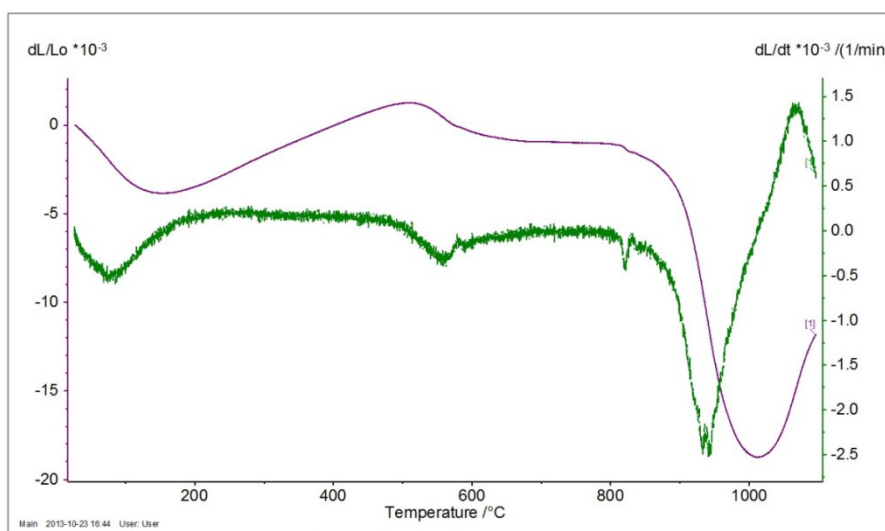


Figura 25. Análise térmica da formulação I

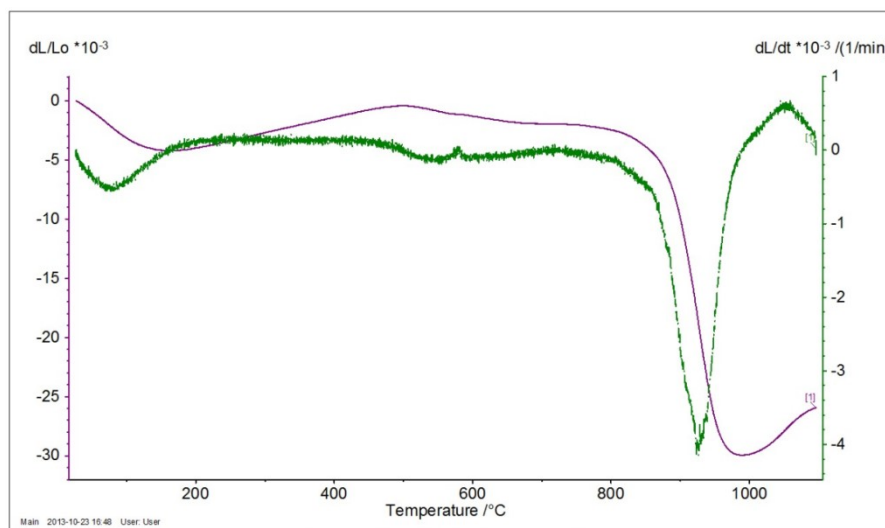


Figura 26. Análise térmica da formulação II

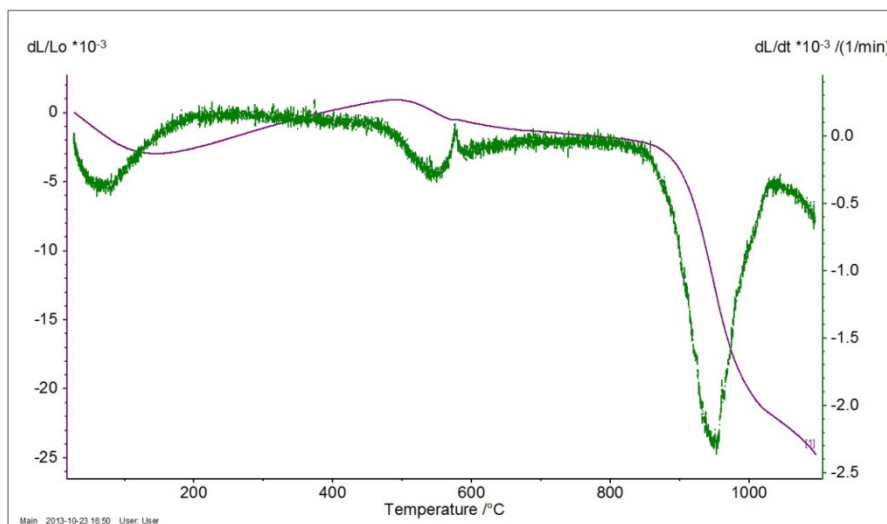


Figura 27. Análise térmica da formulação III

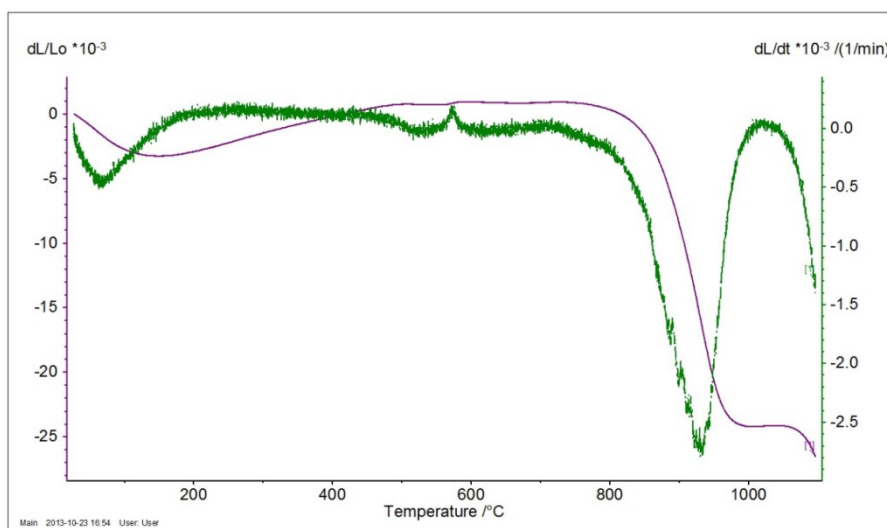


Figura 28. Análise térmica da formulação IV

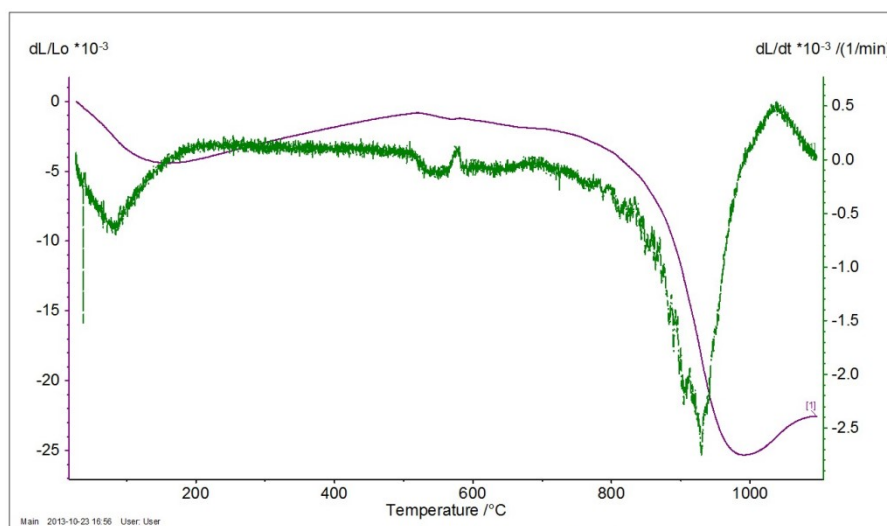


Figura 29. Análise térmica da formulação V

A curva dilatométrica da formulação padrão FVI, Fig. 30, apresentou entre 500 e 600°C uma pequena retração linear, consequência da eliminação da água de conformação.

Observa-se entre 950 e 1000°C um acentuado declínio na curva de dilatometria, ou seja, uma brusca retração linear. Acredita-se que este comportamento estar relacionado com os óxidos provenientes dos carbonatos que reagem com o quartzo livre formando silicatos e silício-aluminatos de cálcio e magnésio, diminuindo a quantidade de quartzo livre da massa e, conseqüentemente, a redução da expansão provocada pela transformação do quartzo α em β (SOARES, 2010).

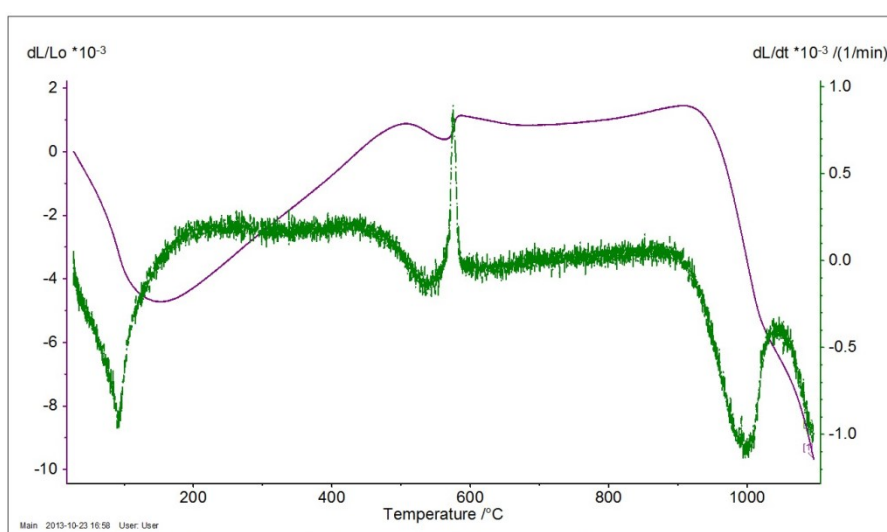


Figura 30. Análise térmica da formulação VI.

4.5. ENSAIOS TECNOLÓGICOS DE PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS

As Tabelas 6, 7 e 8 apresentam os resultados e seus respectivos desvios padrão dos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova sinterizados a 1000°C, 1050°C e 1100°C, respectivamente.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova sinterizados a 1000°C.

Ensaio	Resultados obtidos a 1000°C					
	Form. I	Form. II	Form. III	Form. IV	Form. V	Form. VI
Retração de queima (%)	0,03 ± 0,16	0,07 ± 0,05	0,91 ± 0,12	0,69 ± 0,06	0,05 ± 0,04	0,02 ± 0,02
Absorção de água (%)	24,64 ± 0,50	22,11 ± 0,22	17,20 ± 0,06	18,39 ± 0,20	20,32 ± 0,26	18,30 ± 0,18
Porosidade aparente (%)	29,11 ± 0,61	27,04 ± 0,22	22,98 ± 0,28	24,93 ± 0,40	27,10 ± 0,34	25,35 ± 0,28
Massa específica (g/cm³)	1,67 ± 0,02	1,68 ± 0,01	1,74 ± 0,03	1,81 ± 0,03	1,83 ± 0,05	1,86 ± 0,02
Resistência à Flexão (MPa)	5,82 ± 0,6	6,51 ± 1,06	7,25 ± 0,91	9,00 ± 0,94	6,78 ± 0,85	2,69 ± 0,27

Tabela 7 - Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova sinterizados a 1050°C.

Ensaio	Resultados obtidos a 1050°C					
	Form. I	Form. II	Form. III	Form. IV	Form. V	Form. VI
Retração de queima (%)	0,06 ± 0,15	0,07 ± 0,06	0,99 ± 0,05	1,07 ± 0,13	0,22 ± 0,09	0,45 ± 0,08
Absorção de água (%)	25,15 ± 1,13	22,19 ± 0,35	16,05 ± 0,30	16,26 ± 0,67	18,68 ± 0,53	17,17 ± 0,32
Porosidade aparente (%)	30,04 ± 1,27	24,11 ± 0,34	22,72 ± 0,72	24,15 ± 0,81	26,50 ± 0,57	23,53 ± 0,40
Massa específica (g/cm³)	1,71 ± 0,06	1,73 ± 0,03	1,83 ± 0,05	1,96 ± 0,03	1,93 ± 0,04	1,89 ± 0,04
Resistência à Flexão (MPa)	5,35 ± 0,42	6,46 ± 0,43	9,15 ± 0,71	15,98 ± 4,06	9,24 ± 1,47	4,02 ± 0,51

Tabela 8 - Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova sinterizados a 1100°C.

Ensaio	Resultados obtidos a 1100°C					
	Form. I	Form. II	Form. III	Form. IV	Form. V	Form. VI
Retração de queima (%)	0,11 ± 0,10	0,28 ± 0,08	1,35 ± 0,07	5,85 ± 0,36	0,94 ± 0,11	1,97 ± 0,18
Absorção de água (%)	21,78 ± 0,15	17,03 ± 0,63	9,03 ± 0,12	6,29 ± 0,64	14,01 ± 0,20	13,63 ± 0,42
Porosidade aparente (%)	28,41 ± 0,67	24,11 ± 0,34	14,99 ± 0,48	10,41 ± 1,03	21,53 ± 0,42	20,57 ± 0,53
Massa específica (g/cm³)	1,82 ± 0,07	1,86 ± 0,08	1,95 ± 0,05	1,97 ± 0,03	1,96 ± 0,06	1,90 ± 0,03
Resistência à Flexão (MPa)	8,78 ± 0,51	10,58 ± 2,71	19,57 ± 2,08	27,93 ± 6,19	17,48 ± 2,98	8,59 ± 0,54

Elione Moura Carlos

PPGEM/ UFRN

Obtenção e caracterização de engobes com adição de resíduos do mármore para revestimento cerâmico.

4.5.1. Retração linear de queima (RLq)

De acordo com a Fig. 31, pode-se observar que os corpos-de-prova das Formulações FI, FII, FIII, FV e FVI mantiveram a retração linear de queima constante nas temperaturas de 1000 e 1050°C, variando de 0,02 a 0,91%, e de 0,06 a 1,07%, respectivamente. Com o aumento da temperatura de 1050°C para 1100°C, evidenciou-se a influência da temperatura na retração linear dos corpos de prova, sendo atribuído esse comportamento a perda de massa dos corpos de prova e a reatividade dos pós de elevada sinterabilidade das formulações, além da formação de fases líquidas.

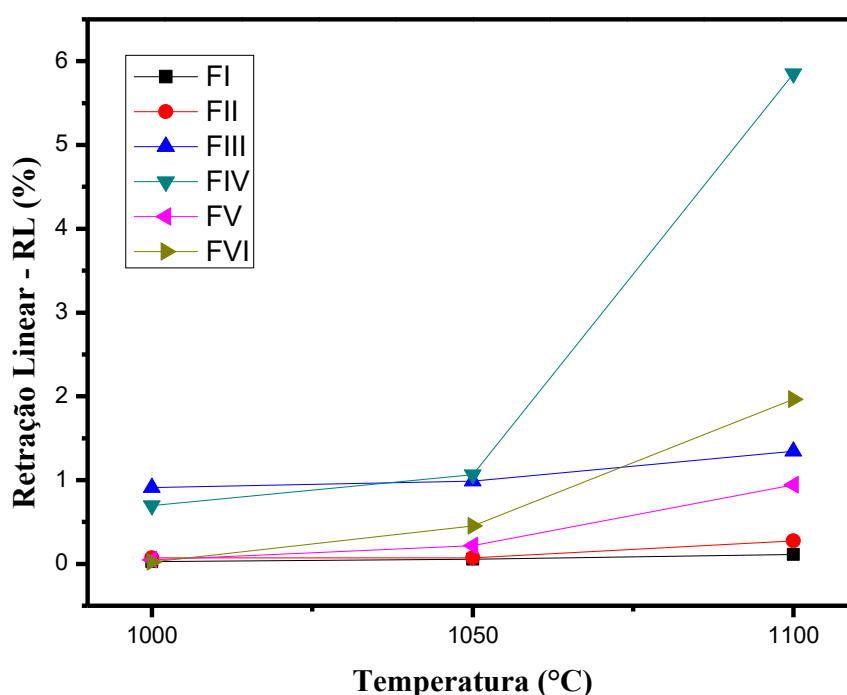


Figura 31. Retração linear de queima (RLq) das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.

A formulação com maior percentual de fritas (IV) apresentou entre 1000 e 1050°C retração linear de queima consideravelmente constante e teve maior retração linear a 1100°C. As fritas incorporadas nas massas cerâmicas atuam como formadores de “esqueleto” do corpo de prova cerâmico no processo de sinterização, proporcionando à formação de fase líquida e preenchendo os poros do material, influenciando dessa forma na absorção de água, porosidade e na resistência mecânica dos corpos cerâmicos e tornando a peça impermeável que é uma das características dos engobes cerâmicos (WEINHOLD, 2009).

Nota-se em todas as formulações um aumento substancial da retração linear com o aumento da temperatura de sinterização para 1100°C. Esse aumento da retração linear pode está relacionado às reações de redução que ocorrem durante a sinterização, provocando a expansão dos corpos de prova, isso devido ao aprisionamento de gases liberados do interior dos corpos de prova durante as reações, sendo prejudiciais a resistência mecânica e a absorção de água do material (MORAES, 2007).

4.5.2. Absorção de água (AA)

A Figura 32 apresenta os resultados de absorção de água das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C. Nota-se na Fig. 32 que todas as formulações FI, FII, FIII, FIV, FV e FVI nas temperaturas de 1000 e 1100°C mantiveram a absorção de água entre 16 e 25% classificando-os no grupo BIII da NBR 13818/1997 Placas cerâmicas e revestimentos e não vitrificado segundo Norma ASTM/ANSI C. 973-88. Determinando um produto cerâmico poroso. Isso deve ter ocorrido devido o alto teor de sílica presente nos minerais, conforme resultados do FRX (Tab. 5), sendo estes responsáveis pelo o aumento do percentual dos poros, bem como a porosidade aparente (Fig. 33) e conseqüentemente a absorção de água.

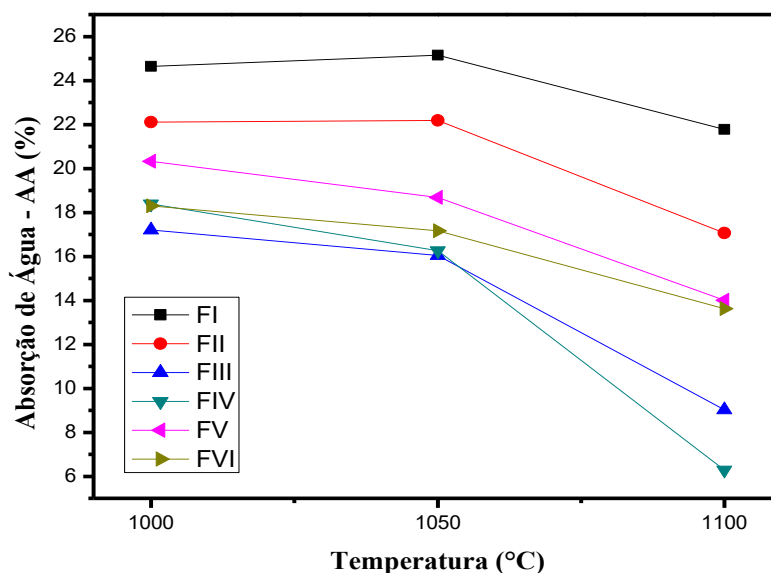


Figura 32. Absorção de água (AA) das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.

Já na temperatura de sinterização de 1100°C observou-se uma redução na absorção de água, variando a AA de 6 a 22%. As formulações FIII e FIV apresentaram menores valores de AA (9 e 6 %) classificados-os segundo a NBR 13818 (1997) como no grupo semi poroso (BIIb) e semi-grês (BIIa), respectivamente. Acredita-se que isso ocorreu devido à presença do alto teor de materiais fundentes onde durante a sinterização a 1100°C, fundiu e preencheu os poros, bem como arredondou e fechou parcialmente os mesmos, absorvendo menos água. Outro ponto importante a ser visto é que a formulação FI obteve os maiores valores de AA em todas as temperaturas de queima. Isto está relacionado à maior porcentagem do resíduo de mármore que como visto no DRX (Fig.17) apresenta como fase predominante a dolomita que liberou uma grande quantidade de gases.

4.5.3. Porosidade aparente (PA)

A Figura 33 apresenta a porosidade aparente das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C. Observa-se que os valores da PA são mantidos constantes nos corpos sinterizados a 1000 e 1050°C. Já os corpos de prova sinterizados a 1100°C apresentaram uma homogeneidade dos valores de porosidade aparente, corroborando com os resultados de absorção de água. A porosidade aparente dos corpos sinterizados variou entre 10,41 e 30,04%, estando coerente com os resultados de absorção de água (Fig. 32). Observa-se que com uma menor porosidade aparente, menor é a absorção de água desses corpos cerâmicos, devido à dissociação dos poros com o aumento da temperatura, diminuindo a porosidade da mesma conforme pode ser observado também pelos valores de absorção de água (Tabelas 6, 7 e 8).

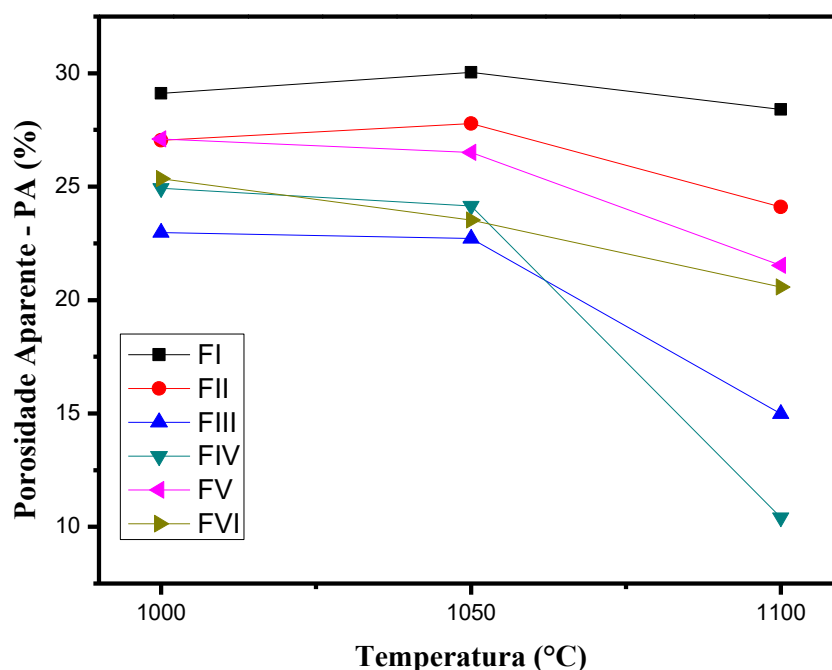


Figura 33. Porosidade aparente (PA) das formulações I, II, III, IV e V sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.

As formulações FIII e FIV apresentam menor PA, isto estar relacionado com a maior quantidade de fase vítrea presente em suas composições, que preenche os poros enquanto está líquida durante a sinterização. Observa-se uma variação relativamente baixa de porosidade aparente entre as formulações, para cada temperatura de sinterização. Nota-se aí, que as mesmas formulações que apresentaram a porosidade aparente mais alta bem como a mais baixa, para cada temperatura de sinterização, são as mesmas que apresentaram maior e menor absorção de água. Os valores apresentados nas formulações FIII e FIV estão em conformidades e aproximados com os valores da formulação padrão FVI.

4.5.4 Densidade aparente (MEA)

A Figura 34 apresenta os resultados da densidade aparente das formulações I, II, III, IV, V e VI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C. Os corpos de prova sinterizados a 1000°C variaram a densidade aparente entre 1,66 e 1,87 g/cm³. Já os corpos cerâmicos sinterizados a

1050°C apresentaram variação da densidade aparente em torno de 1,7 e 1,96 g/cm³ e os sinterizados a 1100°C apresentaram variação entre 1,82 e 1,97 g/cm³.

As formulações FI, FII, FIII e FV mostram em todas as temperaturas resultados coerentes com a literatura e evidenciam o comportamento de densificação dos corpos de prova com o aumento da temperatura de sinterização. Segundo Moraes (2007), quanto maior a temperatura de sinterização, maior é a quantidade de fase vítrea penetrando e preenchendo os poros enquanto se encontra na fase líquida durante a sinterização, dessa forma, maior é a densidade dos corpos cerâmicos.

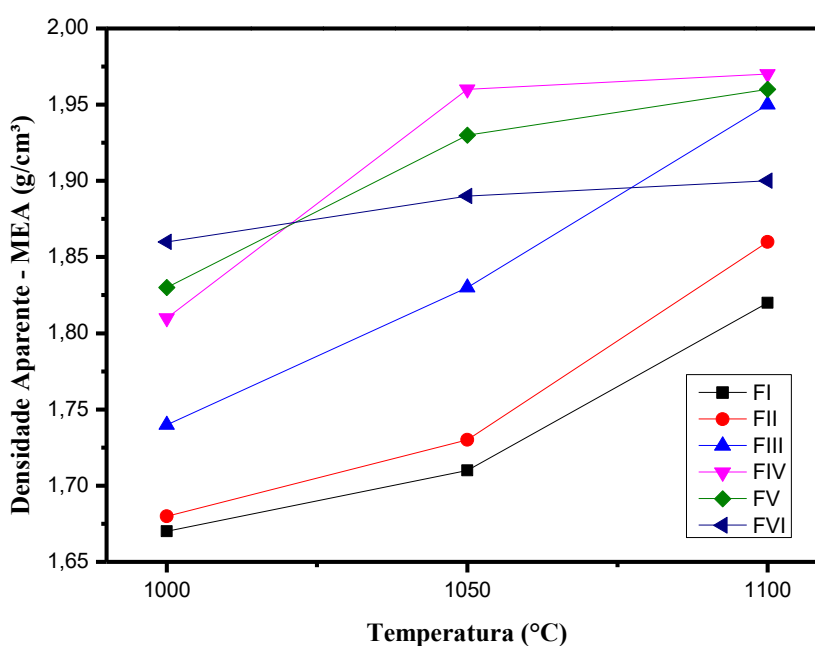


Figura 34. Densidade aparente (MEA) das formulações I, II, III, IV e V sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.

Nota-se que na sinterização a 1050°C, a formulação FIV obteve o maior valor MEA (1,95 g/cm³), provavelmente pela maior concentração de materiais fundentes que densificam a amostra, quando em estado líquido, elimina os poros existentes por força de capilaridade. A formação da fase líquida escoava para os interstícios existentes entre as partículas, mais refratárias, e por força de capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas o que resulta em uma retração bastante significativa. Quanto maior a quantidade de material que se funde e menor a viscosidade do líquido formado, maior será a retração linear (Fig. 31) e consequentemente maior a densidade do material (MORAES, 2007; SOARES, 2010).

4.5.5. Módulo de resistência à flexão (MRF)

A Figura 35 apresenta os resultados da resistência à flexão de três pontos das formulações FI, FII, FIII, FIV, FV e FVI sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C. Percebe-se em todas as formulações FI, FII, FIII, FIV, FV e FVI um aumento substancial da resistência mecânica à flexão com o aumento da temperatura de sinterização. Notadamente quanto maior a temperatura maior a resistência a flexão.

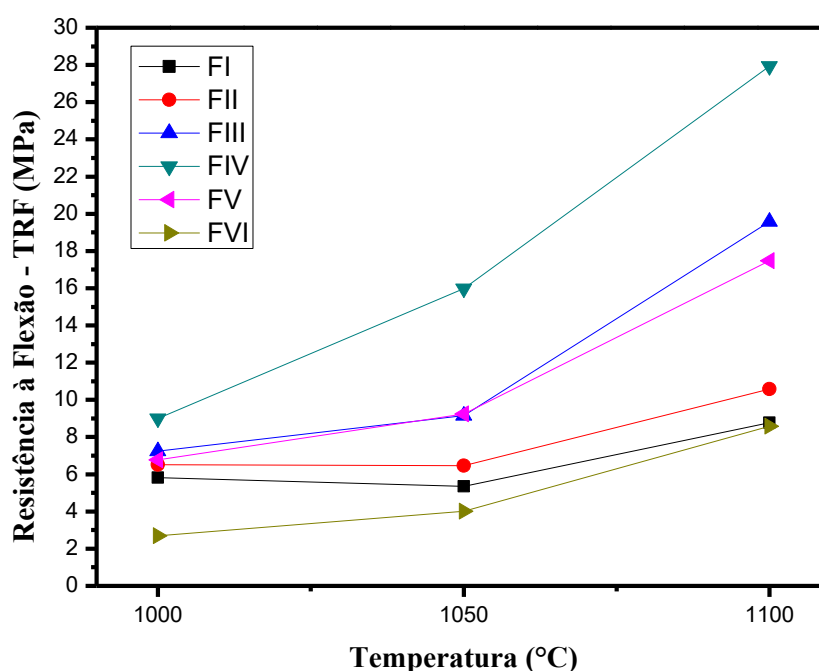


Figura 35. Módulo de Resistência à flexão (MRF) das formulações I, II, III, IV e V sinterizados a 1000, 1050 e 1100°C.

Assim como as propriedades de retração linear e densidade aparente, percebe-se que o módulo de resistência à flexão aumentou de acordo com o aumento da temperatura máxima de sinterização. Os corpos-de-prova apresentaram resistência mecânica à flexão de 2,69 a 9,00 MPa (Tab. 6) a 1000°C e os das formulações sinterizadas a 1050°C apresentaram resistência à flexão entre 4,02 e 15,98 MPa (Tab. 7). Já as formulações sinterizadas a 1100°C apresentaram valores de resistência mecânica à flexão entre 8,59 e 27,93 MPa (Tab. 8), sendo os corpos-de-prova da formulação FIV que apresentou os maiores valores do módulo de resistência à flexão em todas as temperaturas.

Um fator importante é que a ABNT não classifica os revestimentos cerâmicos quanto ao módulo resistência à flexão (MRF), apenas cita como realizar o ensaio. Entretanto, a norma Européia UNI EN 100, faz referência ao valor médio que deve apresentar a TRF em MPa > 20, para um revestimento prensado. De acordo com esta informação, percebe-se que corpos de prova da formulação FIV atingiu um satisfatório valor de resistência à flexão, atingindo 27,93 MPa na sinterização a 1100°C.

4.6. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

4.6.1 Análise superficial da região de fratura

As Figuras 36, 37, 38, 39, 40 e 41 apresentam as micrografias da região de fratura das formulações FI, FII, FIII, FIV, FV e FVI, respectivamente, nas temperaturas de sinterização a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C.

Observa-se nas micrografias da formulação FI (Fig. 36) a presença de regiões menos sinterizadas, poucos poros e fundentes nas temperaturas de 1000 e 1050°C. E na temperatura de sinterização de 1100°C apresentou poros e fase vítrea em sua superfície.

Percebe-se na micrografia da formulação FII sinterizada a 1000 e 1050°C (Fig. 37), região menos sinterizada e grandes poros em relação às demais formulações e apresentou poros fechados na microestrutura do material na região de fratura, bem como fase vítrea na temperatura de sinterização de 1100°C.

As formulações FI e FII apresentaram poros maiores se comparados as demais formulações quando sinterizados a 1100°C, confirmando assim, o resultado da porosidade aparente (Fig. 33), onde para a formulação FI obteve-se o valor de 28,41% e para FII 24,11%, sendo os mais altos valores de porosidade entre as formulações, respectivamente.

Os corpos-de-prova da formulação FIII apresentaram formação de fase vítrea, poros intergranulares, poros fechados na região de fratura quando sinterizados a 1000 e 1100°C e a presença evidente de fundentes na temperatura de 1000 e 1050°C conforme apresentado na Fig. 38. Já os corpos-de-prova da formulação FIV apresentaram poros fechados na microestrutura, assim como fase vítrea marcante e fases menos sinterizadas em todas as temperaturas de sinterização (Fig. 39). Portanto, as formulações III e IV apresentaram baixa

retração linear características importante para engobes cerâmicos e boas propriedades mecânicas como foi mostrado nos ensaios tecnológicos.

As micrografias da formulação FV e FVI, ilustradas nas Fig. 40 e 41, apresentam partículas aglomeradas, porosas e pouco densas, com alta absorção de água e resistência mecânica relativamente baixa. Os engobes cerâmicos têm a finalidade de ocultar a cor do corpo cerâmico, impedir reações indesejáveis entre o suporte e o esmalte cerâmico, eliminar defeitos superficiais do suporte, contribuir para o ajuste do acordo esmalte-suporte e suavizar o fenômeno mancha d'água. No entanto, as formulações FV e FVI não apresentam as melhores características microestruturais para produção de engobes cerâmicos.

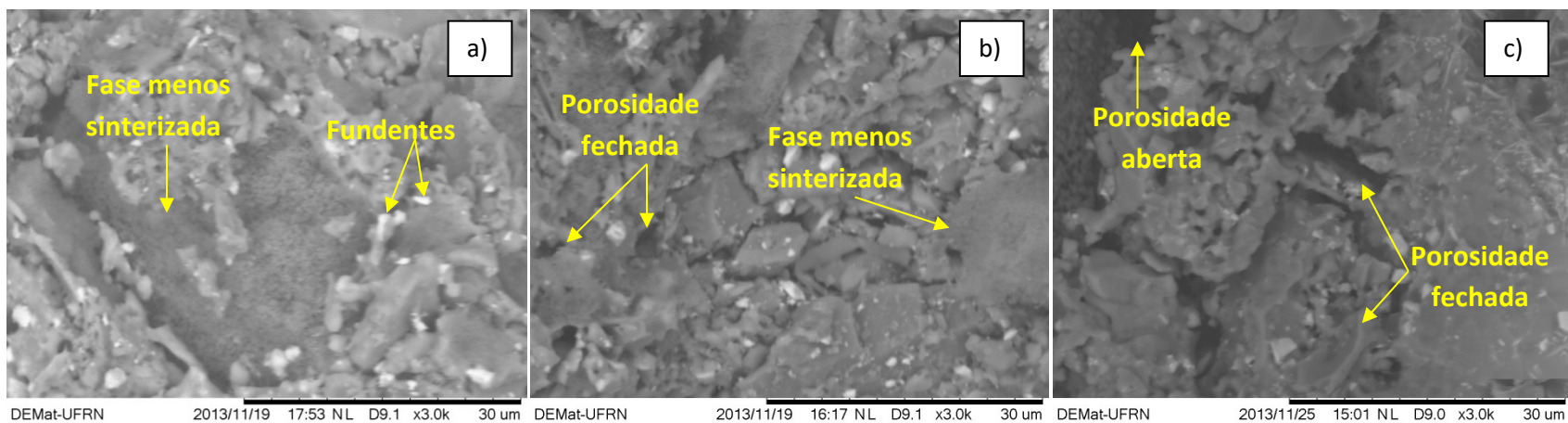


Figura 36. Micrografia da formulação I sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C, com aumento de 3000x.

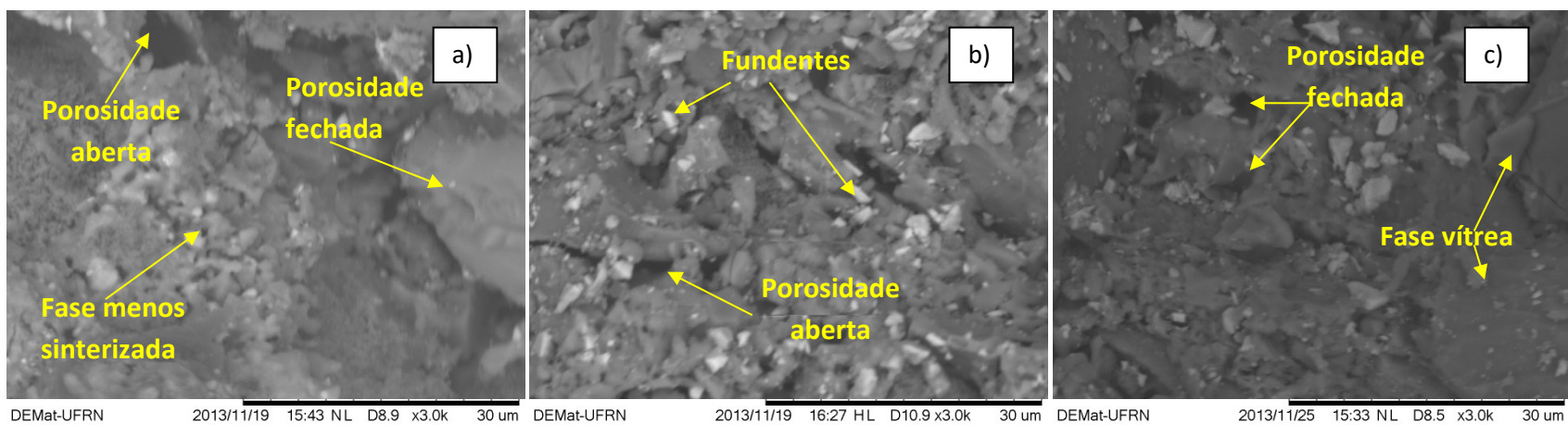


Figura 37. Micrografia da formulação II sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C, com aumento de 3000x.

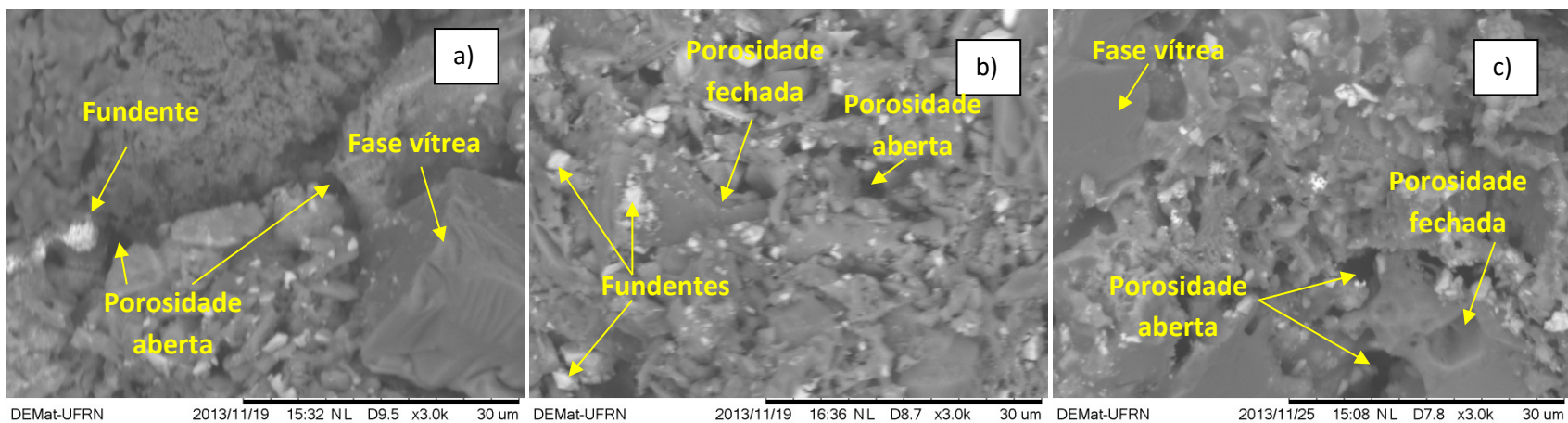


Figura 38. Micrografia da formulação III sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C, com aumento de 3000x.

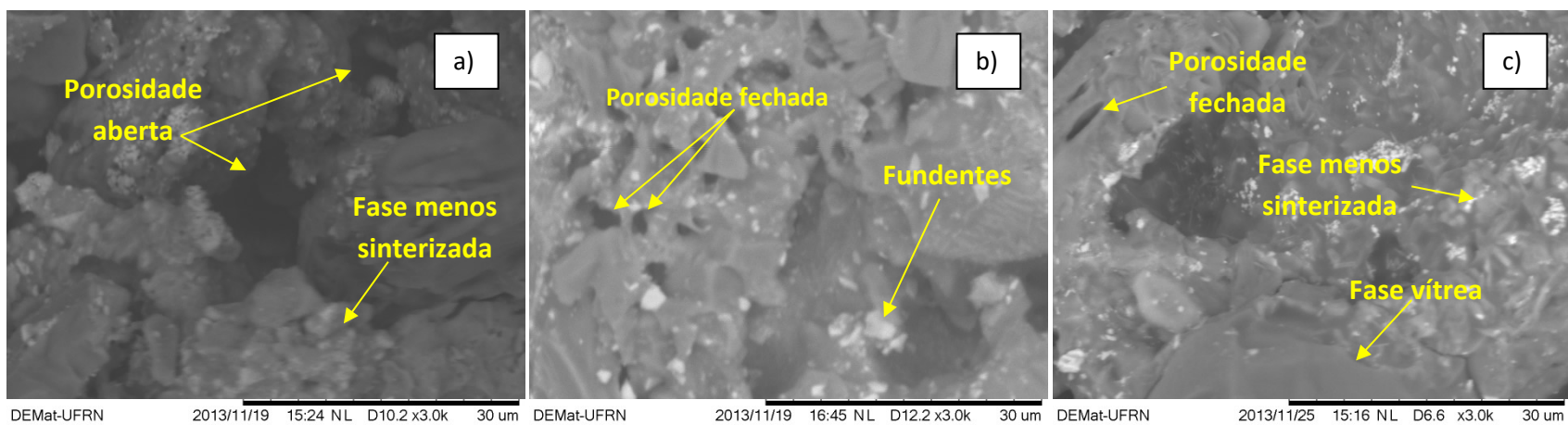


Figura 39. Micrografia da formulação IV sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C, com aumento de 3000x.

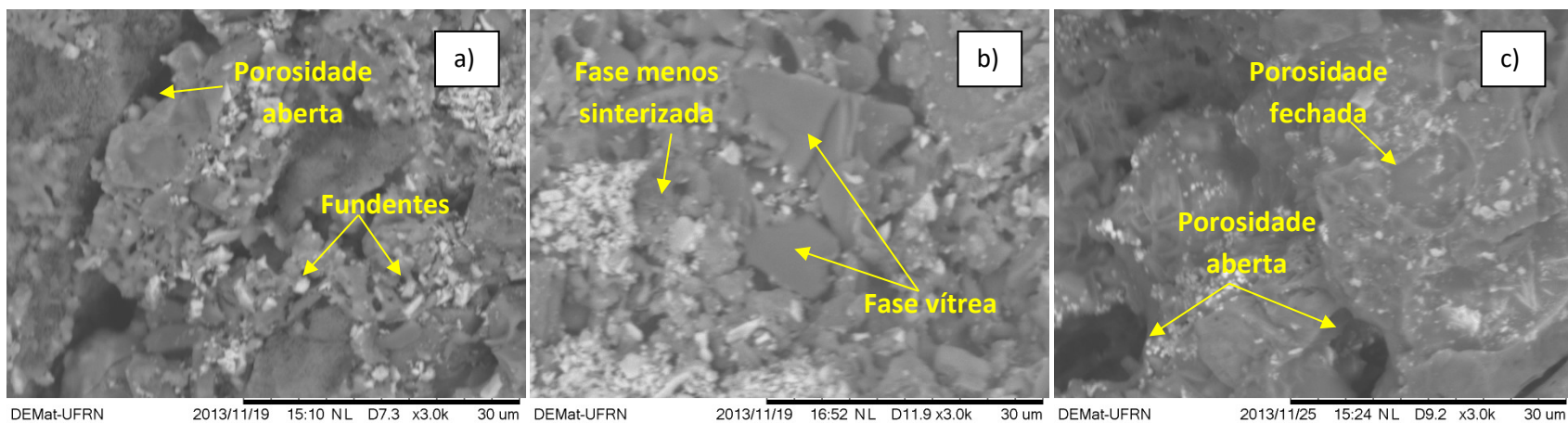


Figura 40. Micrografia da formulação V sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C, com aumento de 3000x.

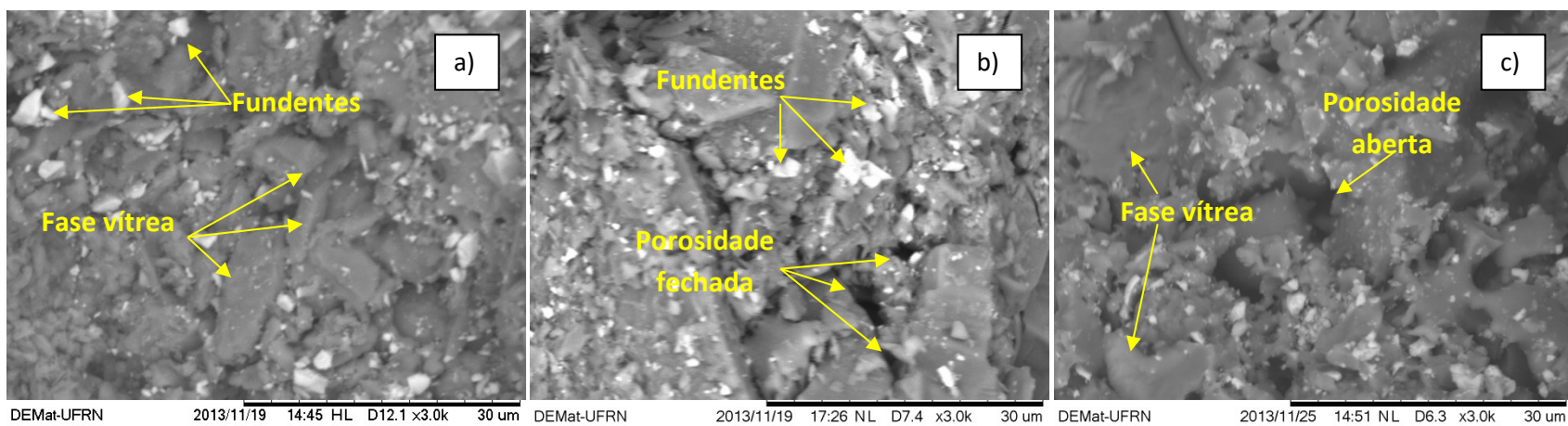


Figura 41. Micrografia da formulação VI sinterizados a a) 1000°C, b) 1050°C e c) 1100°C, com aumento de 3000x.

5 CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

- ✓ Os resultados de caracterizações induziram a viabilidade técnica do aproveitamento de resíduos de mármore em massas cerâmicas para a produção de engobes cerâmicos, devido às características físico-químicas dos resíduos se assemelharem a das matérias-primas convencionais, ou seja, apresentarem óxido de Cálcio (CaO) na fase dolomita ((CaMg(CO₃)₂)) na composição, sendo possível substituir a matéria-prima quartzo.
- ✓ As formulações I e II apresentaram alta porosidade acompanhada de baixa resistência à flexão em todas as temperaturas.
- ✓ Comparando as formulações FI, FII, FIII, FIV e FV com a FVI (Padrão), conclui-se que a FIV apresentou melhores propriedades físico-mecânicas e microestruturais de acordo com os resultados, sendo viável a substituir a matéria-prima quartzo em até 10% de resíduo de mármore em massa. A 1100°C classifica-se de acordo com a norma NBR 13818 no grupo BIIa de absorção de água, definido como semi-grês, ou seja, um revestimento de alto valor agregado (PINHEIRO, 2010).
- ✓ A resistência à flexão da formulação FIV atingiu valores majoritários em todas as temperaturas, superando a resistência da formulação padrão FVI, resultado de uma menor retração linear e porosidade, assim com uma maior densidade conforme apresentado pelos ensaios tecnológicos.
- ✓ Os resultados potencializaram o aproveitamento de resíduos de mármore no desenvolvimento de engobes cerâmicos em particular na indústria cerâmica de revestimentos. Tal fato trará benefícios como a possibilidade de diminuir/ mitigar o impacto ambiental causado pelo descarte indevido do resíduo de mármore, além de contribuir para a diminuição dos custos dos produtos finais e aumentar a variedade de matérias-primas para a indústria cerâmica.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar a substituição do feldspato e do caulim pelo resíduo de mármore;
- ✓ Utilizar o resíduo de scheelita, devido a sua composição mineralógica, e avaliar seus efeitos;
- ✓ Elaborar um procedimento para melhorar a distribuição e uniformidade nas amostras de pó das formulações;
- ✓ Desenvolver estudos sobre o desempenho térmico das formulações desenvolvidas;
- ✓ Fazer a aplicação dos engobes em massa cerâmica;
- ✓ Realizar estudos sobre a aderência e ângulo de contato dos engobes.

REFERÊNCIAS

ACCHAR, Wilson. Materiais cerâmicos: ciência e tecnologia, Natal/RN. EDUFRN, P.126. 2000.

ALMEIDA, G. M. B. et al - Glossário de Revestimento Cerâmico. **Cadernos de Terminologia**, nº 04, pp.03-56. - 2011.

Anuário Estatístico: Setor de Transformação de Não Metálicos / Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. – Ano base: 2012– Brasília.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT - 13.818: informações técnicas: Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT - 13.817/97: Placas cerâmicas para revestimento. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10.006: Solubilização de resíduos. Rio de Janeiro, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C-973-88. Water Absorption.

ANFACER. Especificação de placas cerâmicas. Disponível em: [HTTP://www.anfacer.org.br](http://www.anfacer.org.br) Acessado em 24 de novembro de 2012.

BIFFI, Giovanni. O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego. 3 ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.2.

BORASCHI E. ; CUNHA L. J. V.; VIVONA D. Engobes: Características e Aplicações. Cerâmica Industrial, p. 31-33, v. 1, n.1, 1996.

BONIFÁCIO, J. R.; MINEIRO, S. L. Estudo da Influência dos Parâmetros de Sinterização na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas de Cerâmicas Especiais para Uso em Controle Térmico de Satélites. RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE). Julho, 2013.

BOU, E.; ORTS, M.J.; SÁNCHEZ, E.; VICIANO F. Controle de Qualidade dos Tripolifosfatos Sódicos Empregados na Fabricação de Engobes e Esmaltes. **Cerâmica Industrial**, 5 (4) Julho/Agosto, 2000.

BRUGUERA, J. - Manual Práctico de Cerâmica, EdicionesOmega, AS, Barcelona, 1986.

CARVALHO, M. R. S. Aplicação de feldspatos extraídos de resíduos de pedreiras de granito nas indústrias de cerâmicas e vidro, buscando-se as tecnologias limpas, 2004. Disponível em: < http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004 >. Acesso em: 11 dez. 2013

CARASCHI, J. C., FILHO, S. P. C. Influência do Grau de Substituição e da Distribuição de Substituintes Sobre as Propriedades de Equilíbrio de Carboximetilcelulose em Solução Aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** - Abr/Jun –1999, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos/SP.

CHAVARRIA J. A cerâmica, Editoria: Estampa, 2004.

CHAVARRIA J. Esmaltes, Edição: 4, Editora: Parramón, 2007.

CONSTANTINO, A. O.; ROSA, S. E.; CORRÊA, A. R. Panorama do setor de revestimento cerâmico. Setembro de 2006. Disponível em: [HTTP://www.bndes.gov.br](http://www.bndes.gov.br) Acessado em 24 de novembro de 2012.

COSENTINO, P. A. De Souza L., Efeito de Carbetos Metálicos na Sinterização do Carbetos de Boro por Prensagem a Quente, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE- UFRJ, 2006.

DANTAS, A. P. A. Utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de cerâmica branca. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

FIGUEIREDO, S.C. Estudo Exploratório de Incorporação da Lama de Filtros Rotativos a Vácuo (Lfrv), Gerada na Millennium Inorganic Chemicals, em uma Matriz Cerâmica Vermelha. Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2008.

FRIMAIO, A. Desenvolvimento de um material cerâmico para utilização em proteção radiológica diagnóstica. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-Universidade de São Paulo. São Paulo / SP, 2006.

GALESI D. F.; NETO C. L.; MELCHIADES F. G.; MELCHIADES A. O. ; BOSCHI A. O. Caracterização das Principais Argilas Utilizadas em Engobes para Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, p.10-12, v.10, n.3, 2005.

GENNARI, R. C. Estudo da Influência da Camada de Engobe Sobre a Curvatura Central de Revestimentos Cerâmicos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. 2011.

GERMAN, R. M. *Sintering theory and practice*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1996.
p. 227-312.

GIBERTONI, C.; PAULIN, P. I.; MORELLI, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. *Cerâmica*, v. 51, n. 320, p. 331 - 335, 2005.

GONÇALVES, J. P. Utilização do Resíduo de Corte Granito (RCG) como Adição Para Produção de Concretos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, dezembro 2000.

GORINI, A. P. F.; CORREA, A. R. Cerâmica Para Revestimentos. BNDES Setorial , Rio de Janeiro, n. 10, p. 201-252, set. 1999.

LIMA, R. C. O. Diagnóstico dos impactos ambientais decorrentes do beneficiamento de caulim no município de Equador – RN, **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 10 – nº 2, 2º Semestre 2010.

LOBATO, E. Perfil da Zirconita - PROJETO DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA AO SETOR DE ENERGIA, Setembro de 2009.

MACHADO, T. G. **Estudo da adição de resíduo de scheelita em matriz cerâmica: formulação, propriedades físicas e microestrutura.** 143 f. 2012. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2012.

MELCHIADES F. G.; BARBOSA A. R. D. ; BOSCHI A. O. Relação entre a Curvatura de Revestimentos Cerâmicos e as Características da Camada de Engobe. **Cerâmica Industrial**, p. 29-33, v. 5, n 2, 2000.

MELCHIADES, F. G.; ROMACHELLI, J. C.; BOSCHI, A. O. A Mancha D'Água de Revestimentos Cerâmicos: Defeito ou Característica? **Cerâmica Industrial**, 8 (4) Julho/Agosto, 2003.

MENEZES, R. G., LARIZZATTI, J. H., Curso de Especialização em Mármore e Granitos: Rochas Ornamentais e de Revestimento: Conceitos, Tipos e Caracterização Tecnológica. Rio de Janeiro, setembro de 2005.

MENEZES, R. R. et al. Análise de co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, cerâmica 53, p. 192-199, 2007.

MORENO, A.; BOU, E.; CABRERA, M.J.; QUEREDA, P. “Mecanismo de opacificación del silicato de circonio em los engobes cerámicos” V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, Pos.29- 31, Castellón, España, 1998.

MORAES, M. L. V. N. Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado-Natal - RN, 2007.

MONTE, M.V.C.; LIMA, N. B.; AGUIAR A.A.; OLIVEIRA, R.R.; MENEGAZZO, A.P.M. Avaliação de engobes no aparecimento da mancha de água em revestimentos cerâmicos. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, PE.

MOURA, W. A., GONÇALVES, J. P., LEITE, R. S. Utilização do Resíduo de Corte de Mármore e Granito em Argamassas de Revestimento e Confecção de Lajotas para Piso. Universidade Estadual de Feira de Santana, n.26, p 49-61, jan./jun. 2002.

PINHEIRO, B. C. A.; SILVA, A. G. P.; HOLANDA, J. N. F. Uso de Matérias-Primas do Rio Grande do Norte na Preparação de Massa Cerâmica para Grês Porcelanato. Cerâmica Industrial, v.15, p. 29-33, 2010.

PRACIDELLI S. Estudos dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes. Cerâmica Industrial, p.8-20, v. 13, n ½, 2008.

RANDALL, T. Energy and Environment in Architecture: A technical design guide. Ed. E&FN Spon, London, 1996.

RICHERSON, D.W., “Forming and Predensification, and Nontraditional Densification Processes”, Engineered Materials Handbook – V. 4 – Ceramics and Glasses, Section 1 – Pp. 123, Asm International, 1992.

ROSSO, J. et al. Características Técnicas e Polimento de Porcelanatos. *Revista Cerâmica Industrial*, v.10, n. 4, p. 11-14, 2005.

SAMPAIO, V.G. et al. Granulação a seco de uma massa cerâmica para grês porcelanato. **Revista Cerâmica** 53, p. 295-299, 2007.

SANCHES, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 2 (3/4) Maio/Agosto, 1997.

SILVA, J. B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; ACCHAR, W. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosa. **Cerâmica** 51, Natal/RN, 2005.

SOARES, R. A. L. Efeito da Adição de Carbonatos em Formulação de Massa para Revestimento Cerâmico Utilizando Matérias-Primas do Piauí. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, maio de 2010.

SOARES, S. R. S.: Sinterização de TiB₂ em Altas Pressões. Tese de doutorado, em Ciência dos Materiais da UFRGS. Porto Alegre, 2003.

SOUSA, R. F. Obtenção e Caracterização de um Compósito a Base de Rejeito do Gesso e Chamote de Telha para Produção de Filtros Cerâmicos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal, 2014.

WEINHOLD, R. P. Estudo de ligante sólido na formulação do esmalte cerâmico. 2009. TCC – Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.Criciúma, SC, 2009.

VASSILEV, S. V.; KITANO, K, TAKEDA, S.; TSURUEB, T. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. *Fuel Processing Technology*, v. 45, n.1, p. 27-51, Oct.1995.

VIEIRA, J. D. P. Estudo do efeito da substituição de caulim na fabricação de cerâmica de revestimento. 2007. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2007.