



UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Programa de Pós-Graduação em
PPgCEM
Ciência e Engenharia de Materiais

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**CASCALHO DE PERFURAÇÃO DA BACIA POTIGUAR COMO
MATÉRIA-PRIMA NO DESENVOLVIMENTO DE MASSA CERÂMICA
PARA REVESTIMENTO**

Leonardo Coutinho de Medeiros

Orientador

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Co-Orientadora:

Prof^ª. Dra Dulce Maria de Araujo Melo

Tese nº. 137/PPgCEM

**Março/ 2014
Natal – RN**

LEONARDO COUTINHO DE MEDEIROS

**CASCALHO DE PERFURAÇÃO DA BACIA POTIGUAR COMO
MATÉRIA-PRIMA NO DESENVOLVIMENTO DE MASSA CERÂMICA
PARA REVESTIMENTO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Tese nº. 137/PPgCEM

Orientadores:

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Prof^a. Dra Dulce Maria de Araujo Melo

Março de 2014
Natal - RN

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a “Deus”, ao meu querido avô pedrinho (in memorian) e a meus pais, sem eles nada disso teria se realizado.

AGRADECIMENTOS

A meus pais que com muita humildade e sabedoria conseguiram fazer de mim um “cidadão”.

A minhas irmãs Vanessa e Danielle, e aos meus familiares por sempre me incentivarem.

A minha querida companheira e namorada Mariana, que esteve sempre ao meu lado nos momentos difíceis dessa caminhada.

Aos professores Marcus Melo e Dulce Maria, orientador e co-orientadora deste trabalho, pelo acompanhamento e orientação precisa.

Aos amigos do Laboratório Iverton Rodrigo, Ana Paula, Alexandre, Henrique, Hudson, Roberto, Ismael Torquato, Munir Said etc.

Ao amigo Lucílio Salvador que ajudou no transporte das matérias-prima, minha gratidão.

Ao amigo Fernando da CRIL Empreendimento Ambiental pela atenção e colaboração para realização deste trabalho.

Ao PPgCEM e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram para que fosse possível a conclusão deste trabalho.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Cerâmica de Revestimento.....	18
2.1.1 Terminologia.....	18
2.1.2 Classificação.....	18
2.1.3 Característica.....	19
2.1.4 Panorama Mercadológico.....	22
2.1.5 Materias-Primas.....	24
2.1.5.1 Argila.....	25
2.1.5.2 Fundentes.....	27
2.1.5.3 Quartzo.....	28
2.1.5.4 Talco.....	29
2.1.5.5 Carbonatos.....	29
2.1.6 Processo Produtivo.....	31
2.1.6.1 Preparação da massa.....	31
2.1.6.2 Prensagem.....	33
2.1.6.3 Secagem.....	34
2.1.6.4 Esmaltação e Decoração.....	35
2.1.6.5 Queima.....	37
2.1.6.5.1 Ciclo de Queima.....	37
2.1.6.5.2 Tipos de Queima.....	38
2.1.6.5.3 Sinterização.....	39
2.1.6.5.4 Transformações de Queima.....	39
2.2 Obtenção do Cascalho de Perfuração de poços de petróleo.....	40
2.2.1 Métodos de Perfuração.....	40
2.2.2 Fluidos de Perfuração.....	41
2.2.2.1 Fluidos de Perfuração à base de água.....	42
2.2.2.2 Fluidos de Perfuração à base de óleo.....	43
2.2.2.3 Fluidos de Perfuração sintéticos.....	44
2.2.3 Cascalho de Perfuração.....	45
2.2.4 Contaminantes do Cascalho de Perfuração.....	45
2.2.4.1 Metais Pesados.....	46
2.2.5 Armazenamento do Cascalho de Perfuração.....	47
2.3 Planejamento Estatístico.....	48
2.3.1 Delineamento de Mistura.....	48
2.3.2 Planejamento Fatorial.....	51
2.3.2.1 Diagrama de Pareto.....	51
2.3.2.2 Superfície de Resposta.....	52
2.4 Estudos de massas cerâmicas, planejamentos estatísticos para revestimento cerâmico e reaproveitamento do cascalho de perfuração.....	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1 Procedimentos Experimentais.....	56
3.2 Matérias-primas.....	57
3.3 Caracterização das Matérias-Primas.....	59
3.3.1 Análise Química.....	59
3.3.2 Análise Mineralógica.....	59
3.3.3 Análise Granulométrica.....	59

3.3.4	Análise Térmica	60
3.4	Delineamento de Misturas	60
3.4.1	Análise Dilatométrico	62
3.5	Preparação dos Corpos-de-prova.....	63
3.6	Secagem e Primeiro Ciclo Térmico.....	63
3.7	Determinação das Propriedades Tecnológicas do Produto Final	65
3.7.1	Absorção de Água	65
3.7.2	Retração Linear	65
3.7.3	Tensão de Ruptura à Flexão	66
3.7.4	Cor.....	66
3.8	Gresificação	66
3.8.1	Segundo Ciclo Térmico.....	67
3.9	Planejamento Fatorial	69
3.10	Caracterização do Produto Final.....	69
3.10.1	Difração de raios-X	69
3.10.2	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	69
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	Caracterização das Matérias-Primas.....	72
4.1.1	Análise Química.....	72
4.1.2	Análise Mineralógica	73
4.1.3	Análise Térmico	76
4.1.4	Análise Granulométrica	80
4.2	Análise das Formulações	84
4.2.1	Composição Química	84
4.2.2	Comportamento Dilatométrico.....	88
4.3	Análise dos Corpos de Prova Cerâmicos (1° Ciclo Térmico)	89
4.3.1	Retração Linear (RL)	89
4.3.2	Absorção de Água (AA).....	91
4.3.3	Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)	93
4.3.4	Delineamento de Misturas: Curvas de Nível para as Propriedades Tecnológicas ...	96
4.3.4.1	Curvas de Nível para Retração Linear de Queima – RLq	97
4.3.4.2	Curvas de Nível para Absorção de Água – AA.....	98
4.3.4.3	Curvas de Nível para Tensão de Ruptura à Flexão – TRF	100
4.3.5	Cor.....	102
4.4	Curvas de Gresificação das Formulações F1, F4 e F7.	103
4.5	Análise dos Corpos de Prova Cerâmicos (2° Ciclo Térmico)	106
4.5.1	Análise dos gráficos do Planejamento Fatorial para formulação F1.....	108
4.5.2	Análise dos gráficos do Planejamento Fatorial para formulação F4.....	111
4.5.3	Análise dos gráficos do Planejamento Fatorial para formulação F7.....	115
4.5.4	Classificação dos produtos cerâmicos obtidos	118
4.5.5	Difração de raios X	119
4.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	123
5.	CONCLUSÕES	132
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	135

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Maiores produtores mundiais nos cerâmicos.....	22
Figura 2.2 – (a) Produção nacional de revestimentos entre 2001/2010. (b) Participação de revestimento por tipo de produto.....	23
Figura 2.3 – Sistema de circulação na perfuração de poços de petróleo.....	41
Figura 2.4 – Espaço experimental para processos com três variáveis.....	50
Figura 3.1 – Fluxograma do desenvolvimento metodológico.....	56
Figura 3.2 – Matérias-Primas.....	57
Figura 3.3 – Localização da Bacia sedimentar Potiguar.....	58
Figura 3.4 – Cascalho de Perfuração.....	58
Figura 3.5 – Ternário das restrições: Mistura Plástica, Quartzo e Cascalho de perfuração.....	62
Figura 3.6 – Corpos de Prova após o prévio ciclo térmico e para análise dilatométrica.....	62
Figura 3.7 – Forno resistivo FL 1300 da marca FORTELAB.....	64
Figura 3.8 – Primeiro Ciclo térmico.....	64
Figura 3.9 – Queimas para a temperatura de 1130 °C.....	67
Figura 3.10 – Queimas para a temperatura de 1140 °C.....	68
Figura 3.11 – Queimas para a temperatura de 1150 °C.....	68
Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da Argila SJM.....	73
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X da Argila APD.....	74
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do Talco.....	75
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X do Quartzo.....	75
Figura 4.5 – Difratoograma de raios X do Cascalho de Perfuração.....	76
Figura 4.6 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial da Argila SJM.....	77
Figura 4.7 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial da Argila APD.....	77
Figura 4.8 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do Talco.....	78
Figura 4.9 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do Quartzo.....	79
Figura 4.10 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do Cascalho.....	80
Figura 4.11 – Curva granulométrica da Argila SJM.....	81
Figura 4.12 – Curva granulométrica da Argila APD.....	81
Figura 4.13 – Curva granulométrica do Talco.....	82
Figura 4.14 – Curva granulométrica do Quartzo.....	83
Figura 4.15 – Curva granulométrica do Cascalho de Perfuração.....	83
Figura 4.16 – Triaxial para matérias-primas e formulações.....	86
Figura 4.17 – Análise dilatométrica das 10 formulações.....	88
Figura 4.18 – Retração Linear de Queima para as dez formulações.....	91
Figura 4.19 – Absorções de Água para as dez formulações.....	93
Figura 4.20 – Tensão de Ruptura à Flexões para as dez formulações.....	95
Figura 4.21 – Ternário das matérias primas geral e a representação genéricas das curvas de nível das propriedades tecnológicas para as dez formulações.....	96
Figura 4.22 - Curvas de Nível para Retração Linear de Queima.....	98
Figura 4.23 – Curvas de Nível para Absorção de Água.....	99
Figura 4.24 – Curvas de Nível para Tensão de Ruptura à Flexão.....	101
Figura 4.25 – Análise de Cor.....	102
Figura 4.26 – Curva de gresificação da Formulação 1.....	103
Figura 4.27 – Curva de gresificação da Formulação 4.....	104
Figura 4.28 – Curva de gresificação da Formulação 7.....	104

Figura 4.29 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da retração linear em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F1.....	109
Figura 4.30 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da absorção de água em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F1.....	110
Figura 4.31 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da tensão de ruptura à flexão em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F1.....	111
Figura 4.32 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da retração linear em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F4.....	112
Figura 4.33 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação de absorção de água em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F4.....	113
Figura 4.34 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação de tensão de ruptura à flexão em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F4.....	114
Figura 4.35 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da retração linear de queima em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F7.....	115
Figura 4.36 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da absorção de água em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F7.....	116
Figura 4.37 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação de tensão de ruptura à flexão em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F7.....	117
Figura 4.38 – Difratoograma de raios X para a formulação F1, seco à 110 °C e sinterizados à 1130 °C, 1140 °C e 1150 °C.....	120
Figura 4.39 – Difratoograma de raios X para a formulação F4, seco à 110 °C e sinterizados à 1130 °C, 1140 °C e 1150 °C.....	121
Figura 4.40 – Difratoograma de raios X para a formulação F7, seco à 110 °C e sinterizados à 1130 °C, 1140 °C e 1150 °C.....	122
Figura 4.41 – Micrografia por MEV da superfície de fratura da formulação F1.....	124
Figura 4.42 - Micrografia por MEV (a), ampliação (x 1000) da superfície de fratura para formulação F1 sinterizada à 1140 °C com espectrograma EDS no ponto A (b), ponto B (c) e região (20,8 x 15,1 µm) (d).....	125
Figura 4.43 - Micrografia por MEV da superfície de fratura da formulação F4.....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 4.44 - Micrografia por MEV (a), ampliação (x 1000) da superfície de fratura para formulação F4 sinterizada à 1140 °C com espectrograma EDS no ponto A (b) e ponto B (c).	127
Figura 4.45 – Micrografia por MEV da superfície de fratura da formulação F7.....	128
Figura 4.46 – Micrografia por MEV (a), ampliação (x 1000) da superfície de fratura para formulação F1 sinterizada à 1140 °C com espectrograma EDS no ponto B (b), ponto A (c) e região (10,5 x 7,14 µm) (d).....	129

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Classificação das placas cerâmicas pela NBR 13817 da ABNT segundo a absorção de água e método de fabricação.	19
Tabela 2.2 – Classificação das placas cerâmicas pela norma americana ASTM/ANSI C-973-88 segundo a absorção de água.....	19
Tabela 2.3 – Características físicas das placas cerâmicas segundo a NBR 13818.....	20
Tabela 2.4 – Análise química de resíduos sólidos de perfuração	47
Tabela 3.1 – Proporções Mássicas das 10 Formulações.....	61
Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas das Matérias-Primas.....	72
Tabela 4.2 – Características Granulométricas das amostras.....	84
Tabela 4.3 – Percentual de óxidos das matérias-primas e formulações.	85
Tabela 4.4 – Comparação entre o parâmetro literal e as dez formulações.	87
Tabela 4.5 – Resultados da Retração Linear para as 10 formulações	Erro! Indicador não definido.
Tabela 4.6 – Resultados de Absorção de Água para as 10 formulações.	92
Tabela 4.7 – Resultados da Tensão de Ruptura à Flexão para as 10 formulações	94
Tabela 4.8 – Equações matemáticas para o delineamento de misturas.	97
Tabela 4.9 – Propriedades Tecnológicas para formulações F1, F4 e F7 (2º Ciclo Térmico).	107
Tabela 4.10 – Equações matemáticas para o planejamento fatorial.	108
Tabela 4.11 – Obtenção dos produtos cerâmicos	118

Índice de Abreviaturas e Siglas

TG – Análise Termogravimétrica

AA – Absorção de Água

DTA – Análise Térmica Diferencial

DRX – Difração de raios-X

FRX – Florescência de raios-X

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

RL – Retração Linear

RLq – Retração Linear após a Queima

2θ - Ângulo de incidência dos raios-X

Lo – Comprimento Inicial

L11 - Comprimento do Corpo de Prova após Queima

P – Carga Aplicada ao Corpo de Prova

TRF – Tensão de Ruptura à Flexão

AG – Análise Granulométrica

DTG – Curva derivada da TG

SJM – Argila de São José de Mipibú.

APD – Argila de Apodi.

Pu – Peso do Corpo de Prova úmido (g)

Ps – Peso do Corpo de Prova seco (g)

Pi – Peso do Corpo de Prova imerso em água (g)

P.F. – Perda ao Fogo.

RESUMO

Na fabricação de revestimentos cerâmicos porosos as matérias-primas comumente utilizadas são as argilas, carbonatos e o quartzo. Nesse contexto, o cascalho de perfuração, obtido pela perfuração de poços de petróleo nas formações geológicas ricas em rochas calcárias, possui como elementos majoritários os óxidos de cálcio e o quartzo, conferindo-lhe características admissíveis como fonte alternativa de matéria-prima para revestimentos porosos, além de imobilizá-lo em matrizes argilosas visando amenizar o impacto ambiental. Neste trabalho, foi realizado um delineamento de misturas das matérias-primas e, após este, foram obtidas dez formulações, dentre elas, as formulações F1, F4 e F7 participaram do processo de otimização através do planejamento fatorial. As Matérias-Primas utilizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Análise Química por Fluorescência de raios X (FRX); Análise Mineralógica por Difração de raios X (DRX); Análise Granulométrica (AG) e Análise Térmica por Termogravimetria (TG) e Termodiferencial (DTA). Após os ciclos térmicos de 1070 à 1160 °C foram analisados os resultados de retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA), tensão de ruptura à flexão (TRF), DRX pós-queima e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das peças sinterizadas. Os resultados obtidos concluíram que é possível com até 25% em massa do resíduo cascalho de perfuração, confeccionar produtos tecnicamente viáveis que atendam as exigências recomendadas para a produção de revestimento cerâmico.

Palavras-chaves: Argila, Cascalho de Perfuração, Propriedades Tecnológicas.

ABSTRACT

In the manufacture of coatings porous ceramic raw materials commonly used are the clays, carbonates and quartz. In this context, the gravel drilling, obtained by drilling of oil wells in the geological formations rich in limestone rocks, has as elements majority oxides of calcium and quartz, giving them characteristics allowable as an alternative source of raw material for porous coatings, in addition to immobilize it in arrays argillaceous aiming at diminishing the environmental impact. In this study, the authors conducted a randomized mixtures of raw materials and, after this, were obtained ten formulations, among them, three participated in the optimization process through the factorial design. Raw Materials used were characterized by the following techniques: Chemical Analysis by X-ray Fluorescence, Mineralogical Analysis by X-ray Diffraction, Sieve Analysis and Thermal Analysis by Thermogravimetry and Termodiferencial. After the thermal cycles from 1070 to 1160 °C were analyzed the results of firing linear shrinkage, water absorption, resistance to bending three points, X ray diffraction after burning and scanning electron microscopy sintered specimens. The obtained results have concluded that it is possible with up to 25% by mass of residue gravel drilling, manufacture technically viable products that meet the requirements recommended for the production of ceramic coating.

Keywords: Clay, Gravel Drilling, Technological Properties.

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O panorama da indústria cerâmica brasileira na última década posiciona atualmente o Brasil como o segundo maior produtor de revestimentos e também o segundo maior mercado consumidor do mundo, ficando atrás apenas da China (PRADO, 2013). CABRAL JUNIOR, 2010, observou que a confecção de cerâmicas de revestimento para uso em parede, azulejo, encontra-se em segundo lugar na produção nacional, correspondendo 20% do total. Isto reflete um mercado consumidor bastante considerável e em expansão.

No Rio Grande do Norte, mais precisamente na região do alto oeste do estado, estão instaladas as indústrias de revestimento cerâmico, pois além de reservas de matérias-primas de qualidade e quantidade, encontra-se na região um dos maiores pólos nacionais de produção e exploração de petróleo terrestre, gerando a energia necessária (Gás Natural) para o desenvolvimento do setor de revestimento cerâmico na região.

O revestimento cerâmico poroso por se tratar de um produto que demanda na composição de suas massas cerâmicas um significativo percentual de óxidos de cálcio, despertou o interesse pelo estudo do reaproveitamento do resíduo industrial petrolífero, cascalho de perfuração, rico em óxidos de cálcio, advindos de rochas calcárias, como matéria-prima alternativa para o desenvolvimento dessas classes de revestimentos porosos. Além disso, visando diminuir o impacto que a atividade de perfuração de poços de petróleo terrestre causa ao meio ambiente.

Os impactos ambientais que podem advir da atividade de perfuração de um poço de petróleo podem ser resumidos em: danos à fauna e flora devido à remoção da vegetação no local onde será perfurado o poço; erosão provocada pela destruição da vegetação; agressões ao meio ambiente causadas pelos resíduos dos fluidos de perfuração, fragmentos das rochas (cascalhos) perfuradas dispostos em diques de perfuração e/ou percolação de contaminantes para lençóis freáticos; e contaminação dos lençóis freáticos e aquíferos subterrâneos, causada por perdas dos fluidos de perfuração para as formações geológicas durante a perfuração (SOUZA, LIMA, 2002).

A lei 12.305/2010 de agosto de 2010 institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) como marco regulatório na gestão dos resíduos produzidos em todos os setores de atividade econômica, no campo e nas cidades, estabelecendo atribuições e responsabilidades compartilhadas e integradas nas esferas federal, estadual e municipal do poder público com um grande objetivo de acabar com “lixões” e recuperar as áreas por eles degradadas.

Diante do que foi exposto, o presente trabalho teve como objetivo a incorporação do resíduo cascalho de perfuração em matérias-primas para revestimentos cerâmicos, através de formulações obtidas por técnicas de delineamento de mistura e planejamento fatorial, visando avaliar as propriedades tecnológicas dos corpos de prova confeccionados, para obtenção de produtos cerâmicos, agregando valor a uma matéria-prima que não estava sendo utilizada para esses fins industriais.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmica de Revestimento

2.1.1 Terminologia

Segundo a norma NBR 13816:1997 da ABNT, revestimento cerâmico é o conjunto formado pelas placas cerâmicas, pela argamassa de assentamento e pelo rejunte. A placa cerâmica é um material composto por argila e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformado por extrusão ou prensagem, podendo também ser conformada por outros processos. As placas então são secadas e queimadas a temperatura de sinterização. Podem ser esmaltadas ou não esmaltadas, são incombustíveis e não afetadas pela luz. O esmalte é definido como uma cobertura vitrificada e impermeável. O engobe é uma cobertura argilosa com um acabamento fosco, que pode ser permeável ou impermeável, branca ou colorida. O engobe é uma camada que só é aplicada em placas cerâmicas esmaltadas, ou seja, fica compreendida entre o suporte (Biscoito) e o esmalte. O termo “revestimento” é usado genericamente tanto para revestimento de parede (Azulejo) quanto para os pavimentos (Pisos) cerâmicos e são denominados de forma geral de “Cerâmica de Revestimento” ou “Revestimento Cerâmico”.

2.1.2 Classificação

A norma NBR 13817:1997 da ABNT classifica as placas cerâmicas para revestimento segundo os seguintes critérios:

- a) Esmaltados e não esmaltados;
- b) Métodos de fabricação: Extrudado (A), Prensado (B) e outros (C);
- c) Grupos de absorção de água: Ia, Ib, IIa, IIb e III;
- d) Classes de resistência a abrasão superficial, em número de 5;
- e) Classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- f) Classe de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- g) Aspecto superficial ou análise visual.

Também segundo sua absorção de água, os revestimentos cerâmicos podem ser classificados como: Grês porcelanato, grês, semigrês, semiporoso e poroso. A tabela 2.1 abaixo mostra o tipo do produto com a correspondente codificação dos grupos de absorção de água em função do método de fabricação com destaque ao método de prensagem, o mais utilizado pela indústria.

Tabela 2.1 – Classificação das placas cerâmicas pela NBR 13817 da ABNT segundo a absorção de água e método de fabricação.

Produtos	Absorção de Água (%)	Métodos de Fabricação		
		Extrudado	Prensado	Outros
Grês Porcelanato	$AA \leq 0,5$	AI	BIa	CI
Grês	$0,5 < AA \leq 3,0$		BIb	
Semigrês	$3,0 < AA \leq 6,0$	AIIa	BIIa	CIIa
Semiporoso	$6,0 < AA \leq 10,0$	AIIb	BIIb	CIIb
Poroso	$AA > 10,0$	AIII	BIII	CIII

A norma americana ASTM/ANSI C-973-88 classifica os revestimentos cerâmicos de vitrificado e de não vitrificado também pela absorção de água, de acordo como mostra a tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Classificação das placas cerâmicas pela norma americana ASTM/ANSI C-973-88 segundo a absorção de água.

Revestimentos Cerâmicos				
Absorção de Água (%)	$AA \leq 0,5$	$0,5 < AA \leq 3,0$	$3,0 < AA \leq 7,0$	$7,0 < AA \leq 18,0$
Classificação	Muito Vitrificado	Vitrificado	Semivitrificado	* Não vitrificado
* Revestimento para parede (Azulejos)				

No setor de placas cerâmicas, outros tipos de classificação são normalmente usados como: pavimentos e revestimento, segundo o modo que irão ser empregadas, no piso ou na parede; placas de cerâmicas de queima branca ou vermelha, de acordo com a cor que apresentar após a queima (SANCHES et al., 1996); produtos obtidos por processo de biqueima ou monoqueima.

2.1.3 Características

As características das placas cerâmicas são em função de sua natureza química, seu caráter cristalino ou amorfo, e das inúmeras transformações a que são submetidas durante as

varias etapas de seu processamento (HOTZA, 2007). De um modo geral, as características finais de uma cerâmica de revestimento dependem principalmente da escolha criteriosa das matérias-primas, da proporção de cada matéria-prima na massa cerâmica e das condições de processamento. O controle de qualidade é feito através de ensaios físicos e químicos para avaliar as propriedades tecnológicas dos materiais cerâmicos e verificar se estes estão de acordo com as características exigidas, se apresenta uma estrutura compatível com o produto ou se apresenta defeitos provenientes do processo de fabricação. A norma NBR 13818:1997 da ABNT fixa as características exigíveis ao produto acabado e os métodos de ensaios para avaliar a qualidade dos produtos cerâmicos brasileiros.

Entre as características físicas das placas cerâmicas, destacam-se: a porosidade, medida pela absorção de água (%) e a resistência mecânica, medida pela carga de ruptura (N) ou módulo de resistência à flexão (MPa). Existe uma relação direta entre estas duas variáveis, onde elas se comportam de uma forma inversamente proporcional, ou seja, quanto menor a absorção de água maior será a resistência mecânica do corpo cerâmico. De acordo com norma NBR 13818 as características físicas que as placas cerâmicas obtidas pelo método de prensagem devem apresentar segundo a absorção de água e correspondente resistência mecânica são apresentadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Características físicas das placas cerâmicas segundo a NBR 13818.

Produtos	Absorção de Água (%)	Módulo de Resistência à Flexão (Mpa)
Grês Porcelanato	$AA \leq 0,5$	≥ 35
Grês	$0,5 < AA \leq 3,0$	≥ 30
Semigrês	$3,0 < AA \leq 6,0$	≥ 22
Semiporoso	$6,0 < AA \leq 10,0$	≥ 18
Poroso	$AA > 10,0$	≥ 15 para espessura $> 7,5$ mm ≥ 12 para espessura $< 7,5$ mm

As placas cerâmicas vitrificadas se caracterizam por uma alta resistência mecânica, por isso geralmente são empregados em pavimentos. A resistência mecânica depende da microestrutura deste tipo de corpo cerâmico, ou seja, um material com estrutura compacta composta de fases cristalinas imersas em fase vítrea. Para se obter a absorção de água e resistência mecânica desejadas, são introduzidos à massa cerâmica dos corpos vítreos minerais ricos em óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO). Estes óxidos promovem a formação de fase líquida durante a queima, cuja viscosidade depende da

proporção entre os óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e os óxidos modificadores (Na_2O e K_2O). Durante o resfriamento do corpo cerâmico, a fase líquida não cristaliza e forma um esqueleto vítreo ao redor das partículas de outras fases cristalinas que praticamente não se alteram durante o processo de resfriamento, como por exemplo, o SiO_2 (RIELLA et al., 2002).

Um dos principais problemas dos pavimentos vitrificados é a falta de estabilidade dimensional, provocada pela alta retração após a etapa de queima. Para minimizar este problema, as materiais-primas da massa cerâmica devem ser selecionadas com baixa perda ao fogo e adequada distribuição de tamanho de partícula, de modo que permita obter uma elevada compactação na peça prensada. Desta forma é possível minimizar a retração de queima necessária para obter a porosidade desejada no produto queimado e, portanto, reduzir o risco de não uniformidade nas dimensões finais, devido às variações de densidade aparente a seco e/ou temperatura de queima. Segundo SANCHES et al., 1996, nas composições de placas cerâmicas de base vermelha, utiliza-se uma mistura de argilas vermelhas naturais de diferentes quantidades de quartzo e com apenas 3% de carbonatos, com o objetivo de alcançar o máximo grau de compactação.

A placa cerâmica porosa (não vitrificada) tem seu emprego em paredes, assim é mais importante a estabilidade dimensional do que a resistência mecânica, tendo em vista que o corpo cerâmico não será submetido a grandes cargas, e sim um controle dimensional criterioso (SILVEIRA, LEITE, 2005), por isso este material deve apresentar uma retração após queima menor que 1% (OLIVEIRA, 2000). A absorção de água ($> 10\%$) da placa porosa facilita a sua fixação na parede, pois promove uma melhor reação da placa com a argamassa. Em peças porosas com baixa proporção de fases cristalinas e elevada concentração de fases amorfas ocorre a expansão por umidade, devido o corpo poroso absorver muita água, hidrata as fases amorfas e vítreas presentes, causando desta forma um aumento de tamanho da peça queimada, o que pode originar curvaturas ou gretamento no vidrado. Assim é necessário que as peças porosas queimadas apresentem uma elevada proporção de fases cristalinas e pequena quantidade de fases amorfas. A estabilidade dimensional, assim como a porosidade e as fases cristalinas desejadas são obtidas normalmente com a introdução de carbonato de cálcio e magnésio na composição da massa cerâmica. Os óxidos de cálcio e magnésio reagem com as fases amorfas provenientes dos minerais argilosos para formar silico-aluminatos de cálcio e magnésio estáveis frente a ação da umidade (SANCHES et al., 1996). Além disso, estas fases cristalinas proporcionam ao produto poroso uma maior resistência mecânica, sendo elas as principais responsáveis pelas

propriedades tecnológicas do produto final (SOUSA, HOLANDA, 2006). Na composição da massa da placa da cerâmica porosa de base vermelha, utiliza-se normalmente uma mistura de argilas naturais com alto teor de ferro, de diferentes plasticidades e com proporção de quartzo e carbonatos de cálcio variáveis, até que se consigam as propriedades desejadas (SANCHES et al., 1996).

2.1.4 Panorama Mercadológico

O panorama da indústria cerâmica brasileira na última década posiciona atualmente o Brasil como o segundo maior produtor de revestimentos e também o segundo maior mercado consumidor do mundo, ficando atrás apenas da China (PRADO, 2013). Nos últimos anos o setor tem experimentado vigoroso crescimento ultrapassando produtores tradicionais como a Itália e a Espanha (Figura 2.1).

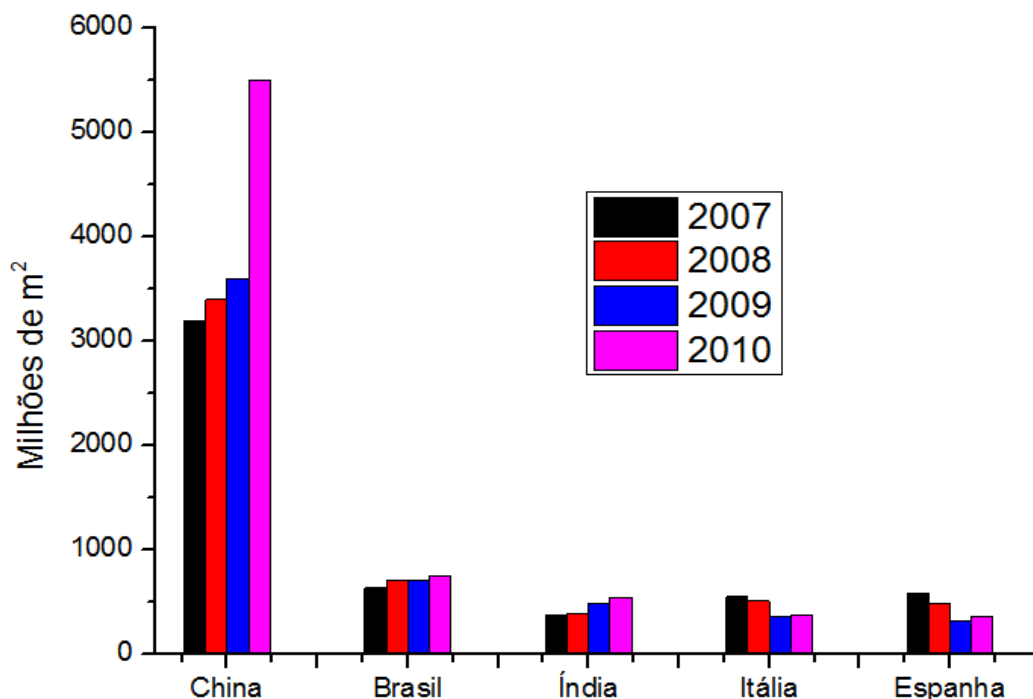


Figura 2.1 – Maiores produtores mundiais nos cerâmicos. Fonte: (PRADO, 2013)

A produção de revestimentos atingiu em 2010 perto de 753 milhões de m² com expressivo crescimento nesta década de acordo com a Figura 2.2(a), divididos em cerâmicas para piso, parede, fachadas e porcelanatos. Distribuídos conforme a Figura 2.2(b).

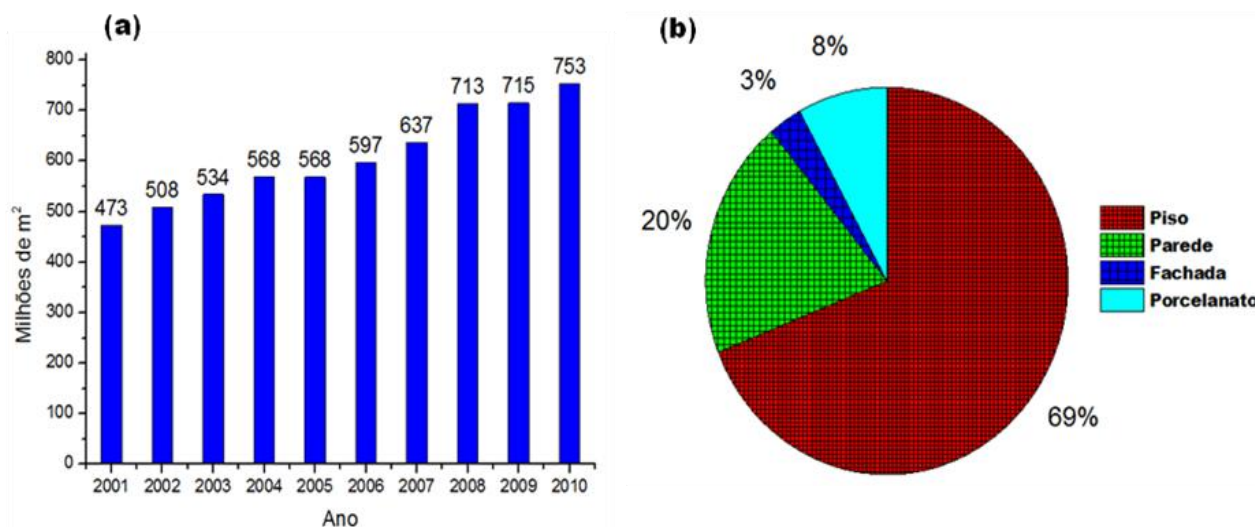


Figura 2.2 – (a) Produção nacional de revestimentos entre 2001/2010. (b) Participação de revestimento por tipo de produto. Fonte: (PRADO,2013)

Como se pode observar na figura 2.2(b), a confecção de cerâmicas de revestimento para parede, azulejo, corresponde a um percentual de 20% da produção nacional, ficando em segundo lugar.

A indústria de revestimentos contempla cerca de 100 indústrias instaladas em 18 estados do Brasil, embora os polos cerâmicos regionais de Santa Catarina e São Paulo concentrem mais de 80% da produção. Nos últimos anos a produção pelo processo de fabricação via seca tem aumentado em relação ao tradicional processo via úmida, notadamente no polo cerâmico de São Paulo, e em 2009 correspondia a 69% da produção. Em 2008 a indústria de revestimento absorveu 23.893 empregos diretos, faturando cerca de R\$ 6,5 bilhões. Embora o mercado esteja em ampla ascensão, a concorrência interna e externa, notadamente da China e o câmbio desfavorável tem derrubado os preços médios mesmo com o aumento significativo de produtos de maior valor como os porcelanatos (PRADO, 2013).

2.1.5 Materias-Primas

Na seleção das materiais-primas, componentes de uma massa cerâmica deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação, sendo que estas propriedades dependem da composição química e mineralógica de cada matéria-prima aplicada. Desta forma, é possível combinar fatores que envolvam as exigências do mercado consumidor e as características técnicas e estéticas do produto. Além disso, a seleção deve procurar meios para atingir a rentabilidade almejada, possibilidade de exploração dos minerais componentes, através de pesquisa geológica, lavra, homogeneização e estoque (SOUZA et al., 2000).

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas (minerais argilosos) e não plásticas (Fundentes, Inertes, Talcos e Carbonatos). Embora ambas exerçam funções ao longo de todo o processo cerâmico, as matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não plásticas atuam mais na fase do processamento térmico (MOTTA et al., 1998). Algumas são empregadas em sua forma natural (bruta), outras são previamente beneficiadas e processadas para adiantar o processo produtivo. No Brasil, as principais matérias-primas utilizadas na produção do revestimento poroso são: argilas caulínicas e ilíticas, carbonatos calcínicos e dolomíticos, feldspato sódico e potássico, talco e quartzo (SOUZA et al., 2000).

O conhecimento da composição química (principais óxidos presentes) e mineralógica (fases cristalinas) dos componentes de uma massa cerâmica é de suma importância para prever o comportamento da massa durante todo o processo de fabricação e quais as características finais do produto. O estudo das matérias-primas para definir sua aplicação tecnológica, normalmente é realizado através de análise mineralógica, análise da composição química, análise térmica diferencial e termogravimétrica, análise granulométrica e determinação das propriedades tecnológicas em função das temperaturas.

Os principais óxidos encontrados nas matérias-primas de uma massa de revestimento cerâmico são: óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de potássio (K_2O), óxido de sódio (Na_2O), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e o óxido de ferro (Fe_2O_3). Cada óxido tem uma função específica durante o processamento produtivo e irão conferir as propriedades finais do produto cerâmico. O SiO_2 normalmente está associado aos minerais argilosos, fundentes e quartzo. É o principal agente vitrificante e compõe as principais fases cristalinas após a queima. A sílica livre reduz a plasticidade, baixa a retração linear, facilita o processo de secagem e a liberação de gases durante a queima. O Al_2O_3 está

em sua maior parte combinado formando os argilominerais. É também um agente formador de vidro quando combinado com agentes fundentes, e quando presente em grande quantidade aumenta a refratariedade e a perda ao fogo da massa (SANTOS, 1989). Os óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) em geral estão associados a minerais e argilominerais fundentes. São componentes fundamentais para as cerâmicas de baixa porosidade (vitrificadas), pois atuam como formador de grande quantidade de fase líquida acima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Enquanto o K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é o responsável pela diminuição da viscosidade da fase líquida (FABBRI, 1989). Os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) são geralmente provenientes de carbonatos de cálcio e/ou magnésio. São agentes fundentes e tendem a baixar a refratariedade da massa cerâmica (SANTOS, 1989). Também farão parte da estrutura cristalina após a queima da massa. O Fe_2O_3 é proveniente de minerais de ferro como a hematita, magnetita, limonita, lepidocrocita, geotita e pirita, frequentemente encontrados nas argilas. O óxido de ferro reduz a refratariedade e atua na coloração do corpo cerâmico, podendo obter cores como bege, amarelo, vermelho ou marrom. A variação da cor de queima depende da concentração na massa e de outros constituintes como os óxidos de alumínio e cálcio, assim como da temperatura de queima.

2.1.5.1 Argila

A argila tem a função de fornecer as características plásticas a verde para garantir as melhores propriedades durante a compactação do corpo cerâmico e resistência mecânica úmida, seca e após a queima. Além disso, tem processamento simples e se disponibiliza em grandes quantidades (RODRIGUES et al, 2004).

Em consequência da sobreposição dos fenômenos de desagregação de transporte e de reações químicas é difícil encontrar, na natureza, argilas no estado puro (OLIVEIRA, 1998). Assim, juntamente com as partículas de argilominerais, além da matéria orgânica, ocorrem outros minerais como: quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos de cálcio e magnésio, compostos químicos amorfos (SANTOS, 1989). Estas impurezas modificam as propriedades das argilas como a resistência mecânica, dilatação, ponto de fusão, cor e plasticidade.

As argilas são diferenciadas umas das outras principalmente por: Associação de elementos químicos de natureza diversa e distribuição granulométrica (OLIVEIRA et al., 1998). Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita, montmorilonita, halosita,

clorita e esmectita, sendo a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a forma mais pura da argila encontrada na natureza. Destes, os mais importantes para a cerâmica de revestimento são a caulínica e a ilítica. O que diferencia fundamentalmente estes argilominerais são o tipo da estrutura e as substituições que ocorrem dentro dela, com a consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Dessa forma, na caulinita não ocorre substituição. Na ilita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas. Como por exemplo, argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica e alumina, enquanto que a argila ilítica, devido à presença do potássio, ferro e outros elementos, têm a sua refratariedade sensivelmente reduzida (SENAI, 2007). Além de um baixo poder fundente, a argila caulínica tem elevada perda a fogo, granulometria mais grosseira (menos plásticas). Estes fatores dificultam o processo de vitrificação devido à baixa quantidade de fase líquida e formação de poros provenientes, sobretudo, da perda de água de constituição dos argilominerais (SOUZA, et al., 2004). Já a argila ilítica, é mais plástica que a caulínica, devido à presença, em maior quantidade, de elementos fundentes em sua composição, têm menor perda ao fogo, granulometria mais fina (mais plásticas), menor absorção de água em comparação a caulínica. Sua granulometria mais fina contribui para reatividade mais eficiente durante a sinterização (ANDRADE, et al., 2005).

Para uma argila ser considerada de boa qualidade e ser usada para uma determinada função é necessário que a ela apresente uma composição química apropriada e, também, sejam conhecidas as quantidades da composição química dos óxidos de silício, alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio, cálcio e outros que podem estar presentes em menor quantidade. As características de uma argila são determinadas pela presença e ausência desses óxidos.

No setor cerâmico, as argilas são denominadas segundo critérios técnicos e jargão cerâmico, de acordo com a sua principal característica avaliada na etapa de queima, sendo classificadas como:

- Argilas de queima vermelha ou avermelhada: possuem alto conteúdo de óxido de ferro (> 4%) e são utilizadas principalmente em placas cerâmicas de revestimento com massa preparada por via seca;

- Argilas de queima clara ou branca: são normalmente argilas caulínicas com baixo ou nenhum conteúdo de óxidos corante como o ferro ou titânio e são aplicadas em placa cerâmica de revestimento produzida por via úmida;
- Argilas fundentes ou gresificadas: são compostas por uma mistura de argilominerais, que incluem illita, caulinita e esmectita, com proporção variada de quartzo e outros minerais não plásticos, com presença de óxidos fundentes (MOTA, et al., 1998). Permitem a obtenção de valores interessantes de módulo de ruptura à verde (úmido e seco) e também após queima, já que geralmente dão origem a materiais gresificados. Estas argilas são utilizadas no Brasil no processo de produção a seco e apresenta coloração avermelhada;
- Argilas carbonáticas apresentam quantidade variável de calcita, dolomita ou magnesita na matriz argilosa, podendo alcançar valores elevados. As associações mineralógicas presentes nessas argilas podem ser ílítico-cloríticas e eventualmente ílítico-caulinítica. Estas argilas contribuem também para conferir plasticidade a massa e geralmente após a queima apresentam coloração bege-laranja devido a presença de minerais ferrosos (OLIVEIRA, 2000). Ainda, segundo OLIVEIRA, 2000, na massa do revestimento poroso, utilizam-se argilas brancas, argilas caulínicas, argilas carbonáticas e argilas gresificáveis.

2.1.5.2 Fundentes

Muitas vezes na formulação da massa cerâmica de revestimento, somente a combinação de argilas com diferentes características não promove as propriedades requeridas para determinada aplicação ou simplesmente não apresenta um comportamento adequado durante cada etapa do processo produtivo, sendo necessária a adição de outros componentes na massa, cuja função é adequar a massa para suportar o processamento e/ou promover as características técnicas desejadas. Os fundentes são largamente utilizados no setor de revestimento cerâmico. Sua principal característica é a capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. Este líquido formado tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da viscosidade, eliminando assim a porosidade (WORRALL, 1982).

O material fundente mais utilizado pelas indústrias cerâmicas é o feldspato. Pode ser adicionado em pequena quantidade para formar apenas ligações entre partículas aumentando a resistência mecânica do produto ou em grande quantidade para promover a microestrutura requerida aos produtos vitrificados, através da formação de grande quantidade de fase vítrea. Porém sua ação fundente só ocorre em temperatura superior a 1100 °C, em baixa temperatura se comporta como inerte. Os feldspatos também contribuem para a redução do coeficiente de expansão térmica global da massa (OLIVEIRA, 2000). Os principais feldspatos são: ortoclásio (feldspato potássico) – $KAlSi_3O_8$; albita (feldspato sódico) – $NaAlSi_3O_8$; anortita (feldspato cálcico) – $CaAlSi_3O_8$, sendo o potássio e o sódico os mais utilizados em formulações de massas cerâmica de revestimento. Outros minerais fundentes também aplicados pela indústria de revestimentos são: Talco; calcita; dolomita; mica e filito.

2.1.5.3 Quartzo

O quartzo é encontrado na natureza sob as formas polimórficas: quartzo tridimita e cristobalita. Com variação de temperatura ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma, a sua denominação específica. O quartzo alfa (α), o mais comum dos polimorfos, é estável à temperatura ambiente, transformando-se em beta (β) a 573 °C com a ocorrência do aumento do volume em torno de 3 %, em tridimita a 870 °C. A temperatura de 1470 °C a transformação para cristobalita, até o ponto de fusão a 1713 °C (DEER, 1975).

Em uma massa cerâmica, o quartzo geralmente já está incorporado a outras substâncias minerais como as argilas, fundentes, talcos e carbonatos ou pode ser adicionado como material não plástico.

O quartzo desempenha uma função muito importante na cerâmica de revestimento, pois é um regulador de plasticidade da massa, facilita a etapa de secagem e a saída de gases durante a queima, estabilidade nas peças, ajusta a viscosidade da fase líquida formada durante a queima e o coeficiente de expansão térmica. A reatividade do quartzo com os demais óxidos presentes na massa é modesta, devido seu alto ponto de fusão, sua granulometria geralmente grosseira e os ciclos de queima rápido aplicados nas indústrias atualmente. Por isso é importante o controle de granulometria e da quantidade adicionada, para evitar a diminuição excessiva da reatividade da massa. Em alta temperatura ocorre a dissolução de seus grãos, formando uma fase vítrea (FERRARI et al, 2000). Em massas com o óxido de cálcio, CaO, o quartzo finamente moído contribui para o aumento da resistência mecânica, pois durante a queima reage com o CaO formando silicato de cálcio.

2.1.5.4 Talco

O talco é um silicato de magnésio hidratado com composição mineralógica ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), podendo apresentar impurezas como dolomita, quartzo e compostos de ferro (WESOLOWSKI, 1984). A sua aplicação na massa cerâmica tem as seguintes finalidades: modificar a fundência, pois reage com os feldspatos formando eutéticos a baixas temperaturas; reduzir a temperatura de vitrificação da massa (VIEIRA et al, 2007), acelerar a densificação do material, melhorar a resistência mecânica com formação de fases cristalinas de elevadas resistência mecânica, aumentar a resistência ao choque térmico para ciclos de queima rápida, devido a formação de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) (SANTOS, 1989).

2.1.5.5 Carbonatos

As principais matérias-primas carbonáceas (calcárias) utilizadas como fontes de elementos alcalinos terrosos (CaO e MgO) na indústria de revestimento cerâmico são a calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), sendo a calcita mais largamente utilizada. Além disso, os carbonatos de cálcio e magnésio têm vasta aplicação em diversos setores produtivos como na produção de cimento portland e cal, para corrigir o pH do solo para agricultura, fundente em metalurgia e fabricação de vidro.

Na massa cerâmica, pode ser incorporado em pequena ou grande quantidade, dependendo da finalidade de tal adição. Aplicação na massa para produção de corpos vítreos e semivítreos se limita em até 3%, age como fundente auxiliar, minimiza problemas de trincas e proporciona uma melhor compactação (JORDÃO, 1995). As matérias-primas carbonáceas são de fundamental importância na produção de biscoito de revestimento poroso, podendo atingir proporções superior a 20% na composição da massa (MOTTA, et al., 1998). Porém, segundo SEGURA, 1995, o conteúdo recomendável varia de 10 a 19%, para evitar problema de expansão por umidade devido a pouca proporção de fases cristalinas resistentes a ação da umidade ou a sensível diminuição da resistência mecânica decorrente do excesso de poros na peça. Com a adição de carbonatos na massa do revestimento poroso se consegue um rigoroso controle dimensional (fundamental para este tipo de revestimento), porosidade adequada, aumento da resistência mecânica e a diminuição da hidratação da peça. Tudo isto é possível porque os óxidos de cálcio e magnésio, procedentes da decomposição dos carbonatos durante a queima, reagem com as fases amorfas (responsáveis pela expansão por umidade), principalmente sílica e alumina, procedentes da decomposição dos argilominerais, formando novas fases cristalinas à base de cálcio e magnésio (silicatos e

aluminossilicatos) que são as principais responsáveis pelas propriedades tecnológicas do produto final (SOUSA, HOLANDA, 2006).

A decomposição dos carbonatos calcítico e dolomítico, dar-se na seguinte forma:

A calcita decompõe-se durante a queima na temperatura em torno de 900 °C, com saída do CO₂ que acontece segundo a reação:



A descarbonização da dolomita ocorre em duas temperaturas distintas, por volta de 785 °C e 920 °C. A primeira é devido a liberação do CO₂ ligado ao MgO e a segunda ao CO₂ ligado ao CaO, de acordo as reações abaixo:



Cabe ressaltar que temperatura de decomposição dos carbonatos é variável em relação ao cristal ideal, depende da estrutura cristalina, presença ou ausência de impurezas, do tamanho das partículas e o do ciclo de queima. Por exemplo, a condutividade térmica do calcário é relativamente baixa devido a porosidade da estrutura resultante da decomposição. Quanto maior a partícula de calcário mais tempo será necessário para a reação de decomposição se completar. Ao se elevar a taxa de aquecimento e o tamanho das partículas de calcário, a temperatura de decomposição deve ser mais alta. (MELCHIADES et al.,2001).

O uso de carbonatos na massa cerâmica requer alguns cuidados principalmente na granulometria (quanto mais fina melhor), quantidade adicionada e ciclo de queima. Uma granulometria grosseira diminui a reatividade do CaO com os demais componentes da massa, ficando parte do CaO livre. Isto pode ocasionar trincas tardia, promovido pelo aumento de volume do CaO livre devido sua reatividade com a umidade. Com excesso de carbonatos na massa, mesmo com granulometria fina, também acarretar em CaO livre, pois nem todo CaO irá reagir e, desta forma, a hidratação do CaO livre poderá promover uma expansão por umidade (BAUER, RAGO, 2000). Em massas com carbonatos, os ciclos de queima devem ser projetados de modo que permita que ocorra a completa decomposição e saída do CO₂, assim como possibilite a completa reatividade dos óxidos alcalinos terrosos com os demais componentes da massa cerâmica.

2.1.6 Processo Produtivo

As características finais dos revestimentos cerâmicos não dependem somente das matérias-primas componentes da massa, mas também do processo produtivo e dos controles de suas variáveis, avaliando as interações entre os aspectos tecnológicos e os parâmetros de processamento nas várias etapas do processo (OLIVEIRA, 2000). O processo adotado pela indústria cerâmica deve ser de tal forma que possibilite oferecer produtos ao mercado com as características técnicas e estéticas adequadas a um preço atrativo, que seja rentável e satisfatório para o cliente durante o uso. Por isso é importante para uma empresa a avaliação durante a fabricação de seus produtos em alguns aspectos que estão inter-relacionados, como: processo produtivo, variáveis do processo, controle das variáveis do processo, problemas durante o processo produtivo, características do produto, defeitos do produto, produtividade e rentabilidade (MARTÍN, 2004).

2.1.6.1 Preparação da massa

Após a seleção criteriosa das matérias-primas, as mesmas passam por um processo de moagem e mistura (homogeneização). O objetivo da moagem é a homogeneização das matérias-primas dentro de uma distribuição granulométrica definida. O grau de moagem e homogeneização pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a etapa de queima e favorecer, portanto a formação de novos compostos de modo mais ou menos intenso. Uma reatividade forte favorece a formação de cristais e contribui para melhorar as características físico-mecânicas do material queimado (OLIVEIRA, 2000).

É importante o controle no processo de moagem, pois a moagem escassa pode provocar partículas grosseiras na massa e desencadear uma desestabilidade dimensional, proporcionar menor reatividade da massa, comprometendo as propriedades tecnológicas do produto. A granulometria muito fina pode trazer os seguintes problemas: diminuição da coesão da massa em formação; baixa resistência mecânica do produto prensado e seco; ciclos de secagem e queima mais longo e com riscos de defeitos no produto final (MANFREDINI & SCHIANCHI, 2002).

A moagem das matérias-primas pode ser feita por dois processos: a seco e a úmido. No Brasil, as massas moídas a seco são normalmente as de queima vermelha e as moídas a úmido são as que apresentam cor clara após a queima. Segundo LOLLI et al., 2000, a tecnologia de moagem via seco também é aplicável às massas claras. A moagem via seca está sendo utilizada em grande escala nas novas unidades industriais para produção de

produtos com menor valor agregado e grandes produções (MOTTA et al., 1998), enquanto a via úmida em produtos de melhores propriedades tecnológicas e consequentemente de maior valor agregado.

A moagem via seca é feita com a umidade das matérias-primas em no máximo 5%, depois a massa é umedecida e granulada para etapa posterior, a prensagem. A granulação é o processo de microgranulação das partículas das matérias-primas moídas a seco e proporciona a obtenção de aglomerados de partículas. Estes aglomerados aumentam a compacidade das massas e proporciona um aumento da densidade a verde dos corpos cerâmicos prensados. Além disso, promovem a diminuição da retração linear de queima. Para obtenção de produtos de qualidade, recomenda-se controlar a granulometria destes aglomerados, centrados num intervalo entre 250-500 μm , promovendo melhoria na compacidade e aumentando a fluidez da massa na etapa de preenchimento da matriz de compactação (SOUSA, HOLANDA, 2006).

Na preparação da massa por via úmida, as matérias-primas são moídas com umidade em torno de 40%, posteriormente são atomizadas. A atomização é um processo de desumidificação da massa moída a úmido e que possibilita no final do processo, a obtenção de grãos arredondados com umidade e distribuição granulométrica apropriada para a etapa de prensagem.

A técnica de preparação empregada na obtenção da massa (granulação ou atomização) irá influenciar as características da massa resultante, como a sua distribuição de tamanho de partículas, a forma e textura dos grânulos (atomização) ou aglomerados (granulação), preferencialmente de geometria esférica e textura o mais lisa possível, que por sua vez irão influenciar a etapa de prensagem e as características microestruturais da peça a verde obtida. E as características microestruturais da peça a verde não só determinam suas propriedades mecânicas, mas também exercem influência nas etapas posteriores do processamento (ALBARO, 2000).

Para LOLLI et al., 2000, a moagem a seco oferece vantagens em relação ao sistema úmido como: menores custos energéticos, sobretudo energia térmica; eliminação dos custos referentes aos defloculante e aditivos; menores custos de manutenção; menor impacto ambiental. A vantagem da via úmida é o ganho de produtividade, pois torna a granulometria mais fina e permite uma melhor homogeneização das matérias-primas. Com a redução das dimensões das matérias-primas e suas impurezas, evita problemas ao esmalte e favorece a reatividade da massa na queima, resultando em produtos de melhor qualidade.

2.1.6.2 Prensagem

É uma etapa importantíssima do processo produtivo de revestimento cerâmico, pois uma compactação mal feita pode proporcionar vários defeitos ao produto final, comprometendo sensivelmente sua qualidade.

Segundo a norma NBR 13816 da ABNT a prensagem é um processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento cujo corpo foi conformado em prensas, a partir de uma mistura finamente moída.

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. Este é o processo mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (ALBARO, 2000).

A prensagem uniaxial é a técnica mais empregada no processamento de materiais cerâmicos. Ela consiste na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um ou vários punções rígidos. A cavidade rígida é composta pela base móvel – denominada punção inferior – e pelas paredes, que podem ser móveis ou fixas, chamadas de matriz do molde (ALBARO, 2001).

Os objetivos da operação de prensagem são obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e geometria pré-estabelecidas, bem como contribuir na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas. O processo de prensagem deve assegurar que a peça conformada tenha uma microestrutura que proporcione uma resistência mecânica após secagem para suportar as diversas solicitações ao longo do processo produtivo (secagem, decoração, transporte, armazenagem e queima); permeabilidade suficiente para que todas as reações que envolvam troca de gases durante a etapa de aquecimento se completem no tempo adequado; permita que o produto final apresente as características microestruturais desejadas (porosidade, distribuição de tamanho de poros, tamanho de grão, etc.), que irão determinar as características técnicas da peça (resistência mecânica, absorção de água, etc.).

Na compactação de um material granular a diminuição do volume dos poros e de seus tamanhos se dá através de três mecanismos:

1) redução do volume ocupado pelos poros intergranulares e de seu volume através do deslocamento e reorganização dos grânulos;

2) redução do volume e tamanho dos espaços intergranulares (intertícios entre os grânulos) por deformação plástica e/ou destruição dos grânulos, dependendo das características mecânicas do grânulo (dureza, deformabilidade, resistência mecânica). Neste mecanismo se inclui o esmagamento de grânulos ocos, geralmente presentes nas massas cerâmicas;

3) diminuição de volume e tamanho dos poros intragranulares (intertícios dentro do grânulo) pelo deslizamento e reorganização das partículas buscando alcançar um empacotamento mais denso (ALBARO, 2000).

A velocidade com que a carga é aplicada, bem como o tempo de permanência na carga máxima, exerce um grande efeito na recuperação elástica e na saída de gases durante a compactação, praticamente não exercendo influência, entretanto, sobre a compacidade e sobre a microestrutura da peça resultante (ALBARO, 2000).

Pressões de compactação diferentes exercidas sobre os pós geram gradientes de densidade aparente nas peças prensadas e, conseqüentemente, levam a uma retração e porosidades diferenciadas após a queima. No caso de produtos porosos a variação de densidade aparente a verde (D_v) não compreende variações substanciais de contração já que os valores da retração linear após a queima para estes produtos são muito baixos (inferior a 1%). Valores de D_v elevados (superior a 2,1 - 2,2 g/cm³) podem proporcionar a formação de “coração negro” e dificultar a expulsão dos gases do suporte durante a queima e causar, portanto problemas da porosidade do esmalte, em consequência da formação de bolhas, já que tais gases são, neste caso, expulsos tardiamente quando o esmalte já se encontra fundido e estendido. Ao mesmo tempo, diferenças de densidade aparente na mesma peça cerâmica prensada (em consequência de problemas de preenchimento da matriz de compactação) podem levar a retenção de ar e, conseqüentemente dar origem a gradientes de porosidade que causem problemas de extensão e absorção dos esmaltes aplicados (OLIVEIRA, 2000).

2.1.6.3 Secagem

A secagem é a etapa que se segue após a conformação da peça cerâmica crua, sendo um processo relativamente simples, mas que deve ser realizado com devido cuidado para evitar defeitos na peça compactada.

A secagem é um processo térmico que pode ser definido como a eliminação de grande parte da água contida no corpo conformado, através de sua evaporação progressiva. Nesta etapa, nota-se que a medida que a água é evaporada, ocorre a densificação da peça crua e, conseqüentemente, um aumento da resistência mecânica. Isto é atribuído ao empacotamento e a atração entre as partículas que promovem o aumento das forças de ligação entre elas (OLIVEIRA, 2000). Inicialmente a evaporação ocorre na superfície do corpo com taxa constante, dependendo das condições do ambiente (temperatura, umidade relativa, velocidade do ar). A contração permite um fluxo de água em direção a superfície para balancear a perda pela evaporação. Diferentes contrações durante a secagem podem facilmente levar a fratura e a deformação dos produtos cerâmicos. Uma secagem rápida (normalmente adotada nas indústrias atualmente) pode gerar trincas nas bordas da peça crua.

Para se evitar problemas de trincas e pequenas fissuras após a secagem e para que a peça suporte a fase de impressão serigráfica, a peça cerâmica crua deve apresentar uma retração de secagem de no máximo 0,3% e um módulo de tensão a ruptura superior a 2,5 MPa (OLIVEIRA, 2000). Também é importante o controle da densidade aparente de secagem (Ds), pois a eliminação de gases durante a queima depende da permeabilidade do compacto seco e a permeabilidade depende do tamanho e volume dos poros. Assim com o monitoramento da Ds, se consegue eliminar ou minimizar diferenças na porosidade das peças, que podem significativamente influenciar as propriedades tecnológicas e a microestrutura do material cerâmico (SOUSA, HOLANDA, 2007).

Os equipamentos utilizados no processo de secagem das peças cerâmicas compactadas são secadores que atuam por meio de calor e podem ser contínuos ou verticais (BRISTOT, 1996). As peças cerâmicas compactadas são colocadas no secador para eliminação de parte da água necessária para etapa de conformação.

2.1.6.4 Esmaltação e Decoração

Nesta etapa, as peças cerâmicas secas recebem aplicações de esmaltes cerâmicos, tintas e decorações que determinam o efeito estético do produto final. A linha de esmaltação é composta por estruturas metálicas, polias e correias e dos equipamentos de aplicação dos esmaltes e tintas (cabines de aplicação e máquinas serigráficas) (BRISTOT, 1996). Além do aspecto estético, o esmalte cerâmico tem a função de fornecer uma superfície dura resistente à abrasão, com baixa permeabilidade e de fácil limpeza. Os esmaltes cerâmicos são

compostos por fritas, caulins, argilas, feldspatos, entre outros. São vidros tratados térmica e quimicamente, e que conferem a peça o brilho vítreo característico (OLIVEIRA, 2000).

Para se evitar defeitos durante o processamento térmico, os esmaltes devem conter uma frita de composição eutéctica, evidenciar uma certa refratariedade e portanto apresentar uma discreta permeabilidade aos gases até temperaturas compreendidas entre 950 °C e 1030 °C, para então fundir bruscamente. Também entre as temperaturas de 800 °C e 900 °C, principalmente quando aplicado em um suporte cuja massa é composta com carbonatos, é importante que neste intervalo térmico o esmalte mantenha certa porosidade para favorecer a expulsão dos gases CO₂ (OLIVEIRA, 2000).

A falta do acordo entre o esmalte e o suporte cerâmico ocasiona defeitos no produto acabado tais como empenamento (côncavos e convexos), gretamento e lascamento. O gretamento e o empenamento são defeitos mais importantes dos revestimentos cerâmicos provocados pela falta de acordo entre as expansões térmicas do vidrado e suporte. A falta de acordo entre as curvas de dilatação do esmalte e do suporte resulta no empenamento côncavo ou convexo das peças queimadas e no aparecimento de tensões entre o esmalte e o suporte (AMORÓS et al., 1996). Trincas podem surgir por dilatação-retração do suporte e do esmalte não bem adaptados, com a utilização de esmaltes com dilatação térmica excessiva (MARTÍN, 2004).

Para evitar ou minimizar os defeitos por falta do acordo entre o esmalte e o suporte, deve se aplicar uma camada intermediária, o engobe. A aplicação deste é praticamente indispensável na monoqueima e aconselhada na biqueima. O engobe é uma composição mais ou menos vítrea que normalmente é aplicada sobre um suporte cerâmico que tem as seguintes funções: (1) inibir eventuais reações entre o esmalte e impurezas cromóforas provenientes da massa; (2) ajuste do acordo dilatométrico entre o suporte e esmalte; (3) diminuição do custo do esmalte aplicado já que a aplicação deste implica em menores quantidades de esmalte depositado. Além disso, os engobes devem promover adesão ao suporte queimado e formação de uma camada intermediária entre o suporte e o esmalte, fortemente desenvolvida. Os engobes normalmente são constituídos por fritas (30 - 40%), argilas tipo ball-clay, silicato de zircônio, e eventualmente feldspato e quartzo. As funções específicas dos constituintes individuais podem ser resumidas da seguinte forma: (1) as fritas contribuem para formar a matriz vítrea; (2) as argilas contribuem com as características plásticas necessárias do sistema; (3) o silicato de zircônio para realçar o branco (cor); (4) o quartzo e o feldspato permitem o controle da fusibilidade da mistura e do coeficiente de expansão térmica (OLIVEIRA, 2000).

2.1.6.5 Queima

A queima é a etapa mais importante de todo o processo de fabricação das placas cerâmicas. É na queima que ocorre todas as transformações químicas, físicas e microestruturais que vão consolidar as características finais do produto cerâmico como a cor do suporte, porosidade, resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica, etc. Entre as transformações ocorridas estão: a perda de massa, alteração da composição química, mudança e surgimento de novas fases cristalinas e a formação de fase vítrea. Também é na queima que se manifestam a maioria dos defeitos decorrentes da má execução de etapas anteriores (seleção e dosagem das matérias-primas, preparação da massa, conformação e secagem) ou defeitos de fabricação ligados a própria etapa de queima.

A queima industrial é um tratamento térmico feito em alta temperatura através de fornos, normalmente a rolos intermitentes, compostos por queimadores que utilizam como combustível gás natural ou gás liquefeito de petróleo (GLP). É através do calor fornecido pelos fornos que as peças compactadas sofrem as transformações necessárias para a obtenção de uma placa de revestimento com propriedades específicas que são determinadas desde a escolha das matérias-primas até a saída do forno.

2.1.6.5.1 Ciclo de Queima

Um fator muito importante a ser adotado pela indústria na etapa de queima é o ciclo ou curva de queima (temperatura e tempo). A temperatura fornece a energia necessária para ocorrer as reações e o tempo permite que essas reações possam atingir o equilíbrio estabelecido pela termodinâmica. Além disso, é a combinação dos fatores temperatura e tempo de queima (ciclo térmico) que estabelece o grau de transformações sofridas por um compacto durante a queima (SOUSA, 2003). Portanto, é importante que se conheça a sensibilidade de uma massa cerâmica a variações no ciclo de queima. O comportamento das diferentes matérias-primas frente à ação do calor irá definir, em muitos casos, a tipologia do produto a ser fabricado, suas características técnicas e as variáveis de queima empregadas, isto é, temperatura máxima de queima e duração do ciclo de queima (PINTO et al., 2005).

A curva de queima deve ser ajustada de modo que a taxa de aquecimento seja menor nos intervalos de temperatura em que a variação dimensional é maior (FUNCK, 1982). Dessa forma evite-se o aparecimento de tensões internas entre diferentes regiões de uma mesma peça que estejam em temperaturas diferentes, como o centro e a superfície, por

exemplo, o que poderia levar a deformação da peça e/ou até mesmo ao aparecimento de trincas (MARINO, BOSCHI, 1998).

A curva de queima pode ser dividida em três etapas: aquecimento, patamar e resfriamento. Durante o aquecimento e o patamar tem lugar a uma série de reações que são termicamente ativadas, a peça geralmente se expande no início e a partir de certa temperatura, retrai (MARINO, BOSCHI, 1998). É importante o monitoramento das propriedades tecnológicas de modo que se permita conhecer o intervalo de queima em que as dimensões e a porosidade da peça não variem muito (SOUSA, HOLANDA, 2007).

2.1.6.5.2 Tipos de Queima

Os revestimentos cerâmicos são obtidos por processamento de biqueima tradicional, biqueima rápida e monoqueima. A biqueima é bastante utilizada, principalmente em massa preparada por via seca. A monoqueima trouxe benefícios de ordem técnica e econômica à produção de azulejos porosos, permitindo a utilização de matéria-prima de baixo custo, maior resistência mecânica do suporte, retração muito baixa e soluções estéticas de valor (BITTENCOURT et al., 2001). A monoporosa pode ser definida como o procedimento de fabricação de revestimentos porosos através de prensagem a seco e ciclo de monoqueima rápida. Vantagens de obtenção de produtos com características químicas, físicas e mecânicas melhores que os tradicionais produtos porosos obtidos com as antigas técnicas de biqueima (OLIVEIRA, 2000).

A introdução de ciclos de queima rápido (< 1 hora) constitui se numa das mais importantes inovações do setor cerâmico. Isto foi possível devido o conhecimento das transformações ocorridas durante a queima e a utilização de tecnologia avançada como os fornos mais sofisticados. Com o ciclo rápido foi possível obter ganhos energéticos, produtividade e flexibilidade do processo. Porém alguns defeitos na peça podem surgir com a utilização da queima rápida como coração negro e deformações na superfície devido a combustão incompleta ou fissuras provocadas pela elevada pressão dos gases que saem do interior da peça. Esses gases formados são provenientes das reações de oxidação de material orgânico e decomposição de minerais existentes na massa. As trincas do pré-aquecimento são provocadas por um aumento muito rápido da temperatura no início da queima (mais frequentes em monoqueima). Para as formulações com carbonatos é recomendado um ciclo de queima mais longo, com a redução da taxa de aquecimento na faixa de decomposição e saída do CO₂, para permitir que a reação se complete antes do selamento do esmalte, desta

forma se evita o surgimento de bolhas, cavidades e trincas na peça cerâmica (MELCHIADES et al., 2001). Também cabe ressaltar que em ciclos de queima rápido dificilmente o equilíbrio termodinâmico é atingido.

2.1.6.5.3 Sinterização

Durante a queima, em alta temperatura, as cerâmicas passam por um processo de densificação e consequente redução dos poros, que pode ser definido como um processo de sinterização. Durante a sinterização o corpo compacto sofre modificações como a aproximação das partículas e formação de fase líquida que irão promover uma retração e preenchimento dos vazios, reduzindo consequentemente, a porosidade do corpo cerâmico. A maior sinterização é obtida quanto maior a temperatura. Assim a viscosidade do líquido formado é menor com o aumento da temperatura, tornando mais efetivo o processo de sinterização. Além disso, a viscosidade determina a taxa da dissolução da fase cristalina e da vitrificação de novas fases. Também vale ressaltar que as reações de sinterização de uma massa não dependem somente da temperatura de queima, mas também da natureza físico-química de uma dada massa, grau de moagem e densidade a verde.

Em revestimentos vitrificados se verificam um maior grau de sinterização que pode ser observado pela baixa absorção de água. Dentre estes, os que apresentam menor absorção de água são os que normalmente são queimados em temperatura mais elevada (até 1250 °C). Os revestimentos porosos (não vitrificados) são menos sinterizados, pois são queimados em temperatura mais baixa. Segundo ZAUBERAS, RIELLA, 2001, o revestimento poroso é sinterizado entre as temperaturas de 1080 °C e 1150 °C, com um ciclo de queima de duração entre 30 e 50 min.

A sinterização ou controle dimensional da peça cerâmica e sua porosidade, assim como a avaliação de tolerância de uma massa com a variação da temperatura, podem ser feito utilizando a curva de gresificação, que é a representação gráfica simultânea das variações da retração de queima e absorção de água com a temperatura. Com a curva de gresificação é possível encontrar a temperatura ideal de queima que atendam as características desejadas da peça final (MELCHIADES et al., 1996).

2.1.6.5.4 Transformações de Queima

Como foi mencionado anteriormente, as matérias-primas de uma massa cerâmica (minerais plásticos e não plásticos) passam por uma série de transformações durante a

queima. Nos minerais plásticos destacam-se reações de perda de água de constituição e transformações de fases. Da parte dos minerais não plásticos podem ocorrer decomposição de hidróxidos, oxidação de matéria orgânica, transformação alotrópica do quartzo, decomposição dos carbonatos, transformação de fases, redução de compostos e formação de fase líquida, dentre outras. A seguir serão destacadas as principais reações e transformações ocorridas em uma massa cerâmica de revestimento durante a curva de queima:

- Até 150 °C (pré-forno): eliminação da umidade superficial;
- 150 à 250 °C: eliminação de água adsorvida e decomposição de alguns hidratos de ferro;
- 350 à 500 °C: combustão do material orgânico e eliminação dos gases originados da combustão e reações do material;
- 500 à 1020 °C: transformação do quartzo alfa em beta (573 °C), eliminação da água de constituição dos argilominerais, oxidação dos compostos de ferro, decomposição dos carbonatos, início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro;
- 1020 à 1100 °C (pré-queima): formação dos aluminossilicatos e silicatos da massa;
- 1100 à 1200 °C (queima): sinterização da massa;

O resfriamento é feito de forma rápida até 600°C. Entre 600 à 500 °C é feito de forma lenta com troca suave de calor, devido transição do quartzo à 573 °C, para evitar as tensões atribuídas a transformação do quartzo que tende a baixar a resistência ao choque térmico do material cerâmico. Depois é feito o resfriamento final, que leva o material para mais próximo possível da temperatura ambiente (BORGERT, 1999).

2.2 Obtenção do Cascalho de Perfuração de poços de petróleo

2.2.1 Métodos de Perfuração

O cascalho é obtido através da perfuração dos poços de petróleo, e os métodos mais utilizados são: a percussão e o rotativo. No método a percussão, as rochas são golpeadas por uma broca pontiaguda de aço com movimentos alternados ocasionando fraturamento ou esmagamento. Periodicamente é preciso remover os detritos cortados pela broca, o que é conseguido através da descida no poço de um tubo equipado com uma alça na sua extremidade superior e uma válvula na inferior. A válvula de fundo é alternadamente aberta e fechada por uma haste saliente que bate contra o fundo do poço quando a caçamba está sendo movimentada. Isto provoca a entrada na caçamba dos detritos, que são retirados do

poço. Este processo, por suas características, é muito limitado, atingindo profundidades máximas entre 200 e 250 metros. O método rotativo emprega uma tecnologia diferente. Neste, a broca é girada e comprimida sobre as formações, que se fragmentam. Esses fragmentos são carreados por um fluido (fluido de perfuração) que é injetado pelo interior de tubos de aço até o fundo do poço, retornando à superfície pelo espaço anular entre o poço e as paredes externas da tubulação. Este é o método utilizado nos tempos modernos para a perfuração de poços de petróleo (LIMA, 2001).

O fluido é separado dos cascalhos em peneiras vibratórias, retornando aos tanques e, se preciso, é tratado, sendo reinjetado no poço, operando-se assim em circuito fechado como mostra a Figura 2.3. A análise contínua dos cascalhos permite detectar os primeiros indícios de hidrocarbonetos nas formações.

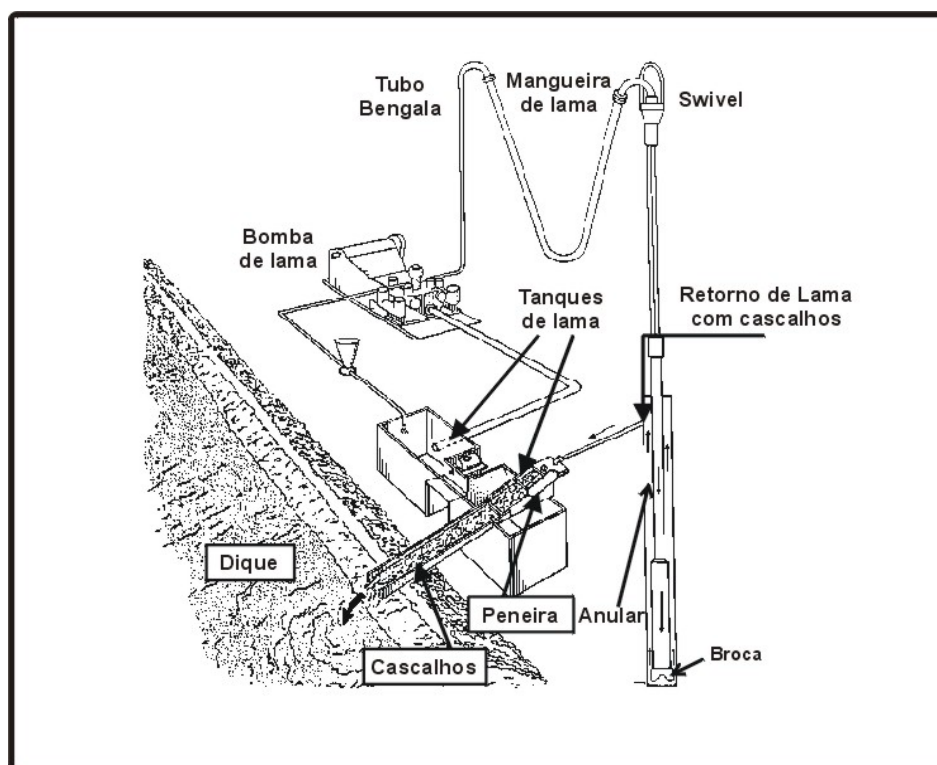


Figura 2.3 – Sistema de circulação na perfuração de poços de petróleo (LIMA, 2001).

2.2.2 Fluidos de Perfuração

O fluido de perfuração, a depender de sua natureza, é o agente que confere toda possível contaminação a cascalho de perfuração. Para compreender melhor a complexidade

do cascalho de perfuração é fundamental que se entenda a influência do fluido utilizado na perfuração de um poço.

Os fluidos de perfuração são misturas de sólidos, líquidos, aditivos químicos e/ou gases. Eles podem assumir o aspecto de suspensões, emulsões ou dispersões coloidais, dependendo do estado físico de seus componentes. Na perfuração dos primeiros poços de petróleo se utilizava a própria argila da formação misturada à água formando uma espécie de lama, motivo do fluido também ser denominado lama de perfuração (VEIGA, 1998).

Segundo VAN DYKE, 2000, as principais funções dos fluidos de perfuração são:

- Lubrificar e resfriar a broca - o peso e a rotação sobre a broca são muito elevados gerando atrito e, conseqüentemente, calor necessitando de resfriamento oferecido pelo fluido de perfuração. A fricção entre a broca e as paredes do poço também é muito elevada, exigindo lubrificação também proporcionada pelo fluido;

- Limpar o poço e transportar o cascalho à superfície - o fluido de perfuração tem a função de “limpar” o poço, ou seja, abrir passagem para a broca retirando os pedaços de rocha já triturados;

- Proteger e suportar as paredes do poço - o fluido de perfuração fornece a pressão hidrostática necessária para evitar o colapso das paredes do poço. O controle das pressões no interior do poço é feito pelo fluido através da geração de uma pressão hidrostática. Uma parcela penetra nos poros da formação que grudam nas paredes do poço formando uma fina camada impermeável que estabiliza as formações. Esta camada além de estabilizar as paredes do poço reduz a absorção de fluido de perfuração pelas formações;

- Trazer à superfície informações a respeito das formações perfuradas – o cascalho e o fluido de perfuração que chegam à superfície constituem fontes de informações sobre as formações que estão sendo perfuradas.

É um desafio para a indústria do petróleo a busca por um ponto ideal, entre custo e desempenho do fluido de perfuração. A partir da década de 80 o atendimento as exigências ambientais passou também a influenciar na escolha do fluido de perfuração que é utilizado no processo de perfuração.

Os fluidos de perfuração se diferenciam quanto à sua base, que pode ser à base de água, óleo e ainda os chamados fluidos sintéticos. Podem ser utilizados fluidos de perfuração de diferentes bases para cada fase de perfuração de um mesmo poço.

2.2.2.1 Fluidos de Perfuração à base de água

A grande maioria dos fluidos de perfuração utilizados no mundo são formados por líquidos à base de água. O fluido à base de água consiste numa mistura de sólidos, líquidos e aditivos químicos tendo a água como a fase contínua. À base pode ser de água salgada, água doce ou água salgada saturada (ECONOMIDES et. al., 1998).

De acordo com VEIGA, 1998, os principais tipos de fluidos à base de água são os fluidos convencionais, os fluidos naturais, os fluidos dispersos tratados com lignosulfonados, os fluidos tratados com cal, os fluidos tratados com gesso, os fluidos não dispersos tratados com cal e polímeros, os fluidos salgados tratados com polímeros, os fluidos à base de KCl, os fluidos isentos de sólidos e os fluidos biopoliméricos.

Os fluidos de perfuração à base de água possuem um baixo custo comparado aos demais, são biodegradáveis e se dispersam facilmente na coluna de água (DURRIEU et. al., 2000). Infelizmente, os fluidos de perfuração à base de água possuem algumas desvantagens. Algumas formações possuem argilominerais que reagem quimicamente com a água do fluido de perfuração, e provocando expansão da argila e dispersando partículas pelo fluido e por todo o poço. Este é um grave problema causado pela utilização de lamas à base de água, provocando também instabilidade ao poço e perda de fluido para as formações. Isto também provoca uma geração de volume extra de cascalho de perfuração.

A solução para os problemas apontados anteriormente é “inibir” o fluido através da adição de substâncias químicas que impeçam ou diminuam sua reação com a água, são os denominados “inibidores” como o sódio, potássio e íons de cálcio, que reduzem a atividade dos sólidos ativos minimizando a hidratação da argila e dos folhelhos.

2.2.2.2 Fluídos de Perfuração à base de óleo

Os fluidos de perfuração à base de óleo foram desenvolvidos para situações em que os fluidos à base de água apresentavam limitações técnicas e operacionais. As lamas à base de óleo são similares em composição à base de água, exceto pela fase contínua que passa a ser o óleo. A água está presente na lama à base de óleo sob a forma de uma emulsão, onde as gotas de água ficam suspensas no óleo caracterizando uma emulsão de água em óleo, o que torna necessário adicionar um emulsionante químico para impedir que as gotas d’água coalesçam.

Os fluidos à base de óleo são muito utilizados, apesar de custarem de 2 a 4 vezes mais do que os de base aquosa. FRIEDHEIM, SHINNIE, 1991, justificam que o seu uso está relacionado a um desempenho superior para determinadas e freqüentes situações, como na

perfuração de formações com folhelhos altamente reativos com lamas à base de água, na perfuração de poços sujeitos a altas pressões e temperaturas, em poços direcionais, de poços que requisitassem uma maior lubrificação entre a coluna e as formações ou quando as condições geológicas requisitassem uma maior estabilização do furo do poço.

Segundo, VEIGA, 1998, relaciona-se uma série de vantagens da perfuração com lamas à base de óleo em comparação com as de base aquosa, incluindo:

- Compatibilidade com as formações sensíveis à água;
- Minimização da corrosão e desgaste de equipamentos de perfuração;
- Maior estabilidade térmica e estrutural na perfuração de poços profundos e com altas temperaturas;
- Melhor lubrificação, facilitando a perfuração de poços direcionais;
- O fluido à base de óleo pode ser reaproveitado após tratamento adequado;
- A perfuração é feita mais rapidamente, proporcionando um aumento das taxas de avanço.

Infelizmente, ao mesmo tempo em que ganham em desempenho, as lamas à base de óleo são mais prejudiciais ao meio ambiente. DURRIEU et. al., 2000, assinalam que a toxicidade é uma desvantagem insuperável das lamas a base de óleo, posto que elas são altamente tóxicas e se biodegradam lentamente.

2.2.2.3 Fluidos de Perfuração sintéticos

Os fluidos de perfuração sintéticos foram desenvolvidos como uma alternativa às limitações de desempenho dos à base de água em resposta às restrições ambientais impostas aos fluidos à base de óleo. Os fluidos à base de substâncias químicas sintéticas são também chamados “pseudo-lamas à base de óleo”, pois na prática as substituem oferecendo menor toxicidade e produção de volume de resíduos e de perfuração.

De acordo com SCHAFFEL, 2002, os fluidos sintéticos são muito utilizados em áreas marítimas onde é proibido o descarte de cascalho quando se perfura com lamas à base de óleo. Os fluidos sintéticos são mais caros do que os oleosos, não deixando de serem economicamente compensadores, pois o descarte marítimo dos fluidos de perfuração à base de óleo está proibido em diversas partes do mundo, implicando em custos e riscos extras a serem assumidos com o transporte dos resíduos para descarte em terra.

2.2.3 Cascalho de Perfuração

AL-TABBAA, 2004, sugere que o cascalho de perfuração possa ser classificado como um material heterogêneo, perigoso, com concentrações significantes de hidrocarbonetos, metais pesados e sais solúveis em água. No entanto, há que se ressaltar que as características físicas e químicas do cascalho são muito variáveis, uma vez que são dependentes da geologia local, do fluido de perfuração utilizado, da técnica de escavação e do tipo de broca utilizado na perfuração.

O volume de cascalho de perfuração produzido durante uma escavação de um poço de petróleo é variável posto que a quantidade produzida é proporcional a profundidade do poço perfurado, diâmetro do poço e das características geológicas das formações perfuradas. Teoricamente o volume de cascalho gerado durante a perfuração de um poço é o volume geométrico do cilindro perfurado, ou também chamado volume nominal do poço. Contudo neste processo é adicionado o fluido de perfuração, o que faz aumentar o volume de resíduo produzido (PIRES, 2009).

A estimativa média de produção de cascalho de perfuração em poços perfurados em terra no Brasil, *on-shore*, é de 13 m³ a cada 100 metros de avanço da perfuração (MI SWACO, 2009). No Recôncavo Baiano são produzidos em média de 200 a 250 m³ por poço (PIRES, 2009).

Mundialmente a quantidade de cascalho produzido é cada vez maior, haja vista a constante perfuração de novos poços a fim de suprir a necessidade mundial por derivados do petróleo. PAGE et. al., 2003, mencionam que somente no Reino Unido seja produzida cerca de 80 mil toneladas anualmente.

2.2.4 Contaminantes do Cascalho de Perfuração

Como mencionado anteriormente, os fragmentos das rochas cortados pela broca (cascalhos) são carregados pelo fluido de perfuração até as peneiras vibratórias na superfície, onde são separados do fluido e descartados em um dique. Por não haver uma remoção total do fluido impregnado nos cascalhos, segundo SOUZA, LIMA, 2002, estes podem conter contaminantes, tais como:

- a) Metais pesados;
- b) Alta salinidade, uma vez que os fluidos, em sua maioria têm sais em sua composição, cujo objetivo é o de minimizar o inchamento das formações argilosas perfuradas, promovendo a estabilidade do poço;

- c) Óleos e graxas;
- d) Elementos que causam Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO);
- e) Elementos que causam Demanda Química de Oxigênio (DQO);
- f) Elementos que causam alcalinidade.

O cascalho de perfuração possui elevadas concentrações de óleo, sais solúveis em água e metais pesados. Os sais inorgânicos são adicionados em elevadas concentrações a lama de perfuração para impedir a migração do sal da formação rochosa para o poço, minimizando o colapso hidráulico das paredes do poço. No processo, a salmoura é emulsificada na fase óleo do fluido e impede a reação do fluido de perfuração com a argila da formação rochosa. A lama de perfuração a base óleo possui geralmente em sua composição de 10% a 50% de sais inorgânicos. Os sais normalmente adicionados as lamas de perfuração são cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, cloreto de potássio e cloreto de sódio (PIRES, 2009).

Segundo PAGE et. al., 2003, o cloreto de cálcio é o sal mais utilizado pela indústria de perfuração de poços de petróleo e chega a representar 30% do fluido de perfuração à base óleo. Os mesmos autores mencionam que em fluidos de perfuração a base água usa-se a água do mar.

A presença de vários tipos e concentrações elevadas de metais pesados no cascalho de perfuração é devido às impurezas no sulfato de bário (Barita). A barita tem a finalidade de aumentar a densidade da lama de perfuração para manter a pressão hidrostática do poço evitando o colapso da parede do poço. PAGE et. al., 2003, menciona que entre as impurezas mais encontradas na Barita incluem-se: arsênio, bário, cádmio, cromo, ferro, cobre, manganês, mercúrio, níquel, selênio, vanádio e zinco. No entanto, há que se ressaltar que esses metais podem estar naturalmente presentes na formação geológica.

2.2.4.1 Metais Pesados

O principal risco para o meio ambiente associado a metais pesados está em suas formas solúveis em água ou trocáveis. Essas formas, entretanto, estão presentes em quantidades mínimas nos rejeitos sólidos da perfuração, conforme demonstrado por LEMOS, 1997, utilizando os dados de análise dos cascalhos do poço SG-20, perfurado na Bacia do Recôncavo, Bahia (Tabela 2.4) obtido através de análises de solubilidade em amostras seguindo a norma brasileira NBR 10004, que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública.

Elemento Analisado (mg/L)	Lama à base de água	Lama à base de N-Parafina	Resíduos Sólidos	NBR 10.004 Listagem 9 - Anexo H
Cloretos	1012	1794	2712	250
Alumínio	18	<0,048	<0,048	0,2
Amônia	n. determ.	1,3	1,1	n. determ.
Arsênico	<0,005	<0,005	n. determ.	0,05
Bário	1,11	0,64	n. determ.	1
Cádmio	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,005
Chumbo	<0,018	<0,018	<0,018	<0,05
Cobre	0,085	<0,0067	0,009	1
Cromo	<0,02	<0,02	<0,02	0,09
Fenol	n. determ.	n. determ.	n. determ.	0,001
Ferro	16	0,26	0,99	0,3
Mangânes	0,088	0,088	0,016	0,1
Mercúrio	<0,0002	<0,0002	n. determ.	0,001
Sódio	425	624	1073	200
Selênio	n. determ.	n. determ.	n. determ.	0,01
Zinco	0,043	0,014	<0,0017	5

Tabela 2.4 – Análise química de resíduos sólidos de perfuração (LEMOS,1997)

2.2.5 Armazenamento do Cascalho de Perfuração

Durante a perfuração do poço, os resíduos são armazenados em diques. Esses diques de perfuração possuem uma dimensão compatível com a profundidade final a ser alcançada no poço, sendo normalmente entre 1,0 e 1,5 m³ por metro de poço perfurado. Além dos cascalhos, os diques recebem também os efluentes líquidos oriundos das operações (restos de lama, água contaminada na área operacional da sonda, restos de cimento das cimentações). Diques de perfuração devem ser impermeabilizados para garantir que não ocorra a percolação de contaminantes que venham a ser neles depositados durante a perfuração. Com o término dos trabalhos de perfuração, esses rejeitos devem receber uma

disposição adequada, a fim de minimizar a agressão ao meio ambiente (SOUZA, LIMA, 2002).

2.3 Planejamento Estatístico

Segundo MYERS, MONTTGOMERY, 1995, experimentos é uma parte natural dos processos de tomada de decisão em ciência e em engenharia. Experimentos são aplicados quando se deseja obter informações de como as variáveis de resposta de um sistema irão variar em função das variações nas variáveis de controle.

Experimentos estatisticamente planejados permitem eficiência e economia no processo experimental. O uso de métodos estatísticos no exame dos dados resulta na objetividade científica no momento de realizar conclusões.

Os planejamentos experimentais aplicados mais frequentemente são os fatoriais completos, fatoriais fracionados e delineamento de misturas. Na etapa de avaliação dos resultados dos experimentos, técnicas como a análise de variância (ANOVA) e a utilização de equações de regressão encontram larga aplicação.

Quando se deseja estudar e aperfeiçoar uma determinada variável de resposta em função de algumas variáveis de controle, pode-se utilizar a metodologia de superfície de resposta. Esta metodologia consiste na aplicação de técnicas de planejamento e análise de experimentos visando a criação de uma superfície de resposta e através desta realiza-se a otimização da variável de interesse.

A metodologia adotada neste trabalho aplica algumas das ferramentas estatísticas citadas anteriormente, visando a explicação do comportamento das matérias-primas, otimização e previsão das variáveis de resposta em estudo. Foi utilizado neste trabalho o delineamento de misturas e o planejamento fatorial de dois níveis (temperatura de sinterização e a taxa de aquecimento), objetivando saber a influencia desses fatores sobre as respostas para: Retração Linear, Absorção de Água e Tensão de Ruptura à Flexão em diferentes tipos de massas formuladas para obtenção de produtos de revestimentos cerâmicos porosos.

2.3.1 Delineamento de Mistura

O planejamento experimental para o estudo de mistura em massas cerâmicas tem uma fundamental importância, visto que a maioria das massas cerâmicas é composta de

matérias-primas que contem diferentes óxidos que dificultam a previsão das propriedades finais dos produtos cerâmicos.

Quando trabalhamos com mistura a soma de todas as massas que compõe a mistura serão 100%, ou seja, um. Para uma mistura de q componentes, podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1 \quad (2.1)$$

onde X_i representa a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a um.

Se quisermos otimizar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo a Equação 2.1. Esse método de Análise de mistura tem encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e particularmente na indústria.

Para modelos lineares de três componentes (ou mistura ternária) podem ser desenvolvido conforme a equação a seguir:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (2.2)$$

A soma das percentagens dos constituintes é sempre 100%:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (2.3)$$

De acordo com BARROS NETO, 2001, ao otimizar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo a Equação 2.1. Para uma mistura com três componentes, a equação 2.1 reduz-se a 2.3. A região representada no espaço, obtida a partir de um experimento com mistura com q componentes é chamada *simplex*, o qual contém q vértices e $(q-1)$ dimensões. Assim o aumento do número de matérias-primas aumenta a complexidade do *simplex* inviabilizando a visualização do mesmo. Para uma mistura com três componentes o *simplex* corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, que é mostrado na Figura 2.4.

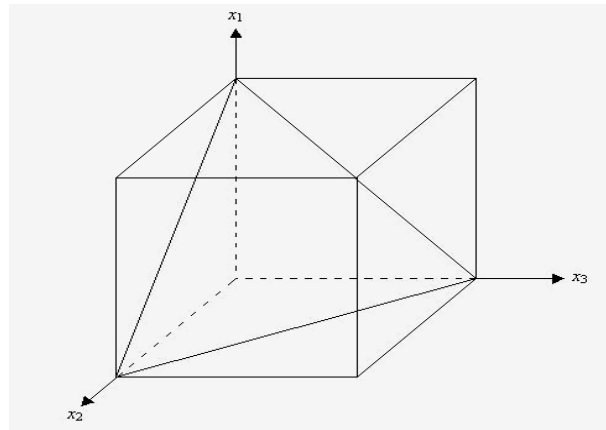


Figura 2.4 – Espaço experimental para processos com três variáveis.

De acordo com CORNELL, 1990, as técnicas de seleção dos pontos experimentais basicamente utilizadas quando se trabalha com até três componentes são os arranjos *simplex*. Neste caso, os pontos experimentais são selecionados de forma uniformemente espaçada, incluindo frequentemente os vértices da figura. No arranjo *simplex-centróide*, além dos vértices é selecionado um ponto central ao arranjo. No arranjo *simplex* expandido, além dos pontos selecionados no *simplex-centróide*, também são selecionados pontos distribuídos pelo interior do *simplex*.

Restrição de regiões é a realização do experimento em apenas algumas regiões do espaço amostral possível. Uma variável de mistura pode variar entre 0 e 1, porém algumas matérias-primas possuem restrições quanto a suas quantidades em uma formulação. Por exemplo, seria inviável trabalhar-se com uma formulação com 100% de cascalho de perfuração, pois apesar de conseguir conformar a massa cerâmica, suas propriedades tecnológicas não satisfazem os padrões normativos da ABNT (MEDEIROS, 2010).

Portanto, essas restrições devem ser levadas em consideração no momento do planejamento experimental. Cada tipo de matéria-prima tem sua influência nas características do produto.

Para composição de revestimento poroso as massas plásticas são compostas de argilas e talco, como estabilizador estrutural utiliza-se o quartzo e como formador e controlador de poros os carbonatos, onde é comum o uso do mineral calcita e/ou dolomita, podendo também ser usadas outras matérias primas como, por exemplo, rejeitos de mármore, pó de osso animal, entre outros (GALDINO, 2010). No caso desta tese, o material complementar utilizado para substituir os carbonatos foi o cascalho de perfuração de poços de petróleo em terra, por apresentar na sua composição química índices de óxidos de cálcio considerável devido em sua extração predominar rochas sedimentares ricas em calcário.

2.3.2 Planejamento Fatorial

Para executar um planejamento fatorial, começamos especificando os níveis em que em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as classes, nos casos qualitativos) que vamos usar para fazer o experimento. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, precisamos fazê-lo variar de nível, e observar resultado que essa variação produz sobre a resposta. Como, para isso, precisamos ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes podem concluir que o planejamento mais simples de todos é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis (BARROS NETO, 2001).

BOX, HUNTER, 1978, explica que o planejamento fatorial de dois níveis é de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa desta influência. Quando se deseja apenas fazer uma triagem inicial dos fatores, é vantajoso começar pela execução de um planejamento fatorial incompleto, também chamado planejamento fatorial fracionário.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Havendo k fatores, isto é k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times 2 \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo por isto chamado de planejamento fatorial 2^k .

2.3.2.1 Diagrama de Pareto

A sensibilidade dos parâmetros estudados sobre a resposta de interesse é examinada através do Diagrama de Pareto. A utilização dessa ferramenta permite indicar quais os parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada. Ele consiste num gráfico de barras que ordena as frequências de ocorrências da maior para a menor e permite a localização de problemas vitais e a eliminação de perdas.

As interações entre os parâmetros podem ter efeitos linear ou quadrático. Tais efeitos são definidos a partir do modelo de segunda ordem para o gráfico de superfície de resposta, dado pela Equação (2.4).

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \beta_{11} x_{i1}^2 + \beta_{22} x_{i2}^2 + \beta_{12} x_{i1} x_{i2} \quad (2.4)$$

Em que:

β_1 e β_2 são os coeficientes de regressão chamados de coeficientes de efeito linear;
 β_{11} e β_{22} são os coeficientes de regressão chamados de coeficientes quadráticos;
 β_{12} é o coeficiente de regressão chamado de coeficiente de efeito e interação.

2.3.2.2 Superfície de Resposta

Usam-se superfícies de respostas quando as variáveis de respostas são influenciadas por muitas variáveis independentes e o objetivo é otimizar essas respostas. É uma técnica de otimização, baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por BOX, 1978, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (CALADO, MONTGOMERY, 2003) e (BARROS NETO, 2001).

A primeira etapa no uso da metodologia de superfície de resposta é determinar a relação matemática entre a variável de resposta e as variáveis independentes. A primeira relação a ser pensada é a mais simples, como uma reta. Se esse polinômio de menor grau se ajustar bem à resposta, então a função será dada por um modelo chamado de modelo de primeira ordem. Se houver curvatura no sistema, então o modelo de segunda ordem ou quadrático deve ser utilizado.

O procedimento de uso da técnica é sequencial, isto é, quando se está longe do ponto ótimo da resposta, o modelo de primeira ordem ajusta bem os dados atuais. Mas como se quer determinar o ponto ótimo, deve-se procurar uma estratégia eficiente de rapidamente se encontrar as condições operacionais ideais que levem a isso. Uma vez encontrada a possível região onde o ótimo está, um modelo de segunda ordem deve ser adotado (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

2.4 Estudos de massas cerâmicas, planejamentos estatísticos para revestimento cerâmico e reaproveitamento do cascalho de perfuração.

O estudo bibliográfico desta tese apresentou um levantamento de trabalhos anteriores sobre massas e caracterização tecnológica para revestimento cerâmico, bem como estudos sobre a utilização de planejamento estatístico para formular massas e tratar os dados das propriedades tecnológicas. Além disso, fez-se pesquisas inerentes ao reaproveitamento de resíduos da perfuração de poços petrolíferos.

As massas utilizadas na indústria cerâmica são de natureza heterogênea, geralmente constituída de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes.

Desta forma, o beneficiamento de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas fontes para matérias-primas cerâmicas, tem sido objeto de pesquisas em diversas instituições, que buscam soluções que conciliem vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem.

BITTENCOURT et. al., 2001, apresentou uma metodologia experimental para a formulação de massas de revestimentos cerâmicos porosos em uma única sinterização (monoporosos). Utilizou como principais ferramentas para a formulação as técnicas de diagramas triaxiais e programação linear. O método exposto no trabalho auxilia para uma orientação clara no desenvolvimento de uma formulação de massa e permitiu a obtenção de uma composição adequada ao produto desejado com um preço competitivo no mercado.

SOUZA, HOLANDA, 2006, estudaram as propriedades físico-mecânicas de uma massa para revestimento cerâmico poroso base vermelha a partir de matérias-primas da região Norte Fluminense. Os corpos cerâmicos sinterizados exibiram baixos valores de retração linear, resultando em boa estabilidade dimensional. A microestrutura é caracterizada por alta porosidade. Além disso, foram atingidas as especificações para revestimento poroso (NBR 13818) em termos de tensão de ruptura à flexão e da absorção de água dos corpos cerâmicos sinterizados, indicando o potencial das matérias-primas cerâmicas do Norte Fluminense para este tipo de aplicação.

NETO, 2007, estudou a influência da concentração de dolomita, sua granulometria e temperatura de sinterização na obtenção de formulações para revestimento poroso que atendam as especificações do projeto. Os experimentos envolveram a caracterização físico-química e mineralógica das matérias-primas, e ensaios mecânicos nos corpos de prova secos e queimados, precedendo-se um planejamento de experimento de mistura, com o uso da metodologia da superfície de resposta, a fim de se obter as melhores combinações das matérias-primas para produzir massa cerâmica com propriedades específicas. Os resultados deste trabalho mostram que, as matérias-primas estudadas possuem grande potencial para serem utilizadas na fabricação de revestimento poroso (BIII).

PIRES, 2009, avaliou a incorporação de cascalho e perfuração na massa argilosa para produção de cerâmica vermelha, onde apresentou-se como uma alternativa economicamente viável e tecnicamente segura para a destinação final do resíduo. Seus resultados serviram de subsídios para a concessão de licença ambiental para utilização da técnica desenvolvida na remediação de cascalho de perfuração do estado da Bahia.

SOARES, 2010, avaliou o efeito da adição de dois tipos de carbonatos em uma massa cerâmica de revestimento semiporoso produzido no Piauí, e assim verificou a potencialidade da utilização destes carbonatos como matéria-prima complementar do produto fabricado e a viabilidade de se obter uma placa cerâmica que atenda as especificações para o revestimento poroso. Os resultados mostraram a possibilidade de se utilizar os carbonatos na massa cerâmica do revestimento produzido no Piauí, pois adicionado em pequenas proporções melhorou a estabilidade dimensional e aumentou a resistência mecânica das peças cerâmicas. E além disso, mostrou-se viável para produção de revestimento poroso quando adicionado em teores mais elevados.

GALDINO, 2010, estudou a influência da concentração da calcita, sua granulometria e temperatura de sinterização na obtenção de formulações para revestimento poroso. Os experimentos envolveram a caracterização físico-química e mineralógica das matérias-primas, e ensaios mecânicos nos corpos de prova secos e sinterizados, precedendo-se de um planejamento de experimento de mistura e fatorial, com o uso da metodologia de superfície de resposta. Concluiu que produtos cerâmicos para revestimento poroso (BIII) podem ser obtidos utilizando altas concentrações de calcita e mantendo-se as propriedades exigidas em normas técnicas e que a granulometria da calcita pode ser usada como parâmetro de ajuste para as propriedades dos produtos cerâmicos.

CÂMARA, 2013, estudou um processo alternativo ao tratamento deste resíduo, incorporando-o na forma de matéria-prima em matriz cerâmica, e através da solidificação estabilizar os metais tóxicos presentes, Alumínio (Al), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Zinco (Zn). Os resultados alcançados mostraram que a técnica de estabilização por solidificação, é uma alternativa viável a destinação segura do resíduo de perfuração. Os produtos cerâmicos obtidos podem ser utilizados na fabricação de tijolos maciços e blocos cerâmicos de alvenaria, em determinados percentuais e temperaturas de queima descritas neste trabalho.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os materiais e métodos utilizados, tanto quanto as técnicas de caracterização e equipamentos estão descritos neste capítulo. Para melhor explicar os procedimentos experimentais segue, na figura 3.1, o fluxograma das etapas deste trabalho.

3.1 Procedimentos Experimentais

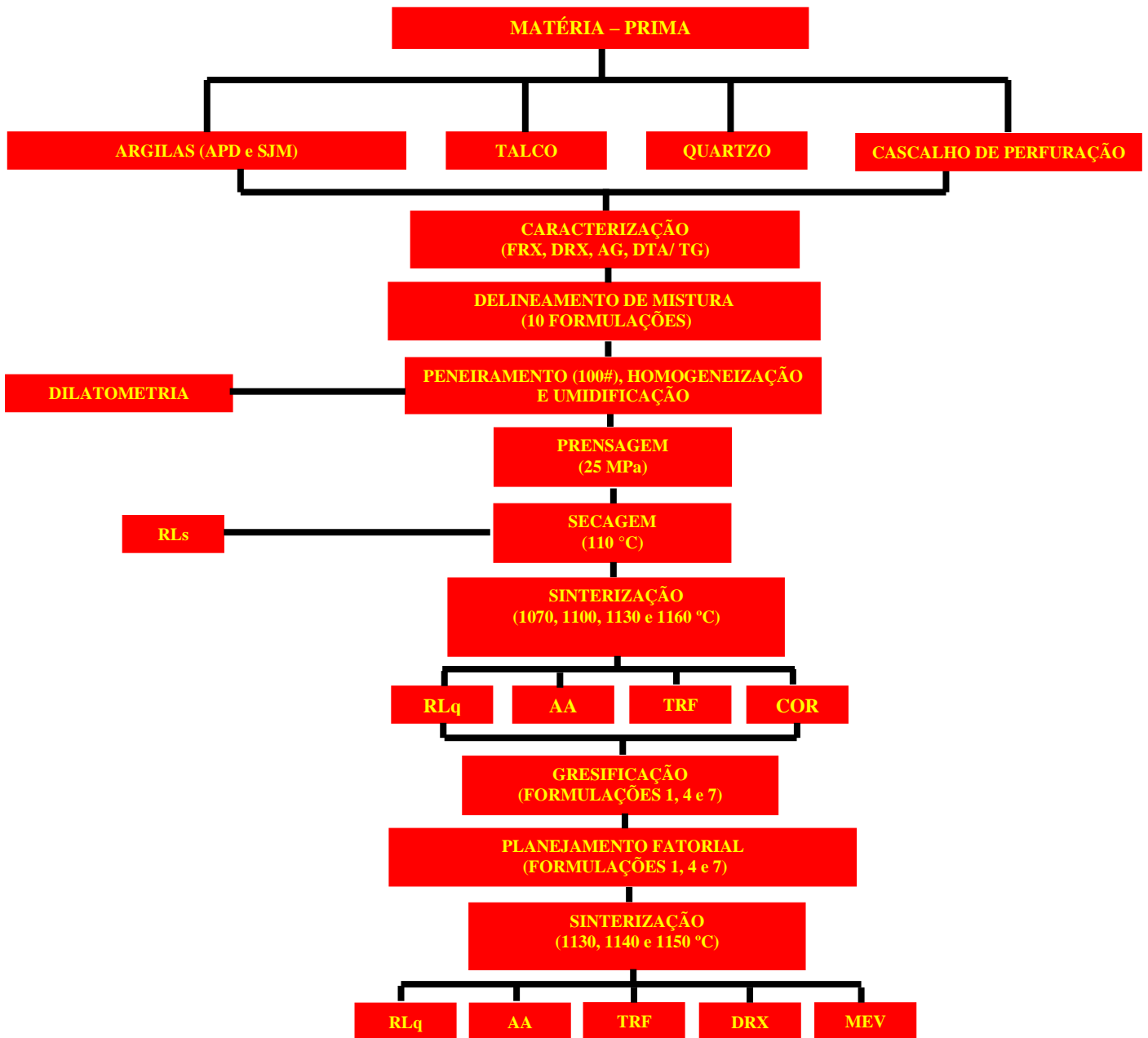


Figura 3.1 – Fluxograma do desenvolvimento metodológico

3.2 Matérias-primas

Para a realização deste trabalho, com base em GALDINO, 2010, foram utilizadas duas argilas e um talco para a formação de uma mistura plástica como sendo um dos vértices de um triaxial para desenvolvimento de massas cerâmicas. Nos outros vértices do triaxial, o quartzo foi o responsável por manter a forma estrutural do produto e o cascalho de perfuração, como fonte de óxido de cálcio para o controle da porosidade. A figura 3.2 mostra as matérias-primas no laboratório de materiais cerâmicos da UFRN prontas para serem formuladas.

As argilas foram obtidas do município de Apodi/RN e São José de Mipibu/RN, sendo a argila de Apodi menos plástica que a de São José de Mipibu. O Talco (325#) e o Quartzo (100#) foram fornecidos pela Indústria Arnil Minérios Ltda, localizada no município de Parelhas/RN. O cascalho de perfuração proveniente da perfuração de poços petrolíferos localizado na região da Bacia Potiguar, vista na Figura 3.3, foi fornecido pela empresa CRIL Empreendimento Ambiental, responsável pela disposição final desse resíduo, situada no município de Belém do Brejo do Cruz/PB (Figura 3.4).



Figura 3.2 – Matérias-Primas

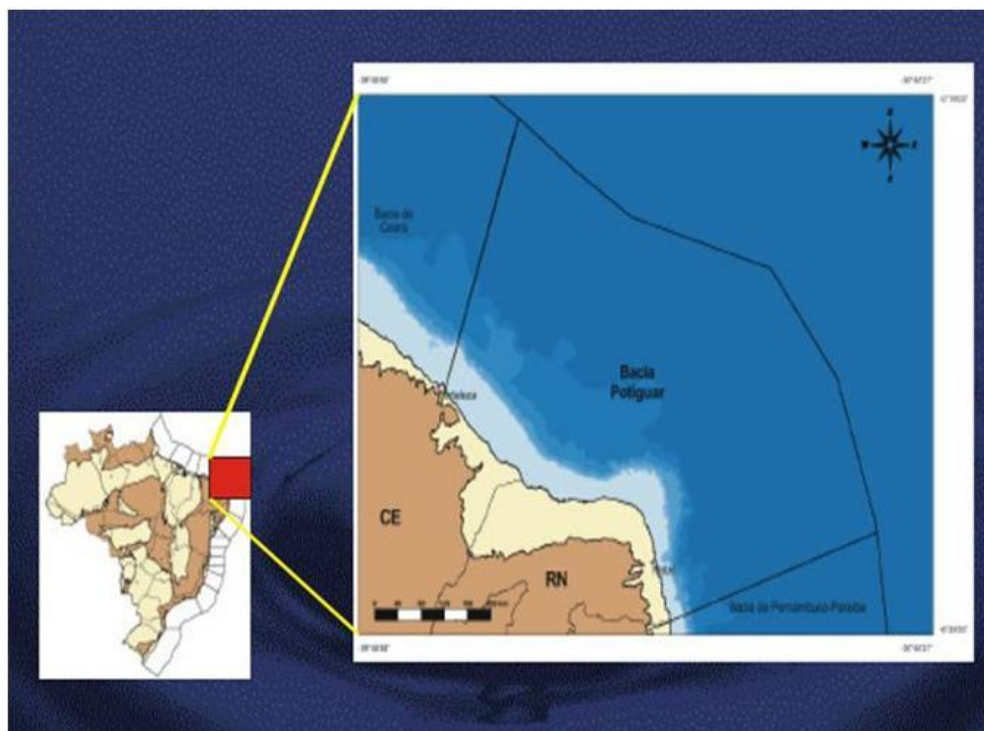


Figura 3.3 – Localização da Bacia sedimentar Potiguar.



Figura 3.4 – Cascalho de Perfuração.

3.3 Caracterização das Matérias-Primas

As Matérias-Primas utilizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Análise Química por Fluorescência de raios-X (FRX); Análise Mineralógica por Difração de raios-X (DRX); Análise Granulométrica (AG); e Análise Térmica por Termogravimetria (TG) e Termodiferencial (DTA).

3.3.1 Análise Química

A composição química das matérias-primas passantes na malha de 200# (0,074 mm de abertura) foi obtida por Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX). Utilizou-se o espectrômetro modelo EDX-720 com tubo de Rh, marca SHIMADZU no laboratório de tecnologia ambiental – LABTAM da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Os resultados foram obtidos em forma de percentuais de óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes.

3.3.2 Análise Mineralógica

A análise de difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases presentes nas matérias-primas. Os materiais foram moídos em almofariz, moinho de bolas e foram classificados por peneiramento (200#), na granulometria inferior a 0,074 mm. Utilizou-se para a análise, a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406$), obtida por 40 Kv em corrente de filamento de 30 mA, com dados coletados em um intervalo de variação angular $2\theta = 5^\circ$ a 80° . Foi utilizado o difratômetro, modelo XRD-6000, marca SHIMADZU, existente no laboratório de tecnologia ambiental – LABTAM da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

3.3.3 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica das amostras de argila e cascalho de perfuração, classificadas por peneiramento de 100#, foi realizada no Laboratório de Tecnologia dos Materiais do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Utilizou-se um granulômetro a Laser, baseado na difração de luz e propriedades do espalhamento, modelo 1180L, do fabricante *Cilas*, com faixa de 0,04 a 2500 μm , tendo sido usado o programa The Particle Expert, que calcula a estatística da distribuição de uma população de partículas por meio de transformações matemáticas complexas (transformada de Fourier inversa), com água como meio de dispersão.

3.3.4 Análise Térmica

Para avaliar termicamente as matérias-primas neste trabalho, utilizou-se o aparelho modelo DTG-60 da Shimadzu, localizado no laboratório de tecnologia ambiental – LABTAM da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. As mostras com granulometria passantes na malha de 100# foram submetidas à variação de temperatura entre 25 °C a 1000 °C, sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A obtenção da curva derivada da TGA denominada DTG e a análise dos resultados foram realizadas utilizando-se o programa de computador TA-60.

3.4 Delineamento de Misturas

Na maioria de trabalhos que desejam misturar matérias-primas para aplicação em um determinado produto cerâmico com características finais aceitáveis, dentro de normas vigentes, tem que balancear adequadamente as proporções de cada uma delas, ou seja, elabora-las com base na literatura e com a ajuda de elementos estatísticos que deem significância ao experimento empírico. Foi seguindo essa linha de raciocínio que esta tese desenvolveu um planejamento de misturas com duas argilas, uma com menor plasticidade que a outra, um talco, quartzo e cascalho de perfuração. Tendo como base GALDINO, 2010, inicialmente preparou-se uma massa, denominada de mistura plástica, utilizando uma argila de baixa plasticidade (argila APD), outra de maior plasticidade (argila SJM) e um Talco. Para essa massa foi definido uma mistura contendo 60% de argila SJM, 30% de argila APD e 10% de Talco, ou seja, uma proporção (2 : 1 : 1/3). Utilizando o pacote computacional estatística 7, foi escolhido o ícone simplex centroid desing para analisar as misturas.

A definição dos intervalos, máximo e mínimo, para cada matéria-prima ficou desta forma: Mistura Plástica com o valor mínimo de 50% e Máximo de 80%. O Quartzo e o Cascalho de Perfuração ambos com o valor mínimo de 10% e o máximo de 40%, como se observa no anexo 1.

Após definir esses percentuais de matérias-primas, dar-se um comando positivo ao programa estatística 7 para que ele possa formar uma matriz com dez formulações diferentes, como mostra no anexo 1.

A partir da matriz do anexo 1 é feito um pequeno ajuste, especificando a quantidade de cada argila e talco que participa da formação da mistura plástica, através das proporções mássicas (2 : 1 : 1/3). Em função desse ajuste, podemos observar pela tabela 3.1 que todas as quantidades relativas das matérias-primas: argila SJM, argila APD e talco estão em

evidência, pois , anteriormente, em função dos ajustes do programa statistica 7, todas essas matérias-primas teve que ficar implícita como mistura plástica para satisfazer o diagrama ternário: mistura plástica, quartzo e cascalho de perfuração.

Tabela 3.1 – Proporções Mássicas das 10 Formulações

Formulações	Mistura Plástica (2 : 1 : $\frac{1}{3}$)			Quartzo	Cascalho de Perfuração	Resultado
	Argila SJM	Argila APD	Talco			
1	0,48	0,24	0,08	0,1	0,1	1
2	0,3	0,15	0,05	0,4	0,1	1
3	0,39	0,195	0,065	0,25	0,1	1
4	0,42	0,21	0,07	0,15	0,15	1
5	0,33	0,165	0,055	0,3	0,15	1
6	0,36	0,18	0,06	0,2	0,2	1
7	0,39	0,195	0,065	0,1	0,25	1
8	0,3	0,15	0,05	0,25	0,25	1
9	0,33	0,165	0,055	0,15	0,3	1
10	0,3	0,15	0,05	0,1	0,4	1

De acordo com a seção 2.3.1(delineamento de mistura), o somatório de todas as quantidades relativas das matérias-primas para cada formulação obteve o resultado final de um, como mostra a tabela 3.1.

A figura 3.5 demonstra graficamente, através dos dados obtidos pela tabela 3.1, a região do diagrama ternário (Mistura Plástica, Quartzo e Cascalho de perfuração) a ser explorada nesta tese.

A escolha das proporções mássicas mínimas e máximas para cada matéria-prima fez gerar no diagrama ternário uma figura geometricamente semelhante a um triângulo equilátero onde haverá pontos distribuídos nos vértices e entre eles. Além disso, pontos distribuídos no interior do triângulo, caracterizando este tipo de evento como arranjo simplex centroide. Portanto, a ocorrência das dez formulações trabalhadas nesta tese nasce a partir desses pontos que o programa delimita na região de interesse.

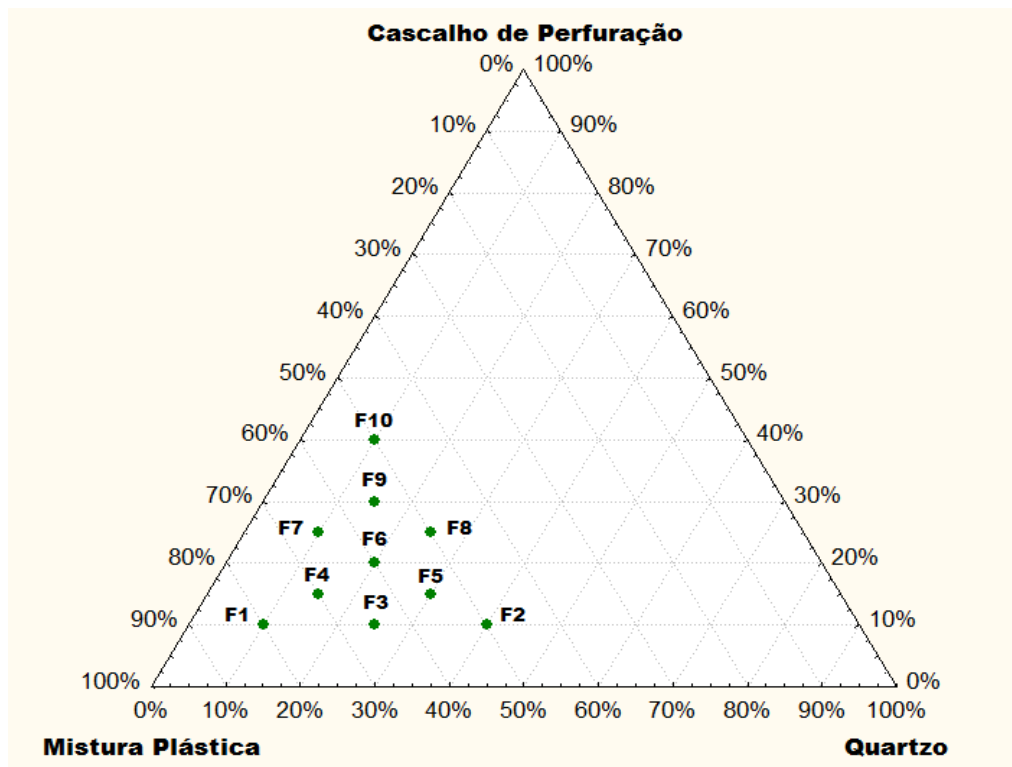


Figura 3.5 – Ternário das restrições: Mistura Plástica, Quartzo e Cascalho de perfuração.

3.4.1 Análise Dilatométrico

A dilatometria foi feita no equipamento de haste horizontal DIL 402 PC do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

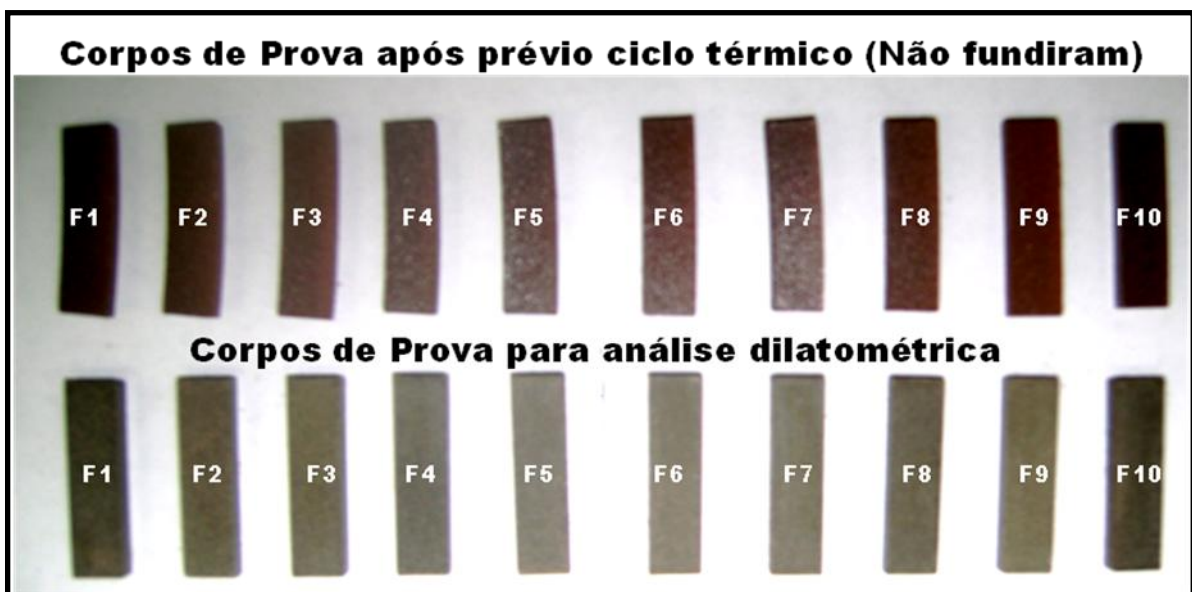


Figura 3.6 – Corpos de Prova após o prévio ciclo térmico e para análise dilatométrica.

A figura 3.6 mostra a confecção em duplicata de dez corpos de prova inerentes às formulações. A quantidade de massa utilizada para cada amostra foi de 2 g. As dimensões da matriz são de 8 mm x 3 mm (Comprimento/Largura) e a pressão de compactação 0,8 T (Toneladas). Após a confecção, o primeiro lote de 10 corpos de prova foram previamente queimados a temperatura máxima de 1200 °C, taxa de aquecimento de 15 °C/min e patamar de um minuto para certificar-se que nenhuma formulação iria fundir. A partir desse prévio ciclo térmico como medida de segurança para detectar se nenhum corpo de prova havia fundido é que, por fim, colocamos os outros 10 corpos de prova verdes para fazer a análise dilatométrica, evitando assim, possíveis danos ao equipamento (Dilatômetro). Um exemplo seria o aprisionamento do êmbolo que dar suporte a amostra, caso alguma formulação venha a fundir.

3.5 Preparação dos Corpos-de-prova

Após preparação das formulações das massas cerâmicas como mostra a tabela 3.1, as massas tiveram uma adição de 10% em peso de água e, em seguida, cada formulação foi misturada até obter homogeneidade. Após essa etapa, as massas formuladas foram classificadas por peneiramento de 35#, pesadas com aproximadamente 13 g e depois armazenadas em recipientes plásticos, para evitar variações de umidade.

Os corpos-de-prova foram conformados por uma prensa com matriz retangular fabricada em aço e pressão uniaxial de compactação de 25 MPa. Em seguida foram pesados em balança analítica de marca TECNAL, com resolução 0,0002 g, em aproximadamente 13 g de massa. As dimensões de comprimento, largura e espessura dos corpos-de-prova são de 60 mm, 20 mm e 5 mm, medidos através do paquímetro, com resolução de 0,05 mm.

3.6 Secagem e Primeiro Ciclo Térmico

Os corpos-de-prova foram submetidos à secagem em estufa a temperatura de 110 °C durante 24 horas. Após a secagem realizou-se os mesmos procedimentos de coleta de dados dimensionais e de pesagem do tópico anterior.

As queimas foram realizadas nas temperaturas de 1070, 1100, 1130 e 1160 °C em um forno resistivo FL 1300 da marca FORTELAB, no Departamento de Engenharia de Matérias da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN como mostra a figura 3.7. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min até a temperatura de queima de 1070, 1100, 1130 e 1160 °C com patamar de 10 minutos, resfriando até a temperatura ambiente.

Esse ciclo térmico ocorreu para cada temperatura e para as 10 formulações, como mostra a figura 3.8.



Figura 3.7 – Forno resistivo FL 1300 da marca FORTELAB.

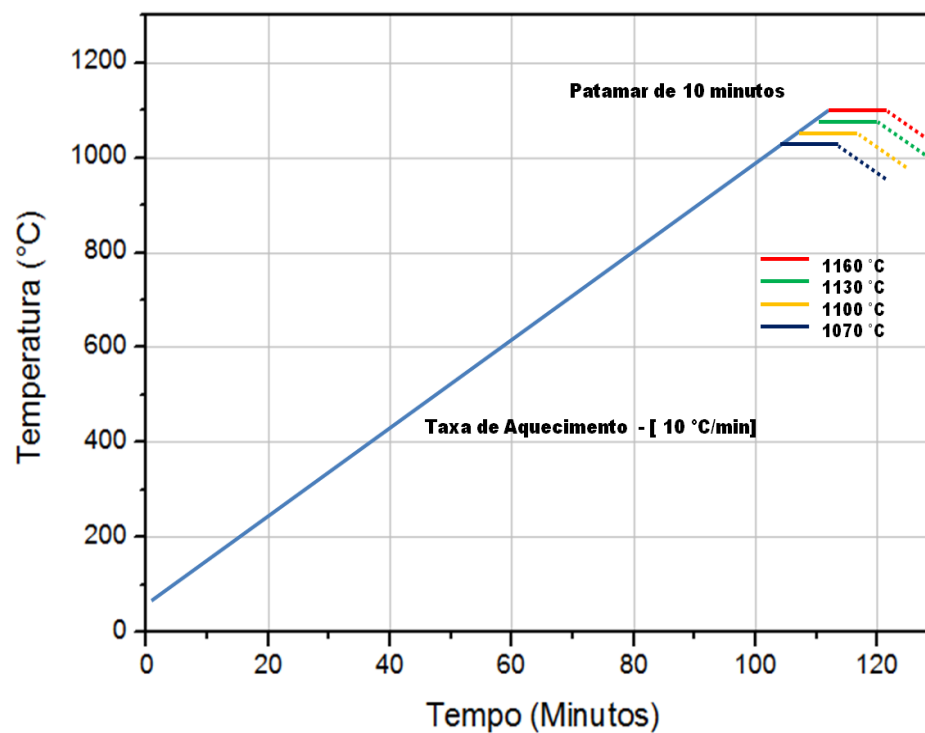


Figura 3.8 – Primeiro Ciclo térmico

3.7 Determinação das Propriedades Tecnológicas do Produto Final

Foram avaliadas as propriedades tecnológicas dos corpos de provas através dos resultados dos ensaios de Absorção de Água (AA), Retração Linear (RL), Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) e Ensaio de Cor. Para os ensaios de AA, RL e TRF, os resultados foram obtidos através da média aritmética de cinco repetições nos corpos-de-prova, sob iguais condições de análise.

3.7.1 Absorção de Água

É a porcentagem em peso de água absorvida pelo corpo de prova seco.

$$AA(\%) = (P_u - P_s / P_u) \times 100$$

Sendo:

AA(%) = Absorção de água

P_u = peso do corpo de prova úmido (g)

P_s = peso do corpo de prova seco (g)

Os corpos-de-prova foram secos em estufa a 110° C durante 24 horas e depois pesados em balança analítica com resolução 0,0002 g. Posteriormente, esses foram submersos em água destilada por 24 horas, em seguida o excesso de água dos corpos de prova foi removido com papel toalha e, logo após, foram pesados novamente, obtendo-se o peso úmido e aplicando-se os seus valores na equação acima.

3.7.2 Retração Linear

Na retração linear são avaliadas as dimensões lineares dos corpos de prova antes e após a sinterização.

A retração linear de secagem (RL_s) e de queima (RL_q) foi calculada através das equações:

$$RL_s (\%) = (L_v - L_s / L_s) \times 100$$

$$RL_q (\%) = (L_q - L_s / L_s) \times 100$$

L_v = Comprimento do corpo de prova verde, logo após a conformação (cm)

L_s = Comprimento do corpo de prova após secagem de 110 °C (cm)

L_q = Comprimento do corpo de prova após queima (cm)

O resultado final obtido é a média de cinco medidas das variações lineares dos corpos de prova após secagem a 110 °C e queimas 1070, 1100, 1130 e 1160 °C, aferidas com paquímetro de resolução 0,05 mm.

3.7.3 Tensão de Ruptura à Flexão

É a tensão de flexão necessária para causar a ruptura de um corpo de prova, segundo o método proposto por VICAT através da Equação.

$$\text{TRF (Kgf/cm}^2\text{)} = 3 P L / 2bh^2$$

Sendo:

TRF – Tensão de ruptura (kgf/cm²);

P – Carga atingida no momento da ruptura (kgf);

L – a distância entre os apoios do corpo de prova (cm);

b – a largura do corpo de prova (cm);

h – a altura do corpo de prova (cm).

A tensão de ruptura à flexão suportada pelos corpos de prova foi medida em um aparelho do fabricante SHIMADZU, AG-X 300 KN, operando-se em uma velocidade de 0,5 mm/min, com um espaçamento fixo entre os apoios de 40 mm.

3.7.4 Cor

A cor foi determinada por observação visual, sobre um fundo branco, dos corpos-de-prova de todas as formulações à temperatura de 1070, 1100, 1130 e 1160 °C.

3.8 Gresificação

Utilizou-se nesta tese as curvas de gresificação, que é uma análise gráfica do comportamento da interseção das curvas de absorção de água (AA) e retração linear de queima (RL_q) em função da temperatura, com o objetivo de selecionar regiões térmicas de interesse tecnológico para sinterizar peças cerâmicas.

3.8.1 Segundo Ciclo Térmico

As queimas foram realizadas nas temperaturas de 1130, 1140 e 1150 °C em um forno resistivo FL 1300 da marca FORTELAB, no Departamento de Engenharia de Matérias da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Foram utilizadas três queimas para cada temperatura, totalizando nove queimas diferentes.

A primeira queima utilizou na rampa inicial a taxa de 15 °C/min, definida por: taxa 1(a) - até a temperatura de 600 °C, para em seguida passar para outra rampa de taxa 2 (10 °C/min) até a temperatura de sinterização com patamar de 10 minutos, resfriando até a temperatura ambiente do forno. Foi feito o mesmo procedimento para a segunda e a terceira queima, mudando apenas as taxas de aquecimentos em suas respectivas rampas iniciais, para taxa 1(b) de 20 °C/min e para taxa 1(c) de 25 °C/min, para todas as temperaturas (1130, 1140 e 1150 °C). A taxa 2 (10 °C/min) a partir de 600 °C permaneceu a mesma em todas as temperaturas. As figuras 3.9, 3.10 e 3.11 mostram as diferentes queimas de cada temperatura.

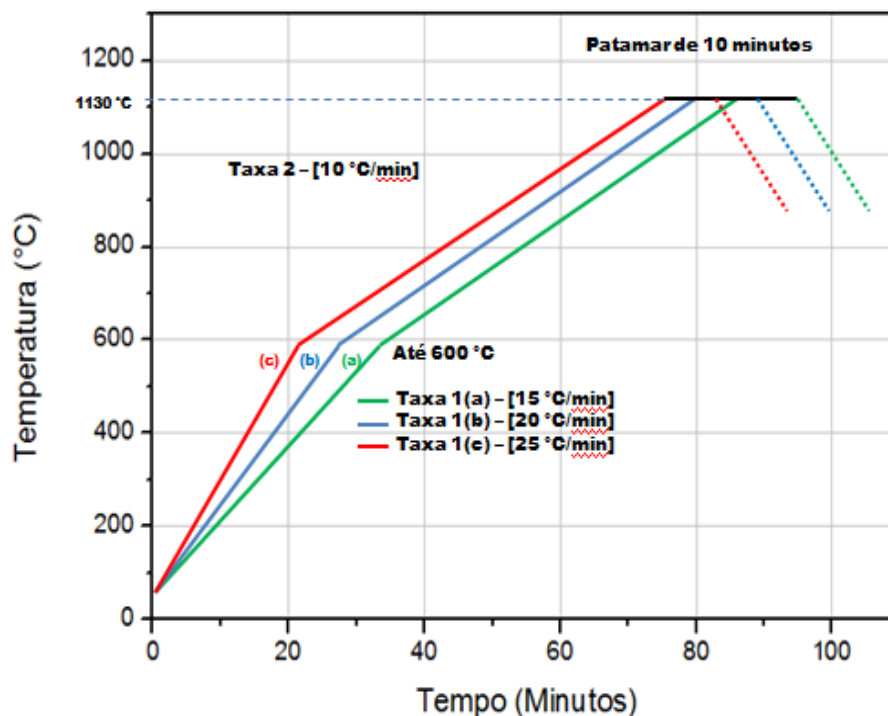


Figura 3.9 – Queimas para a temperatura de 1130 °C

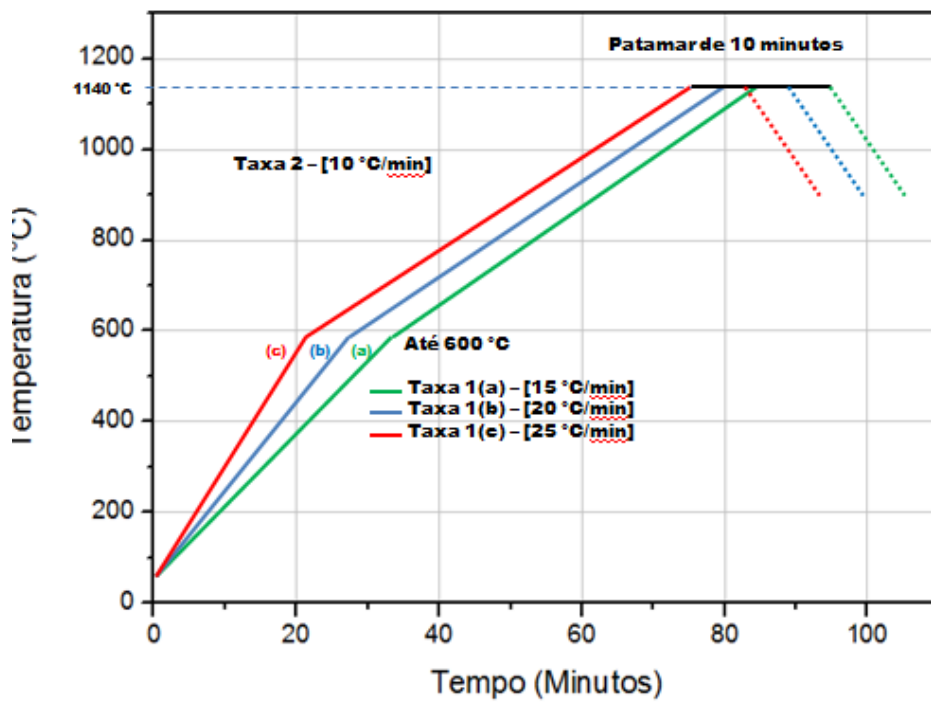


Figura 3.10 – Queimas para a temperatura de 1140 °C

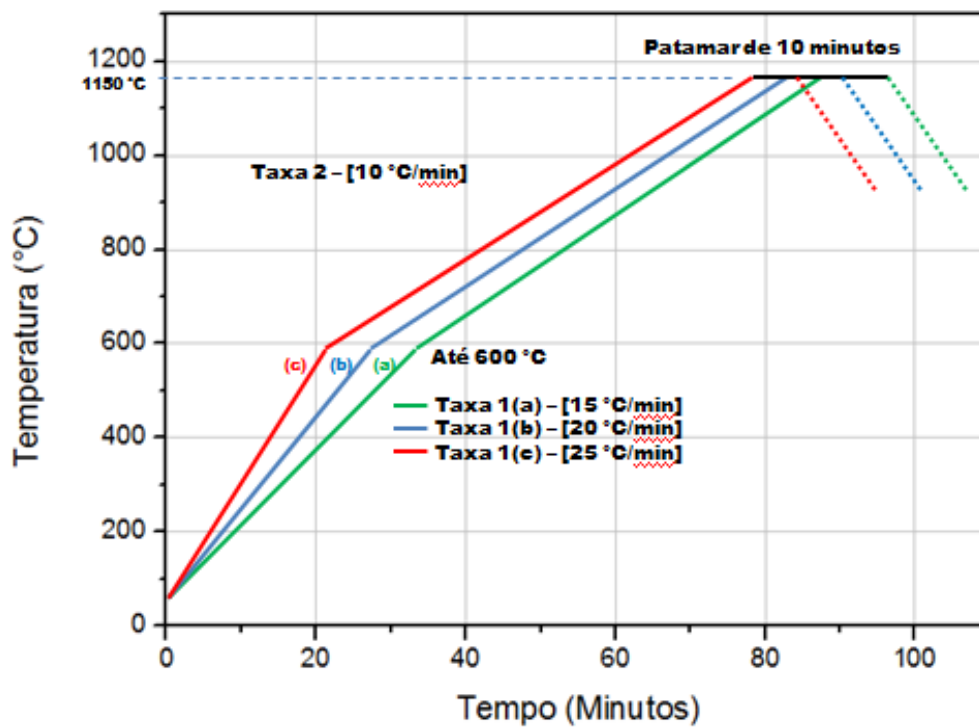


Figura 3.11 – Queimas para a temperatura de 1150 °C.

3.9 Planejamento Fatorial

Utilizou-se o planejamento fatorial com um ponto central e dois fatores (Temperatura e Taxa de Aquecimento) em dois níveis, o experimento foi realizado com quatro réplicas, e estudou-se a influência desses fatores nas seguintes respostas: Absorção de Água, Resistência à Flexão e Retração Linear de queima, sendo sua representação 2^{2-0} .

Para o planejamento fatorial as variáveis independentes (Temperatura e Taxa de Aquecimento) foram codificadas, conforme o anexo 2.

Utilizou-se nesta tese a metodologia de superfície de resposta como suporte para facilitar as interpretações dos resultados, com o objetivo de selecionar uma região ótima da superfície investigada, observando o comportamento das propriedades de retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão, buscando sempre as propriedades cerâmicas dentro dos limites exigidos por normas técnicas.

3.10 Caracterização do Produto Final

Nesta etapa de caracterização foram realizados difratogramas de raios-x para identificar as fases remanescentes e as novas fases que foram formadas durante o processo de sinterização dos corpos cerâmicos. A etapa seguinte foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O primeiro para identificar as fases cristalinas remanescentes e as novas fases formadas e segundo para determinar a distribuição e tamanho de poros.

3.10.1 Difração de raios-X

Todos os procedimentos dessa análise foram repetidos com o mesmo equipamento e métodos utilizados na seção 3.3.2. As formulações escolhidas foram 1, 4 e 7. Fragmentos em forma de pó foram analisados das amostras secas à 110°C e sinterizadas a temperatura de 1130, 1140 e 1150 °C. Foram analisados os picos característicos das fases residuais e também de novas fases presentes no difratograma de raios-X.

3.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Para visualização dos poros foi realizado um exame na superfície de fratura das formulações 1, 4 e 7, sinterizadas nas temperaturas de 1130, 1140 e 1150 °C. As amostras foram colocadas em um porta amostra, aderidas por uma fita de carbono dupla face para orientar a amostra dentro do aparelho. Estas foram submetidas à metalização com uma fina camada de ouro com a finalidade de tornar as amostras condutoras de elétrons. As amostras

foram analisadas empregando-se um detector de eletros retro espalhado, bem como microanálise por espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS), no sentido de se analisar a composição química elementar pontual das amostras.

Os ensaios foram realizados com um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, localizado no laboratório de tecnologia ambiental – LABTAM da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

4.1.1 Análise Química

Os resultados das análises químicas das matérias-primas: Argila SJM, Argila APD, Talco, Quartzo e Cascalho de Perfuração, estão representados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas das Matérias-Primas.

Determinações (%)	Argila SJM	Argila APD	Talco	Quartzo	Cascalho de Perfuração
P.F.(1000 °C)	15	12	13	2,5	24
SiO ₂	49,52	55,99	47,39	98,7	36,54
Al ₂ O ₃	25,76	25,66	7,91	0	11,5
Fe ₂ O ₃	12,68	3,27	16,98	0	4,54
CaO	2,33	0	1,28	0,21	35,36
MgO	2,52	0	23,12	0	0
Na ₂ O	0	0	0	0	0
K ₂ O	2,64	6,88	0	0,85	2,71
TiO ₂	1,09	1,2	0	0	0,81
MnO	0,28	0	0,28	0	0,09
Outros	3,18	7	3,04	0,24	8,45

Verifica-se que a caracterização química das argilas, SJM e APD, são essencialmente constituída pelos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. A argila SJM apresentou uma quantidade de fundentes (21,54%) bem maior que o teor da argila APD (11,35%), justificando o aumento da resistência mecânica e menor absorção de água nas peças sinterizadas com formulações de maior incidência da argila SJM, conforme será discutido nos próximos tópicos deste capítulo. Com praticamente o dobro de teor do oxido alcalino K₂O (6,88%) que a argila SJM, a argila APD deve-se esse fato a presença de feldspatos potássicos como o microclínio. Já a presença dos óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) em ambas as argilas são baixos, e estão geralmente associados à presença de minerais como calcita (CaCO₃) e dolomita (CaMg(CO₃)₂) nas argilas (SANTOS, 1989).

Para o talco os óxidos majoritários são SiO₂, MgO e Fe₂O₃. O talco é um silicato de magnésio com forma teórica Si₄O₁₀Mg₃(OH)₂, e pode apresentar dolomita, quartzo e compostos de ferro como impurezas (WESOLOWSKI, 1984). O teor de SiO₂ pode estar associado a estrutura do talco ou em forma de sílica livre. O teor de MgO (23,12%) pode

estar associado a estrutura do talco ou á presença da dolomita, e o teor de Fe_2O_3 de 16,98% associados a impurezas.

Para a amostra de Quartzo, o elevado teor do óxido de silício SiO_2 (98,7%) está relacionado ao alto teor de pureza dessa matéria prima, sendo considerado de excelência para uso em massas cerâmica de revestimento.

Na composição química do cascalho de perfuração observa-se, além dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , a ocorrência de alto teor de CaO , proveniente das rochas carbonáceas dos reservatórios petrolíferos da bacia sedimentar potiguar (MEDEIROS, 2010).

4.1.2 Análise Mineralógica

As Figuras 4.1 a 4.5 apresentam os resultados das análises de difrações de raios X, para as matérias primas estudadas.

A Argila SJM, conforme mostra a Figura 4.1, apresentou reflexões para os argilominerais caulinita, microclínio, dolomita, hematita e montmorilonita, com o quartzo como mineral não argiloso.

A Argila MC, mostrado na Figura 4.2, apresentou reflexões características dos argilominerais caulinita, microclínio e dolomita, além da presença do quartzo como mineral não argiloso.

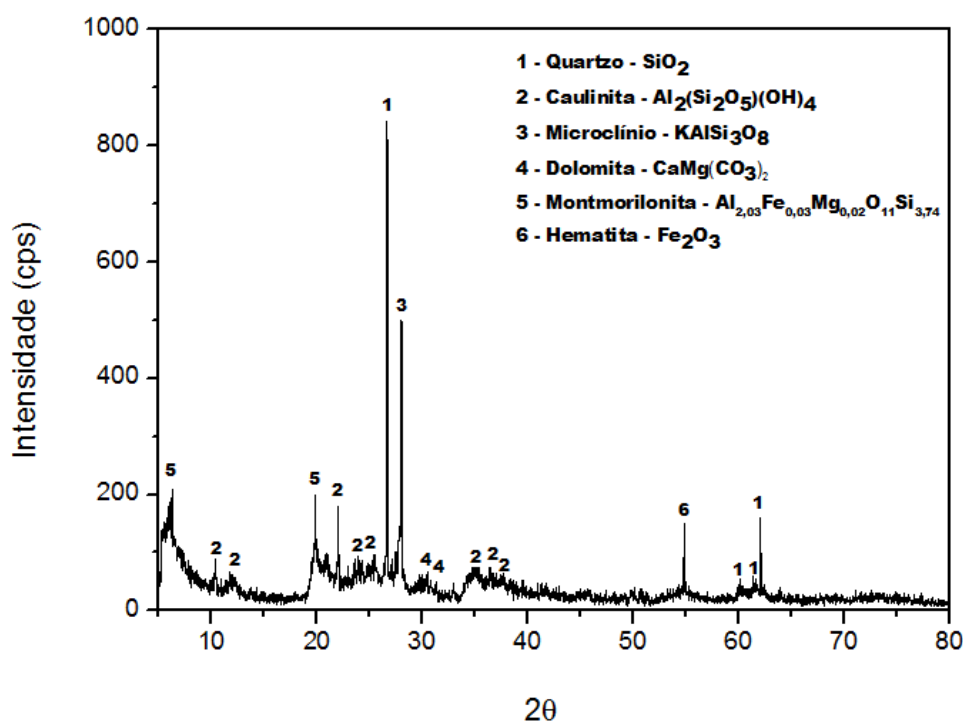


Figura 4.1 – Difratograma de raios X da Argila SJM.

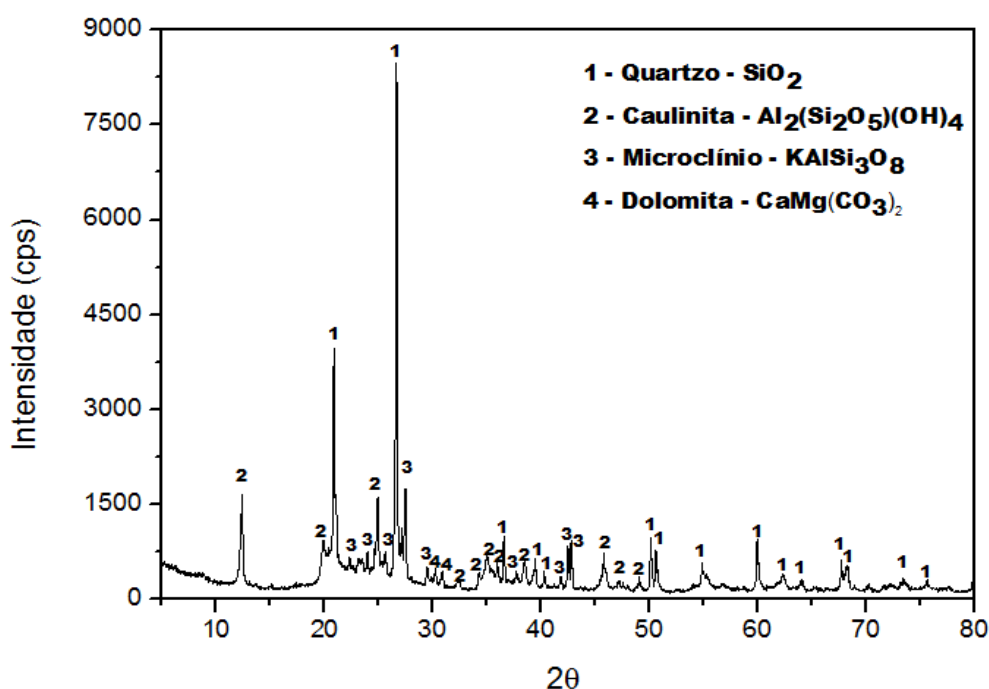


Figura 4.2 – Difratograma de raios X da Argila APD.

Nas duas argilas o argilomineral predominante é a caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), evidenciado pelos seus picos característicos bastantes intensos e de forma bem definida, assim como para os picos característicos do quartzo (SiO_2).

Na Figura 4.3 é apresentado o difratograma de raios X do Talco. Além dos picos característicos do talco, existem picos característicos do quartzo, hematita e magnetita, podendo ser confirmado pela presença de 47,39% de SiO_2 e 16,98% de Fe_2O_3 na análise química (Tabela 4.1).

O quartzo, conforme difratograma de raios X representado pela Figura 4.4, apresenta picos característicos apenas para esse mineral. A não identificação de outros minerais é uma comprovação de que essa matéria prima apresenta alta pureza. A análise química reforçou essa evidencia, mostrando que 98,7% dos óxidos presentes é de SiO_2 .

A Figura 4.5 apresenta o difratograma de raios X do cascalho de perfuração, onde foram identificados picos característicos do quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), microclínio (KAlSi_3O_8) e caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$).

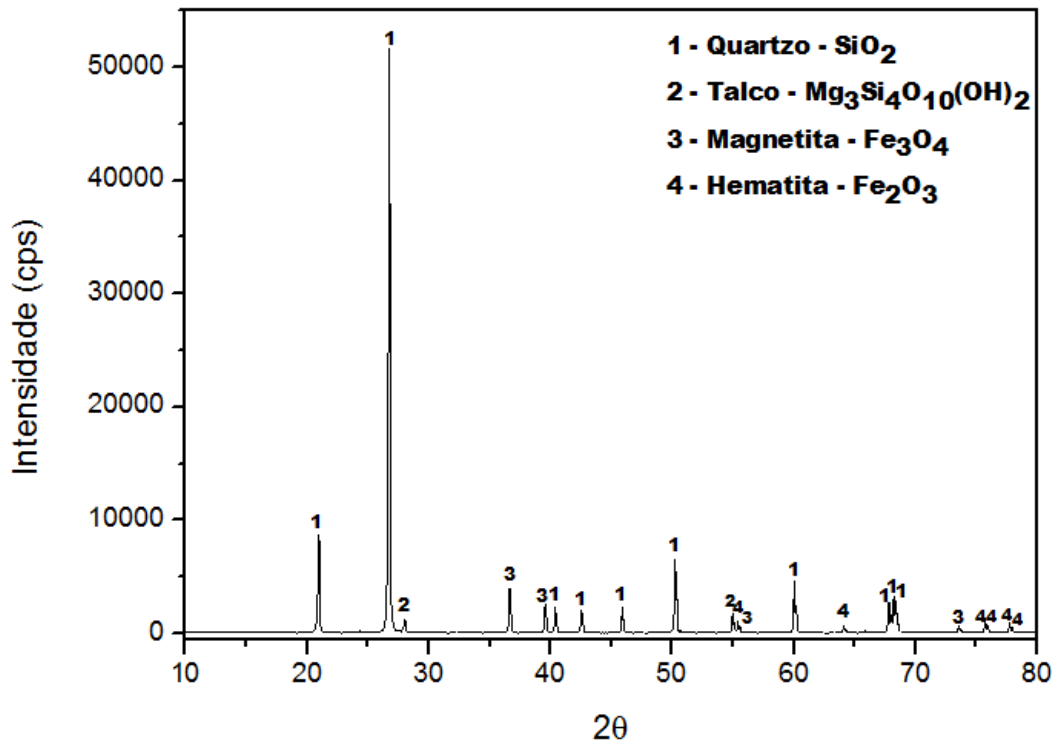


Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do Talco.

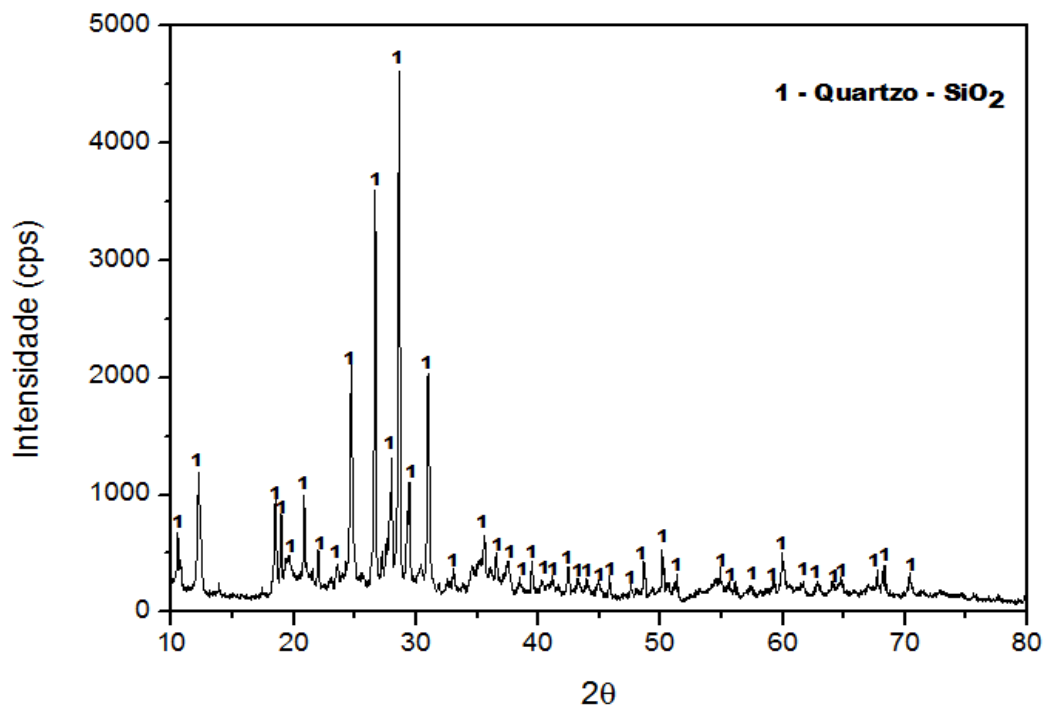


Figura 4.4 – Difratoograma de raios X do Quartzo.

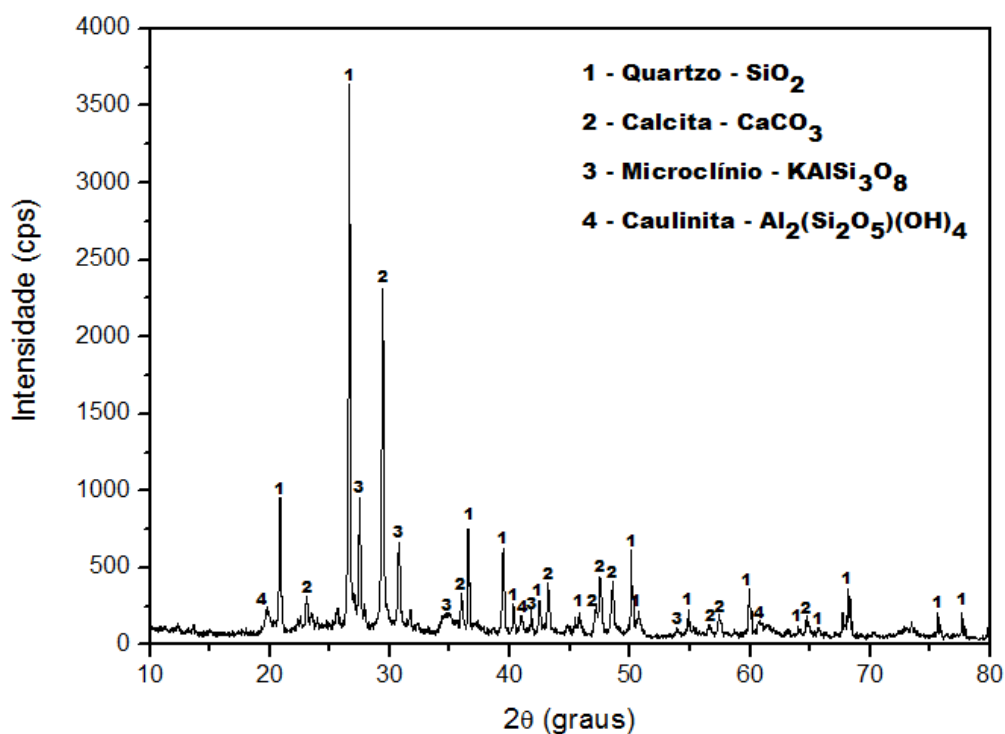


Figura 4.5 – Difratograma de raios X do Cascalho de Perfuração.

4.1.3 Análise Térmica

Os comportamentos térmicos das matérias primas são apresentados pelas Figuras 4.6 a 4.10. A Figura 4.6 mostra a curva da análise térmica para a Argila SJM. Notam-se dois picos de perda de massa, sendo o primeiro, por volta de 71 °C, com 7,5 % de perda de massa relacionado à água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. O segundo pico, por volta de 450°C, com perda de massa de 6,2 %, que corresponde a desidroxilação dos argilominerais dolomita, montmorilonita e caulinita, já confirmado pelo Difratograma de raios X, que mostrou picos característicos desses argilominerais.

A Figura 4.7 apresenta a curva da análise térmica para a Argila APD. Observam-se dois picos de perda de massa, sendo o primeiro, por volta de 64 °C, com 5 % de perda de massa relacionado à saída de água livre. Já o segundo pico, por volta de 515 °C, com perda de massa de 5,2 %, que corresponde à desidroxilação dos argilominerais dolomita e caulinita, já confirmado pelo difratograma de raios X.

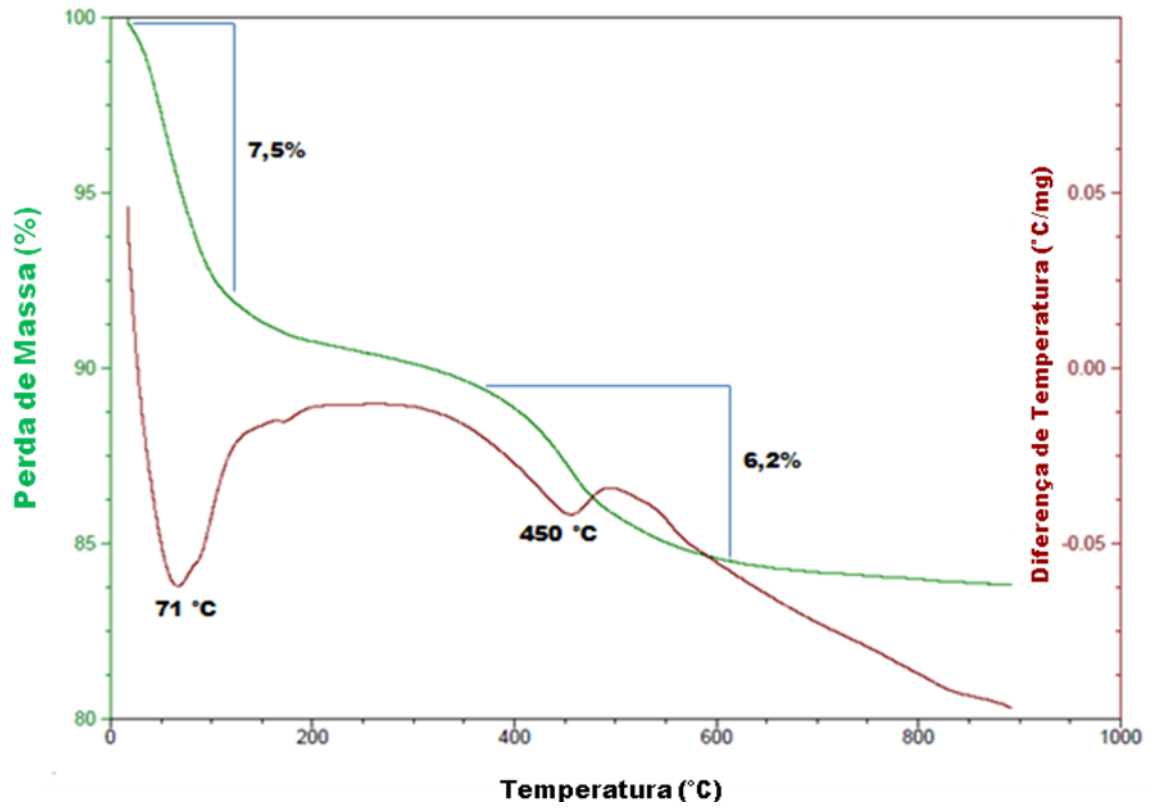


Figura 4.6 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial da Argila SJM.

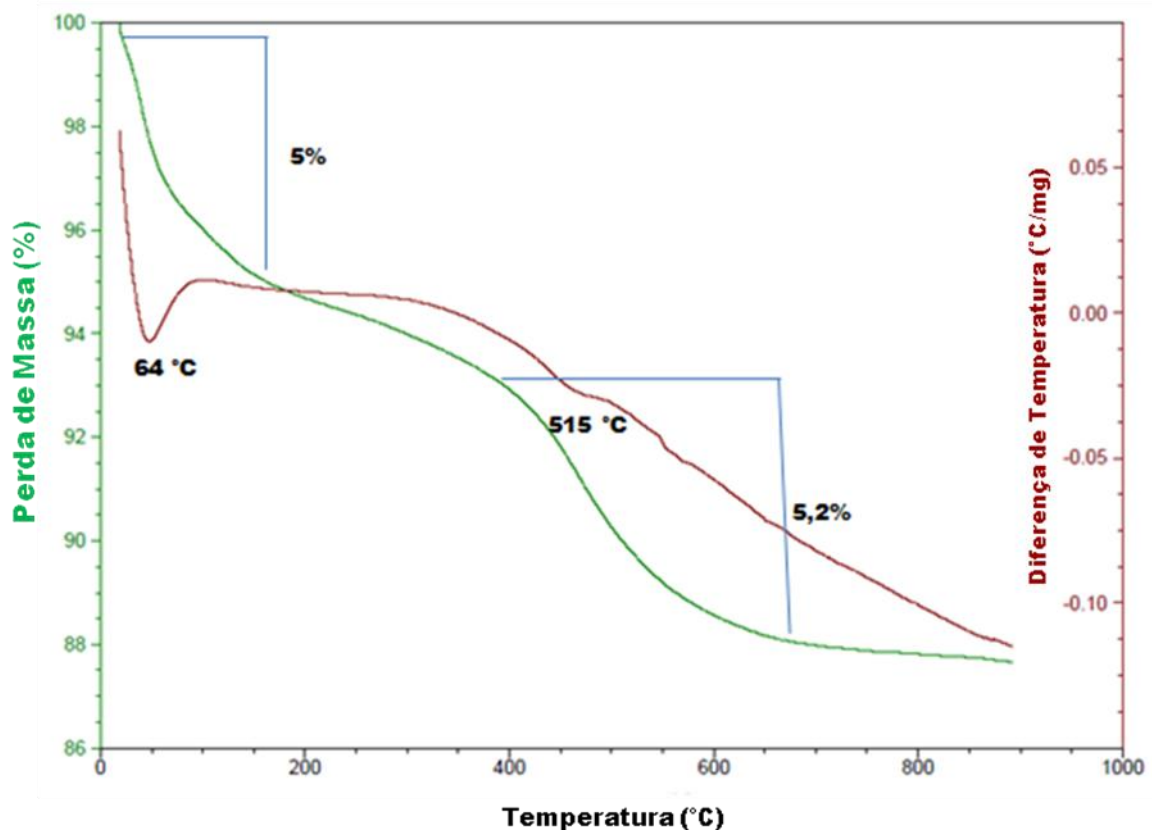


Figura 4.7 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial da Argila APD.

A figura 4.8 apresenta a curva da análise térmica para o Talco. Foram três picos de perda de massa, sendo o primeiro na temperatura de 102 °C, com 5,1 % de perda de massa relacionada à saída de água livre. Já o segundo pico, em 207 °C, com perda de 1,8%, corresponde à decomposição de matéria orgânica presente nessa amostra, a terceira perda de massa de 4,5 % ocorreu por volta de 650 °C e corresponde a desidroxilação do argilomineral caulinita somado a decomposição da hematita e magnetita, também presente nessa matéria prima.

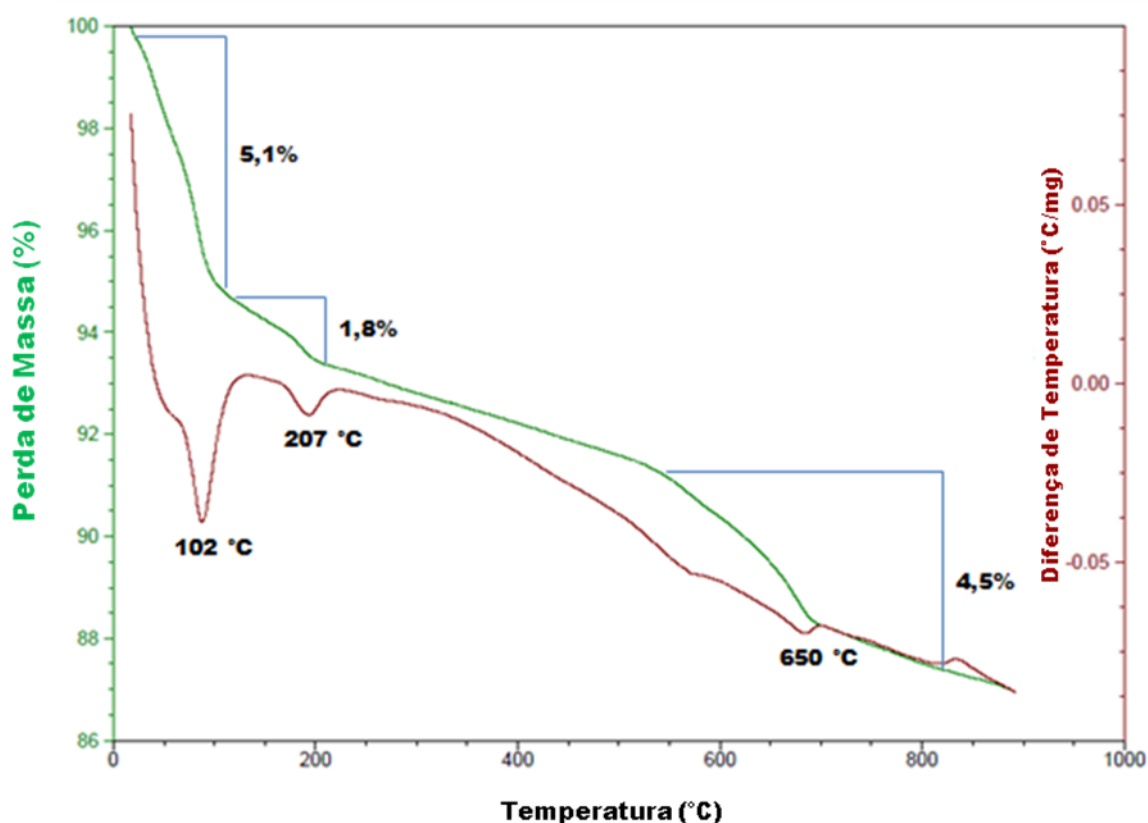


Figura 4.8 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do Talco.

A figura 4.9 apresenta a curva da análise térmica para o quartzo. Foram dois picos de perda de massa, sendo o primeiro na temperatura de 150 °C, com 1,5 % correspondentes à desidratação e impurezas presentes nessa amostra e o segundo pico, em 580 °C, com perda de 1 %, provenientes das transformações de fases do quartzo α em quartzo β .

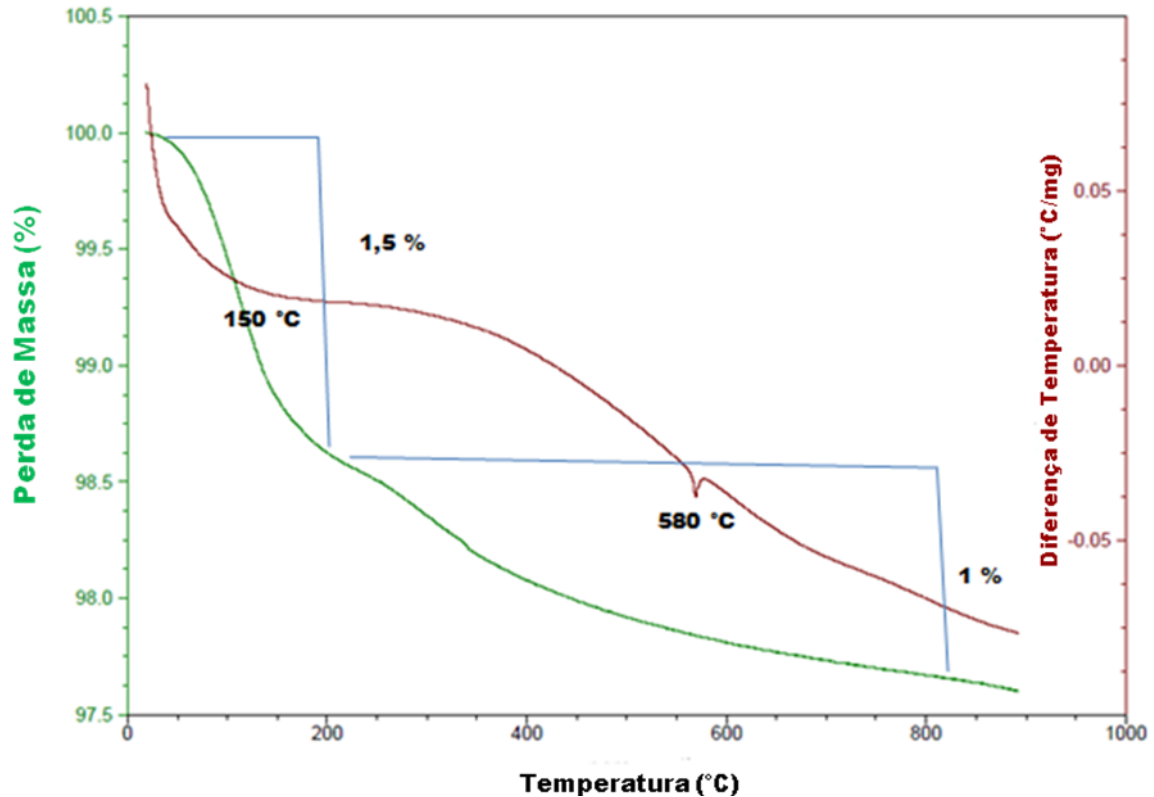


Figura 4.9 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do Quartzo.

Na figura 4.10 referente à análise térmica do cascalho de perfuração, duas perdas foram mais acentuadas, a primeira refere-se à desidratação e voláteis da matéria orgânica, provenientes de hidrocarbonetos (petróleo) incorporados ao cascalho, com percentual de 5 %, em torno de 51 °C, e a segunda perda com percentual de 15 % ocorreu na temperatura de 710 °C, correspondente à decomposição da caulinita e do carbonato de cálcio presente no mineral calcita, visto nas análises química e mineralógica.

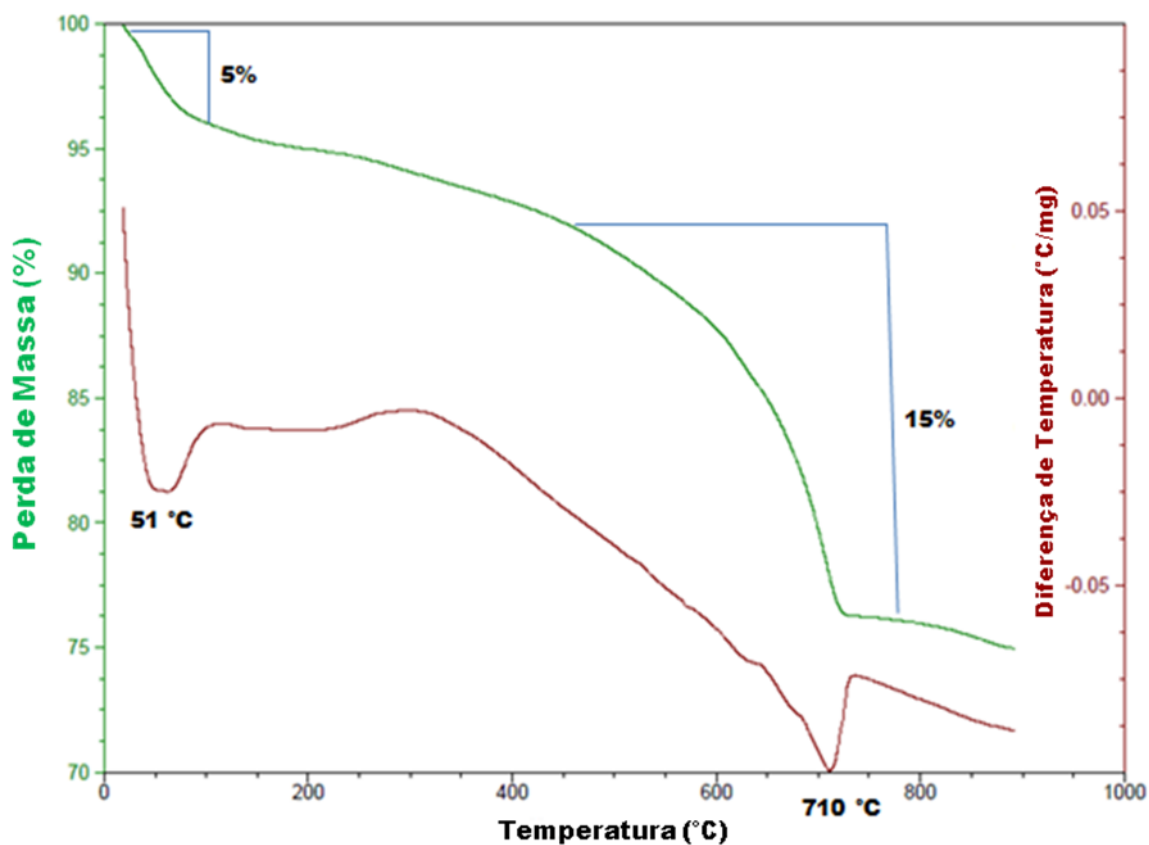


Figura 4.10 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do Cascalho.

4.1.4 Análise Granulométrica

Nas figuras de 4.11 e 4.15, observam-se as análises de tamanho de partículas das matérias-primas passantes na peneira de 100# (149 μm) através das curvas de distribuição granulométricas.

O resultado desta análise para a argila SJM (Figura 4.11) mostra que ela possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 1,36 μm , 50% das partículas possuem valores menores que 5,33 μm e 90% das partículas possuem valores menores que 15,27 μm . O diâmetro médio da amostra é de 7,04 μm .

A argila APD (Figura 4.12) mostra que ela possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 1,82 μm , 50% das partículas possuem valores menores que 9,25 μm e 90% das partículas possuem valores menores que 38,38 μm . O diâmetro médio da amostra é de 14,86 μm .

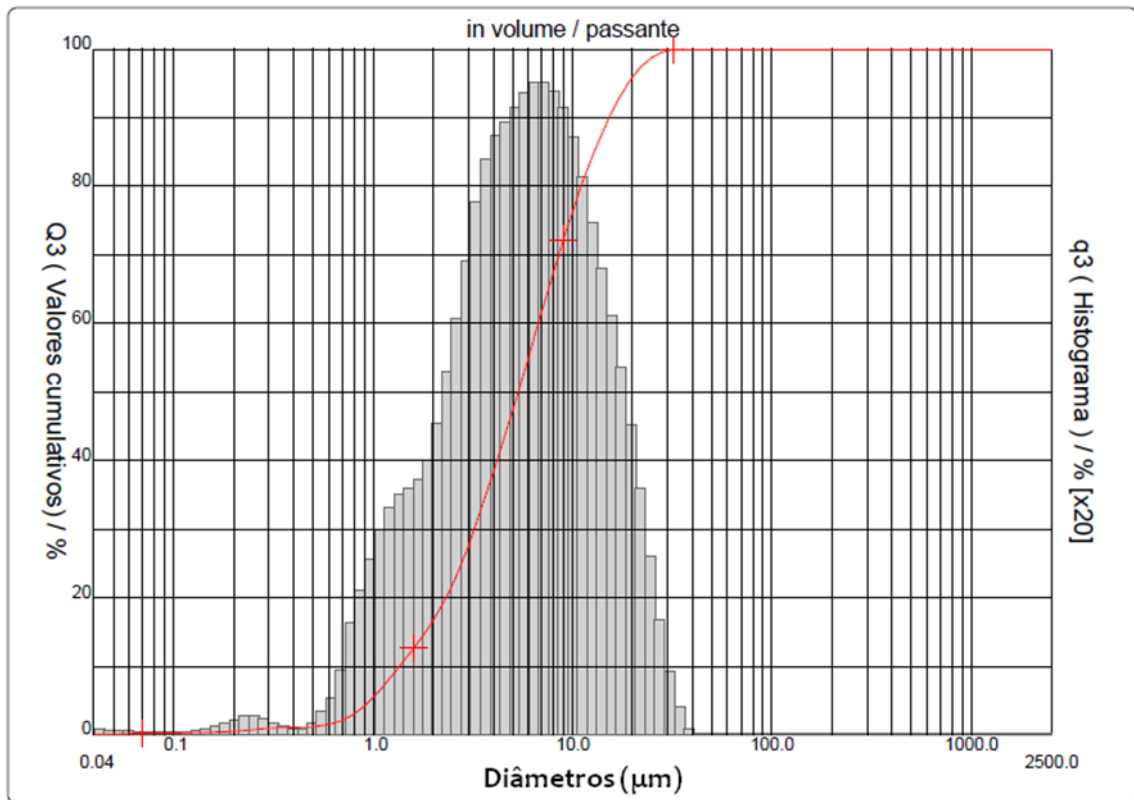


Figura 4.11 – Curva granulométrica da Argila SJM.

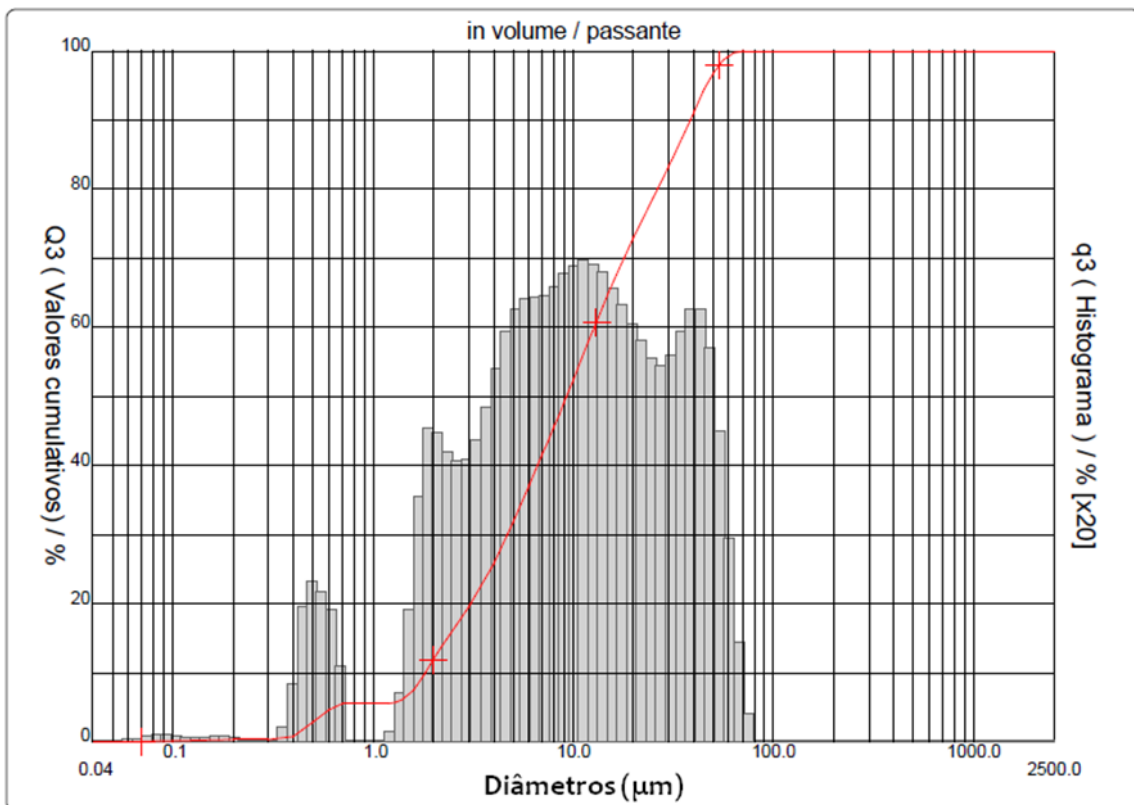


Figura 4.12 – Curva granulométrica da Argila APD.

O Talco (Figura 4.13) possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 3,06 μm , 50% das partículas possuem valores menores que 14,20 μm e 90% das partículas possuem valores menores que 38,86 μm . O diâmetro médio da amostra é de 18,00 μm .

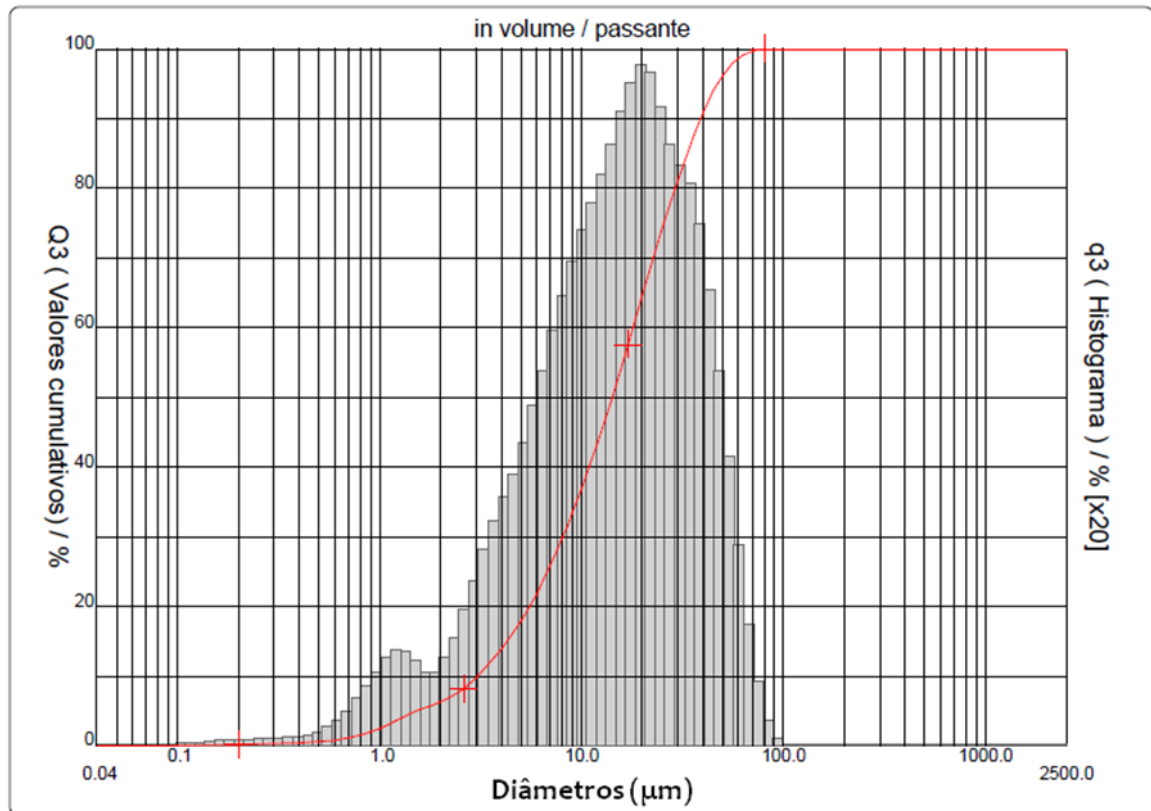


Figura 4.13 – Curva granulométrica do Talco.

O Quartzo (Figura 4.14) possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 2,12 μm , 50% das partículas possuem valores menores que 16,08 μm e 90% das partículas possuem valores menores que 42,36 μm . O diâmetro médio da amostra é de 19,54 μm .

Para o Cascalho de perfuração (Figura 4.15), o resultado desta análise mostra que ele possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 2,40 μm , 50% das partículas possuem valores menores que 17,66 μm e 90% das partículas possuem valores menores que 47,67 μm . O diâmetro médio da amostra é de 21,91 μm .

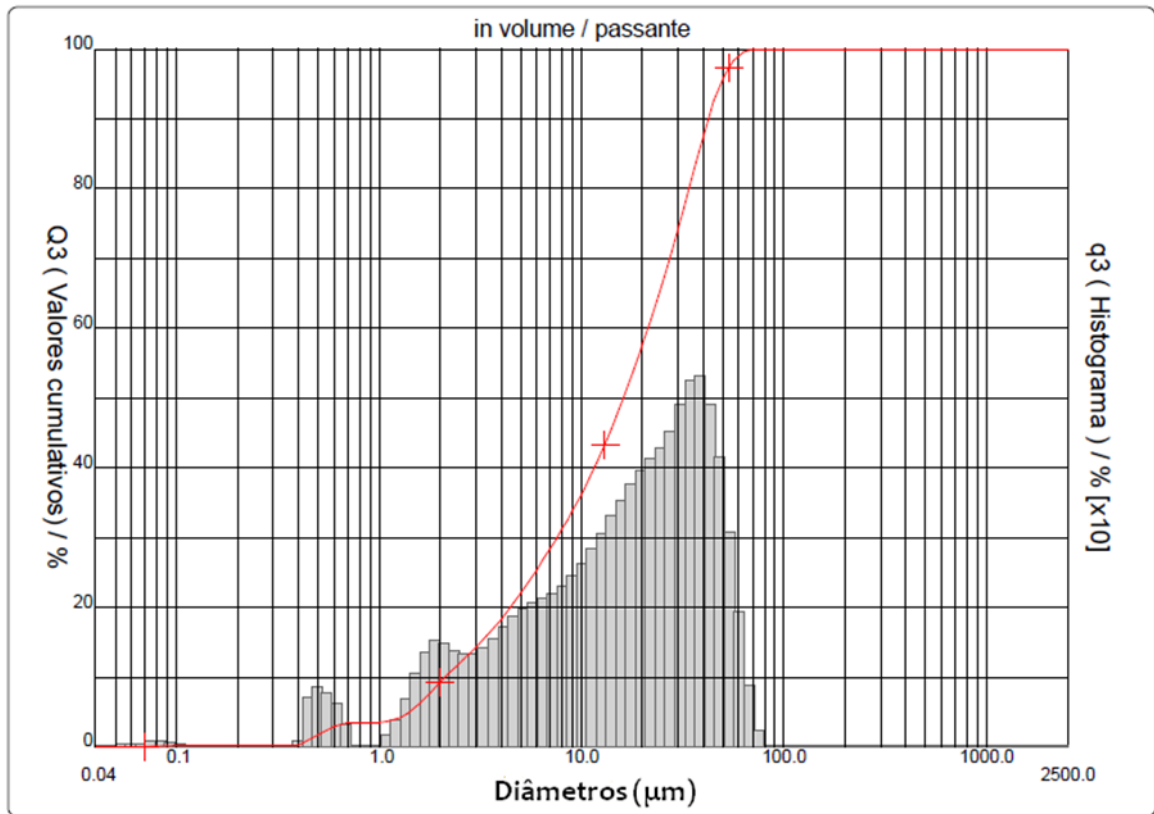


Figura 4.14 – Curva granulométrica do Quartzo.

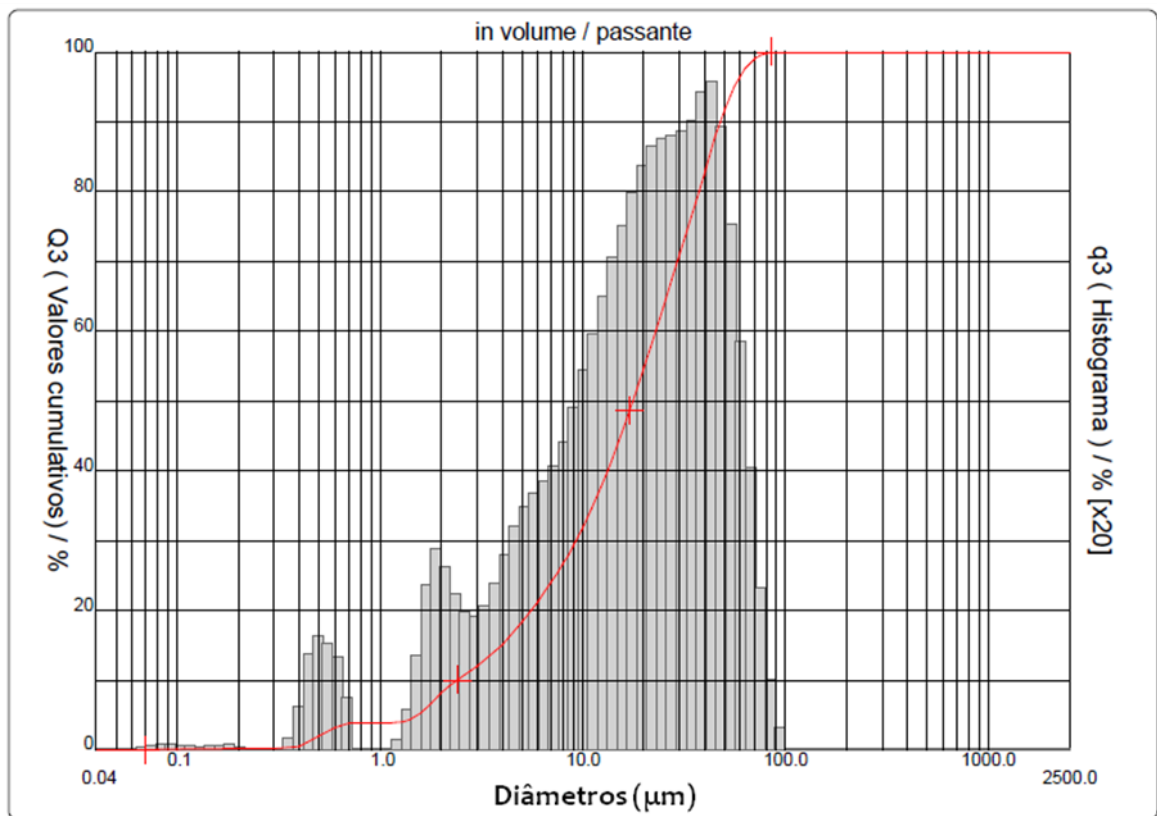


Figura 4.15 – Curva granulométrica do Cascalho de Perfuração.

A partir dos resultados da Tabela 4.2 de distribuição de tamanho e classificação granulométrica das amostras, foi verificado que as argilas SJM e APD apresentaram um D_M baixo (7,04 e 14,86 μm), abaixo dos 15 μm e um alto teor de finos (16,67 e 11,92 %). Já o Talco, Quartzo e o Cascalho de Perfuração possuem um maior D_M (18,00; 19,54 e 21,91 μm) e apresentam um menor teor de finos (6,29; 9,25 e 8,12 %) em relação às argilas SJM e APD. Portanto, com as matrizes argilosas (SJM e APD) participando com maiores quantidades de finos e o Talco, Quartzo e Cascalho de Perfuração contendo uma boa quantidade de grossos, conclui-se que as matérias-primas estudadas favorecem um empacotamento, homogeneidade e uma satisfatória distribuição de partículas das massas cerâmicas que serão trabalhadas nessa tese.

Tabela 4.2 – Características Granulométricas das amostras.

Amostras	$D_{10(\mu\text{m})}$	$D_{50(\mu\text{m})}$	$D_{90(\mu\text{m})}$	$D_M(\mu\text{m})$	Fração Argila > 2 μm (% Volume)	Silte $2 \leq x \leq 60 \mu\text{m}$ (% Volume)	Areia $60 < x < 2000 \mu\text{m}$ (% Volume)
Argila SJM	1,36	5,33	15,27	7,04	16,67	83,33	0
Argila APD	1,82	9,25	38,38	14,86	11,92	87,08	1
Talco	3,06	14,2	38,86	18	6,29	92,14	7,86
Quartzo	2,12	16,08	42,36	19,54	9,25	89,65	10,35
Cascalho de Perfuração	2,4	17,66	47,67	21,91	8,12	87,88	12,12

4.2 Análise das Formulações

4.2.1 Composição Química

O comportamento químico das formulações foi analisado teoricamente com base nos dados das Tabelas de resultados da análise química das matérias-primas (Tabela 4.1) e proporções mássicas das dez formulações (Tabela 3.1) usando as equações genéricas, a seguir, que determina os percentuais de óxidos:

$$\%SiO_2 \text{ em (Fn)} = \%A_1*\alpha + \%B_1*\beta + \%T_1*\mu + \%Q_1*\omega + \%C_1*\gamma \quad (4.1)$$

$$\%Al_2O_3 \text{ em (Fn)} = \%A_2*\alpha + \%B_2*\beta + \%T_2*\mu + \%Q_2*\omega + \%C_2*\gamma \quad (4.2)$$

$$\%R_2O_2+R_2O+RO \text{ em (Fn)} = \%A_3*\alpha + \%B_3*\beta + \%T_3*\mu + \%Q_3*\omega + \%C_3*\gamma \quad (4.3)$$

Onde:

- Fn, são as formulações variando com n de 1 a 10;
- A₁, A₂ e A₃, são respectivamente os percentuais dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃ e R₂O₂+R₂O+RO) presentes na argila SJM;
- B₁, B₂ e B₃, são respectivamente os percentuais dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃ e R₂O₂+R₂O+RO) presentes na argila APD;
- T₁, T₂ e T₃, são respectivamente os percentuais dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃ e R₂O₂+R₂O+RO) presentes no Talco;
- Q₁, Q₂ e Q₃, são respectivamente os percentuais dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃ e R₂O₂+R₂O+RO) presentes no Quartzo;
- C₁, C₂ e C₃, são respectivamente os percentuais dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃ e R₂O₂+R₂O+RO) presentes no Cascalho de Perfuração;
- α, β, μ, ω e γ, são as proporções mássicas das matérias-primas nas formulações.

As equações 4.1, 4.2 e 4.3 foram aplicadas a cada uma das formulações obtendo-se os resultados apresentados do SiO₂, Al₂O₃ e os óxidos Fe₂O₃, K₂O, CaO, MgO e MnO designados como: R₂O₃+R₂O+RO para facilitar na identificação em um dos vértices do diagrama ternário que será formado a partir dos dados da tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3 – Percentual de óxidos das matérias-primas e formulações.

Matérias-Primas e Formulações	Óxidos Predominantes (% Peso)		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O ₃ +R ₂ O+RO
Argila SJM	49,52	25,76	20,45
Argila de Apodi	60	25,66	10,15
Talco	49,32	9,55	38,39
Quartzo	96,94	0	1,05
Cascalho de Perfuração	36,54	11,5	42,7
Formulação 1	55,46	20,44	19,6982
Formulação 2	68,75	13,2	14,27
Formulação 3	62,11	16,82	16,98
Formulação 4	56,87	18,6	19,97
Formulação 5	63,52	14,98	17,25
Formulação 6	58,28	16,77	20,24
Formulação 7	53,05	18,55	23,23
Formulação 8	59,69	14,93	20,51
Formulação 9	54,46	16,71	23,5
Formulação 10	50,63	16,65	26,76

Para uma melhor visualização das formulações e das matérias-primas trabalhadas nesta tese os resultados das análises químicas apresentados na Tabela 4.3 foram plotados no diagrama Triaxial (SiO_2)-(Al_2O_3)-($\text{R}_2\text{O}_3+\text{R}_2\text{O}+\text{RO}$), conforme mostra a Figura 4.16.

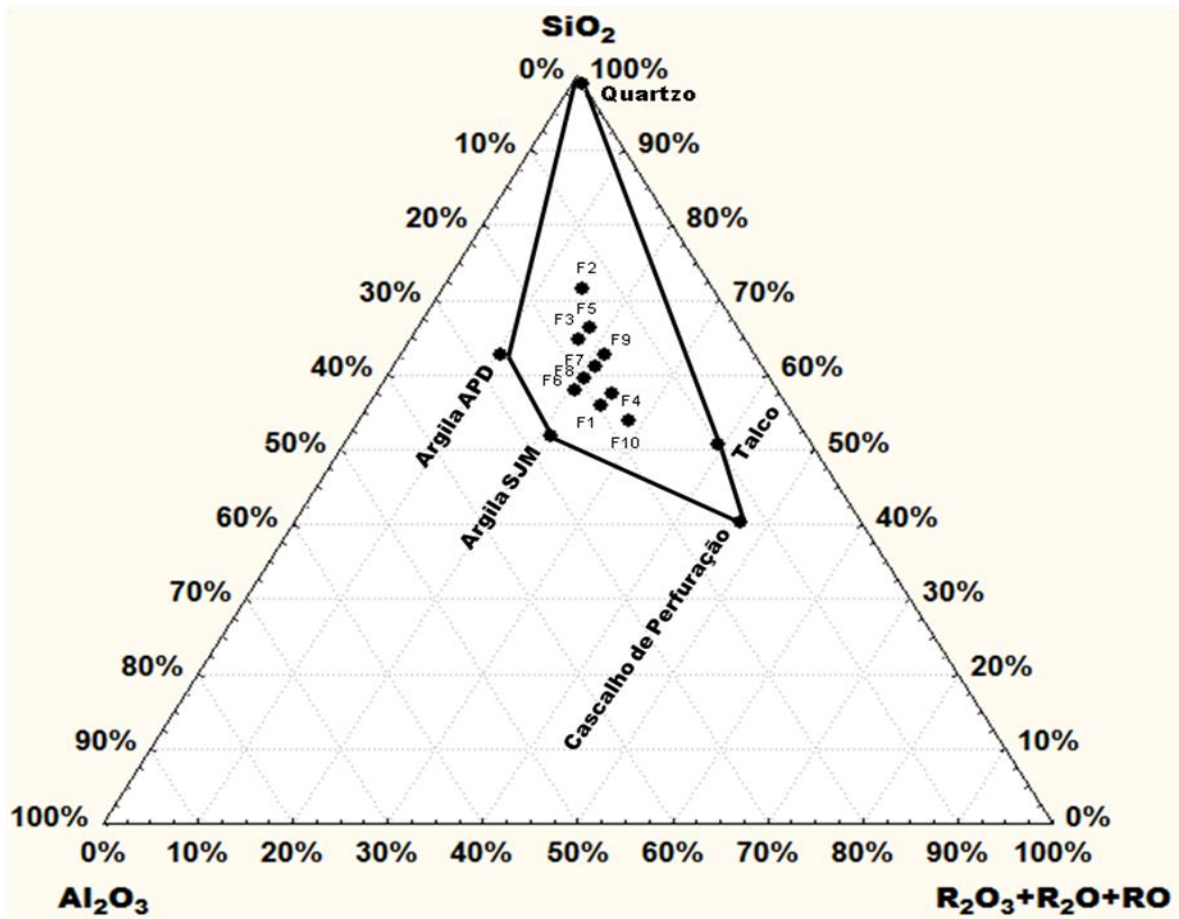


Figura 4.16 – Triaxial para matérias-primas e formulações.

. Desta forma pode-se observar que todas as dez formulações encontram-se dentro de uma região delimitada pelos pontos das matérias primas. Qualquer combinação dessas matérias primas, para as restrições adotadas nesta tese, deve formar uma mistura contida dentro dessa área. Ao pesquisar percentuais de óxidos para formulações de revestimento cerâmico poroso como parâmetro para observar se as dez formulações estudadas estavam condizentes com a literatura, detectou-se que BITTENCOURT, 2001, havia sugerido que o teor de SiO_2 em um produto de classificação BIII varia entre 59 e 65%, o teor de Al_2O_3 entre 16 e 20%, o teor de CaO não deve ser superior a 6,5%. Portanto, utilizando-se os mesmo procedimentos aplicados na equação 4.1, mudando apenas os percentuais dos óxidos presentes nas matérias-primas pelo percentual presente de óxido de cálcio, obteve-se uma

tabela (4.4) comparativa entre o parâmetro sugerido pelo BITTENCOURT, 2001, e as dez formulações estudadas, deixando em evidência somente os óxidos: SiO₂, Al₂O₃ e CaO.

Tabela 4.4 – Comparação entre o parâmetro literal e as dez formulações.

Óxidos Presentes (%)	Parâmetro Bittencourt	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
SiO ₂	(59 - 65)	55,46	68,75	62,11	56,87	63,52	58,28	53,05	59,69	54,5	50,63
Al ₂ O ₃	(16 - 20)	20,44	13,2	16,82	18,6	14,98	16,77	18,55	14,93	16,7	16,65
CaO	(≤ 6,5)	4,99	4,51	4,75	6,5	6,35	8,19	10,02	9,78	11,6	15,06

Analisando individualmente cada óxido. As formulações F3, F5 e F8 estão com os percentuais de SiO₂ dentro da faixa esperada por BITTENCOURT, 2001. Quanto aos percentuais de Al₂O₃ as formulações F3, F4, F6, F7, F9 e F10 estão conforme o parâmetro literal especificado. Para o CaO as formulações F1, F2, F3, F4 e F5 apresentaram percentuais abaixo ou igual a 6,5%. Logo, observa-se que dentro do contexto geral da faixa percentual de óxidos sugerido pelo BITTENCOURT, apenas a formulação F3 satisfaz essas especificações literais para uso em revestimentos porosos.

4.2.2 Comportamento Dilatométrico

Os corpos cerâmicos das formulações, de modo geral, obtiveram comportamentos termomecânicos semelhantes. Como mostra a Figura 4.17.

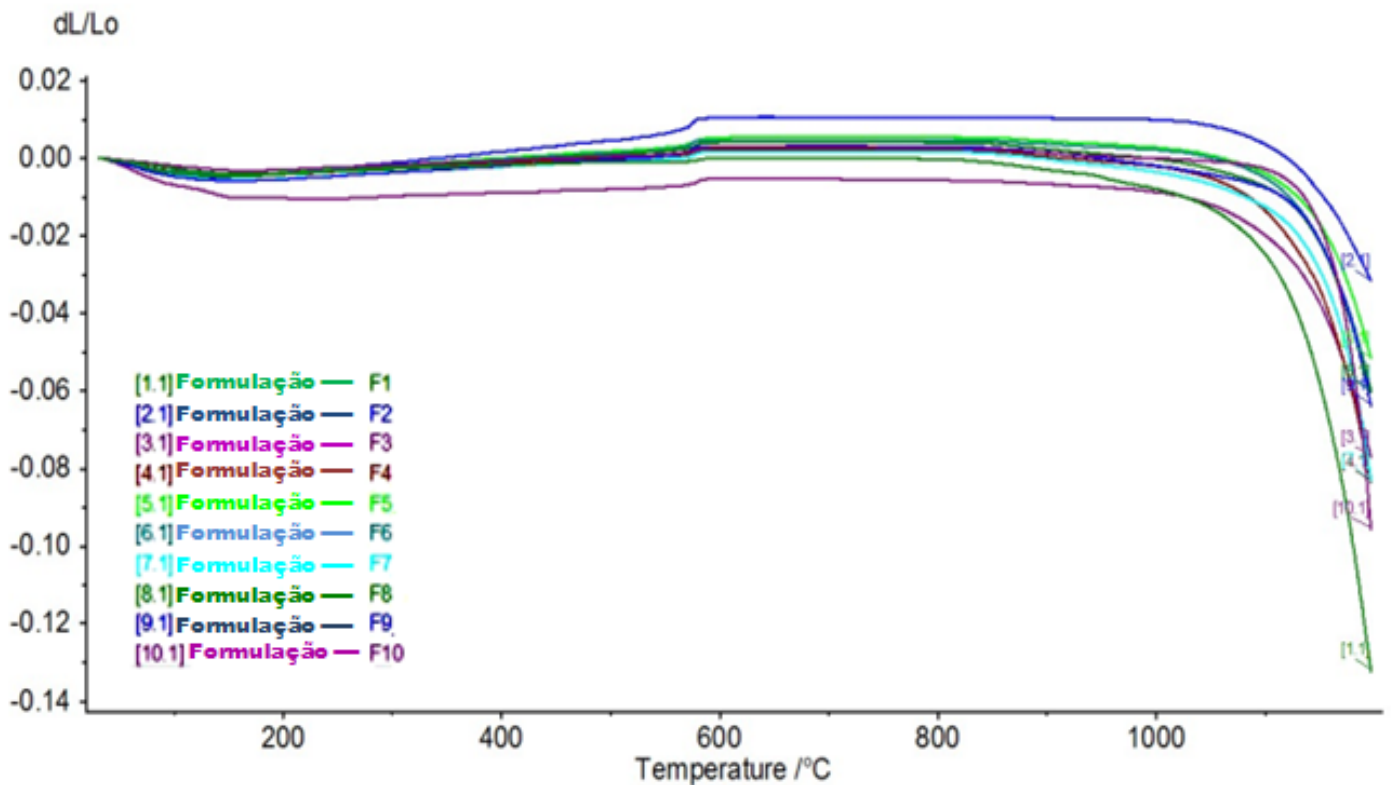


Figura 4.17 – Análise dilatométrica das 10 formulações.

Na faixa de temperatura entre 40 °C à 200 °C, os corpos cerâmicos sofreram retração em consequência da eliminação da água residual. A partir de 200 °C, em consequência da elevação da temperatura, a amplitude vibracional aumenta, provocando a expansão térmica dos corpos cerâmicos até próximo à temperatura de 600 °C, onde ocorre uma intensificação, identificado no gráfico por um pequeno platô de expansão térmica, provavelmente relacionado a inversão do quartzo α no quartzo β , em ambas as formulações. Em seguida, as variações dilatométricas permanecem constantes até próximo a temperatura de 1070 °C, pois logo após, ocorre uma abrupta retração provocada pelo início da sinterização com formação de fase líquida e densificação das formulações em geral.

Um dos motivos da utilização dessa técnica é poder definir qual intervalo térmico, ou seja, a partir de qual temperatura haverá o início da retração das massas cerâmicas ao longo do tempo, caracterizando uma zona de interesse térmico, ou seja, temperaturas no qual haverá a sinterização do material. Portanto, através dessas transformações ocorridas nessa

análise dilatométrica, define-se como 1070 °C, 1100 °C, 1130 °C e 1160 °C a faixa de temperaturas a ser trabalhada nos corpos cerâmicos desta tese.

4.3 Análise dos Corpos de Prova Cerâmicos (1º Ciclo Térmico)

4.3.1 Retração Linear (RL)

Os resultados dos ensaios cerâmicos são apresentados na Tabela 4.5. A retração após a secagem é consequência da eliminação da água utilizada na formação do corpo de prova. De acordo com ESCARDINO, 1993, e GALDINO et al., 1999, na etapa de secagem, para evitar problemas de trincas e fissuras localizadas, é conveniente manter as variações dimensionais a valores compreendidos entre 0 e 0,3%. Observa-se que praticamente 100% das formulações atendem a esse critério, com exceção da formulação F1 que apresentou uma variação de 0,35%, possivelmente pela maior quantidade de mistura plástica. As formulações com menor teor de mistura plástica e maior teor de quartzo, F2, F3, F5 e F8, entre as dez formulações, apresentaram menor retração linear de secagem. Pois na secagem quartzo atua como inibidor da plasticidade, diminuindo a retração dos corpos cerâmicos.

Tabela 4.5 – Resultados da Retração Linear para as 10 formulações

Formulações	Retração Linear - RL (%) / DP - Desvio Padrão				
	110 °C	1070 °C	1100 °C	1130 °C	1160 °C
F1	0,35 / ±0,02	0,39 / ±0,46	0,65 / ±0,13	0,91 / ±0,88	3,99 / ±0,43
F2	0,01 / ±0,01	-0,14 / ±0,23	-0,07 / ±0,29	-0,02 / ±0,21	0,96 / ±0,20
F3	0,16 / ±0,03	0,37 / ±0,30	0,57 / ±0,17	1,11 / ±0,14	3,18 / ±0,32
F4	0,25 / ±0,08	0,36 / ±0,25	0,52 / ±0,23	0,75 / ±0,26	3,85 / ±0,45
F5	0,09 / ±0,05	-0,09 / ±0,15	0,03 / ±0,12	0,20 / ±0,23	2,22 / ±0,49
F6	0,18 / ±0,04	0,21 / ±0,39	0,37 / ±0,12	0,66 / ±0,44	3,64 / ±0,33
F7	0,22 / ±0,04	0,54 / ±0,18	0,41 / ±0,41	0,58 / ±0,24	3,81 / ±0,98
F8	0,12 / ±0,02	-0,18 / ±0,19	-0,09 / ±0,09	0,02 / ±0,12	2,17 / ±0,25
F9	0,20 / ±0,02	0,05 / ±0,04	0,22 / ±0,29	0,65 / ±0,03	3,21 / ±0,45
F10	0,28 / ±0,09	-0,10 / ±0,20	-0,06 / ±0,15	0,24 / ±0,13	3,45 / ±0,34

Os resultados da retração linear de queima da tabela 4.5 mostram que as formulações F2, F5, F8 e F10 apresentaram retração linear de queima negativa (expansão) na temperatura de 1070 °C, e à medida que se elevou a temperatura até 1100 °C para as formulações citadas anteriormente, nota-se pequeno aumento na retração, provavelmente devido a presença significativa do quartzo que dificulta as reações que promovem o adensamento e a

participação dos carbonatos (CaO e MgO) que promovem a estabilidade dimensional através de formação de fases cristalinas de baixa densidade, gerando um pequeno aumento das dimensões das peças cerâmicas. Porém, a partir de 1130 até 1160 °C, os óxidos de cálcio e magnésio, oriundos da decomposição dos carbonatos, têm ação fundente muito forte nesta faixa de temperatura, formando fase líquida de baixa viscosidade que irá preencher os poros abertos, provocando uma maior aproximação entre as partículas e conseqüentemente aumentando a retração linear de queima.

Já as formulações F1, F3, F4, F6, F7 e F9 com os maiores teores de mistura plástica 80, 65, 70, 60, 65 e 55% e baixos teores de quartzo 10, 25, 15, 20, 10 e 15% respectivamente, não apresentaram retração linear de queima negativa (não expandiram). Obtiveram retração progressiva, mais acentuada que as formulações F2, F5, F8 e F10, a medida que se aumentou a temperatura de sinterização de 1070 à 1160 °C. Neste caso, o efeito do alto teor de caulinita na mistura plástica teve mais influência do que o efeito de expansão dos carbonatos e do teor de quartzo que também favorecia essa expansão, na massa cerâmica. Este comportamento é atribuído ao fechamento da porosidade que possibilita uma densificação das peças acompanhada de retração.

A figura 4.18 mostra a comparação dos resultados das dez formulações para a retração linear de queima em função das temperaturas 1070, 1100, 1130 e 1160 °C.

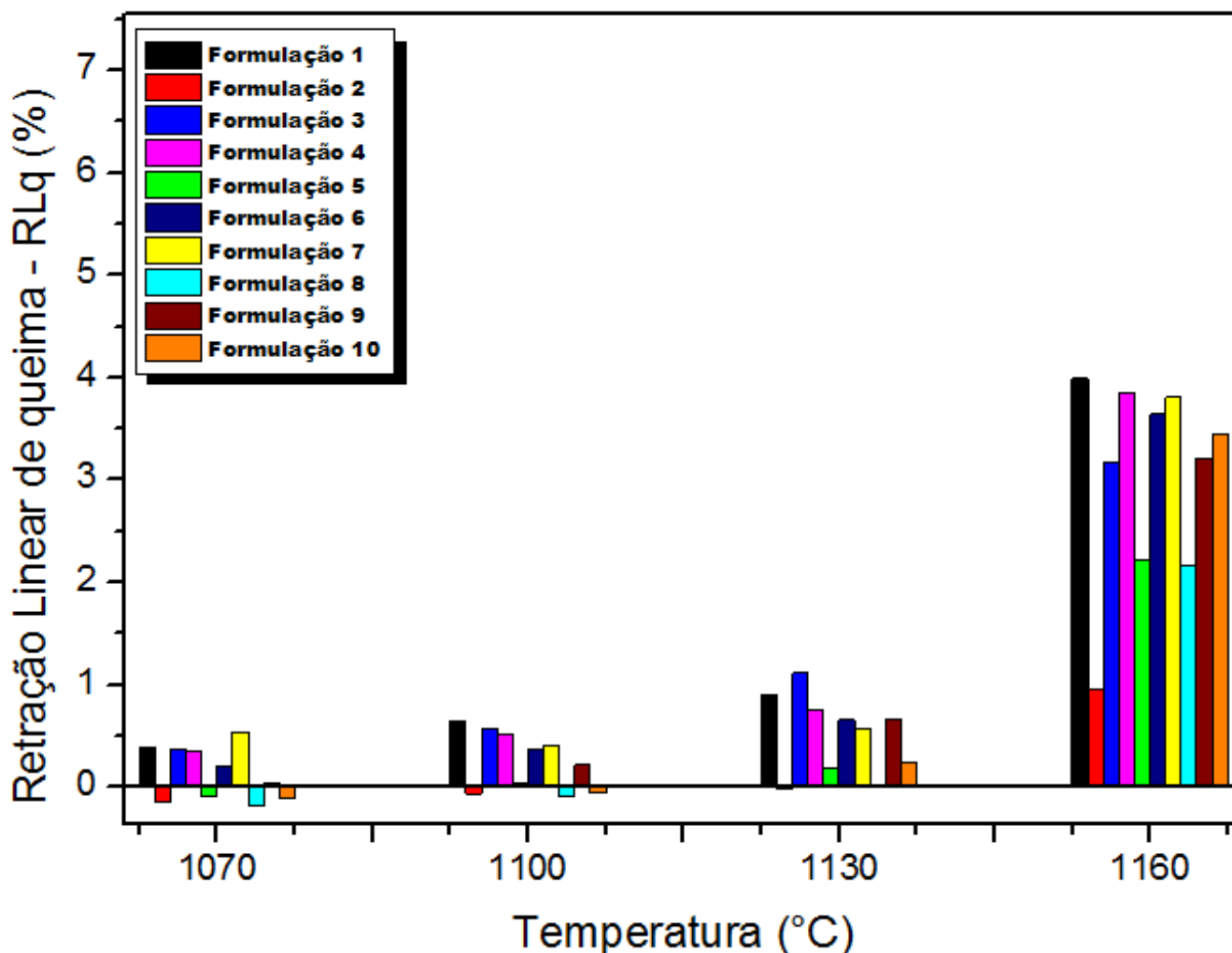


Figura 4.18 – Retração Linear de Queima para as dez formulações.

Observa-se que todas as formulações no intervalo de temperatura entre 1070 à 1130 °C, com exceção da F3 à temperatura de 1130 °C obtiveram retração dentro do limite de aceitabilidade para massa cerâmica porosa (< 1%) segundo SOARES, 2010. Na temperatura de 1160 °C apenas a formulação F2 ficou na faixa aceitável.

4.3.2 Absorção de Água (AA)

Os resultados de absorção de água da tabela 4.6 mostram que todas as formulações apresentaram absorção de água diminuindo com o aumento da temperatura de sinterização. Esse comportamento é justificado pelo fato de que a elevação na temperatura acarreta em um aumento da fase vítrea, fechamento dos poros, provocando uma diminuição na porosidade do material. Portanto, observou-se para cada temperatura as quatro primeiras formulações que contribuíram de modo crescente em absorção de água.

Nas temperaturas de 1070 à 1100 °C, observou-se as formulações F7 > F4 > F1 > F10 em absorção de água. Na temperatura de 1130 °C as formulações que figuraram com o maior percentual de absorção de água continuaram as mesmas, mas apenas as duas últimas formulações trocaram de posição, ou seja, F7 > F4 > F10 > F1 em absorção de água. Já na temperatura de 1160 °C as formulações que contribuíram, com a maior absorção de água, de maneira crescente, foram F2 > F5 > F8 > F3 em absorção de água.

Tabela 4.6 – Resultados de Absorção de Água para as 10 formulações.

Formulações	Absorção de Água - AA (%) / DP - Desvio Padrão			
	1070 °C	1100 °C	1130 °C	1160 °C
F1	13,87 / ±0,71	12,41 / ±0,36	11,31 / ±1,65	2,42 / ±0,34
F2	12,13 / ±0,33	11,34 / ±0,40	11,18 / ±0,29	8,66 / ±1,53
F3	12,62 / ±1,04	11,75 / ±0,31	10,71 / ±0,31	6,38 / ±0,27
F4	14,00 / ±0,68	13,04 / ±0,34	12,16 / ±0,89	2,52 / ±0,13
F5	12,60 / ±0,17	11,60 / ±0,23	11,31 / ±0,09	7,11 / ±0,50
F6	12,93 / ±0,22	12,33 / ±0,13	11,48 / ±0,38	5,85 / ±0,41
F7	14,62 / ±0,27	13,14 / ±0,55	12,76 / ±0,44	3,44 / ±0,41
F8	12,56 / ±0,44	11,44 / ±0,15	11,21 / ±0,25	6,58 / ±0,23
F9	12,35 / ±0,33	11,37 / ±0,13	10,44 / ±0,29	3,53 / ±0,50
F10	13,11 / ±0,37	12,37 / ±0,14	11,66 / ±0,40	6,23 / ±0,37

As características que fizeram das formulações F7, F4, F1 e F10 contribuírem para o aumento da absorção de água, dentre as outras, foram suas proporções mássicas de mistura plástica e do cascalho de perfuração. A mistura plástica, obtida em maiores proporções na F1 e F4, com a sua decomposição da caulinita e de seus hidróxidos de ferro provenientes das argilas, e a presença dos óxidos de magnésio provenientes do talco. Juntam-se aos carbonatos de cálcio remanescente das rochas calcárias que fazem parte do resíduo cascalho de perfuração, obtidos na F7 e F10, fazendo uma sinergia que contribuem para o aumento da quantidade de poros na peça cerâmica em um intervalo de temperatura entre 1070 à 1130 °C. Por outro lado, na temperatura de 1160 °C, em virtude das maiores proporções de quartzo nas formulações F2, F5, F8 e F3, e conseqüentemente menores quantidades de componentes fundentes na mistura. Essas formulações apresentaram as maiores absorções de água, ou seja, a coalescência dos grãos dessas massas cerâmicas não foi tão forte quanto a das outras formulações devido a menor quantidade de matéria-prima fundente que participavam das misturas, provocando assim, uma maior absorção de água na peça cerâmica.

A figura 4.19 mostra o comportamento gráfico da absorção de água das formulações, entre si, e em relação a cada temperatura estudada.

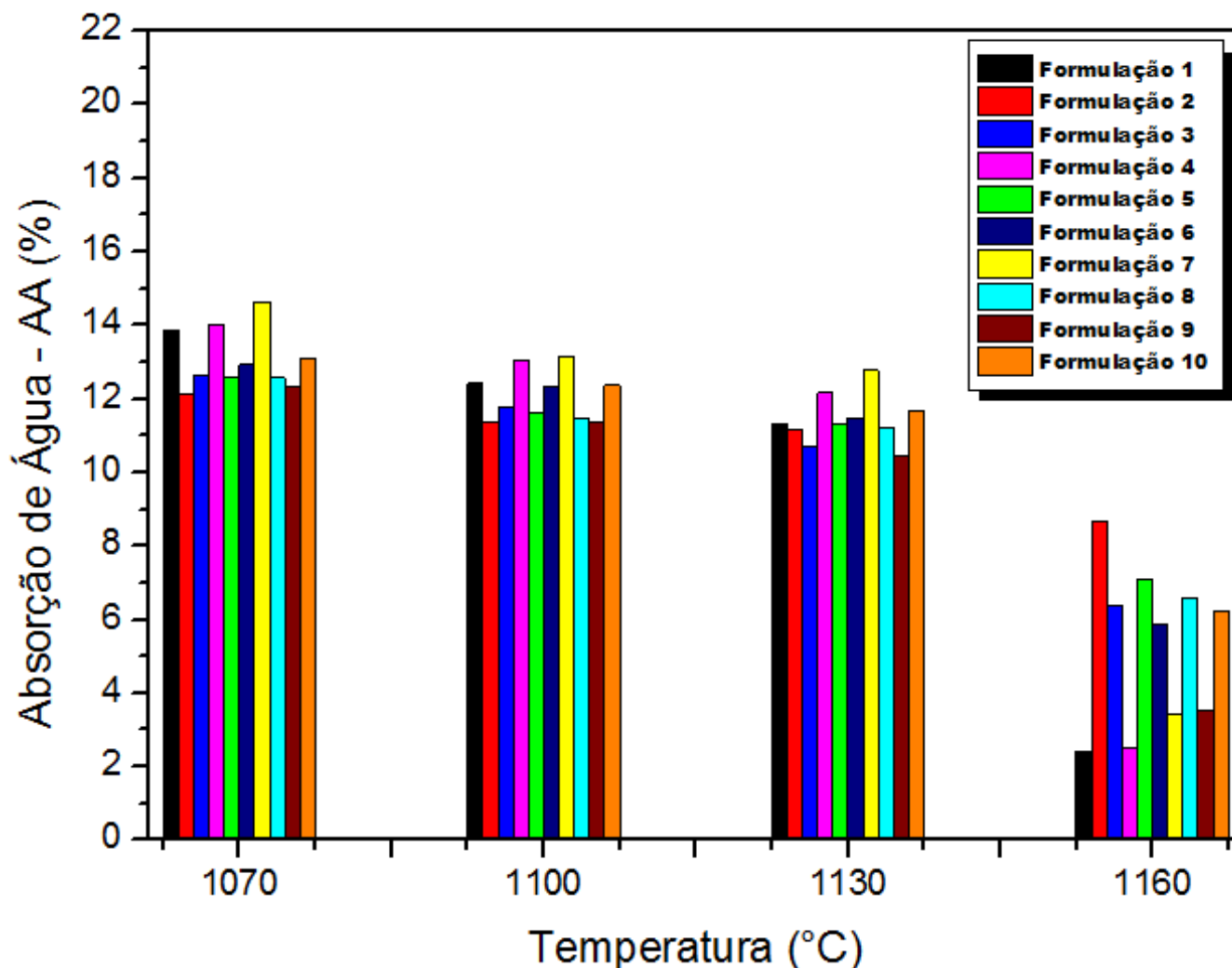


Figura 4.19 – Absorções de Água para as dez formulações.

Pode-se observar que todas as formulações no intervalo de temperatura entre 1100 à 1130 °C está na faixa de absorção de água para revestimento poroso BIII (>10%) segundo a NBR 13818, com exceção da temperatura de 1160 °C que está fora desses padrões para todas as formulações em estudo.

4.3.3 Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

Os resultados de tensão de ruptura à flexão da tabela 4.7 mostram que, todas as formulações aumentaram seus percentuais quando houve a elevação da temperatura de sinterização. Esse comportamento foi comprovado pela diminuição da absorção de água devido ao fechamento dos poros em virtude do aumento da temperatura, ocasionando uma maior resistência mecânica a peça cerâmica.

Os resultados de resistência mecânica das formulações após secagem (110 °C) na tabela 4.7 mostram que a maioria das formulações, com exceção de F2, F6 e F8 apresentaram valores de TRF após secagem dentro do previsto pela literatura. Pois segundo OLIVEIRA, 2000, o valor deve está acima de 2,5 MPa para poder suportar etapas como o transporte desses biscoitos cerâmicos pelas esteiras para o processo de esmaltação.

Tabela 4.7 – Resultados da Tensão de Ruptura à Flexão para as 10 formulações.

Tensão de Ruptura à Flexão - TRF (MPa) / DP - Desvio Padrão					
Formulações	110 °C	1070 °C	1100 °C	1130 °C	1160 °C
F1	5,07 / ±1,25	8,98 / ±0,89	10,84 / ±0,87	12,65 / ±1,26	22,85 / ±3,79
F2	1,98 / ±0,48	5,37 / ±0,40	6,85 / ±0,31	7,65 / ±0,54	10,57 / ±2,15
F3	4,16 / ±0,80	5,43 / ±0,63	6,06 / ±0,75	7,25 / ±1,08	13,83 / ±2,08
F4	4,88 / ±0,36	8,18 / ±0,93	10,77 / ±0,39	12,51 / ±1,20	18,31 / ±1,21
F5	3,29 / ±0,61	5,13 / ±0,39	6,15 / ±0,21	9,74 / ±0,48	11,70 / ±1,02
F6	2,30 / ±0,33	6,22 / ±0,88	7,32 / ±0,74	9,17 / ±0,09	14,88 / ±2,01
F7	4,46 / ±0,31	8,15 / ±0,20	10,60 / ±0,38	12,06 / ±0,83	16,83 / ±2,61
F8	2,35 / ±0,19	5,99 / ±0,59	6,50 / ±0,26	8,55 / ±0,87	13,10 / ±1,90
F9	2,53 / ±0,40	6,66 / ±0,41	6,75 / ±0,69	8,04 / ±0,61	14,48 / ±0,78
F10	3,23 / ±0,21	6,43 / ±0,38	7,58 / ±0,50	8,45 / ±0,43	12,39 / ±0,93

No intervalo de temperatura entre 1070 à 1160 °C ocorre o fenômeno em que as formulações F1, F4 e F7 apresentam, sempre em evidência, os maiores valores de TRF em todas as temperaturas estudadas. Este fato deve-se provavelmente as quantidades relativas de mistura plástica existentes em suas formulações 80%, 70% e 65% respectivamente. Além disso, com o aumento da temperatura, ocorrerá a formação de uma fase líquida de baixa viscosidade que irá preencher progressivamente os poros abertos, confirmado pela análise dilatométrica, e também através de elementos na mistura que formam novas fases cristalinas, silicatos e aluminosilicatos, promovendo elevada resistência mecânica a peça cerâmica, e podendo ser confirmadas com a análise mineralógica dos corpos de prova após a queima. Esses elementos são o cálcio e/ou magnésio provenientes das formulações com presença significativas de cascalho de perfuração e talco, contido na mistura plástica.

Em contra partida, a formulação F2 apresentou no mesmo intervalo das temperaturas estudadas, o menor valor de TRF, devido ao menor teor de mistura plástica (50%) e o maior teor de quartzo (40%), ou seja, o excesso de quartzo na formulação F2 contribuiu para formação de poros e conseqüentemente defeitos que fragilizam a peça cerâmica. Com relação aos poros, NORTON, 1973, observou que os poros fechados que promovem

expansão, podem gerar tensões internas no corpo cerâmico, ocasionando a iniciação e propagação de trincas que podem comprometer a resistência mecânica da peça cerâmica. E em relação aos defeitos, ACCHAR, 2000, sugere que a resistência mecânica dos materiais cerâmicos está ligada diretamente com os defeitos existentes que atuam como concentradores de tensão e provocam a fratura do material.

A figura 4.20 mostra as formulações distribuídas em cada temperatura de sinterização em estudo.

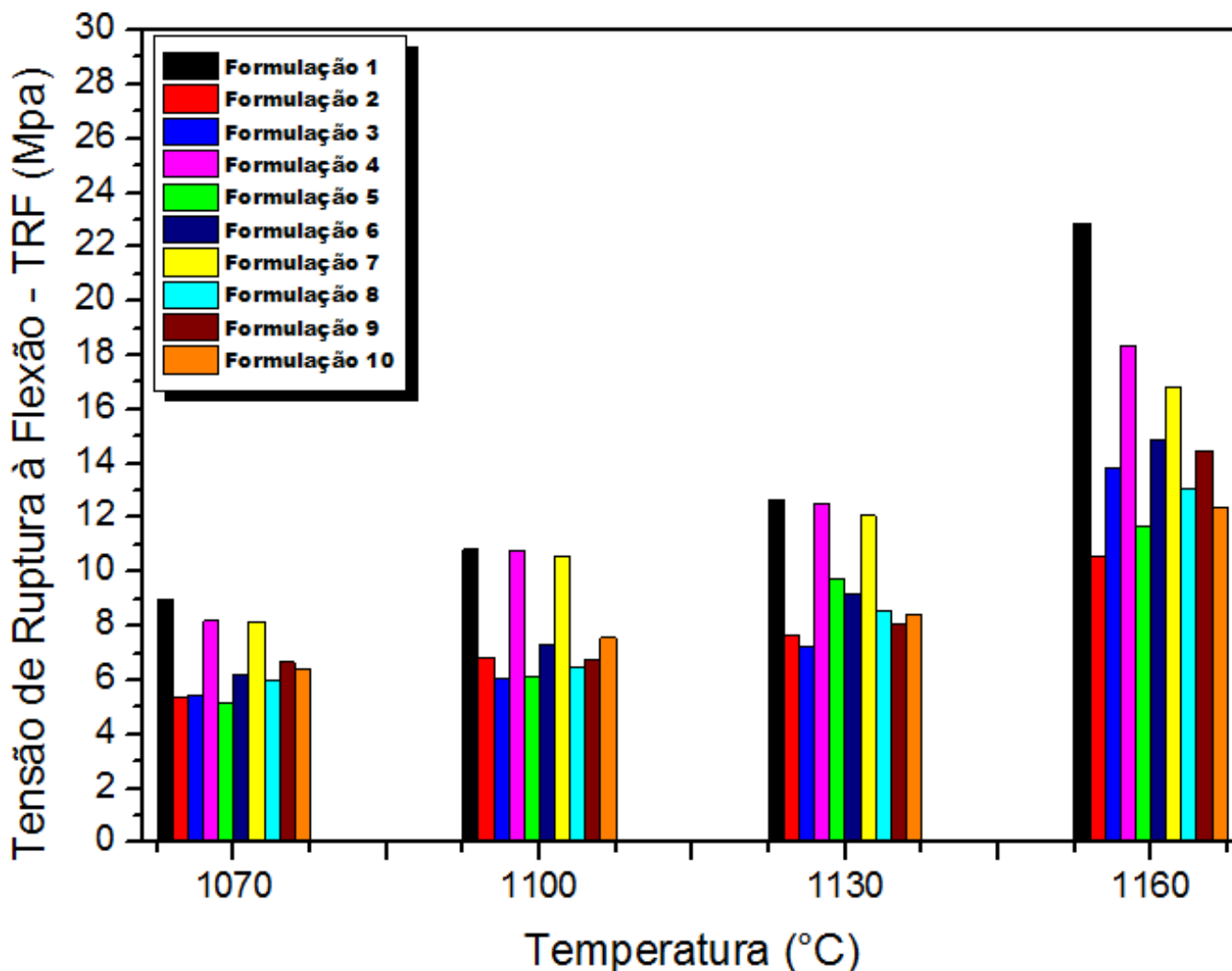


Figura 4.20 – Tensão de Ruptura à Flexões para as dez formulações.

Observa-se que apenas a temperatura de 1130 °C com as formulações F1, F4 e F7 satisfazem as especificações propostas pela NBR 13818, pois as temperaturas de 1070 e 1100 °C não obtiveram resistência mecânica satisfatória. As formulações da temperatura de 1160 °C apesar de enquadrarem-se na TRF não se adéquam a norma, pois a essa mesma

temperatura de 1160 °C, o outro parâmetro exigido, absorção de água, está apresentando absorções de água menores que o proposto pela NBR 13818 para revestimento poroso.

4.3.4 Delineamento de Misturas: Curvas de Nível para as Propriedades Tecnológicas

Neste tópico serão analisados os resultados das propriedades tecnológicas obtidas através do tratamento dos dados pelo delineamento de mistura usando como ferramenta o Software Statistic 7. A figura 4.21 demonstra o diagrama ternário das matérias-primas geral e a ilustração genérica de como ficará distribuída as curvas de nível referente aos resultados de Retração Linear de Queima, Absorção de Água e Tensão de Ruptura à Flexão, dentro do ternário específico de restrições das matérias-primas para as dez formulações.

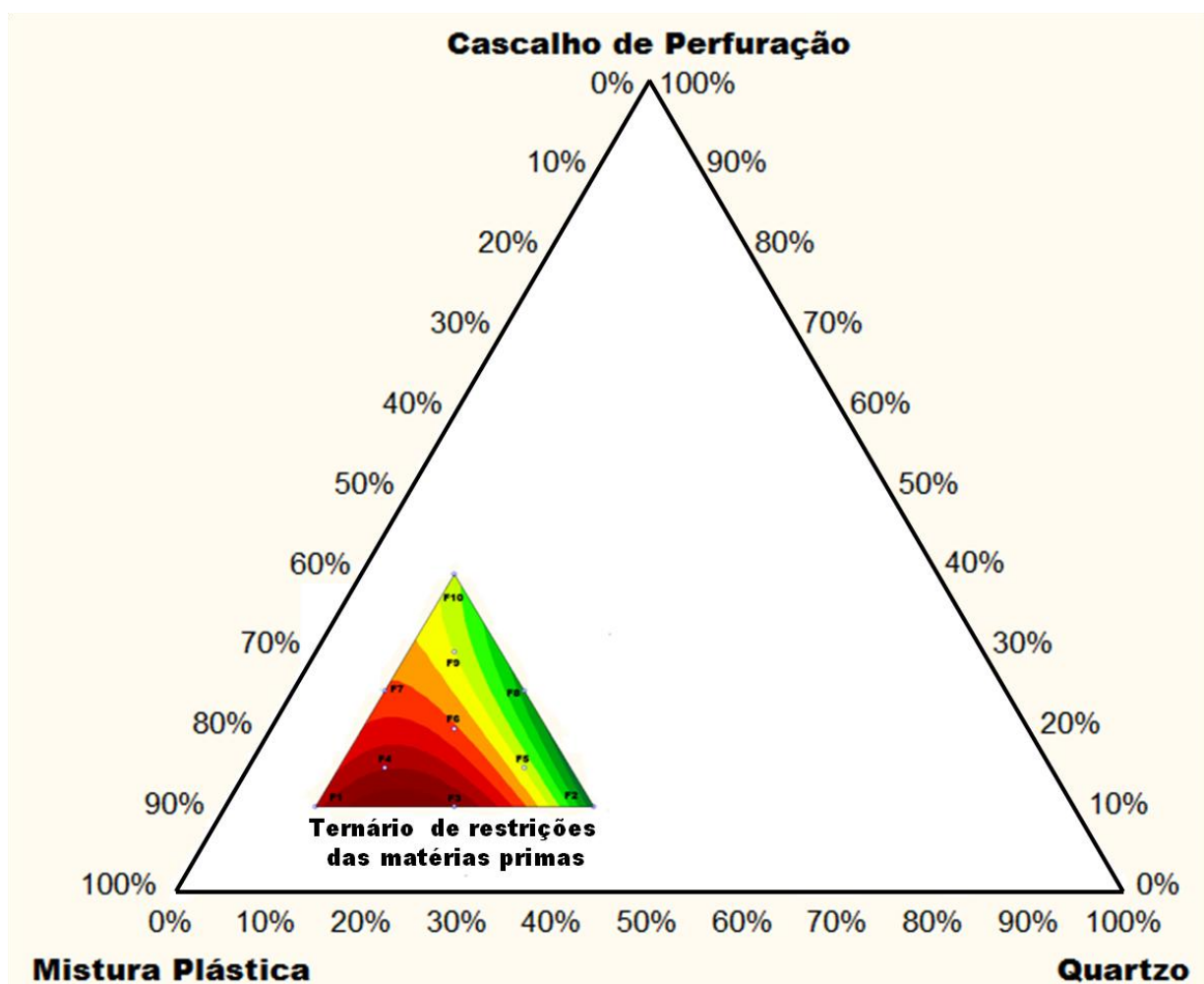


Figura 4.21 – Ternário das matérias primas geral e a representação genéricas das curvas de nível das propriedades tecnológicas para as dez formulações.

Dentre os vários modelos (Linear, Quadrático, Cúbico Especial e Cúbico Completo) que o programa estatístico disponibilizava. Utilizou-se o modelo quadrático para obter os resultados das propriedades tecnológicas de retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão, pois sua escolha foi determinada em virtude dos valores significativos de R^2 , cujos percentuais foram superiores a 93% em todas as equações.

A tabela 4.8 mostra a significância (R^2), as equações matemáticas para cada propriedade tecnológica estudada e suas respectivas temperaturas.

Tabela 4.8 – Equações matemáticas para o delineamento de misturas.

Temperaturas	Equações (Modelo Quadrático)	R^2
1070°C	$RLq = + 0,39*m - 0,14*q - 0,08*c + 0,6*m*q + 1,31*m*c - 0,51*q*c + 0$	0,9521
1100 °C	$RLq = + 0,63*m - 0,10*q - 0,02*c + 1,02*m*q + 0,49*m*c - 0,10*q*c + 0$	0,9603
1130 °C	$RLq = + 0,86*m - 0,07*q + 0,32*c + 2,45*m*q + 0,10*m*c - 0,30*q*c + 0$	0,9568
1160 °C	$RLq = + 3,96*m + 0,91*q + 3,39*c + 3,4*m*q + 0,91*m*c + 0,37*q*c + 0$	0,9790
1070°C	$AA = +14,02*m + 12,24*q + 12,89*c - 1,83*m*q + 3,52*m*c - 1,30*q*c + 0$	0,9481
1100 °C	$AA = +12,57*m + 11,36*q + 12,11*c + 0,02*m*q + 2,95*m*c - 1,98*q*c + 0$	0,9331
1130 °C	$AA = +11,51*m + 11,30*q + 11,31*c - 1,94*m*q + 4,36*m*c - 1,73*q*c + 0$	0,9437
1160 °C	$AA = +2,21*m + 8,80*q + 5,93*c + 2,78*m*q - 5,08*m*c - 4,20*q*c + 0$	0,9546
1070°C	$TRF = +9,18*m + 5,26*q + 6,39*c - 6,86*m*q + 2,04*m*c + 0,008*q*c + 0$	0,9601
1100 °C	$TRF = +11,31*q + 6,80*q + 7,21*c - 10,30*m*q + 5,76*m*c - 3,70*q*c + 0$	0,9553
1130 °C	$TRF = +13,00*m + 8,02*q + 7,85*c - 9,25*m*q + 6,44*m*c + 2,43*q*c + 0$	0,9539
1160 °C	$TRF = +22,94*m + 10,31*q + 12,45*c - 10,86*m*q - 1,86*m*c + 7,07*q*c + 0$	0,9615

Onde: m, q e c são respectivamente os percentuais de Mistura Plástica, Quartzo e Cascalho de Perfuração.

Todas essas equações serão responsáveis por gerarem curvas de nível para facilitar na análise das propriedades tecnológicas. E a grande vantagem delas é de poder utilizá-las previamente, com outras novas formulações dentro das restrições sugeridas por essa tese, para obter novos resultados de propriedades tecnológicas, e assim buscar aperfeiçoar as propriedades do produto cerâmico. Porém, essas equações são limitadas somente para as variáveis de processo desta tese.

4.3.4.1 Curvas de Nível para Retração Linear de Queima – RLq

Na figura 4.22, observa-se que à medida que aumenta a temperatura da figura 4.22(a) até a figura 4.22(d), as regiões onde se encontram as curvas de nível de coloração vermelha (maiores retrações) vão aumentando e preenchendo progressivamente o ternário de restrição das matérias-primas. Percebe-se que as formulações F1, F4 e F7 por apresentarem maiores quantidades de mistura plástica e menores teores de quartzo, figuram sempre entre as regiões

das curvas de nível de uma cor vermelha mais intensa. Em contra partida a esse comportamento, as proporções das regiões das curvas de nível de cor verde (menores retrações) vão diminuindo em relação ao aumento de temperatura. Nas figuras 4.22(a) e (b), havia a participação nestas regiões de coloração verde das formulações F2, F5, F8, F9 e F10. E ao elevar ainda mais a temperatura, essas participações foram reduzindo até ficar somente a formulação F2, como mostra a figura 4.22(d), não retraindo tanto quanto as outras, por apresentar o maior teor de quartzo e menor teor de mistura plástica entre as formulações.

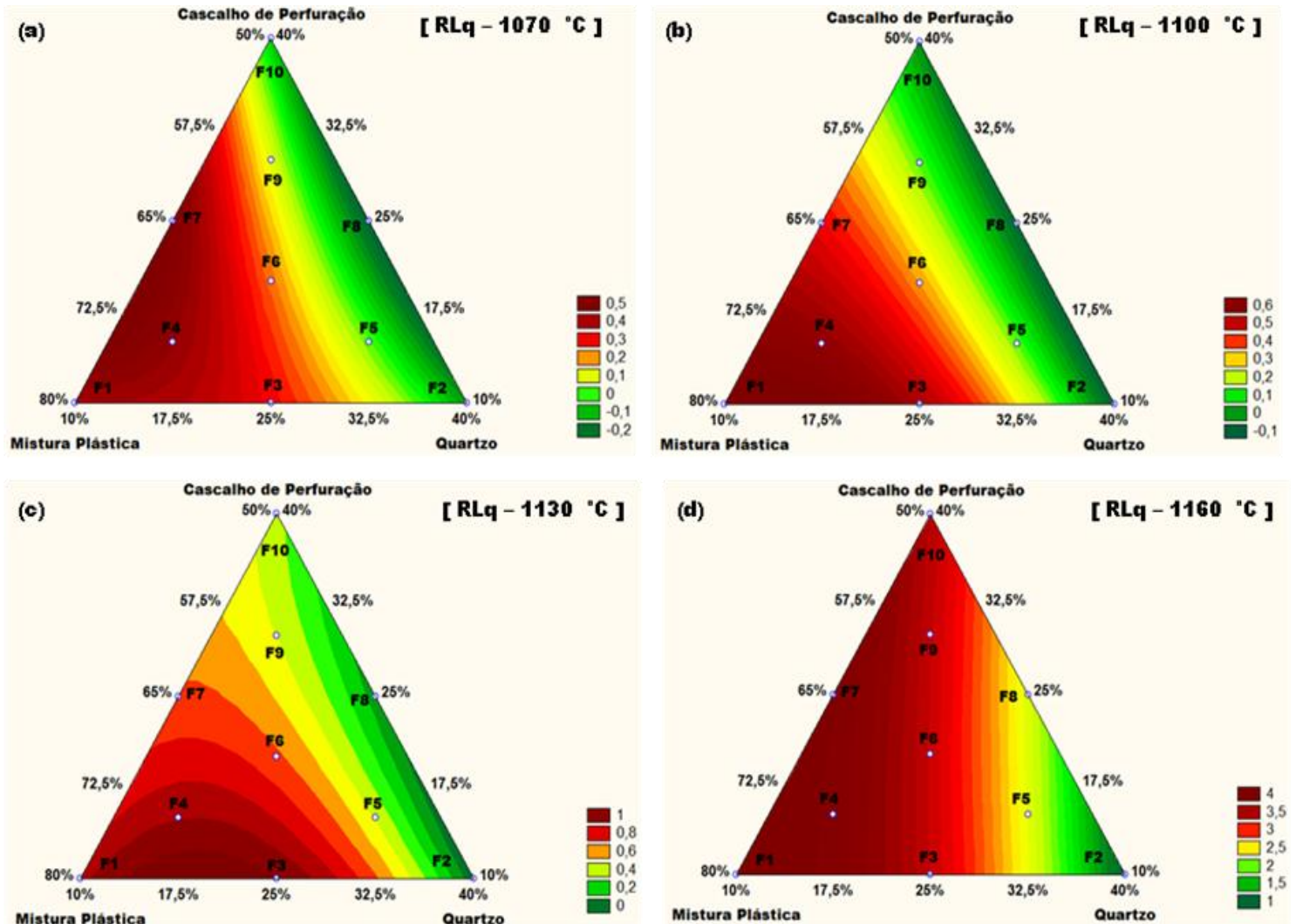


Figura 4.22 - Curvas de Nível para Retração Linear de Queima.

4.3.4.2 Curvas de Nível para Absorção de Água – AA

A variável temperatura, conforme mostra a figura 4.23, provoca diferentes efeitos na absorção de água das dez formulações no ternário de restrição das matérias primas à medida que vai sendo aumentada. Na figura 4.23(a), evidencia-se a área de interesse desta tese como sendo a região das curvas de nível de cor vermelha (maiores absorções), cujas formulações

F1, F4 e F7 estão contidas. Observa-se na figura 4.23(b) que ao aumentar a temperatura para 1100 °C houve uma expansão desta região de curvas de nível de cor vermelha e consequentemente um aumento da absorção de água para as formulações F1, F4 e F7. Esse comportamento expansivo ocorre para temperaturas em torno de 1100 °C devido a volatilização do CO₂, um dos produtos da decomposição da calcita e dolomita, que geram pequenos poros nas peças cerâmicas no processo de sinterização.

Já a partir da temperatura de 1130 °C, na figura 4.23(c), a região das curvas de nível de coloração vermelha começam a diminuir de área, pois os óxidos CaO e MgO que antes contribuíam para expansão, juntam-se aos elementos fundentes e formam fases líquidas de baixa viscosidade, preenchendo vazios e contribuindo para diminuição da absorção de água. Logo, em consequência a essas transformações, pode-se observar que na figura 4.23(d), a região das curvas de nível, antes vermelha, tornou-se verde, decorrente da densificação das peças cerâmicas e diminuição da absorção de água, devido ao efeito térmico.

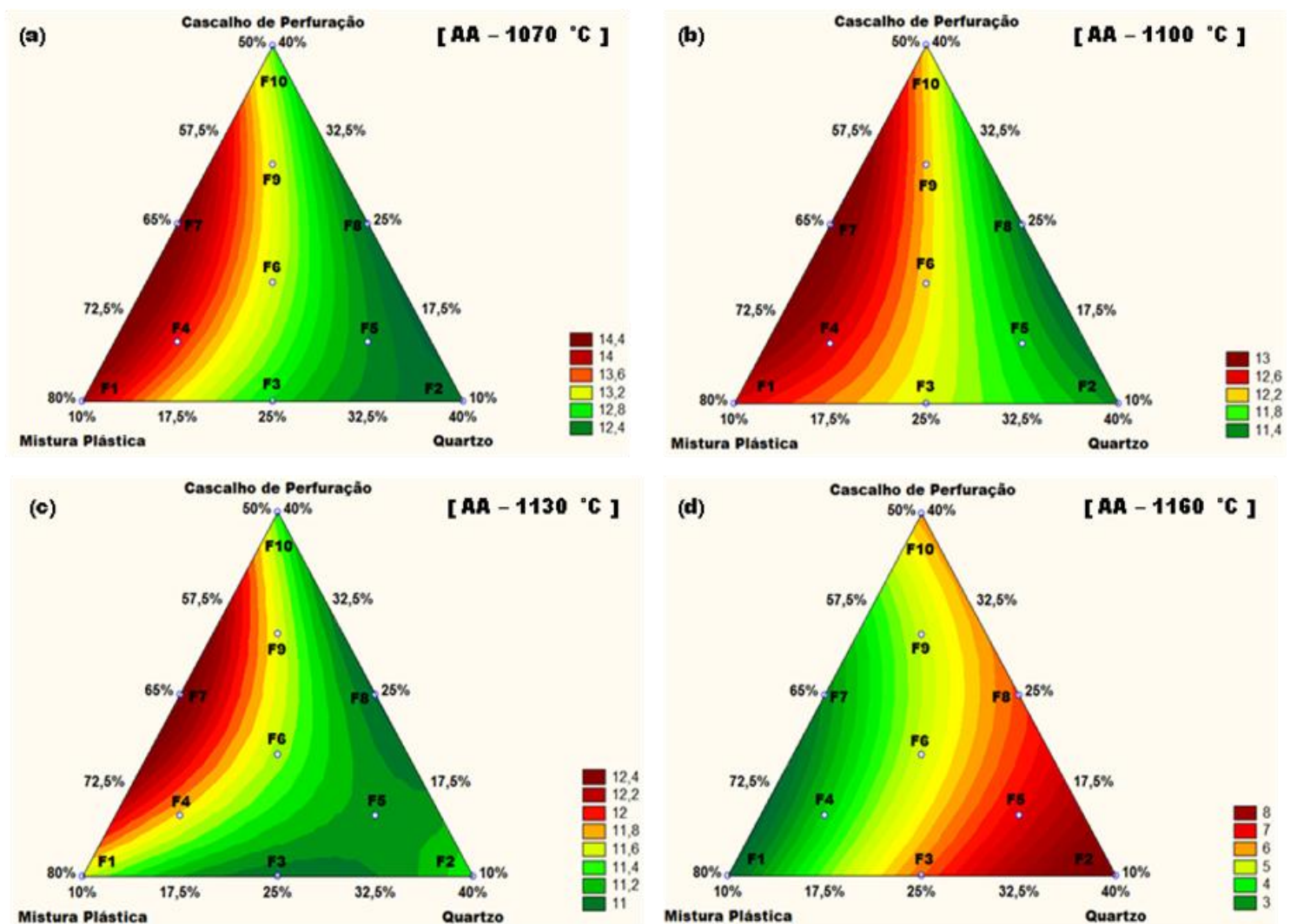


Figura 4.23 – Curvas de Nível para Absorção de Água.

4.3.4.3 Curvas de Nível para Tensão de Ruptura à Flexão – TRF

Na figura 4.24(a) e (b), nenhuma curva de nível apresentou regiões que obtivessem tensão de ruptura à flexão igual ou superior que 12 MPa para os corpos de prova com espessura menor ou inferior a 7,5 milímetros, propostos pela NBR 13818. Portanto, todas as formulações, nas temperaturas de 1070 °C à 1100 °C, não estavam em conformidade com esses padrões normativos. Entretanto, observou-se que os corpos de prova das formulações F1, F4 e F7, na região das curvas de nível de cor vermelha, foram os que obtiveram as melhores resistências mecânicas dentre as formulações na temperatura de 1070 °C e permanecendo com esse comportamento até 1100 °C. Na figura 4.24(c), a região das curvas de nível de coloração vermelha, acompanha a mesma tendência que aconteceu nos ternários das restrições das matérias primas, anteriormente. Mas a diferença é que as formulações F1, F4 e F7 figuraram na temperatura seguinte (1130 °C) com a tensão de ruptura à flexão em conformidade com a NBR 13818. Logo, ao analisar essa mesma região das curvas de nível no ternário das restrições das matérias primas, na temperatura de 1130 °C, em outras propriedades tais como: Retração Linear de Queima e Absorção de Água. Verificou-se a ocorrência, na região em pauta, das maiores retrações lineares (densificação) e menores absorções de água, ou seja, efeitos que contribuíram diretamente para o aumento da resistência mecânica das peças cerâmica.

Na figura 4.24(d), apesar de todas as curvas de nível apresentarem regiões igual e superior a 12MPa, os outros parâmetros, na mesma temperatura de 1160 °C apresentaram absorção de água abaixo dos 10% para revestimento poroso B(III) e a retração linear acima do limite de aceitabilidade da indústria (1%), isso implica em um produto sem a porosidade necessária para absorver o esmalte no processo de esmaltação, empenamentos e conseqüentemente inviável para o processo de fabricação.

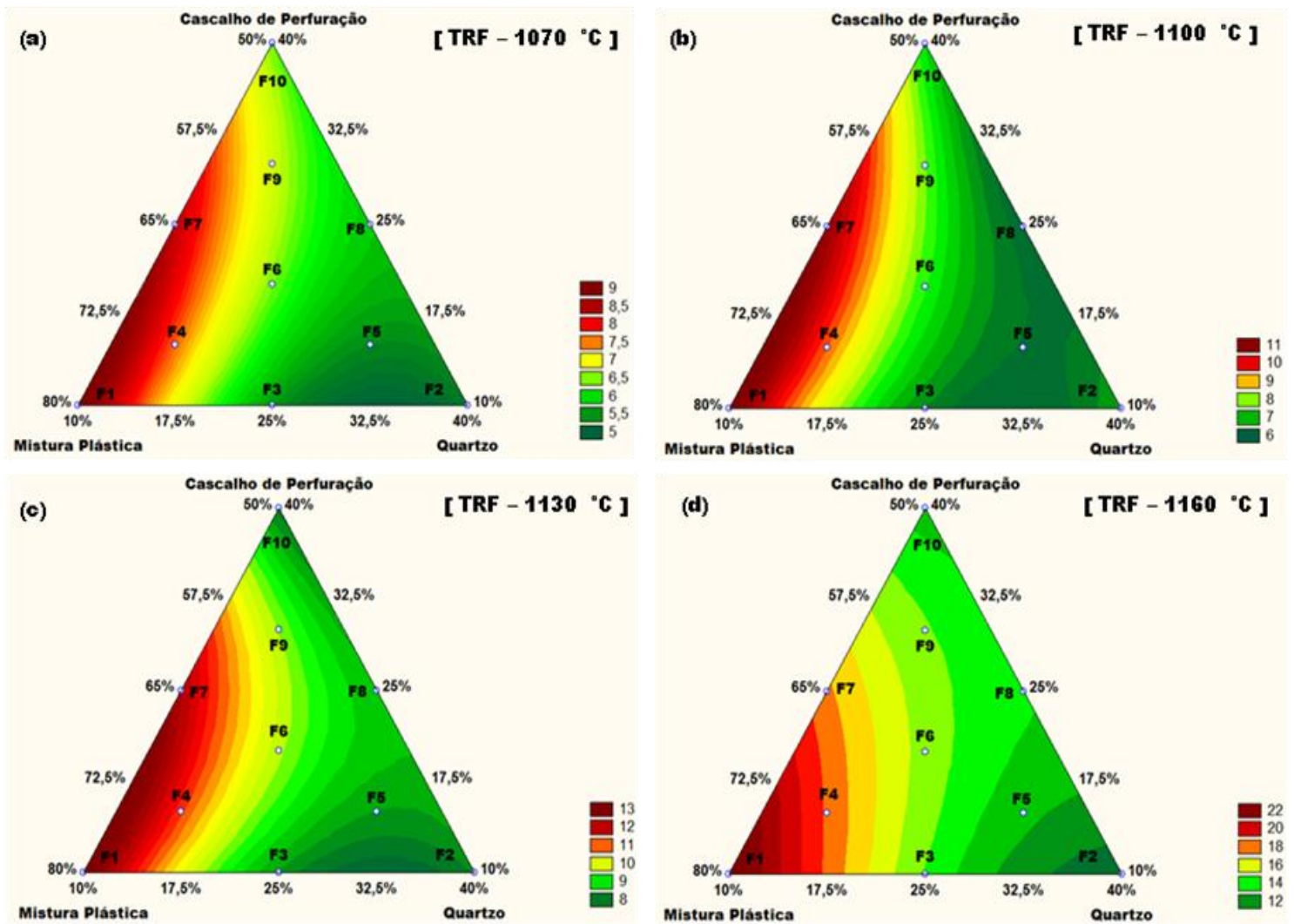


Figura 4.24 – Curvas de Nível para Tensão de Ruptura à Flexão.

Portanto, com o auxílio dos resultados das tabelas, gráficos e curvas de nível das propriedades tecnológicas de Retração Linear de Queima, Absorção de Água e Tensão de Ruptura à Flexão, analisou-se essas dez formulações e um intervalo de quatro temperaturas (1070, 1100, 1130 e 1160 °C) e concluiu-se que apenas as formulações F1, F4 e F7 à temperatura de 1130 °C corroboram com os parâmetros tecnológicos propostos pela norma técnica NBR 13818.

4.3.5 Cor

Conforme se observa visualmente, na Figura 4.25, a análise de cor dos materiais cerâmicos de todas as formulações não apresentaram defeitos estéticos. As colorações das peças ficaram homogêneas e apresentaram praticamente a mesma coloração em tons que variaram de vermelho claro à escuro, salvo para as temperaturas de 1160 °C, em todas as formulações, que apresentou pequenos empenamentos e uma coloração marrom escura.

A coloração vermelha é promovida pela presença do ferro das matrizes argilosas e do talco, de acordo com a análise química. Os outros elementos, além do ferro, combinado ao carbonato, presente no resíduo, não alteraram significativamente a coloração das peças cerâmicas.

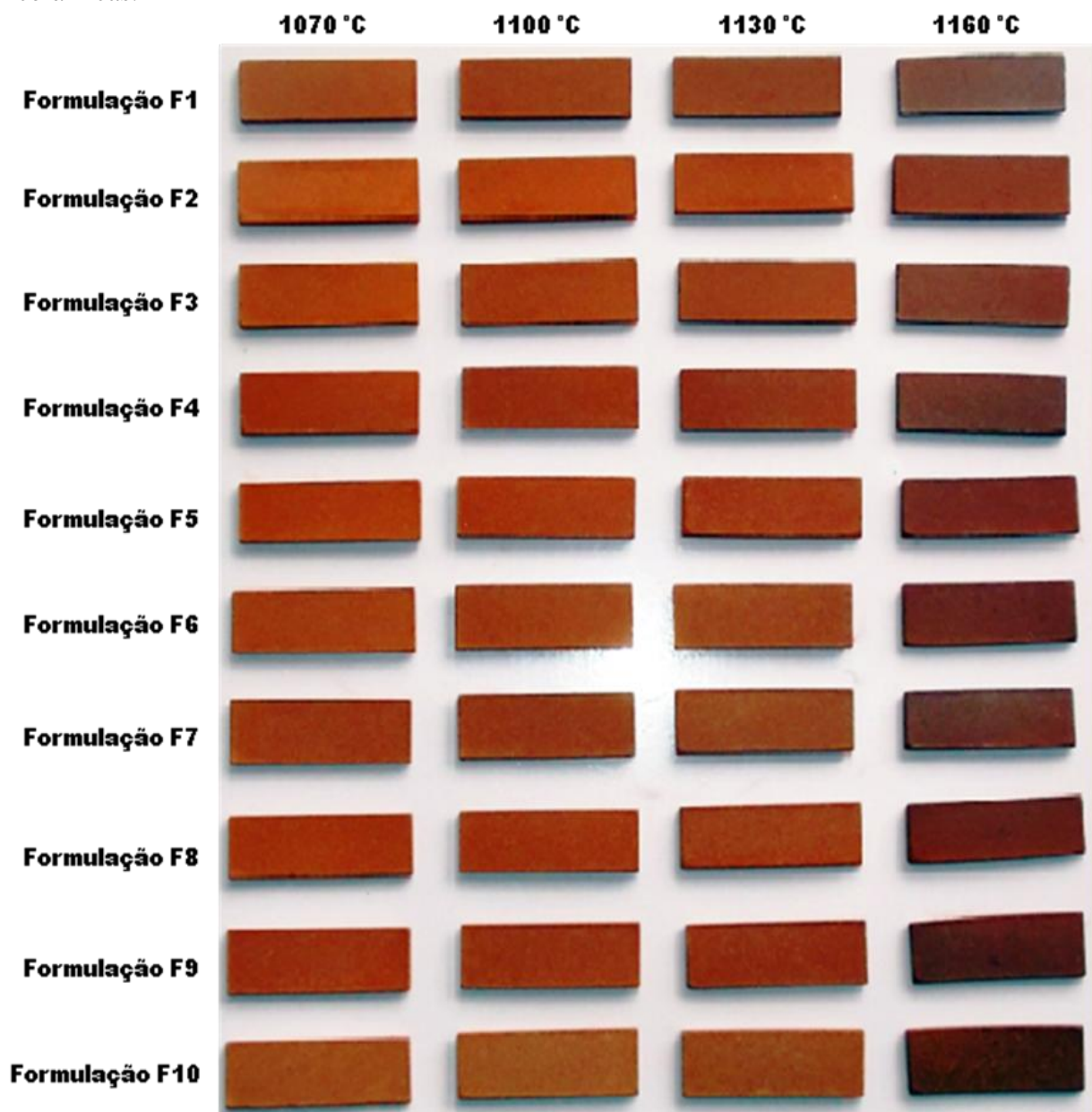


Figura 4.25 – Análise de Cor.

4.4 Curvas de Gresificação das Formulações F1, F4 e F7.

As curvas de gresificação que serão analisadas são das formulações que obtiveram os melhores resultados das propriedades tecnológicas a partir do delineamento de mistura, e ficaram dentro dos padrões normatizados. Essa ferramenta nos proporcionará uma noção de qual o intervalo de temperatura em que as formulações escolhidas alcançarão a faixas de absorção de água admissível e a variação de tamanho desejado, ou seja, onde começarão a densificar. Portanto, foram confeccionados os gráficos que mostram simultaneamente a curvas de RLq e AA, como mostram as figuras 4.26 à 4.28.

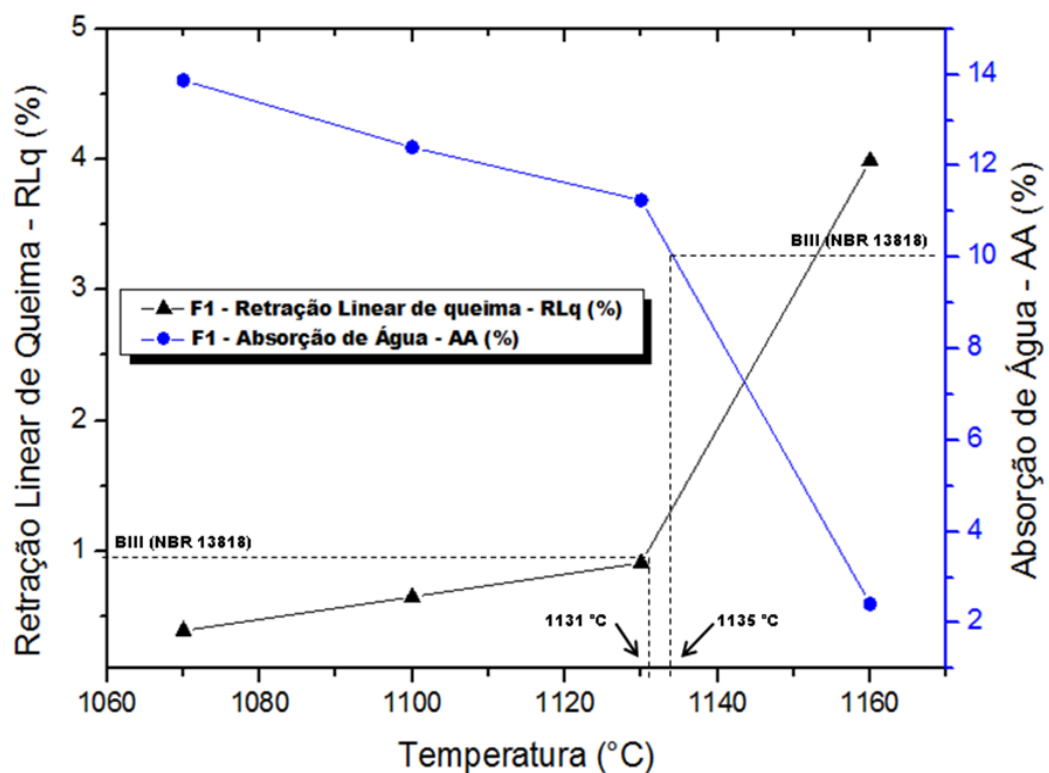


Figura 4.26 – Curva de gresificação da Formulação 1.

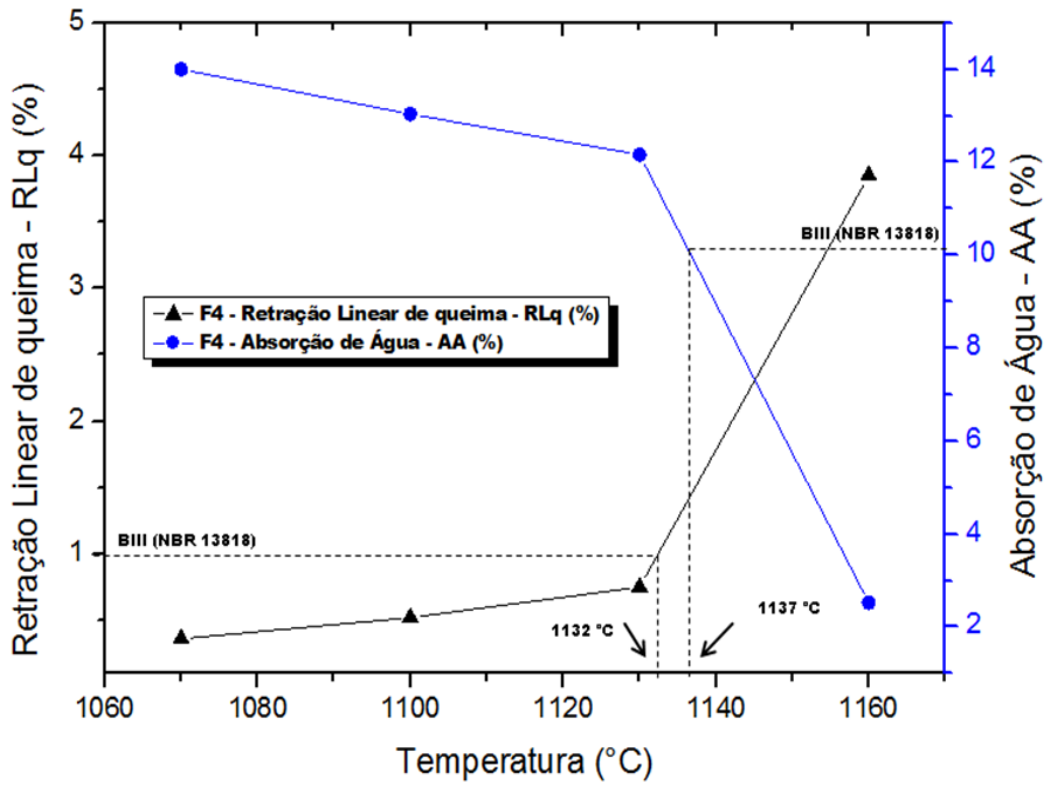


Figura 4.27 – Curva de gresificação da Formulação 4.

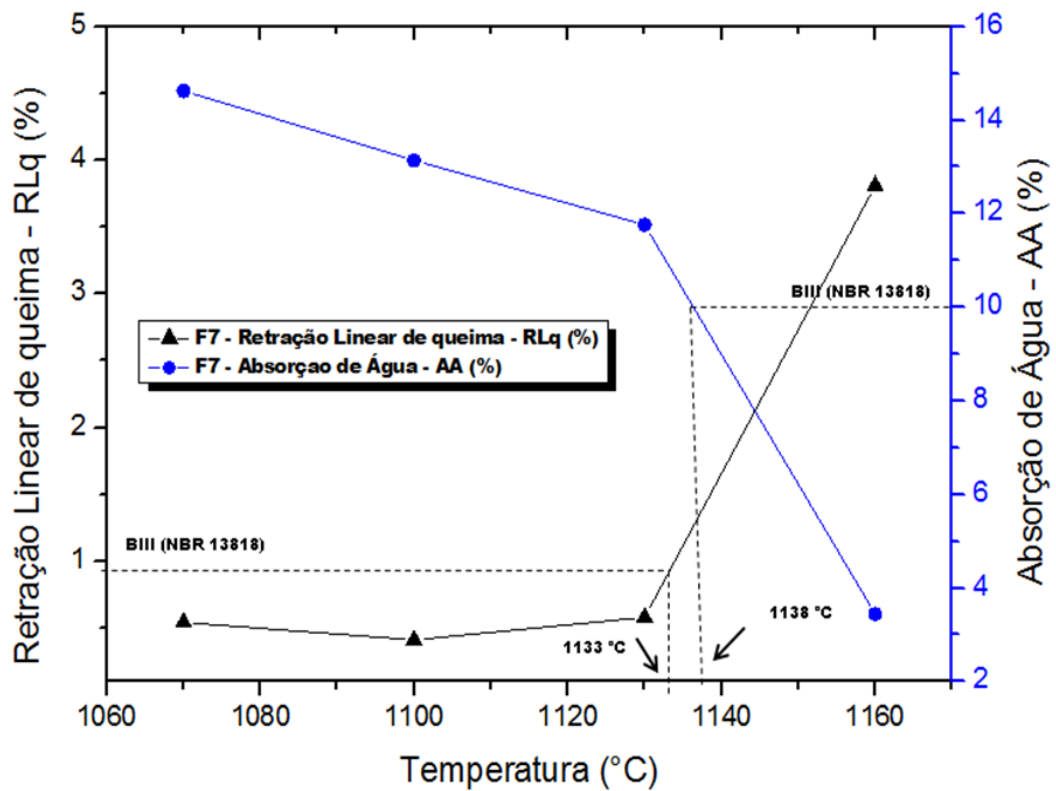


Figura 4.28 – Curva de gresificação da Formulação 7.

A análise dos gráficos de gresificação foi feita levando-se em consideração a absorção de água para o revestimento poroso BIII proposta pela NBR 13818 (10%) e o limite de aceitabilidade de 1% de retração linear de queima para revestimento cerâmico (SOARES, 2010).

Verificou-se que na figura 4.26 a temperatura necessária para se obter 10% de Absorção de Água foi de 1135 °C e 1% de Retração Linear de Queima foi de 1131 °C.

A figura 4.27 mostra que a obtenção de 10% de Absorção de Água ocorreu na temperatura de 1137 °C e 1% de Retração Linear de Queima na temperatura de 1132 °C.

Em seguida, na figura 4.28, a temperatura constatada ao obter os 10% de Absorção de Água foi de 1138 °C e para 1% de Retração Linear de Queima foi de 1133 °C.

Além disso, percebeu-se que a intersecção das curvas, zona de densificação da massa cerâmica, ocorreu entre as temperaturas de 1140 °C e 1150 °C.

Em síntese, com base nessas curvas de gresificação, a zona de interesse térmica para obtenção de produtos cerâmicos de revestimento em ambas as formulações (F1, F2 e F7) ficou no intervalo das temperaturas de 1130 à 1150 °C.

4.5 Análise dos Corpos de Prova Cerâmicos (2º Ciclo Térmico)

Os resultados das curvas de nível do delineamento de mistura serviram como base para escolha da melhor área, formulações F1, F4 e F7, cujo critério estabelecido foi a menor taxa de retração linear para o controle dimensional da peça cerâmica, absorção de água superior a 10% e a tensão de ruptura à flexão igual ou superior a 12 MPa, sugeridos pela NBR 13818.

Logo, a partir dos resultados das curvas de gresificação das formulações citadas acima, observou-se que as temperaturas que atenderam aos critérios normativos ficavam no intervalo de 1130 ° à 1140 °C. Além disso, verificou que para temperaturas um pouco acima de 1140 °C as curvas de retração linear de queima e absorção de água se interceptavam, determinando uma região de boa densificação para peça cerâmica. Portanto, sugeriu-se que o intervalo de temperatura a ser trabalhado no 2º ciclo térmico desta tese seria o de 1130 °C, 1140 °C e 1150 °C.

As taxas de aquecimento que antes era uma rampa única de 10 °C/min até a temperatura de sinterização mudou para duas: A primeira rampa ficou variando de 15, 20 e 25 °C/min da temperatura ambiente do forno até 600 °C, intervalo térmico onde não ocorreram transformações significativas nas massas das formulações comprovado pelo ensaio de dilatométrica. E a segunda rampa permaneceu os 10 °C/min anteriores até a temperatura de sinterização.

O objetivo dessas taxas foi de acelerar o processo de queima e obter ganhos energéticos. Nesse meio tempo, confeccionou outros corpos de prova para ser submetidos a novas temperaturas e taxas de aquecimento utilizando o planejamento fatorial através do software estatística 7.

A tabela 4.9 mostra os resultados dos ensaios cerâmicos das propriedades tecnológicas (RLq, AA e TRF) das formulações F1, F4 e F7 em função de três temperaturas e taxas de aquecimentos. A partir desta tabela foram construídos as superfícies de resposta, as curvas de nível e os diagramas de pareto que relaciona fatores do processo como temperatura e taxa de aquecimento (variáveis independentes) com cada propriedade tecnológica (variáveis dependentes).

Tabela 4.9 – Propriedades Tecnológicas para formulações F1, F4 e F7 (2° Ciclo Térmico).

Retração Linear - RL (%) / DP - Desvio Padrão			
*Queimas	Formulação 1	Formulação 4	Formulação 7
1130 °C - Taxa de Aq. 1(a)	0,80 / ±0,04	0,78 / ±0,06	0,59 / ±0,02
1130 °C - Taxa de Aq. 1(b)	0,86 / ±0,04	0,77 / ±0,02	0,61 / ±0,01
1130 °C - Taxa de Aq. 1(c)	0,88 / ±0,09	0,85 / ±0,04	0,57 / ±0,01
1140 °C - Taxa de Aq. 1(a)	1,67 / ±0,07	1,35 / ±0,04	1,24 / ±0,02
1140 °C - Taxa de Aq. 1(b)	1,69 / ±0,07	1,37 / ±0,04	1,28 / ±0,04
1140 °C - Taxa de Aq. 1(c)	1,72 / ±0,10	1,43 / ±0,03	1,33 / ±0,02
1150 °C - Taxa de Aq. 1(a)	2,51 / ±0,05	2,23 / ±0,04	2,08 / ±0,05
1150 °C - Taxa de Aq. 1(b)	2,58 / ±0,04	2,19 / ±0,03	2,14 / ±0,02
1150 °C - Taxa de Aq. 1(c)	2,62 / ±0,03	2,35 / ±0,04	2,16 / ±0,02
Absorção de Água - AA (%) / DP - Desvio Padrão			
*Queimas	Formulação 1	Formulação 4	Formulação 7
1130 °C - Taxa de Aq. 1(a)	7,49 / ±0,08	10,28 / ±0,02	12,60 / ±0,18
1130 °C - Taxa de Aq. 1(b)	7,45 / ±0,06	10,15 / ±0,01	11,58 / ±0,07
1130 °C - Taxa de Aq. 1(c)	7,39 / ±0,10	10,07 / ±0,04	11,49 / ±0,07
1140 °C - Taxa de Aq. 1(a)	6,80 / ±0,10	7,47 / ±0,08	11,35 / ±0,08
1140 °C - Taxa de Aq. 1(b)	6,10 / ±0,01	7,43 / ±0,02	10,88 / ±0,02
1140 °C - Taxa de Aq. 1(c)	5,98 / ±0,07	7,26 / ±0,01	10,48 / ±0,03
1150 °C - Taxa de Aq. 1(a)	5,17 / ±0,01	5,17 / ±0,02	8,25 / ±0,06
1150 °C - Taxa de Aq. 1(b)	4,84 / ±0,09	5,05 / ±0,04	7,97 / ±0,03
1150 °C - Taxa de Aq. 1(c)	4,05 / ±0,05	4,99 / ±0,09	6,76 / ±0,06
Tensão de Ruptura à Flexão - TRF (Mpa) / DP - Desvio Padrão			
*Queimas	Formulação 1	Formulação 4	Formulação 7
1130 °C - Taxa de Aq. 1(a)	16,41 / ±0,11	12,41 / ±0,04	12,69 / ±0,07
1130 °C - Taxa de Aq. 1(b)	16,88 / ±0,08	13,98 / ±0,08	12,93 / ±0,06
1130 °C - Taxa de Aq. 1(c)	17,04 / ±0,13	16,38 / ±0,24	13,67 / ±0,15
1140 °C - Taxa de Aq. 1(a)	20,13 / ±0,17	16,40 / ±0,08	14,14 / ±0,13
1140 °C - Taxa de Aq. 1(b)	21,38 / ±0,07	19,15 / ±0,07	15,15 / ±0,10
1140 °C - Taxa de Aq. 1(c)	23,69 / ±0,07	19,46 / ±0,08	17,59 / ±0,19
1150 °C - Taxa de Aq. 1(a)	24,63 / ±0,12	22,43 / ±0,17	20,96 / ±0,05
1150 °C - Taxa de Aq. 1(b)	26,68 / ±0,14	25,65 / ±0,11	21,75 / ±0,33
1150 °C - Taxa de Aq. 1(c)	27,88 / ±0,15	26,61 / ±0,22	22,98 / ±0,11
*Queimas			
Taxa de Aq.1(a) - 1ª Rampa (15 °C/min até 600 °C); 2ª Rampa (10 °C/min até a Temperatura recomendada) 10 minutos de patamar			
Taxa de Aq.1(b) - 1ª Rampa (20 °C/min até 600 °C); 2ª Rampa (10 °C/min até a Temperatura recomendada) 10 minutos de patamar			
Taxa de Aq.1(c) - 1ª Rampa (25 °C/min até 600 °C); 2ª Rampa (10 °C/min até a Temperatura recomendada) 10 minutos de patamar			

O modelo matemático escolhido para representar cada uma das respostas, foi o linear. O critério para escolha do modelo teve como base os valores de R^2 , que demonstram o quanto o modelo é representativo, considerando as estimativas de R^2 mais próximas de um.

A Tabela 4.10 apresenta as equações que representam a Retração Linear de queima (RLq), Absorção de Água (AA) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) após tratamento estatístico e seus respectivos R^2 .

Tabela 4.10 – Equações matemáticas para o planejamento fatorial.

Formulações	Equações (Modelo Linear)	R^2
Formulação 1	$RLq = 1,7465 + 0,048125*T + 0,864375*Ta_q + 0,008125*T*Ta_q + 0$	0,9421
Formulação 1	$AA = 6,03935 - 0,3054375*T - 1,4145625*Ta_q - 0,2529375*T*Ta_q + 0$	0,9778
Formulação 1	$TRF = 21,468 + 0,968125*T + 4,765625*Ta_q + 0,655625*T*Ta_q + 0$	0,9899
Formulação 4	$RLq = 1,516 + 0,0475*T + 0,7375*Ta_q + 0,0125*T*Ta_q + 0$	0,9790
Formulação 4	$AA = 7,2295 - 0,5475*T - 2,09625*Ta_q + 0,4575*T*Ta_q + 0$	0,9869
Formulação 4	$TRF = 19,3985 + 2,03625*T + 5,065*Ta_q + 0,05125*T*Ta_q + 0$	0,9784
Formulação 7	$RLq = 1,336 + 0,015*T + 0,77*Ta_q + 0,025*T*Ta_q + 0$	0,9982
Formulação 7	$AA = 9,9955 - 0,65125*T - 2,27125*Ta_q - 0,09625*T*Ta_q + 0$	0,9564
Formulação 7	$TRF = 17,1 + 0,7625*T + 4,38125*Ta_q + 0,24625*T*Ta_q + 0$	0,9437

Onde: T e Ta_q são respectivamente a Temperatura e a Taxa de Aquecimento.

As equações podem prever resultados dos ensaios cerâmicos para outras formulações, para processos descritos conforme o planejamento desta tese.

4.5.1 Análise dos gráficos do Planejamento Fatorial para formulação F1.

O gráfico para formulação F1, figura 4.29(a) e (b), mostra a superfície de resposta e sua projeção através de curvas de nível. Observa-se que a região de maior retração linear de queima é a de coloração vermelha, localizada na parte superior à direita da figura 4.29(b), indicando que à medida que se eleva a temperatura e a taxa de aquecimento, a peça cerâmica tem sua retração linear de queima aumentada. Mas, caso deseje-se obter produtos cerâmicos com maior estabilidade dimensional, a melhor localização no gráfico para produção desses produtos se encontram na região verde, ou seja, na menor temperatura e taxa de aquecimento. Analisando o diagrama de Pareto, figura 4.29(c), percebe-se que a taxa de aquecimento foi o fator que mais contribuiu, maior que 95% de confiança, para aumento da retração linear de queima na formulação F1.

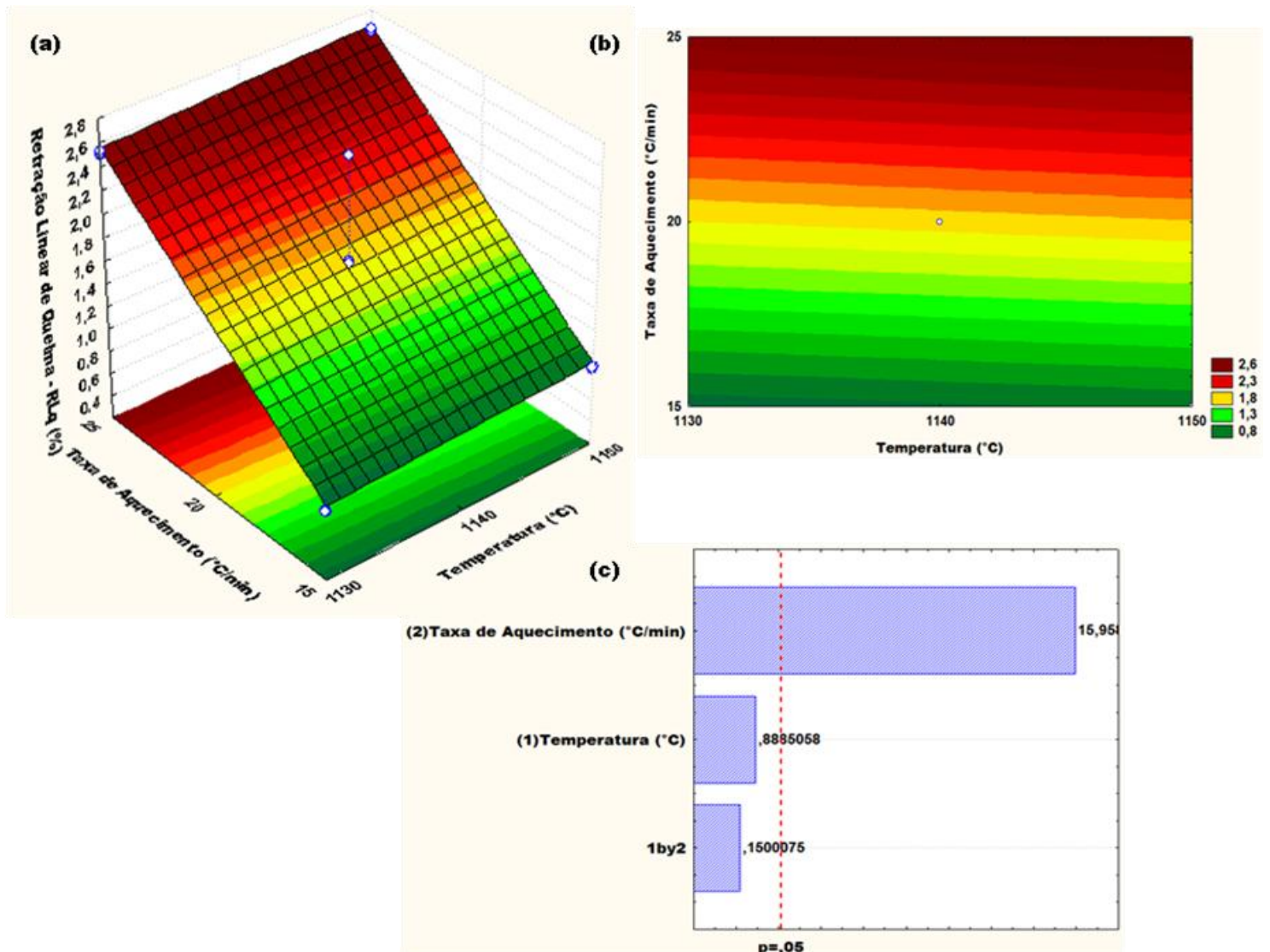


Figura 4.29 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de Pareto (c) para a variação da retração linear em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F1.

No caso da figura 4.30(b) para Absorção de Água (AA), a região de interesse tecnológico para revestimento cerâmico está entre as curvas de nível de cor laranja e vermelha, respectivamente na faixa de 6% à 8% de AA, limite proposto pela NBR 13818 para revestimento cerâmico semiporoso BIIb e nas curvas de nível de cor verde, na faixa de 3% à 6% de AA, semigrês BIIa. Ao analisar o diagrama de Pareto, figura 4.30(c), a taxa de aquecimento, a temperatura e a interação entre os dois fatores apresentaram significância acima de 95% de confiança. Motivo pelo qual o dado numérico do diagrama de Pareto estarem com os sinais negativos é devido a diminuição da AA em virtude do aumento dos fatores temperatura e taxa de aquecimento.

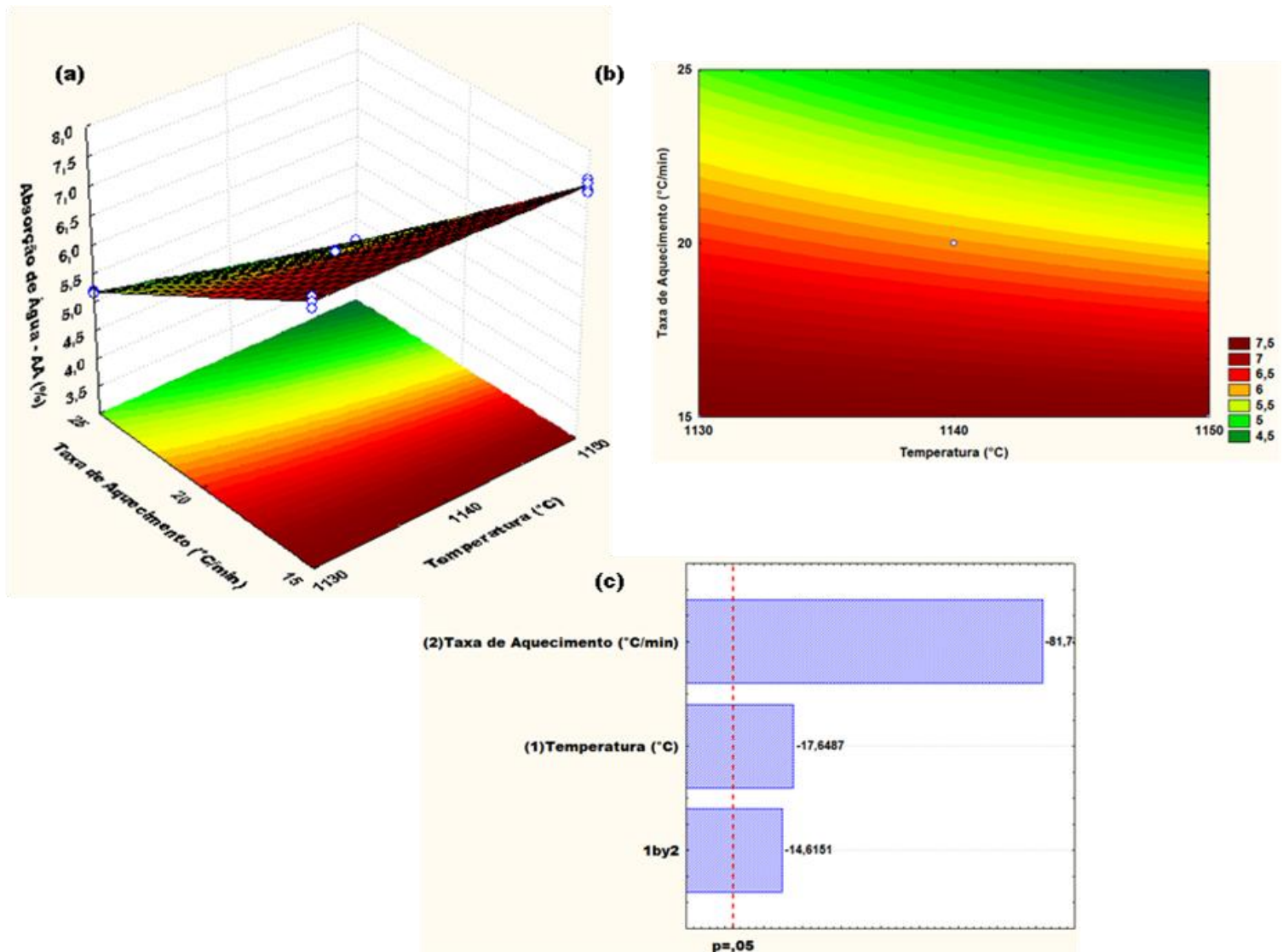


Figura 4.30 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de Pareto (c) para a variação da absorção de água em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F1.

A figura 4.31(a) e (b) indicam que para a Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) os maiores valores são obtidos nas regiões com maiores temperaturas de sinterização e maiores taxas de aquecimento. Analisando as curvas de nível da figura 4.31(b), percebe-se que a região para obtenção de produtos cerâmicos que atendam a NBR 13818, mais especificamente o produto semiporo BIIb, fica na região central do gráfico, entre as curvas de nível de coloração verde claro e laranja, onde a TRF está entre 18 e 22 MPa. Na região superior à direita entre as curvas de nível de cor vermelha, encontra-se TRF maiores que 22 MPa, TRF usual para produtos semigrês BIIa. O diagrama de Pareto, figura 4.31(c), demonstra que a taxa de aquecimento foi o fator que apresentou a maior influência

significativa, dentre os outros, ou seja, o aumento da taxa contribuiu para a elevação da tensão de ruptura à flexão na formulação F1.

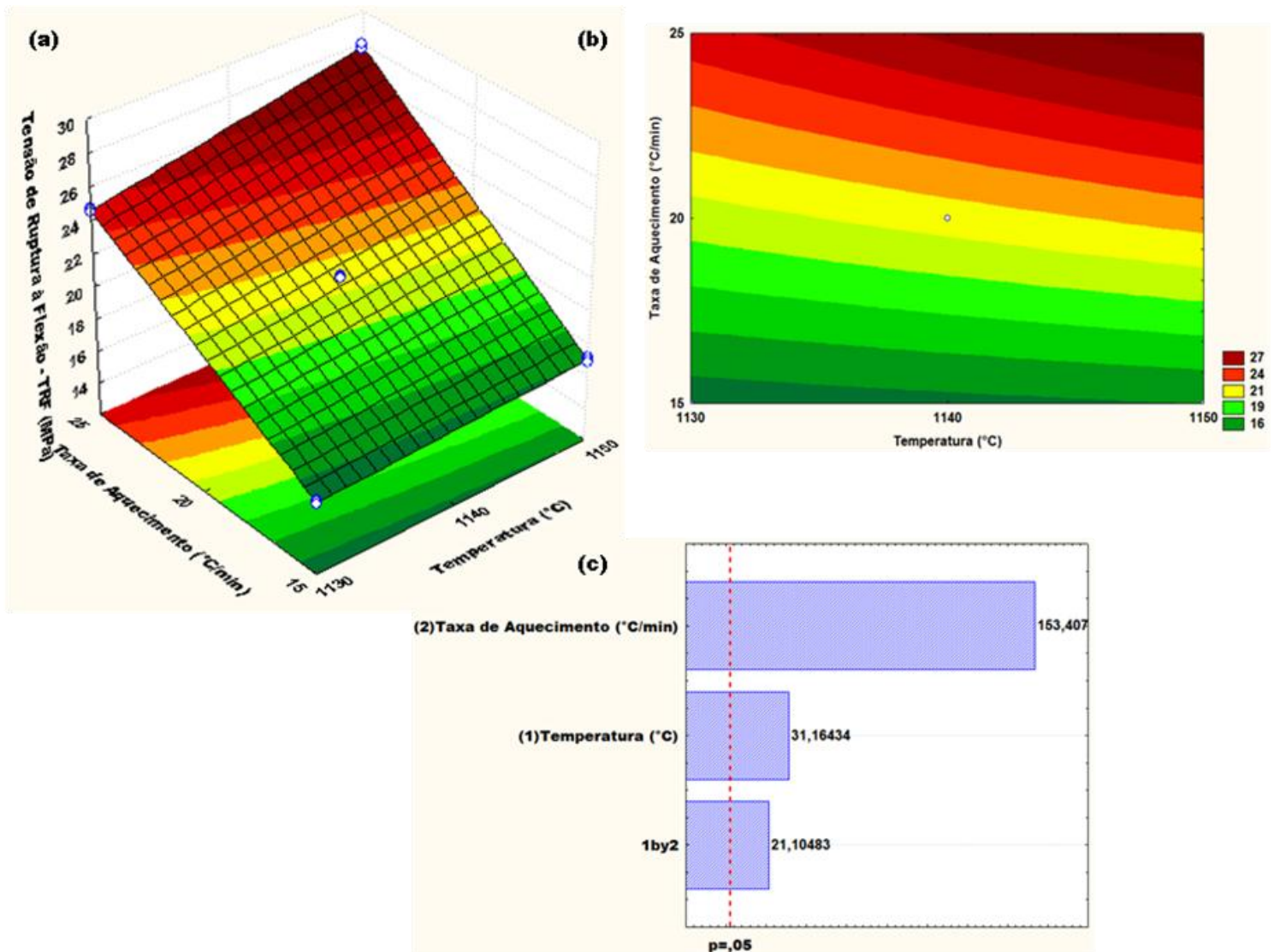


Figura 4.31 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da tensão de ruptura à flexão em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F1.

4.5.2 Análise dos gráficos do Planejamento Fatorial para formulação F4.

O comportamento da retração linear de queima (RLq) para formulação F4 foi bastante parecido com o da formulação F1, ambas obtiveram RLq que tenderam suas estabilidades dimensionais para regiões localizadas no gráfico onde as curvas de nível apresentavam a coloração verde. Mas observando as legendas da figura 4.32(a) e (b), verificou-se que a formulação F4 obteve menor retração linear que a formulação F1, pois possuía em suas proporções mássicas menor quantidade de elementos fundentes. A análise

do diagrama de pareto, na figura 4.32(c), verificou que os efeitos contribuintes acima dos 95% de confiança foram os da taxa de aquecimento e o da temperatura.

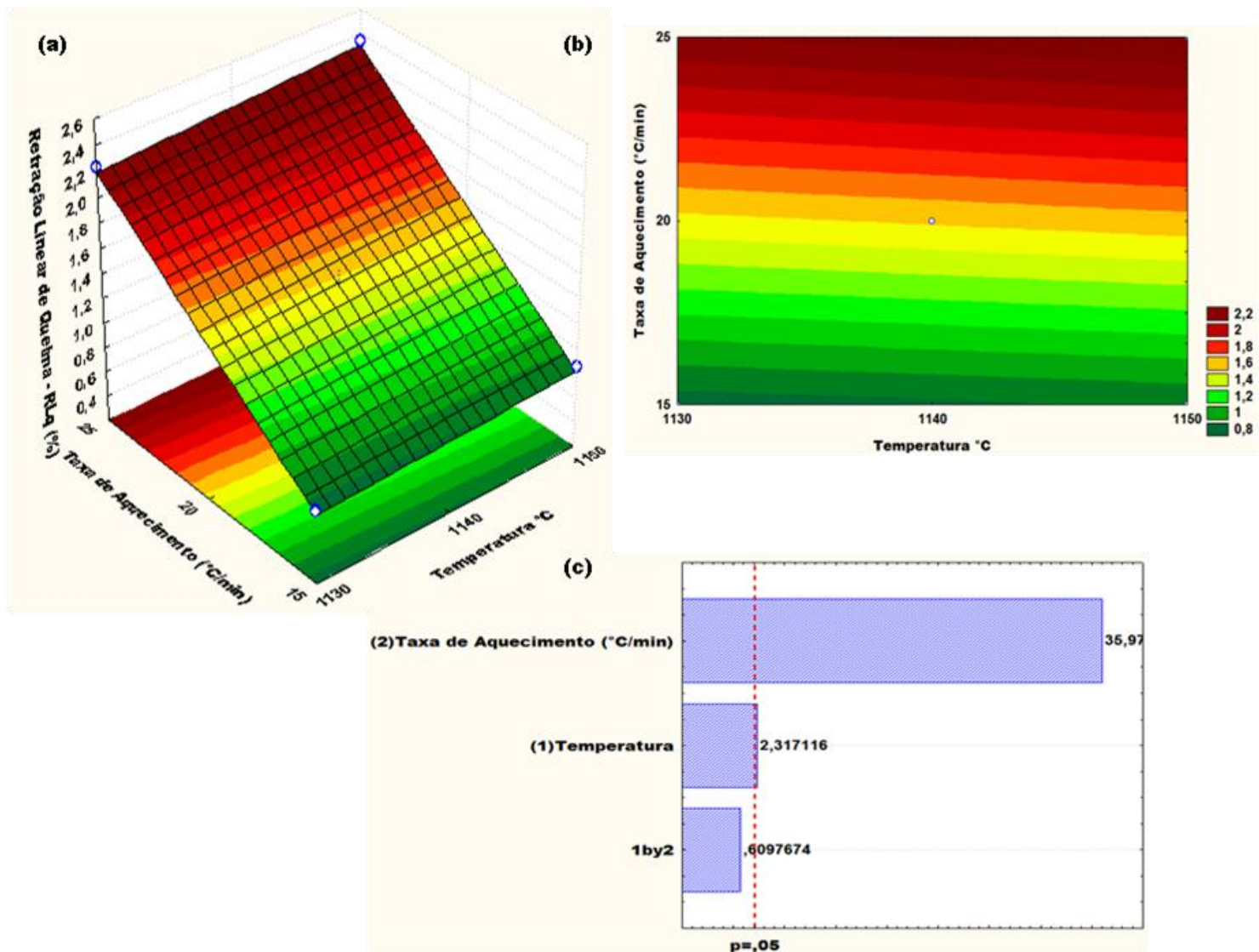


Figura 4.32 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da retração linear em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F4.

Na figura 4.33(a) e (b) para Absorção de Água (AA), a região de interesse tecnológico para revestimento cerâmico semigrês BIIa, na faixa de 3% à 6% de AA, encontra-se na parte superior direita do gráfico entre as curvas de nível de coloração verde escuro. O semiporoso BIIb está entre as curvas de nível de cor verde claro e laranja, respectivamente na faixa de 6% à 8% de AA, no centro do gráfico da figura 4.33(b). Observando as curvas de nível de coloração vermelha posicionadas no sentido inferior esquerdo do gráfico, para a temperatura 1130 °C e taxa de aquecimento de 15 °C/min, há uma pequena região de interesse para revestimento poroso BIII, pois se encontra AA igual e

superior aos 10% propostos pela NBR 13818. Ao analisar o diagrama de pareto, figura 4.33(c), a taxa de aquecimento, a temperatura e a interação entre os dois fatores, apresentaram significância acima de 95% de confiança. A taxa de aquecimento ficou como o fator de maior evidência em relação aos outros, pois foi o que mais contribuiu para a diminuição da AA da formulação F4.

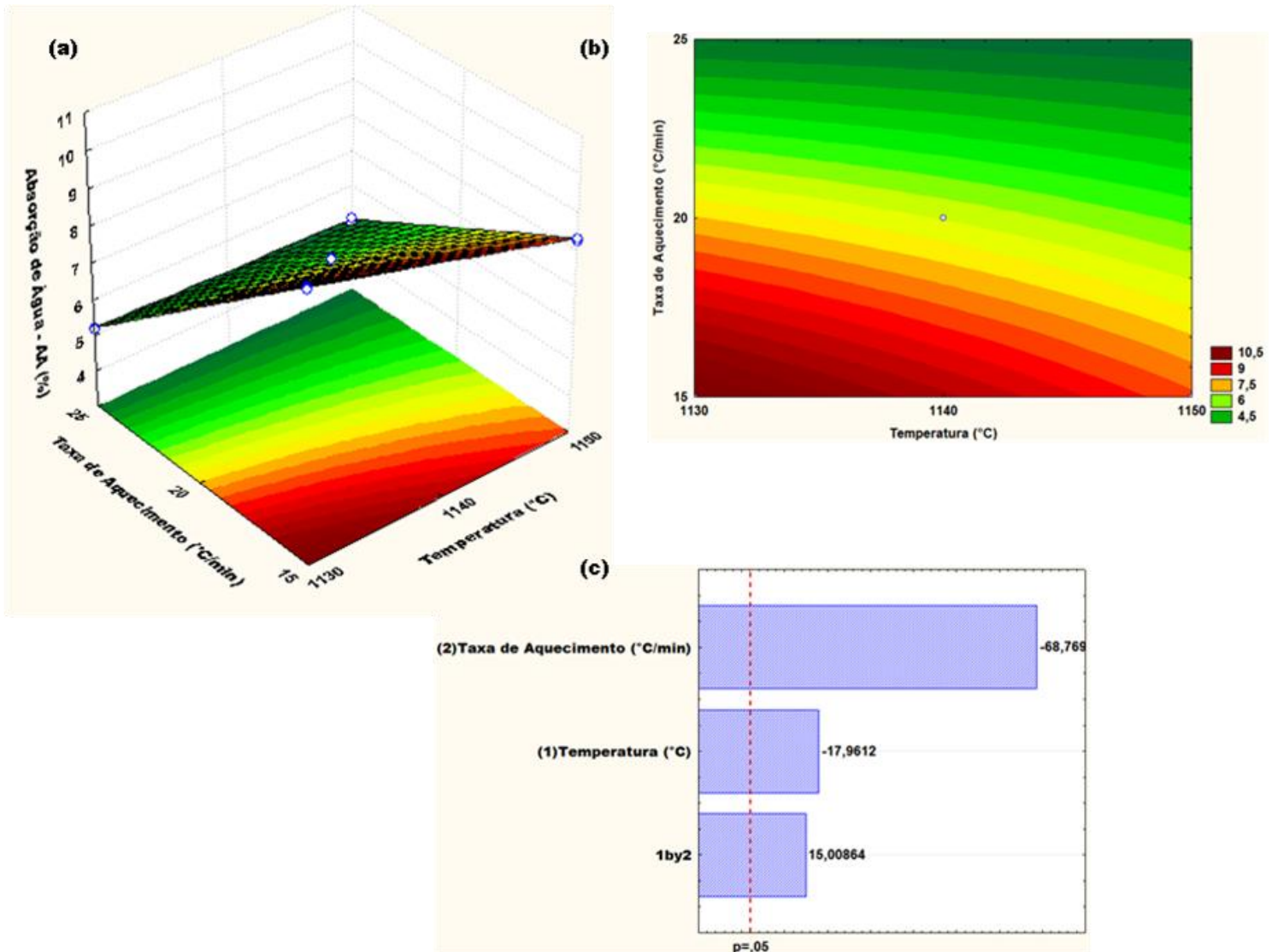


Figura 4.33 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação de absorção de água em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F4.

A figura 4.34(a) e (b) indicam três regiões de interesse tecnológico localizadas no gráfico. A primeira ficou no sentido superior direito entre as curvas de nível de cor vermelha, encontra-se TRF maiores que 22 MPa, TRF usual para produtos semigrês BIIa. Analisando a segunda região, percebe-se que o espaço de interesse fica entre as curvas de nível de coloração verde claro e laranja onde apresenta o intervalo de 18 à 22 MPa, TRF

usual para produtos cerâmicos semiporoso BIIb. A terceira ficou no sentido inferior esquerdo, para a temperatura 1130 °C e taxa de aquecimento de 15 °C/min, corroborando com a mesma região de maior Absorção de Água (gráfico anterior) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) acima dos 12 MPa propostos pela NBR 13818 para obtenção do produto cerâmico BIII. O diagrama de pareto, figura 4.34(c), demonstra que a taxa de aquecimento foi o fator que apresentou a maior influência significativa dentre os outros fatores, visto que o aumento da taxa de aquecimento contribuiu para a elevação da TRF na formulação F4.

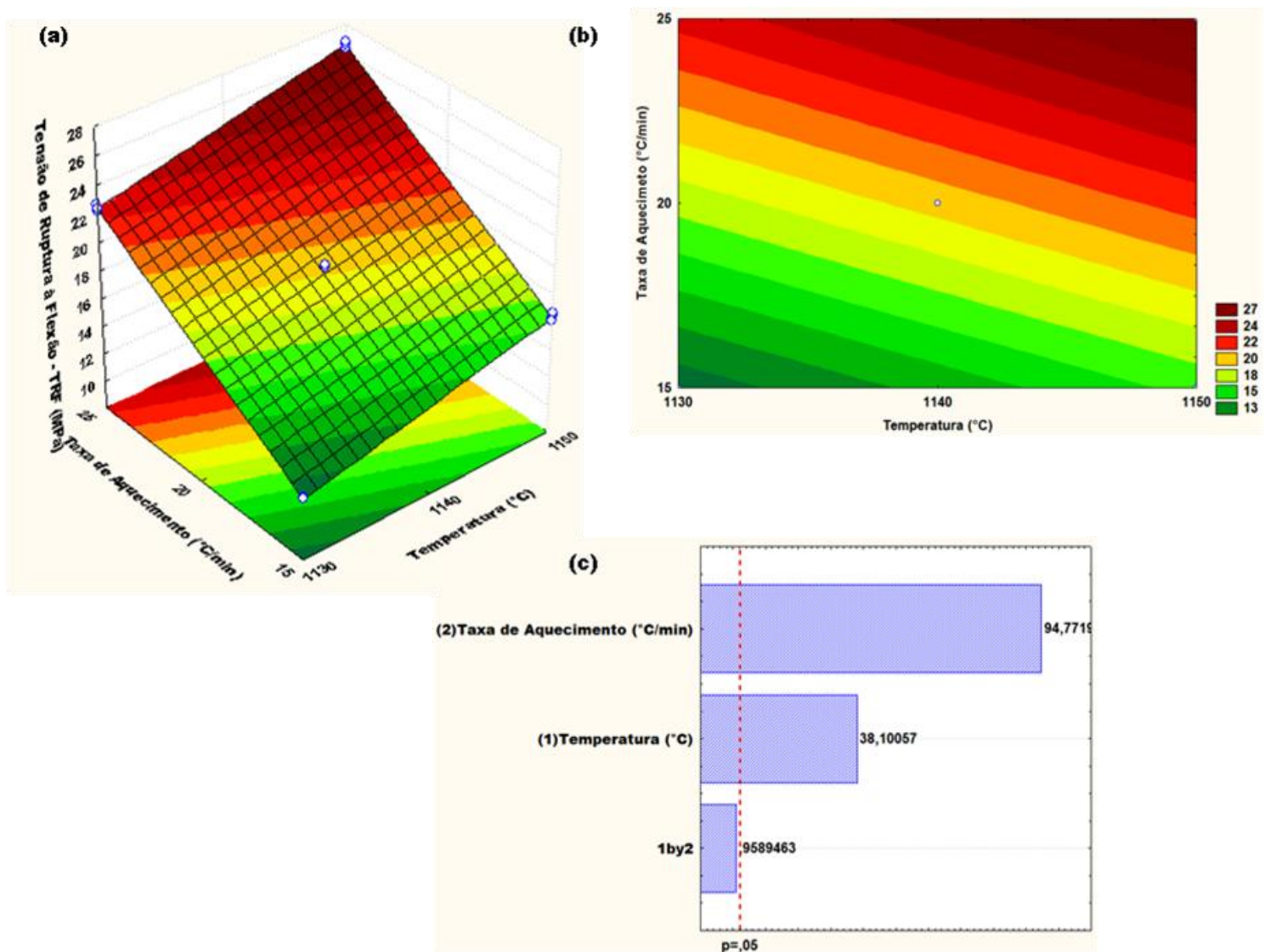


Figura 4.34 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação de tensão de ruptura à flexão em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F4.

4.5.3 Análise dos gráficos do Planejamento Fatorial para formulação F7.

A retração linear de queima (RLq) para todas as formulações estudadas no planejamento fatorial foram bastante parecidas. Mas de acordo com a hierarquia das RLq segue a sequência obtida pela formulação $F1 > F4 > F7$. Esse comportamento foi diretamente ligado à quantidade de elementos fundentes que se encontravam na mistura plástica de cada formulação. Observando a figura 4.35(b) para a formulação F7, verificou-se que a região das curvas de nível da cor verde claro (centro do gráfico) seguindo para a cor verde escuro (base do gráfico) é onde se localiza a região de maior probabilidade de obter uma peça cerâmica de estabilidade dimensional. A análise do diagrama de pareto, na figura 4.35(c), verificou que todos os efeitos ficaram dentro dos 95% de confiança, com destaque para a taxa de aquecimento e a interação entre taxas/temperaturas.

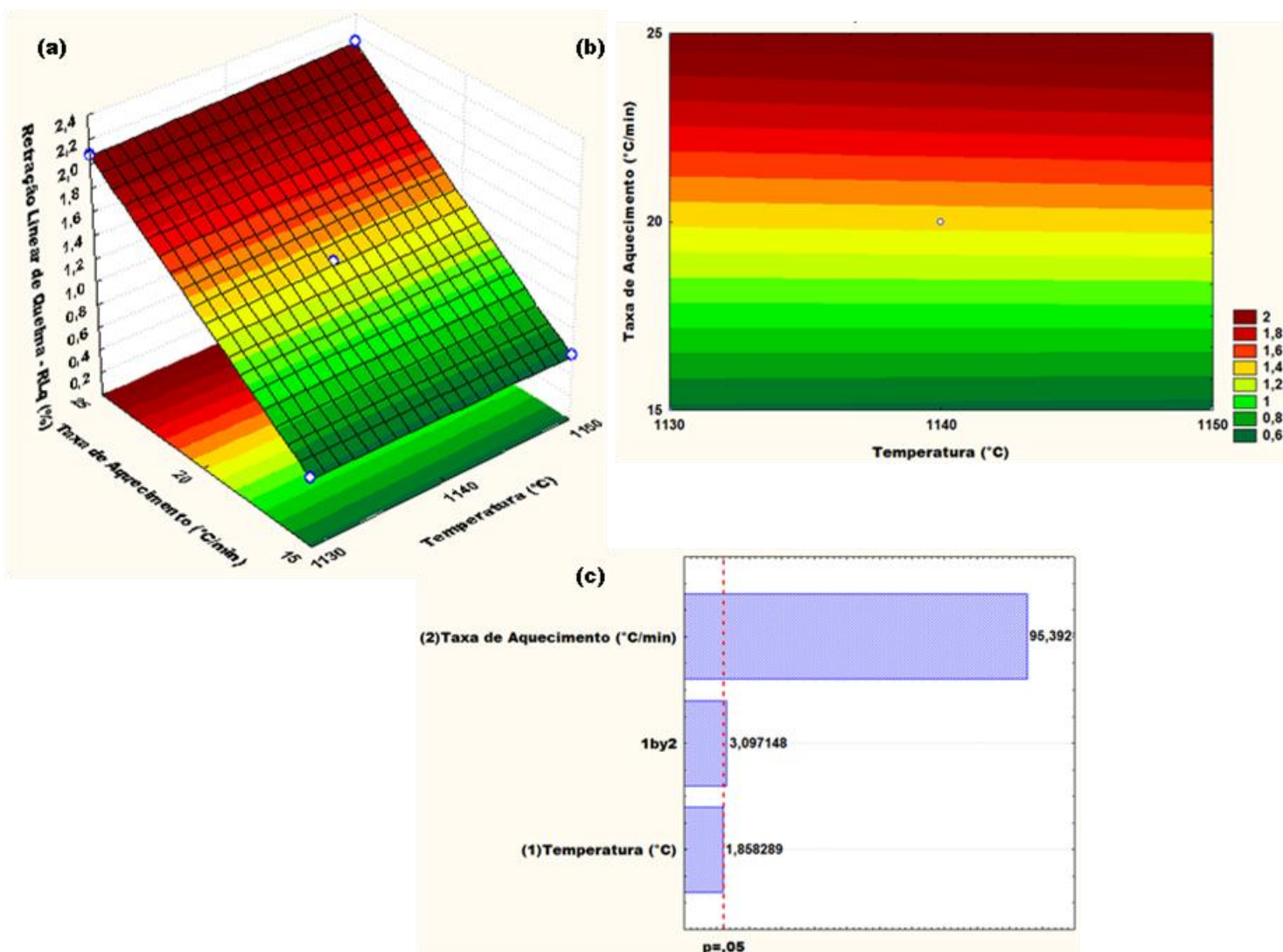


Figura 4.35 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da retração linear de queima em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F7.

No caso da figura 4.36(a) e (b) para Absorção de Água (AA), haverá um espaço restrito de interesse tecnológico para revestimento cerâmico semiporoso BIIb, pois há apenas uma pequena região de curvas de coloração verde escuro localizada na parte superior direita do gráfico que se enquadra no parâmetro normativo. A partir da região entre as curvas de nível de cor amarela (centro do gráfico) e coloração vermelha no sentido inferior esquerdo, para a temperatura 1130 °C e taxa de aquecimento de 15 °C/min, há uma grande região de interesse para revestimento poroso BIII, pois se encontra AA igual e superior aos 10% propostos pela NBR 13818. Ao analisar o diagrama de pareto, figura 4.36(c), observou que a taxa de aquecimento e a temperatura contribuíram para a diminuição da absorção de água e sua significância ficou acima de 95% de confiança. Com destaque para taxa de aquecimento como o fator de maior evidência em relação aos outros fatores.

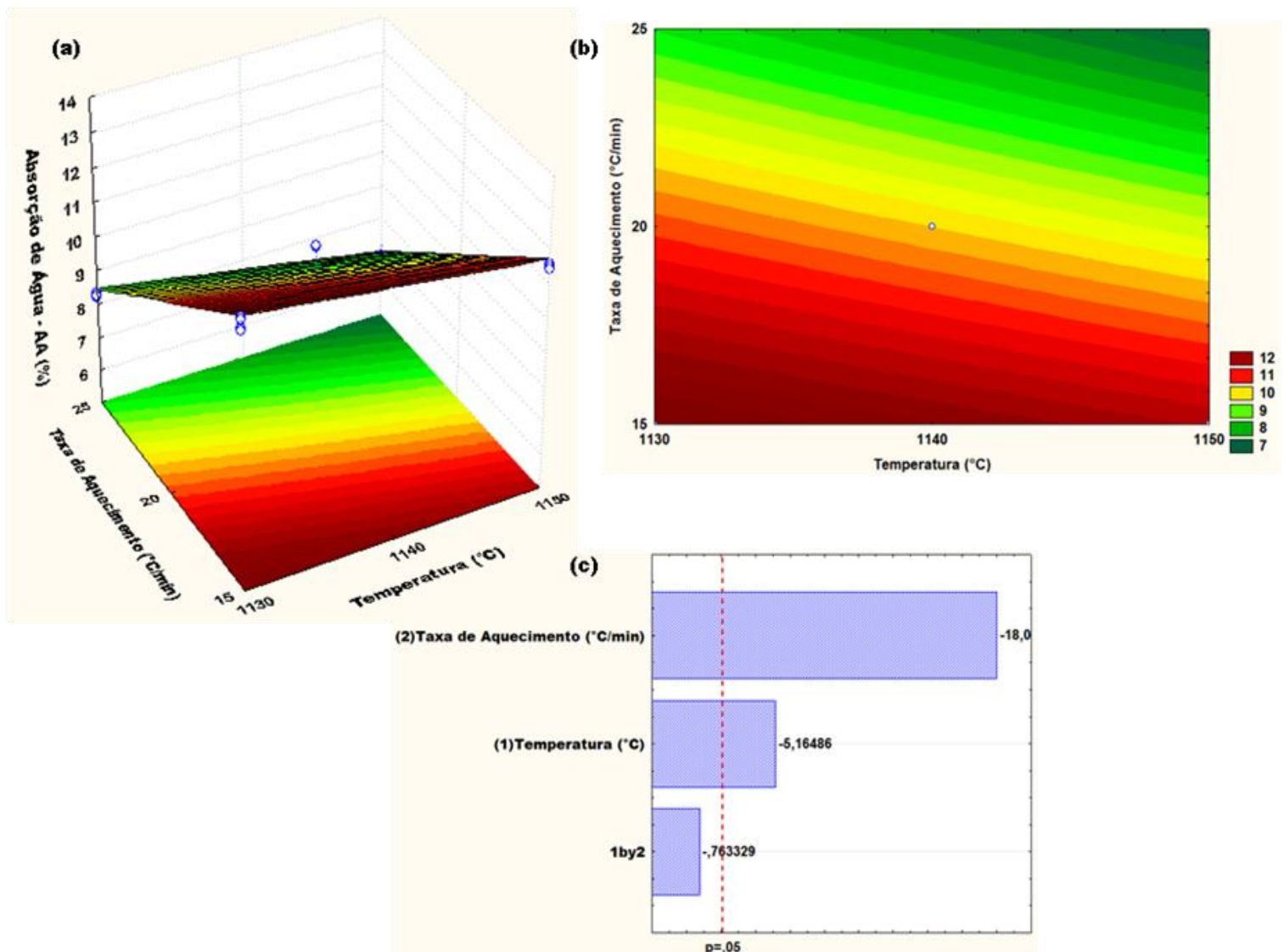


Figura 4.36 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de pareto (c) para a variação da absorção de água em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F7.

A figura 4.37(a) e (b) indicou como a maior área de interesse tecnológico a região localizada entre as curvas de nível de coloração laranja (centro do gráfico) e as curvas de cor verde escura para obtenção do produto cerâmico poroso BIII, uma vez que as Tensões de Ruptura à Flexão (TRF) encontradas foi igual ou superior aos 10% propostos pela NBR 13818. Entre as curvas de nível da coloração laranja e as curvas de cor vermelha escuro, região superior central do gráfico, há uma pequena faixa de TRF que apresenta o intervalo de 18 à 22 MPa, TRF usual para produtos cerâmicos semiporoso BIIb. O diagrama de Pareto, figura 4.37(c), demonstra que a taxa de aquecimento foi o fator que apresentou a maior influência significativa, seguido por temperatura e a interação temperatura/taxa. Logo, percebe-se que o aumento da taxa de aquecimento contribuiu para a elevação da tensão de ruptura à flexão também na formulação F7.

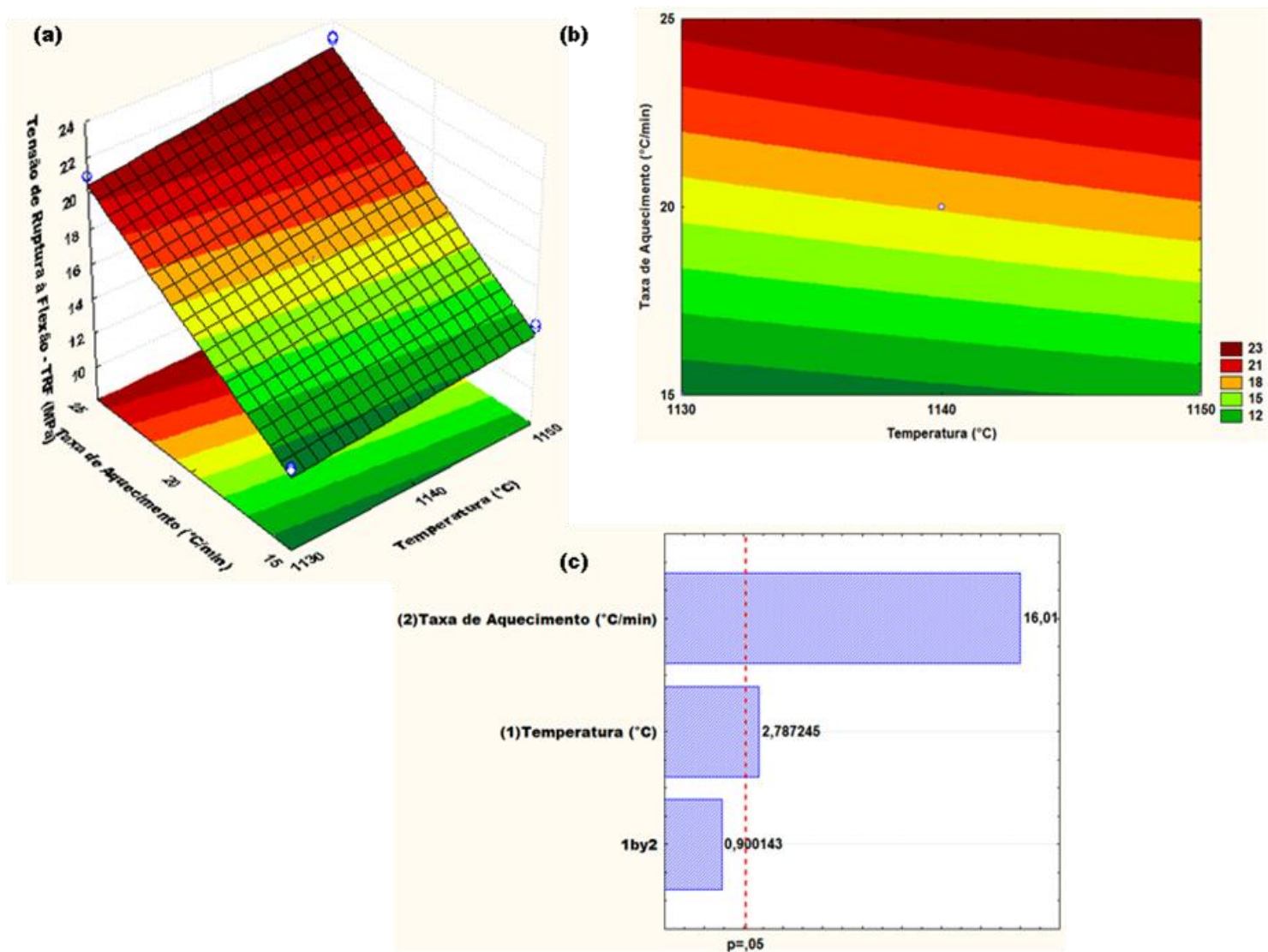


Figura 4.37 – Superfície de resposta (a), Curvas de nível (b) e Diagrama de Pareto (c) para a variação de tensão de ruptura à flexão em função de temperatura e taxa de aquecimento na formulação F7.

4.5.4 Classificação dos produtos cerâmicos obtidos

Após o processo do segundo ciclo térmico estabelecido pelo planejamento fatorial e análise das propriedades tecnológicas, alguns corpos de prova apresentaram características que satisfaziam as especificações propostas pela NBR 13818 para produtos de revestimento cerâmico tipo semigrês BIIa e semiporo BIIb, além do poroso BIII existente no primeiro ciclo térmico para as formulações F1, F4 e F7.

Com o auxílio dos dados empíricos da tabela 4.9 e dos gráficos do planejamento fatorial das propriedades tecnológicas das três formulações citadas, confeccionou-se uma tabela 4.11, que determina os produtos obtidos para cada formulação estudada e suas respectivas queimas através da observação das especificações propostas pela NBR 13818.

Tabela 4.11 – Obtenção dos produtos cerâmicos

Produtos Cerâmico Obtidos			
Queimas	Formulação 1	Formulação 4	Formulação 7
1130 °C - Taxa de Aq. 1(a)	*Nd	Poroso BIII	Poroso BIII
1130 °C - Taxa de Aq. 1(b)	*Nd	Poroso BIII	Poroso BIII
1130 °C - Taxa de Aq. 1(c)	*Nd	Poroso BIII	Poroso BIII
1140 °C - Taxa de Aq. 1(a)	Semiporoso BIIb	*Nd	Poroso BIII
1140 °C - Taxa de Aq. 1(b)	Semiporoso BIIb	*Nd	Poroso BIII
1140 °C - Taxa de Aq. 1(c)	*Nd	Semiporoso BIIb	Poroso BIII
1150 °C - Taxa de Aq. 1(a)	Semigrês BIIa	Semigrês BIIa	*Nd
1150 °C - Taxa de Aq. 1(b)	Semigrês BIIa	Semigrês BIIa	Semiporoso BIIb
1150 °C - Taxa de Aq. 1(c)	Semigrês BIIa	Semigrês BIIa	Semiporoso BIIb
*Nd - Não definido pela NBR 13818			
Semigrês BIIa - 3% < Absorção de Água ≤ 6% - Tensão de Ruptura à Flexão ≥ 22 MPa - NBR 13818			
Semiposo BIIb - 6% < Absorção de Água ≤ 8% - Tensão de Ruptura à Flexão ≥ 18 MPa - NBR 13818			
Poroso BIII - Absorção de Água > 10% - Tensão de Ruptura à Flexão ≥ 12 MPa - NBR 13818			

De acordo com a tabela 4.11, a formulação F1 apresentou o produto cerâmico semigrês e semiporoso. A formulação F4 demonstrou a ocorrência de três produtos cerâmicos, o semigrês, semiporoso e o poroso. Por fim, a formulação F7 apresentou em larga escala o produto cerâmico poroso e em menor quantidade o semiporoso.

4.5.5 Difração de raios X

Os resultados das Difrações de raios X para as formulações F1, F4 e F7 a partir de 110 °C e sinterizadas em temperaturas de 1130 à 1150 °C são apresentados nas figuras 4.38 à 4.40.

Todos os difratogramas das formulações em estudo tem como ponto de partida a observância das fases mineralógicas dos corpos de prova seco à 110 °C, pois com o aumento da temperatura entre 1130 à 1150 °C picos característicos de outras fases podem surgir formando cristais que aumentam a resistência mecânica das peças cerâmicas. Outros picos podem desaparecer, pois com a elevação da temperatura, haverá a saída das moléculas de água da estrutura cristalina destruindo seus arranjos e tornando-os amorfos, caracterizados pela presença dos ruídos que se observam nos gráficos das figuras de 4.38 à 4.40. Alguns picos podem apenas diminuir sua intensidade e permanecerem intactos durante todo o processo de sinterização como é o caso do quartzo. Portanto, os picos destas diferentes fases é quem determinaram as variâncias verificadas nas propriedades tecnológicas das peças cerâmicas.

Na figura 4.38, para a análise da formulação F1 seca à 110 °C as fases mineralógicas presentes foram a caulinita, microclínio, montmorilonita e hematita, provenientes das duas argilas usadas na mistura plástica. Observa-se o pico característico da dolomita, possivelmente derivado do talco que também participou mistura plástica com as argilas. E a presença do pico característico do quartzo.

Para os corpos sinterizados a 1130 °C, duas novas fases mineralógicas surgiram, são elas: a anortita formada a partir da guelenita que se combina com sílica e alumina proveniente da metacaulinita ou partículas finamente divididas de quartzo remanescente e a wolastonita (TRAORÉ et al., 2003), através da combinação dos carbonatos derivado do resíduo de cascalho de perfuração e as sílicas livres. O quartzo e a hematita permaneceram inertes durante todas as temperaturas estudadas, características semelhantes foram encontradas em GALDINO, 2010. O quartzo é devido ao alto ponto de fusão e a hematita pode ser comprovada também pelo ensaio de cor, pois é notório que os corpos de prova escurecem com o aumento da temperatura. Segundo VIEIRA, MONTEIRO, 2003, em temperatura mais elevada ocorre a dissolução da hematita formando fase líquida e liberando O₂ que favorece o escurecimento do corpo cerâmico. Nas duas outras sinterizações (1140 °C e 1150 °C) não houve formação de novas fases, apenas a confirmação das fases que começaram a ser formadas na sinterização de 1130 °C.

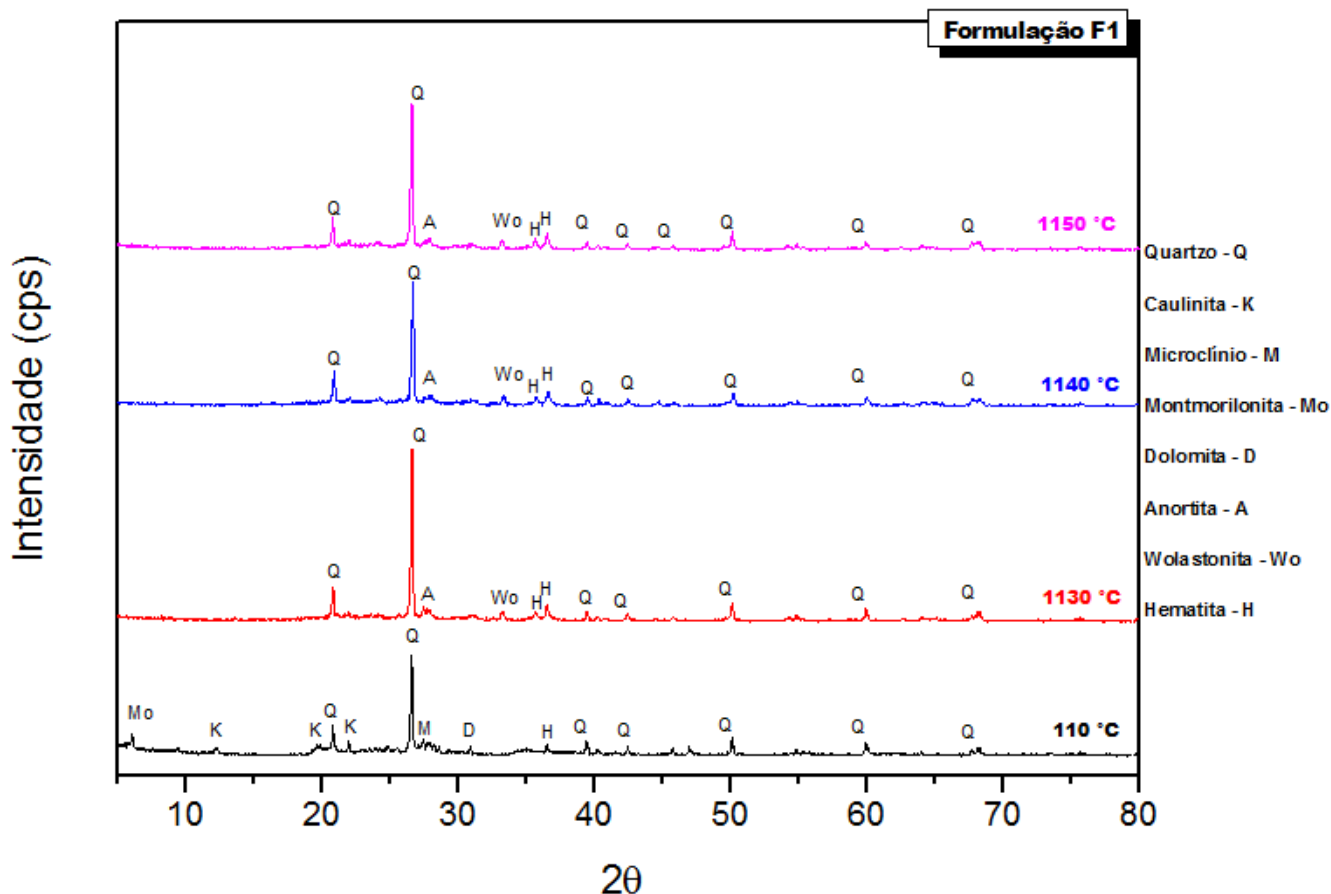


Figura 4.38 – Difratoograma de raios X para a formulação F1, seco à 110 °C e sinterizados à 1130 °C, 1140 °C e 1150 °C.

Na figura 4.39 à 110 °C evidenciaram para a formulação F4 picos característicos das fases mineralógicas da caulinita, microclínio, montmorilonita e hematita, possivelmente oriundos das matérias-primas argilosas utilizadas para as formulações desta tese. O pico característico da calcita pode ter sido proveniente do cascalho de perfuração, resíduo que possui uma significativa quantidade relativa de Óxido de cálcio (CaO). E a ocorrência do pico característico do quartzo.

Para os corpos sinterizados à 1130 °C, assim como ocorreu com a formulação F1, observou-se o surgimento dos picos de anortita e wolastonita, pois a partir do aquecimento da formulação, fases antes presentes como a caulinita e montmorilonita perderam suas estruturas cristalinas e transformou uma parte em anortita e wolastonita e a outra parte em material amorfo. O desaparecimento dos picos da fase microclínio é devido ele ser um feldspato potássico, material fundente, tornando-se viscoso a essa temperatura de 1130 °C. No mesmo raciocínio, a inexistência do pico do cálcio, foi decorrente da combinação com outros aluminossilicatos para a formação do pico característico da fase anortita. O quartzo e

hematita permaneceram remanescentes em ambas as temperaturas em estudo. A sinterização de 1140 °C e 1150 °C não obtiveram mudanças de fases em relação a sinterização de 1130 °C.

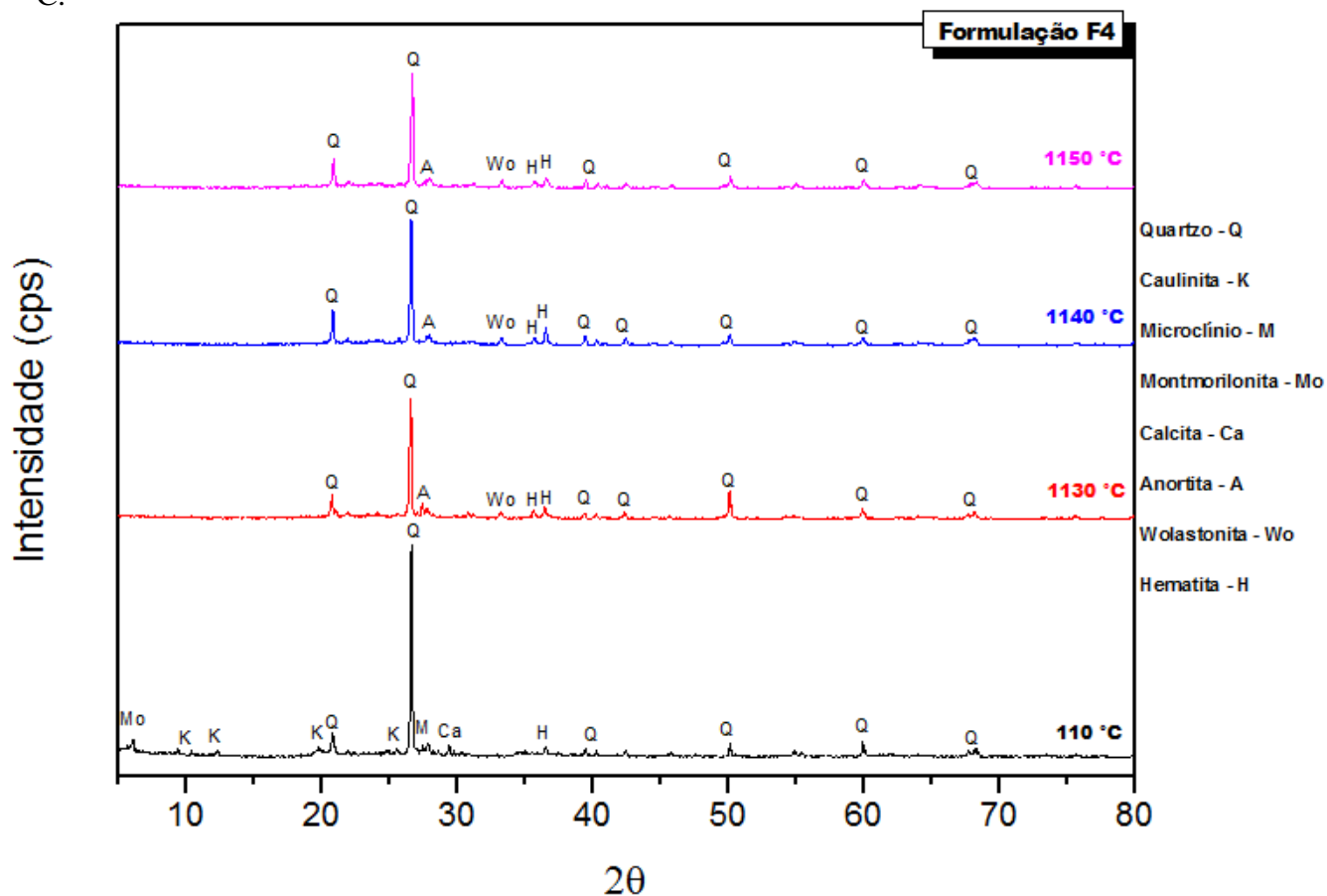


Figura 4.39 – Difratoograma de raios X para a formulação F4, seco à 110 °C e sinterizados à 1130 °C, 1140 °C e 1150 °C.

Na figura 4.40 para a análise da formulação F7 seca à 110 °C as fases mineralógicas presentes foram a caulinita, microclínio, montmorilonita e hematita, provenientes das argilas SJM e APD usadas na mistura plástica. Observa-se também o pico característico da dolomita, possivelmente derivado do talco, um dos elementos integrantes da mistura plástica. Apesar do óxido de cálcio (CaO) aparecer em pequenas quantidades relativas nas matérias-primas: argila SJM, talco e quartzo como mostra a fluorescência de raios X, provavelmente a presença desse pico característico da calcita, terá maior contribuição do resíduo cascalho de perfuração, até porque dentre as formulações F1 e F4, (ambas com 10% cascalho de perfuração) a formulação F7 possui 25% desse mesmo resíduo, ou seja, maior quantidade relativa de CaO presente. E a ocorrência do pico característico do quartzo.

Seguindo o mesmo comportamento das formulações F1 e F4, para os corpos sinterizados à 1130 °C, observou-se o surgimento dos picos, anortita e wolastonita.

Praticamente os fenômenos ocorridos, para o surgimento desses mesmos picos nas formulações F1 e F4 citados anteriormente, foram os mesmos para formulação F7, a única diferença foi que surgiu, a mais, um pico característico da anortita à 1150 °C, em virtude da maior quantidade do resíduo cascalho de perfuração na formulação F7. Pois, segundo SOARES, 2010, com a decomposição dos carbonatos, CaO livres reagem com a sílica e alumina provenientes da fase amorfa, formando estes silicatos e aluminossilicatos de cálcio cuja fase é chamada de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). No mais, as fases novas que surgiram na temperatura de 1130 °C permaneceram as mesmas até a temperatura de 1150 °C. As fases remanescentes à 110 °C do quartzo e hematita apresentaram o mesmo comportamento que as formulações F1 e F4, ou seja, não obtiveram mudanças de fases com a elevação das três sinterizações estudadas.

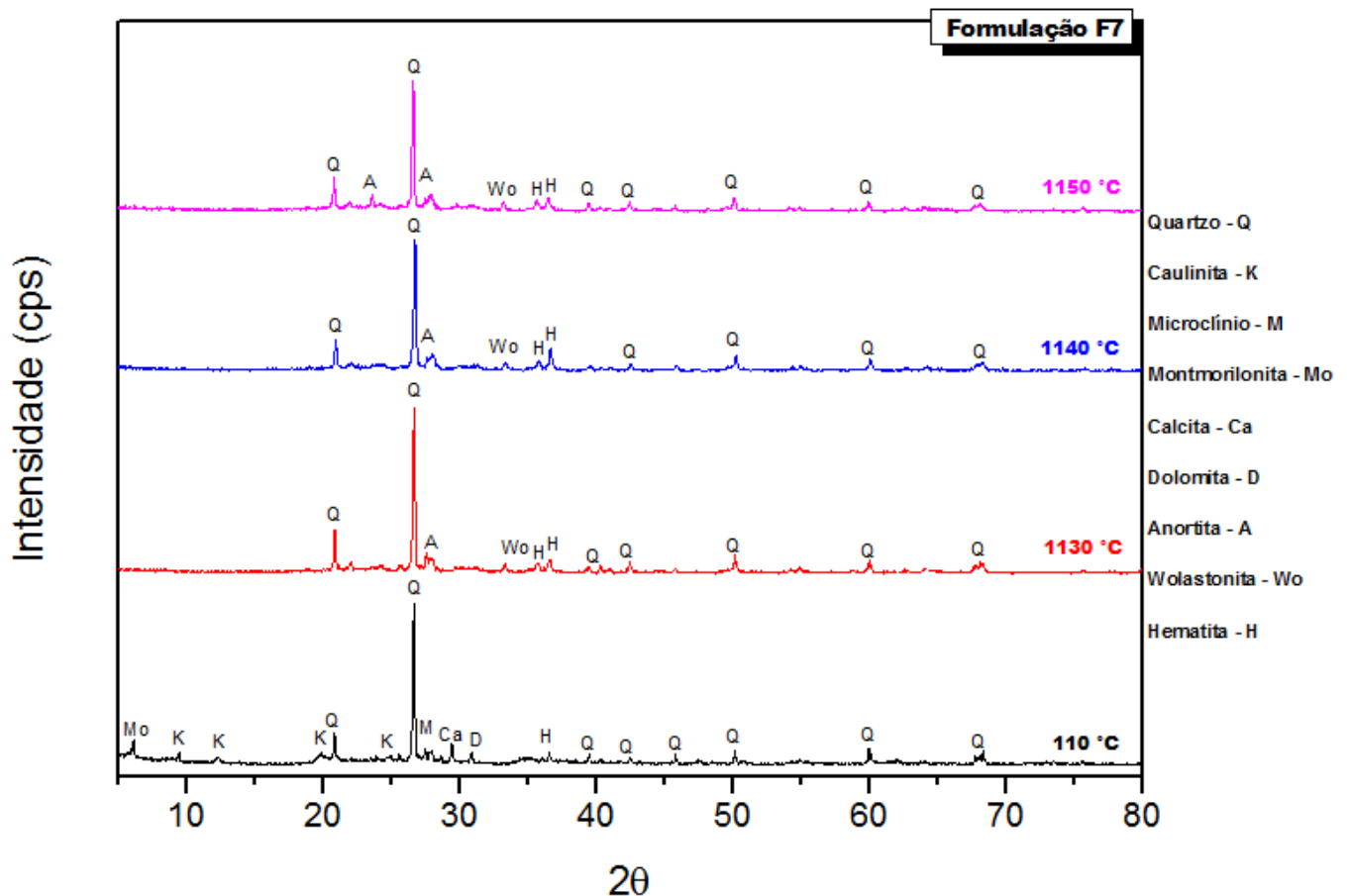


Figura 4.40 – Difratoograma de raios X para a formulação F7, seco à 110 °C e sinterizados à 1130 °C, 1140 °C e 1150 °C.

4.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise por MEV tornou-se uma ferramenta elementar na avaliação microestrutural dos materiais, pois em caráter específico as superfícies de fratura das cerâmicas de revestimento são investigadas geralmente por essa técnica, a fim de avaliar as características da matriz vítrea, fases cristalinas e poros (forma, tamanho, etc).

Os resultados das micrografias realizadas pelo MEV foram usados para comparar a morfologia das amostras da formulação F1, F4 e F7 nas três temperaturas de 1130 °C, 1140 °C e 1150 °C. A taxa de aquecimento escolhida dentre as três foi a taxa mais rápida (1(c)-[25 °C/min]) devido a diminuição do tempo de queima e gastos energéticos, ou seja, variáveis relevantes para fins industriais.

As visualizações foram feitas de forma separada para cada formulação, analisando a evolução da sinterização das formulações em função do aumento da temperatura. Em seguida fez-se um EDS, para identificar elementos químicos que fazem parte das formulações e comprovar fases mineralógicas encontradas no DRX pós queima.

A figura 4.41 mostra a evolução na sinterização na formulação F1 no intervalo de temperatura de 1130 °C à 1150 °C, observa-se na figura 4.41(a) uma topografia irregular e poros na ordem de 20 µm. A figura 4.41(b) apesar de não haver muita diferença na irregularidade topográfica, em relação a anterior, percebe-se que ao aumentar a temperatura de 1130 °C para 1140 °C, houve a diminuição do poro (15,5 µm). Na figura 4.41 (c) é notória a formação de uma fase vítrea em torno do poro (10 µm) de formato esférico, característico de porosidade fechada em presença de fase líquida. Caracterizando a formulação F1 como uma amostra de baixa porosidade e elevada resistência mecânica. Todos esse efeitos são comprovados pelas propriedades tecnológicas na tabela 4.9 onde a figura 4.41(a) possui 7,38 % de AA e 17,04 MPa de TRF, a figura 4.41(b) com 5,98% de AA e 23,69 Mpa de TRF e a figura 4.41(c) com 4,05 % de AA e 27,88 MPa de TRF. Muita dessas características deve-se a maior quantidade de fundentes e menor teor de quartzo e cascalho de perfuração, presentes na formulação F1.

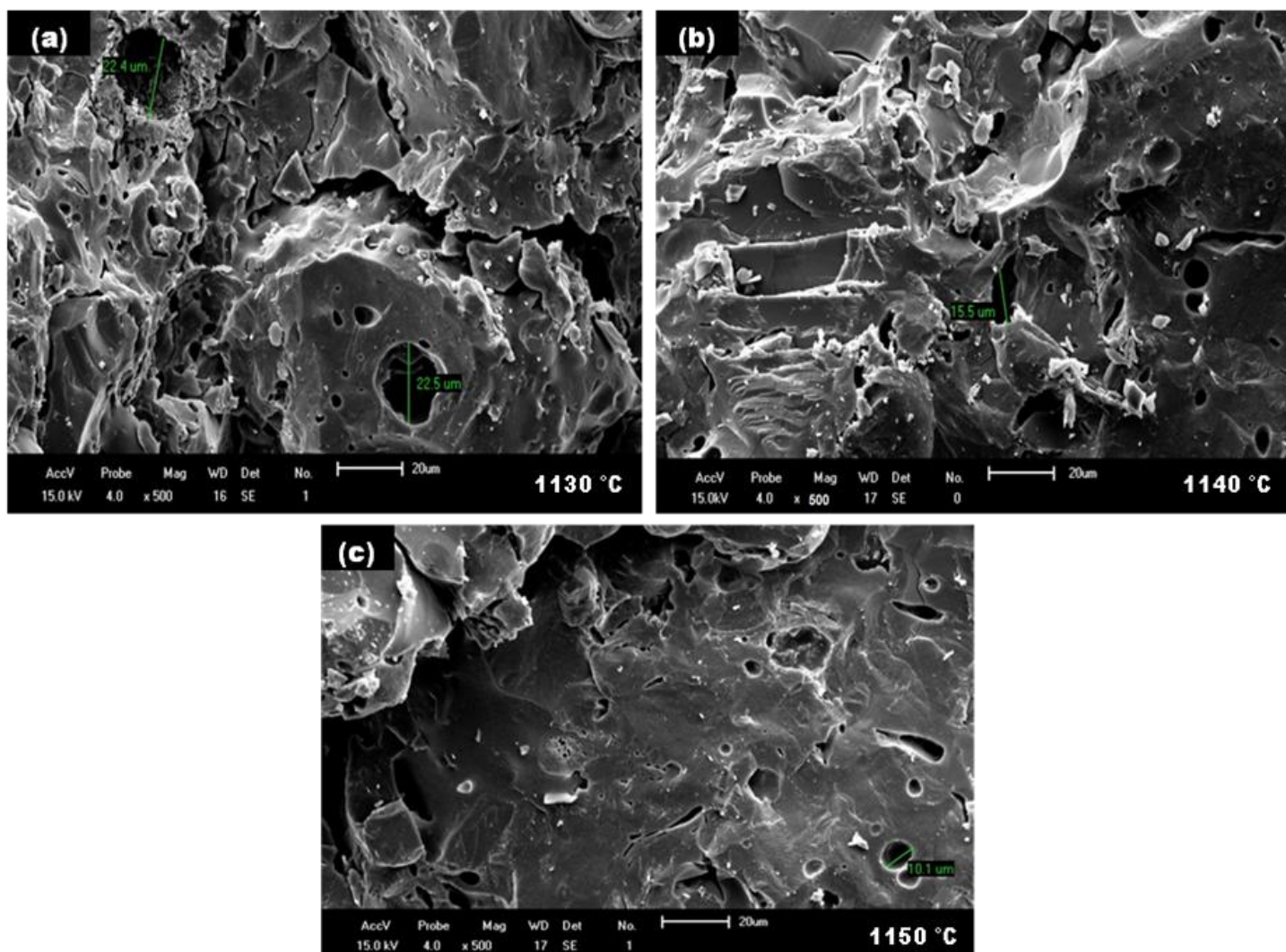


Figura 4.41 – Micrografia por MEV da superfície de fratura da formulação F1.

A Figura 4.42(a), mostra a micrografia da formulação F1 sinterizada à 1140 °C, ampliação (x 1000) onde foi constatado por microanálise, EDS, no ponto A figura 4.42(b), elementos químicos Si, Al, O e Ca, componentes da Anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e Wolastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), fases que justificam a resistência mecânica mais alta, entre as formulações F4 e F7, confirmado no DRX pós queima. No ponto B figura 4.42(c) identificou-se pelo EDS elementos de Si, Al e O (Aluminossilicatos) e picos de menores intensidades de Fe e Mg, o ferro proveniente das argilas e o magnésio do talco. Na figura 4.42(d), ao invés de fazer uma microanálise pontal como antes, utilizou-se, na operação computacional do equipamento a opção “Windows” para analisar com maior amplitude a região de interesse. Depois de feito essa análise, constatou-se a presença de uma elevada intensidade do pico cujo elemento químico era o Mg, possivelmente um aglomerado (silicoaluminato de magnésio) da matéria-prima talco, pois dentre todas as dez formulações a F1 é a que apresenta, em proporções mássicas, a maior quantidade desse elemento. Segundo

MARINO, MELCHIADES, BOSCHI, 2000, os efeitos da adição de talco sobre as características dos corpos cerâmicos queimados, provoca uma diminuição da AA e um ligeiro aumento da RLq e TRF, este relacionado a formação de fases de elevada resistência mecânica.

Em seguida identificou-se a presença em menores intensidades dos picos que representam os elementos químicos Si, Al, O, Ca e Fe.

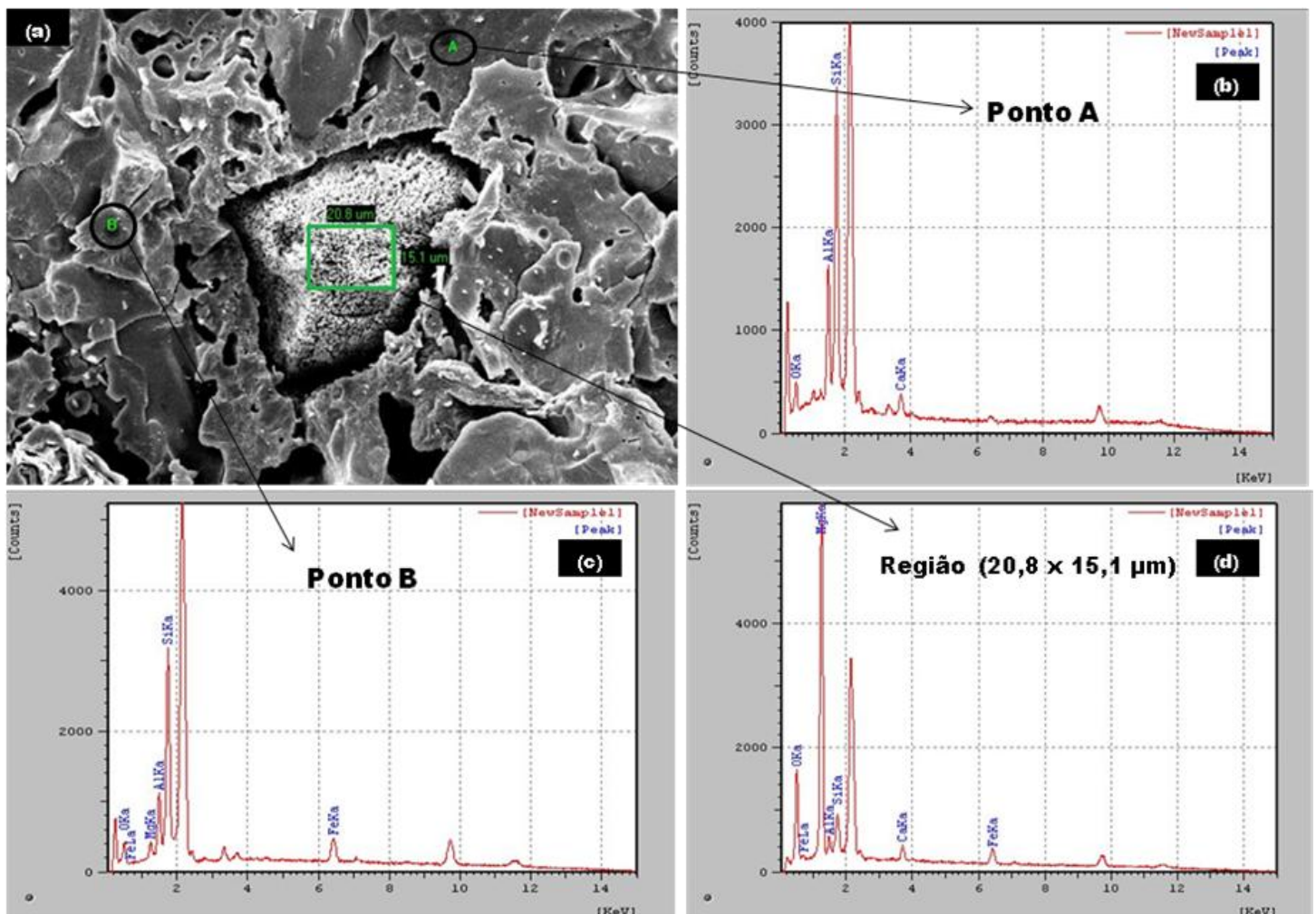


Figura 4.42 - Micrografia por MEV (a), ampliação (x 1000) da superfície de fratura para formulação F1 sinterizada à 1140 °C com espectrograma EDS no ponto A (b), ponto B (c) e região (20,8 x 15,1 μm) (d).

Na micrografia da figura 4.43 (a) da formulação F4 sinterizada 1130 °C percebe-se um poro de dimensão regular (58,9 μm) e a sua volta regiões com topografias rugosas. Na Figura 4.43(b) com o aumento da temperatura, pôde ser identificado um poro com dimensões menores que o anterior, da ordem de 35,6 μm e formato irregular. Observa-se na figura 4.43(c) que ao chegar à temperatura de 1150 °C, acima do ponto de amolecimento dos fundentes, a superfície da micrografia apresenta aparência de uma massa vítrea, além de

poros regulares, na ordem dimensional de 29 μm . Portanto, em relação a diminuição do poro influenciado pelo aumento linear da temperatura, ocorrido anteriormente na formulação F1, a formulação F4 seguiu com a mesma característica desse fenômeno. Porém, percebe-se que a formulação F4 ainda possui uma dimensão de poro maior, pois apresenta em sua formulação 15% de quartzo, ou seja, 5% a mais do que a formulação F1 (10% de Quartzo), sendo ele um dos elementos, dentre outros, que contribuem para o aumento da porosidade nas peças cerâmicas (GALDINO, 2010). Esses efeitos foram comprovados pelo ensaio de absorção de água na tabela 4.9.

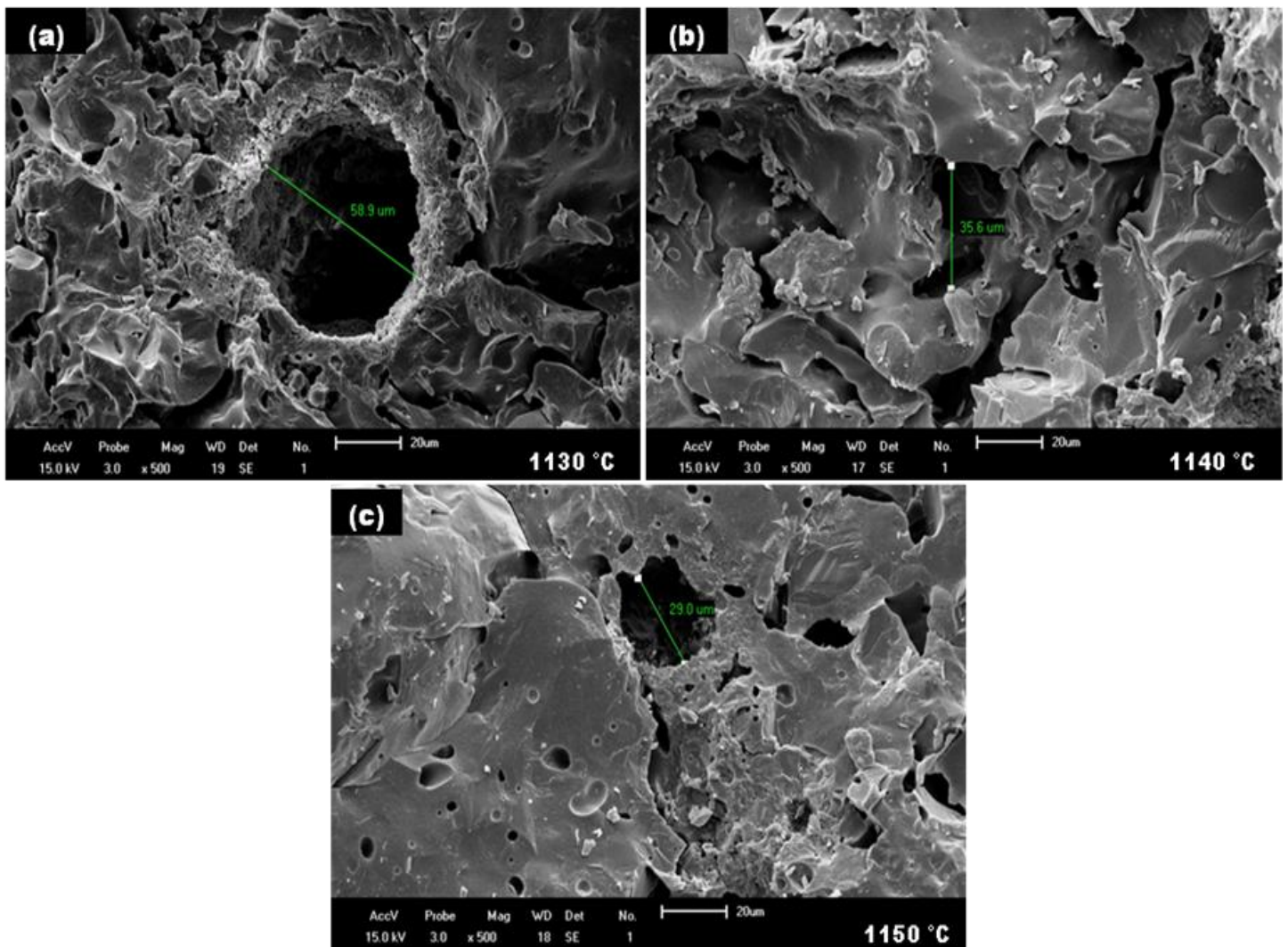


Figura 4.43 - Micrografia por MEV da superfície de fratura da formulação F4.

No processo de mistura das proporções mássicas (% peso), a formulação F4 foi quem apresentou, entre a F1 e F7, a maior proporção do quartzo mineral (15%). A Figura 4.44(a), mostra a micrografia da formulação F4 sinterizada à 1140 °C, com ampliação (x 1000) onde foi constatado por microanálise, EDS, no ponto A figura 4.44(b), elementos químicos Si e

O, ou seja, partículas de quartzo imersas em fase vítrea, confirmado pelo DRX pós queima. Já o ponto B, figura 4.44(c), na região da borda do poro, identificou-se pelo EDS elementos de Si, Al, Ca e O, componentes da Anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e Wolastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), e traços do elemento Fe, possivelmente derivado das matrizes argilosas.

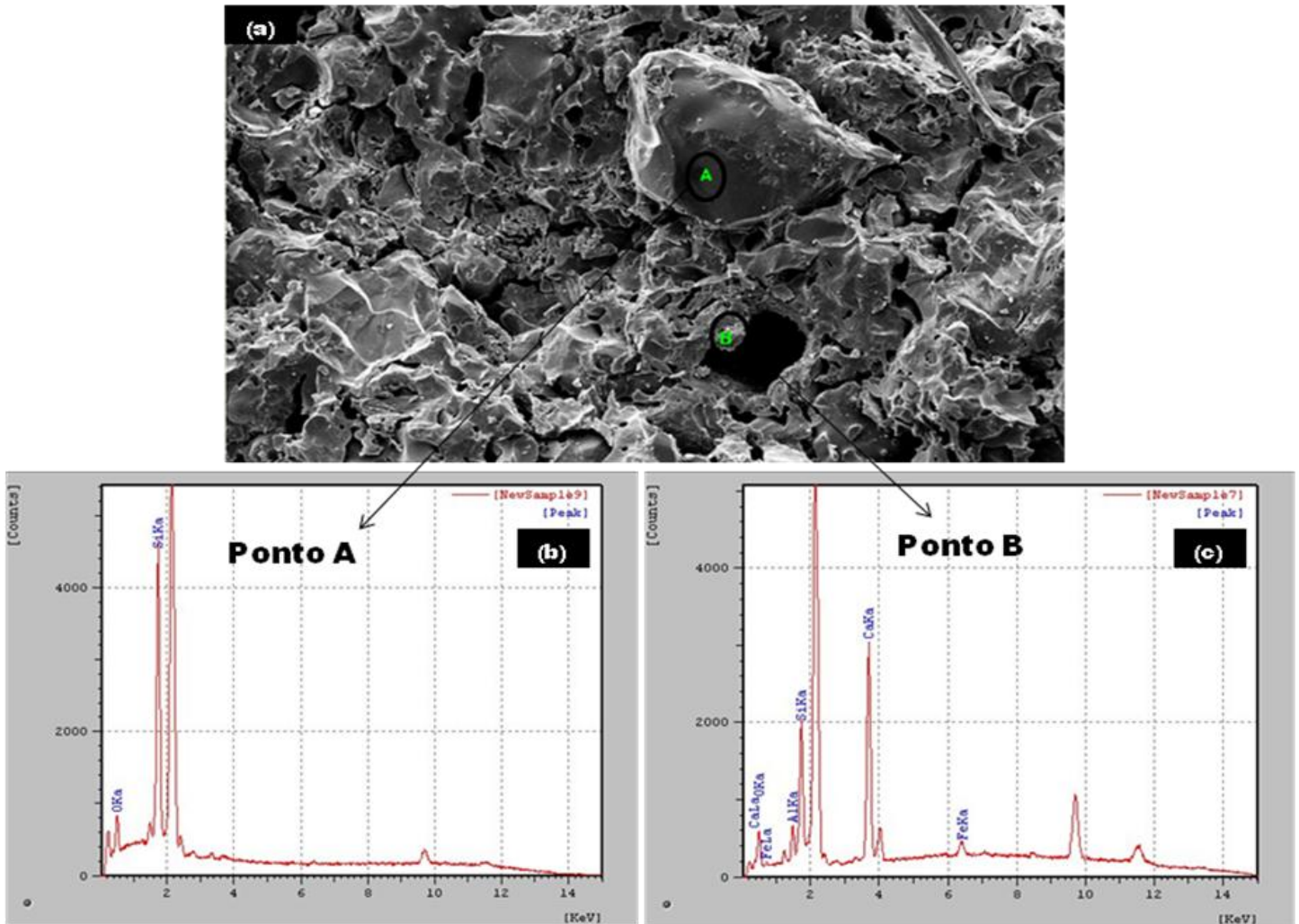


Figura 4.44 - Micrografia por MEV (a), ampliação (x 1000) da superfície de fratura para formulação F4 sinterizada à 1140 °C com espectrograma EDS no ponto A (b) e ponto B (c).

Na formulação F7 a micrografia apresentou uma topografia mais grosseira e rugosa que a formulação F1 e F4. Na figura 4.45(a), temperatura de 1130 °C, identifica-se um poro cujo dimensão fica na ordem de 78 μm . Verifica-se na figura 4.45(b), temperatura de 1140 °C, uma topografia equivalente a temperatura anterior, entretanto com tamanho de poro menor (49 μm), mas ainda com mesmo formato irregular (porosidade aberta). A formulação F7 apesar de apresentar menor fase vítrea que as formulações F1 e F4 devido quantidade de fundentes presentes na mistura, a figura 4.45(c) mostrar uma topografia característica de um

corpo cerâmico com bom nível de sinterização com poro (32 μm) isolado e de forma esférica.

O resíduo cascalho de perfuração, em maior proporção na formulação F7, contribuiu para esse aumento de tamanho (dimensões) e quantidade de poros, em decorrência da liberação de gases (CO_2) resultante do produto das reações químicas do carbonato de cálcio (CaCO_3). Esta análise também corrobora com os resultados de absorção de água maiores e resistência mecânica menores, em relação as formulações F1 e F4, avaliados na tabela 4.9. Contudo, nessas condições, ainda apresentou especificações para aplicação em produto poroso BIII e semiporoso BIIa de acordo com a NBR 13818, visto na tabela 4.11.

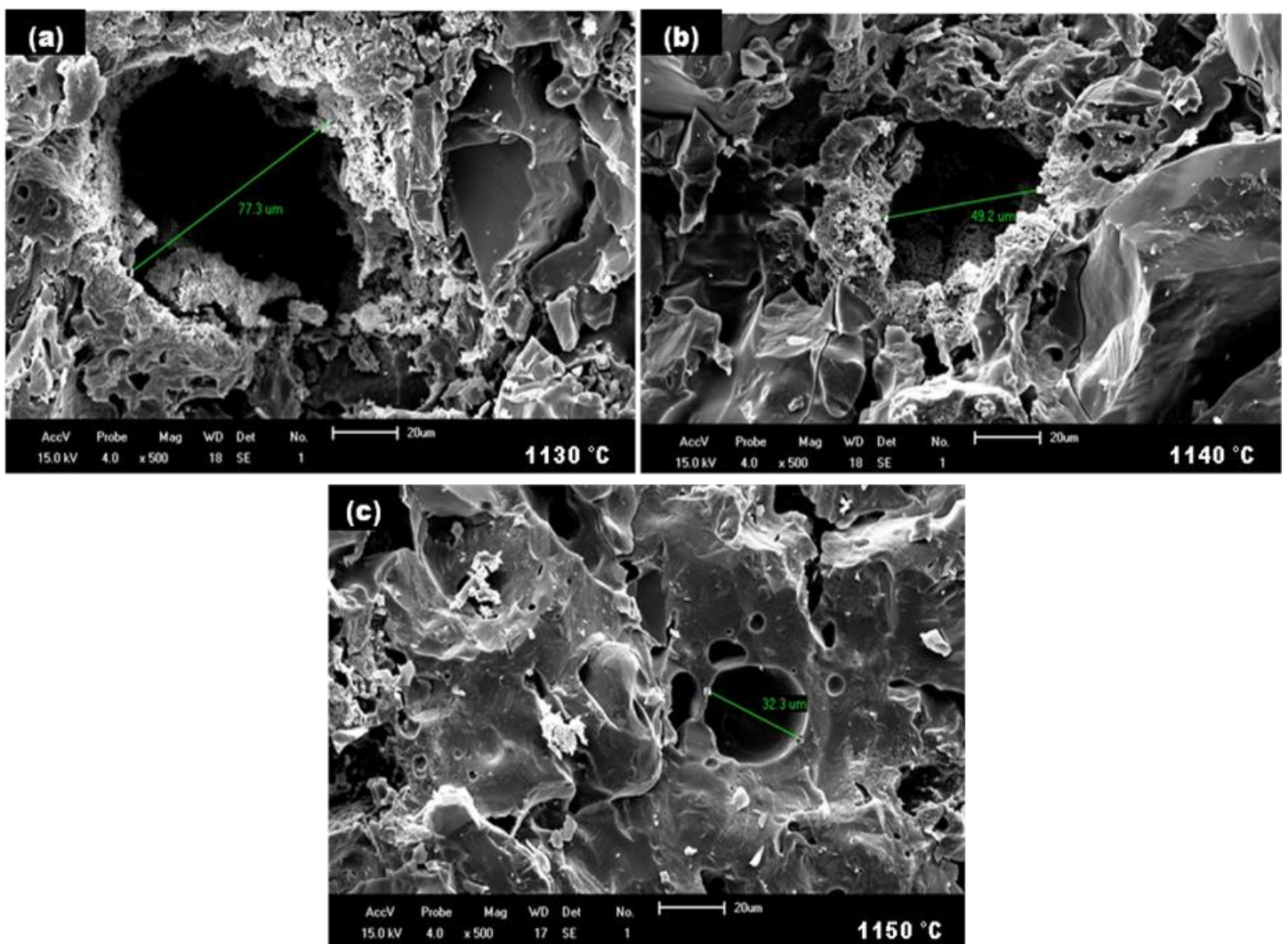


Figura 4.45 – Micrografia por MEV da superfície de fratura da formulação F7.

Na figura 4.46(a) mostra a imagem obtida por MEV da superfície de fratura da formulação F7, temperatura 1140 °C com ampliação (x 1000). Pode-se verificar a existência de uma cavidade de formato irregular ratificando a presença de porosidade aberta

apresentada anteriormente pelas figuras 4.45(a) e (b). A microanálise do ponto B dentro do poro, figura 4.46(b), mostra a presença dos elementos químicos Si, Al, Ca, O, Fe e Mg, com maior intensidade para o pico do elemento químico Ca, oriundo da decomposição de carbonatos. Na análise do EDS no ponto A, figura 4.46(c), obtiveram-se os mesmos elementos químicos encontrados no ponto B, porém com picos mais intensos dos elementos Si, Al e O possivelmente da fase metacaulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) derivada das matrizes argilosas. Já na figura 4.46(d), a microanálise EDS detectou novamente os elementos químicos anteriormente mencionados através de uma região ($10,5 \times 7,14 \mu\text{m}$) de interesse próxima ao poro (borda), contudo os picos de maiores intensidades foram dos elementos Si, Al, O e Ca. Componentes da Anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e Wolastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) confirmado pelo DRX pós queima.

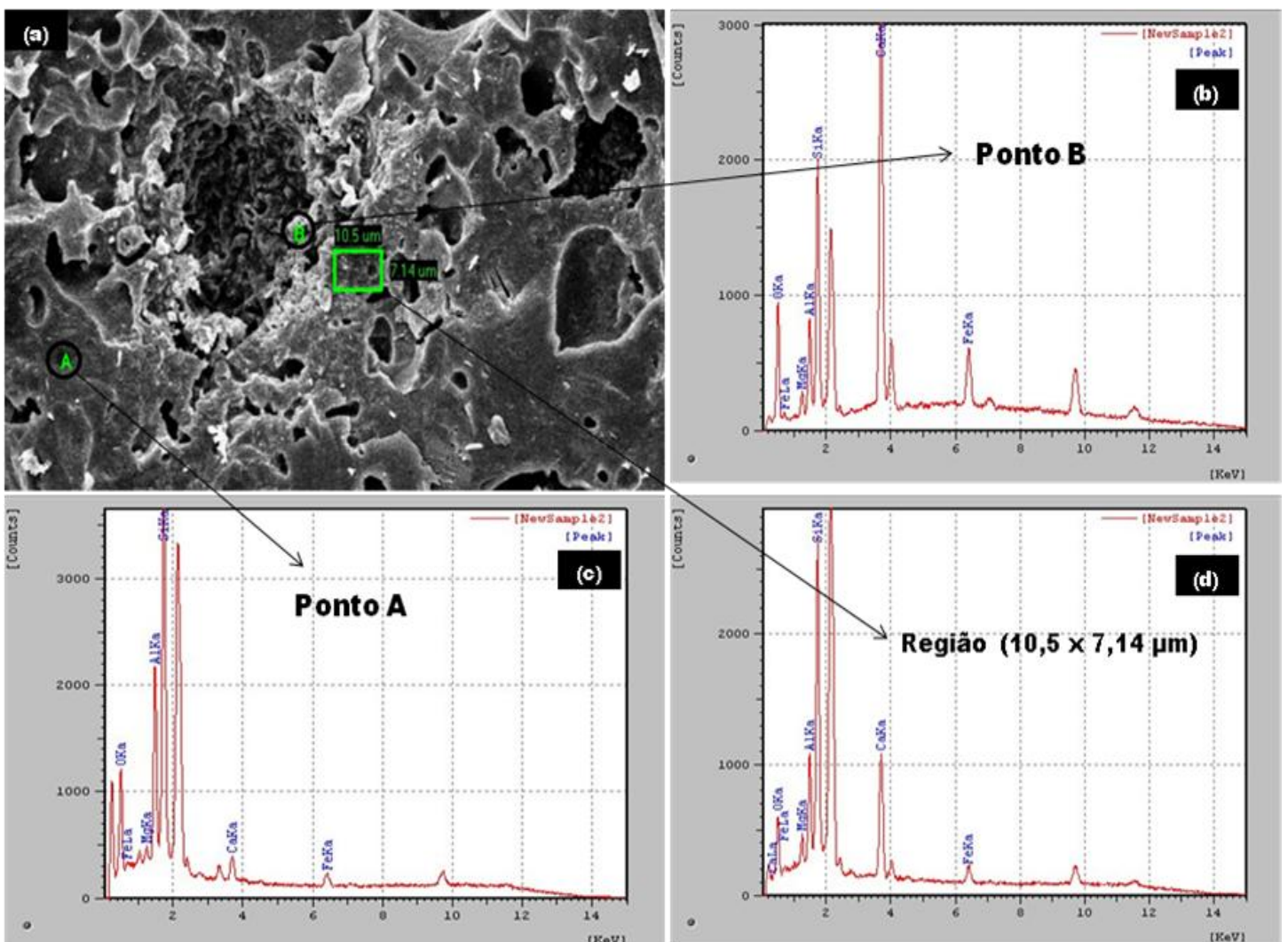


Figura 4.46 – Micrografia por MEV (a), ampliação (x 1000) da superfície de fratura para formulação F1 sinterizada à 1140 °C com espectrograma EDS no ponto B (b), ponto A (c) e região ($10,5 \times 7,14 \mu\text{m}$) (d).

Observou-se através do EDS das figuras 4.46(b), 4.46(c) e 4.46(d) o aumento da intensidade do pico do elemento cálcio (Ca) a medida que aproximava-se do interior do poro, confirmando a influência desse elemento para a formação de poros.

Portanto, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura pode-se afirmar que a presença do resíduo cascalho de perfuração contribuiu para formação de poros em matrizes argilosas para fins tecnológicos aplicáveis em produtos cerâmicos para revestimento, tais como: semigrês, semiporoso e poroso.

Capítulo 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que:

- As matérias-primas argilosas (SJM e APD) apresentaram como constituintes básicos a caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), argilomineral predominante, o quartzo (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), e além desses elementos básicos o cascalho de perfuração apresentou um quantidade significativa de CaO na sua composição química. O quartzo com 98,7% de SiO_2 e picos característicos, junta-se por fim ao Talco que contribuiu com uma quantidade significativa de MgO e impurezas de ferro. Podendo ser constatados pelas análises químicas por fluorescência de raios-X (FRX) e mineralógicas por difração de raios-X (DRX).
- A granulometria das matérias-primas apresentou uma boa distribuição granulométrica proporcionando um satisfatório empacotamento das partículas na fase de conformação, podendo ser percebido pelos bons resultados de tensão de ruptura à flexão nos corpos de prova após a secagem, características fundamentais para que os “biscoitos” cerâmicos suportem as demais etapas do processo.
- A análise dilatométrica serviu para mostrar o intervalo de temperatura em que as formulações começavam o processo de fundência, ou seja, sinterizar. Logo, as temperaturas praticadas no primeiro ciclo térmico desta tese foram adotadas a partir desse intervalo de sinterização (1070 à 1160 °C).
- As dez formulações estudadas nas temperaturas de 1070, 1100, 1130 e 1160 °C apresentaram relativa estabilidade dimensional, com valores de retração variando de - 0,18% até 3,9%. A absorção de água variou de 2,42% até 14,62%. A tensão de ruptura à flexão teve sua variação de 5,13 MPa à 22,85 MPa, ou seja, houve bastante diversificação nas propriedades tecnológicas, mas apenas três formulações (F1, F4 e F7) e uma temperatura (1130 °C) apresentaram propriedades tecnológicas que enquadram-se no produto para

revestimento cerâmico poroso B(III) de acordo as especificações propostas pela NBR 13818.

- Com base nas curvas de gresificação, a zona de interesse térmico para ambas as formulações (F1, F2 e F7) ficaram em torno de 1130 à 1150 °C, contribuindo para uma nova escolha de intervalo de temperaturas que formou o segundo ciclo térmico, otimizando processo.
- Com a utilização da técnica planejamento fatorial, com os fatores, temperatura e taxa de aquecimento variando as propriedades tecnológicas das formulações F1, F4 e F7. Observou-se através dessas novas condições de processo o surgimento de alguns corpos de prova que apresentaram características que satisfaziam as especificações propostas pela NBR 13818 para produtos de revestimento cerâmico tipo semigrês BIIa e semiporo BIIb, além do poroso BIII existente no primeiro ciclo térmico.
- Portanto, foi possível obter com o resíduo cascalho de perfuração peças tecnicamente viáveis que atendem as exigências recomendadas para a produção de revestimento cerâmico, além de amenizar um problema ambiental, reduzindo os custos com matérias-primas para fabricação de produtos cerâmicos, trazendo benefícios ao meio ambiente e agregando valor a um material que não estava sendo utilizado nos processos industriais.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCHAR, Wilson. Materiais Cerâmicos: Caracterização e Aplicações. Natal – RN: EDUFRN - Editora da UFRN, 2006.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: o preenchimento das cavidades do molde. Revista cerâmica, 5, 5 (2000) 23.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: a compactação. Cerâmica industrial, 5, 6 (2000), 14.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: descrição da etapa de prensagem. Revista cerâmica, 6, 3 (2001) 26.

AL-TABBAA, A.; AL-ANSARY, M. S. Stabilisation/solidification of synthetic North Sea drill cuttings containing oil and chloride. Proceedings of the International RILEM Conference on Use of Recycled Materials in Building and Structures, Vol. 2, Barcelona, 2004, pp. 833–842.

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

AMORÓS, J. L., NEGRE, F., BELDA, A. SÁNCHEZ, E. Acordo esmalte-suporte (I): a falta de acordo como causa do empenamento. Cerâmica industrial, 1, 4/5 (1996) 6.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13816: Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13817: Placas cerâmicas para revestimento – Classificação. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13.818: Placas cerâmicas para Revestimento – Especificação e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO – ANFACER. Disponível em: <<http://www.anfacer.com.br>>.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA – ANICER. Disponível em: <<http://www.anicer.com.br>>.

ANDRADE, P. M., NETO, H. S. N., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulínica. Cerâmica, vol 51, 320, São Paulo, 2005.

BAUER, R. J. F., RAGO, F. Expansão por umidade de placas cerâmicas para revestimento. Cerâmica industrial, 5, 3 (2000) 41.

BARROS NETO, B. - Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Editora da Unicamp-SP, (2001).

BITTENCUORT, E. L., JÚNIOR, J. C. B., SILVESTRE, M. D. M. Metodologia experimental para desenvolvimento de uma formulação de revestimento poroso (classificação BIII) em processo de monoporosa através da programação linear. *Cerâmica industrial*, 6, 4 (2001) 35.

BORGERT, J. B. 1º workshop sobre revestimentos cerâmicos. A influência da queima na variação da tonalidade de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica industrial*, 4, 1/6 (1999) 47.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. - *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, data Analysis and Model Building*. Nova York; Wiley, 1978.

BRISTOT, V. M. Máquinas e equipamentos para cerâmica. Criciúma: Luana, 1996.

CABRAL JUNIOR, M. et al. Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil. *Cerâmica Industrial*, v. 15, n. 3, 2010.

CALADO, V; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos usando Statistica. E – Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2003.

CÂMARA, A. P. C., Incorporação de resíduo de perfuração em matriz cerâmica: estabilização por solidificação. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

CORNELL, J. A. - How to apply response surface methodology, em *The ASQC basic references in quality control: statistical techniques*. Shapiro, S. S. e Mykytka, E. F. (eds.), American Society for Quality Control, Milwaukee, WI, EUA, (1990a).

DEER, W. A. HOWIE, R. A., ZUSSMAN. *An introduction to the rock – Forming Mineral*. Logman Group Ltd, 340 – 355, London, 1975.

DURRIEU, J.; et al., D. Environmentally Friendly Invert Fluid Systems with Enhanced Rate of Biodegradation. SPE Publication 61212. SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Stavanger, Norway, 26-28 June, 2000.

DYKE, V., *Drilling Fluids*. Rotary Drilling Series, Unit II, Lesson 2. First Edition, Austin, Texas. 2000.

ECONOMIDES, M.J.; et al. *Petroleum Well Construction*. 1 ed., New York, John Wiley & Sons. 1998.

EL-NAGA, Kamal H. Abu; EL-SAYED, Abdullah. Treatment of drill cuttings. In: *SPE/EPA EXPLORATION AND PRODUCTION ENVIRONMENTAL CONFERENCE*, SPE 66530, 2001, San Antonio: 2001. p. 2-7.

ESCARDINO, A. - Single-Fired Ceramic Wall Tile Manufacture. *Tile & Brick Internacional* 9, 1: 14-19 (1993).

FABBRI, B., FIORI, C., RAVAGLIOLI, A. *Materie prime ceramiche: tecniche analitiche e indagini laboratorio*, vol 3, Faenza Editrice, Faenza, Itália, 1989.

FERRARI, K. R., FIGUEIREDO, P. M., MACHADO, L. A. PASCHOAL, J. O. A. Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. *Cerâmica industrial*, 5, 2 (2000) 53.

FRIEDHEIM, J.E., SHINNIE, J.R., New Oil-Base Mud Additive Reduces Oil Discharged on Cuttings. IADC/SPE Publication 21941. IADC/SPE Drilling Conference, Amsterdam, 11-14 March, 1991.

FUNCK, J. E. Designing the optimum firing curve for porcelains, *Am.Ceram.Soc.Bull.* 62, 6 (1982) 632.

GALDINO, J. N.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A., Estudo de Gresificação de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca. In: Congresso de Iniciação Científica, UFRN, Natal, 1999.

GALDINO, J. N., Influência do teor e granulometria da calcita e da temperatura de sinterização no desenvolvimento de massa cerâmicas para revestimentos porosos (BIII). Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

GARCIA, R. L. P.; VAQUEIRO, R. L. C. Viabilidade da aplicação das tecnologias landtreatment, dilution burial e roadspreading para disposição/remediação de cascalho de perfuração na UN-BA. Rio de Janeiro: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, 2001. Comunicação técnica CT BIO 88/2001.

HOTZA, D. Etimologia e uso em diferentes línguas de alguns termos técnicos empregados na fabricação de cerâmica tradicional. *Cerâmica industrial*, 12, 4 (2007) 17.

JORDÃO, M. A. P. Curso internacional de treinamento em grupo em tecnologia cerâmica, “cerâmica branca”. IPT/JICA, 05, 1995.

LE MOS, Francisco Antônio Castro. Tratamento e destinação final de resíduos de fluidos de perfuração de poços de petróleo. 1997. 79 f. Monografia (Especialização em Gerenciamento Ambiental) – Universidade Católica do Salvador, Salvador, 1997.

LIMA, Heitor R. P. Fundamentos de Perfuração. Apostila do curso de formação de engenheiros de petróleo da Petrobras, Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos Norte-Nordeste, Salvador : 2001, cap. I, II e 9, p. 1-14 e 159-166 .

LOLLI, L., NASSETI, G. MARINO, L. F. B. A preparação a seco de massas cerâmicas. *Revista cerâmica*, 5, 2 (2000) 23.

MANFREDINI & SCHIANCHI do Brasil Ltda. Contribuição da preparação de massa a seco no desenvolvimento de novas tecnologias na indústria de cerâmica estrutural. *Cerâmica industrial*, 7, 6 (2002) 34.

MARINO, L. F. B. BOSCHI, A. O. A expansão térmica de materiais cerâmicos parte I: introdução, aplicações e composição da massa. *Cerâmica industrial*, 3 1/2 (1998) 17.

MARINO, L. F. B., MELCHIADES, F.G., BOSCHI, A. O. A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos parte V: Efeitos da Adição do Talco. *Cerâmica industrial* 5, (5), 47-50, 2000.

MARTÍN, F. L. Processos produtivos em revestimentos cerâmicos: variáveis de processo e possíveis causas de defeitos. *Cerâmica industrial*, 9, 5/6 (2004) 7.

MEDEIROS, L. C. Adição de cascalho de perfuração da bacia potiguar em argilas para uso em materiais cerâmicos: influência da concentração e da temperatura de queima. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MELCHIADES, F. G., QUINTEIRO, E. BOSCHI, A. O. A curva de gresificação: parte I. *Cerâmica industrial*, 1, 4/5 (1996) 30.

MELCHIADES, F. G., SILVA, L. L., QUINTEIRO, E., ALBERS, A. P. F., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Alternativas para eliminar (ou reduzir) os furos no esmalte causados por partículas de calcário em revestimentos fabricados por via seca. *Cerâmica industrial*, 6, 1 (2001) 7.

MI SWACO. Indirect Thermal Desorption – System Description. Disponível em <<http://www.miswaco.com>>. Acessado em 26/06/2012.

MOTTA, J. F. M., JÚNIOR, M. C., TANNO, L. C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: desafios do setor produtivo. *Cerâmica industrial*, 3, 4/6 ((1998) 30.

MYERS, R. H. e MONTTGOMERY, D. C. - Responce Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. New York, Wiley, (1995).

NETO, G. da S. - Estudo de Matérias-Primas do Rio Grande do Norte Para Uso em Revestimento Poroso: Influência do Teor de Dolomita e Temperatura de Calcinação nas Propriedades Físico-Mecânicas. Tese de Doutorado, UFRN, Natal/RN, (2007).

NORTON, Frederick H. Introdução à Tecnologia Cerâmica. Editora Edgars Blucher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1973.

OLIVEIRA, A. P. N. MONTEDO, O. R. K., PIZETE, J., CASAGRANDE, M. Matérias-Primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. *Seção cerâmica estrutural*, 1998.

OLIVEIRA, A. P. N. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica industrial*, 5, 6 (2000) 37.

PAGE, P. W.; Greaves, Chris.; Lawson, R.; Hayes, Sean.; Boyle, F. Options for the Recycling of Drill Cuttings. SPE Publication 80583. SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental conference held in San Antonio, Texas, U.S.A., 1012 March 2003.

PINTO, M. F., SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. Efeito do ciclo de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma massa vermelha para revestimento poroso. *Cerâmica*, 51 (2005) 225.

PIRES, P. J. M., Utilização de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo para Produção de Cerâmica Vermelha, Tese de Doutorado da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009

PRADO, U. S., BRESSIANI, J. C. Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década. *Cerâmica Industrial*, 18 (1) Janeiro/Fevereiro, 2013.

RIELLA, H. G., FRANJNDLICH, E. U., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. *Cerâmica industrial*, 7 3 (2002) 33.

RODRIGUES, A. M., PIANARO, S. A., BERG, E. A. T., SANTOS, A. H. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. *Cerâmica industrial*, 9, 1 (2004) 33

SANCHEZ, E., GARCÍA, J., GINÉS, F., NEGRE, F. Aspectos a serem melhorados nas características e homogeneidade de argilas vermelhas empregadas na fabricação de placas cerâmicas. *Cerâmica industrial*, 1, 3 (1996) 13.

SANTOS, P. Souza, Ciência e tecnologia de Argilas. São Paulo: Ed. Edgard Blücher LTDA, 1989.

.SCHAFFEL, S. B. A Questão Ambiental na Etapa da Perfuração de Poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil. Dissertação de Mestrado do Programa de Planejamento Energético, COPPE / UFRJ, 2002.

SEGURA, A. Monococción porosa. *Cerâmica*, nº 270, vol 61, 24, 1995.

SENAI. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Brasil, 2007. Disponível em: < <http://www.sbrt.ibict.br> >. Acessado em março de 2013.

SILVEIRA, J., LEITE, J. P. Metodologia para formulação de massas cerâmicas usando a função perda de qualidade. *Cerâmica industrial*, 10, 5/6 (2005) 33.

SOARES, R. A. L., Efeito da adição de carbonatos em formulações de massa para revestimento cerâmico utilizando matérias-primas do Piauí. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SOUZA, E. T. A., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. Revestimento cerâmico com granito e argila caulínica. *Cerâmica*, vol. 50, 314, São Paulo, 2004.

SOUSA, S. J. G. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, PPGECM – CCT, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2003.

SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. Formulação de massas de revestimento cerâmico poroso (BIII) com matérias-primas do norte fluminense. *Cerâmica industrial*, 11, 4 (2006) 29.

SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. Variação microestrutural durante sinterização de revestimento cerâmico poroso. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007.

SOUZA, P. E. C., CHRISTOFOLETTI, M. M. T., CARVALHO, S. G. Proposta de controle de matéria-prima mineral utilizada na indústria de revestimento cerâmico. *Cerâmica industrial*, 5, 1 (2000) 51.

SOUZA, P. J. B.; LIMA, V. L., Avaliação das técnicas de disposição de rejeitos da perfuração terrestre de poços de petróleo. Monografia final do curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria, da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2002.

TRAORÉ, K., KABRÉ, T. S. e BLANCHART, P. - Gehlenite and Anorthite Crystalization from Kaolinité and Calcite Mix. *Ceramics internacional* 29, 4: 377-383, (2003).

VEIGA, L. F. et al. Critérios ecotoxicológicos para descartes fluidos e cascalhos. Rio de Janeiro: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, 1998. Relatório técnico final SEBIO 12/98.

VEIGA, L.F., Estudo da Toxicidade Marinha de Fluidos de Perfuração de Poços de Óleo e Gás. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal Fluminense. Niterói, Rio de Janeiro. 1998.

VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N. Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos Goytacazes – RJ. *Cerâmica*, vol. 49, nº 309, São Paulo, 2003.

VIEIRA, C. M. F., SOARES, J. B., SARDINHA, N. A. MONTEIRO, S. N. Revestimento cerâmico com argila caulínica e nefelina sienito. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007.

WESOLOWSKI, M. - Thermal Decomposition of Talc: A Review. *Thermochimica Acta* 78, 395-421, (1984).

WORRALL, W. *Ceramic raw materials*, Pergamon Pres. 2º ed., 1982.

ZAUBERAS, R. T., BOSCHI, A. O. Avaliação de uma metodologia para formulação de massas para produtos cerâmicos – Parte I. *Cerâmica industrial*, 9, 5/6 (2004) 30.

ANEXO – 01

Specifications for Mixture Variables

Specifications for Mixture Variables
Specify the factor names, highs, and lows; in the last row specify the mixture total (sum); then click OK.

Factor	Factor Name	Low Value	High Value
A (1)	A	0,5	0,8
B (2)	B	0,1	0,4
C (3)	C	0,1	0,4
Total=	1,		

OK Cancel

Especificação das Variáveis de Mistura. Fonte: Statistica 7

Standard Run	Mistura Plástica	Quartzo	Cascalho de Perfuração
1	0,800000	0,100000	0,100000
2	0,500000	0,400000	0,100000
3	0,650000	0,250000	0,100000
4	0,700000	0,150000	0,150000
5	0,550000	0,300000	0,150000
6	0,600000	0,200000	0,200000
7	0,650000	0,100000	0,250000
8	0,500000	0,250000	0,250000
9	0,550000	0,150000	0,300000
10	0,500000	0,100000	0,400000

Matriz das Proporções das Matérias-Primas para 10 Formulações.
Fonte: Statistica 7.

ANEXO – 02

Para o fator temperatura, foram adotados os níveis de 1130 °C como valor mínimo, 1140 °C como valor médio, 1150 °C como valor máximo. Assim os códigos ficaram:

$$\text{Para 1130 } ^\circ\text{C: } \frac{1130 - 1140}{1150 - 1030} = -1$$

$$\text{Para 1140 } ^\circ\text{C: } \frac{1140 - 1140}{1150 - 1130} = 0$$

$$\text{Para 1150 } ^\circ\text{C: } \frac{1150 - 1140}{1150 - 1130} = +1$$

Para o fator taxa de aquecimento, foram adotados os níveis 15 [°C/min] como valor mínimo, 20 [°C/min] como valor médio e 25 [°C/min] como valor máximo. Logo os códigos foram:

$$\text{Para 15 } [^\circ\text{C/min}]: \frac{15 - 20}{25 - 20} = -1$$

$$\text{Para 20 } [^\circ\text{C/min}]: \frac{20 - 20}{25 - 15} = 0$$

$$\text{Para 25 } [^\circ\text{C/min}]: \frac{25 - 20}{25 - 20} = +1$$

Códigos das variáveis controladas.

Temperatura (°C)			Taxa de Aquecimento (°C/min)		
1130	1140	1150	15	20	25
-1	0	+1	-1	0	+1