



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS**

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS  
FABRICADAS A PARTIR DO REJEITO DO GRANITO ASA BRANCA COM  
ADIÇÃO DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL**

*Halisson de Souza Pinheiro*

Fortaleza/2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS**

*HALISSON DE SOUZA PINHEIRO*

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS  
FABRICADAS A PARTIR DO REJEITO DO GRANITO ASA BRANCA COM  
ADIÇÃO DOS PRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL**

Tese apresentada ao programa de Pós – Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Professor Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira.

Fortaleza /2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- P719f Pinheiro, Halisson de Souza.  
Formulação e caracterização de peças cerâmicas fabricadas a partir do rejeito do granito asa branca com adição dos produtos da combustão do carvão mineral / Halisson de Souza Pinheiro. – 2016.  
100 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2016.  
Área de Concentração: Processo de Transformação e Degradação dos Materiais.  
Orientação: Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira.
1. Ciência dos materiais. 2. Granito. 3. Rejeito. 4. Porcelanato. I. Título.

---

CDD 620.11

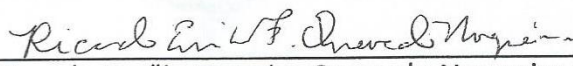
HALISSON DE SOUZA PINHEIRO

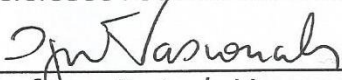
Formulação e Caracterização de Peças Cerâmicas Fabricadas a partir do Rejeito do Granito Asa Branca com Adição dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral

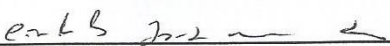
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.  
Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

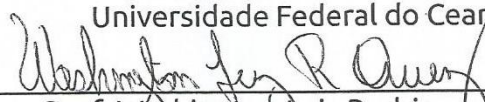
Aprovado em: 29/04/ 2016.

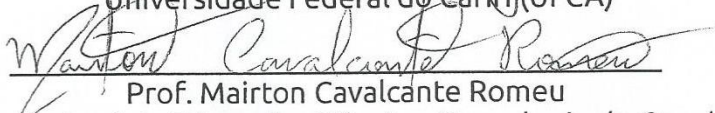
BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
Prof. Igor Frota de Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
Prof. Cândido Jorge de Sousa Lobo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
Prof. Washington Luiz Rodrigues de Queiroz  
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

  
Prof. Mairton Cavalcante Romeu  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

*“Ninguém morre quando permanece vivo no  
coração de alguém”*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por ter me dado força para chegar aonde cheguei e ter me amado sem medidas. A Nossa Senhora desatadora dos nós, minha intercessora.

Aos meus pais, Maria do Socorro, mulher forte e guerreira, meu porto seguro e José Ribamar (*in memoriam*) que viu entrar no doutorado na terra e que está me vendo sair lá do céu, *naquela mesa tá faltando o senhor meu velho*.

A minha esposa Bruna, companheira e amante, amor da minha vida. Obrigado por me amar, mesmo eu não merecendo. Ao meu filho Pedro que me viu entrar no doutorado no céu e que está me vendo sair aqui da terra, meu “pelecuteco”.

Aos meus irmãos Herla e Harlem pela união forte e fraterna. Aos cunhados e cunhadas César e Patrícia. Aos sobrinhos e sobrinhas Samuel, Malu, Hellen e Heloísa.

A minha sogra e sogro, Liduina e Moreira, por torcer pelo meu crescimento moral e profissional.

Aos amigos George, Jean Carlos, e Orleânicio pela amizade verdadeira e sincera. Aos amigos e colegas de curso Suely, Joelane, Candido, Silvio, Paulo, Éden, Erissandra, Iran, Kleyton, Júnior, Emanuelle, Neumann e tantos outros que me ajudaram de forma direta e indireta.

Aos amigos Wilson, Daniel, Pink Floyd pela amizade antiga e duradoura.

Aos Bolsistas de IC Igor e Renan pela confecção de muitos corpos de prova para a realização dos ensaios.

Ao Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira pela dedicação e paciência nas horas difíceis.

Aos Professores doutores Igor Frota, Lindberg Lima Gonçalves e Hamilton Ferreira pela dedicação na coordenação do curso.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## **Resumo**

*O aproveitamento de resíduos provenientes da extração do granito para a produção de revestimentos cerâmicos vem sendo proposto como uma alternativa para combater o desperdício de matéria-prima na indústria de rochas ornamentais. Por outro lado, durante a queima de carvão mineral em usinas termoelétricas, são gerados vários tipos de resíduos ou subprodutos, chamados de produtos da combustão do carvão mineral (PCC's). Atualmente, tais materiais têm sido alvo de estudos, por apresentarem diversas aplicações tecnológicas, como na fabricação de peças cerâmicas. Este trabalho teve como objetivo analisar a viabilidade técnica da utilização dos resíduos do granito Asa Branca (RGAB) como matéria prima, adicionados aos Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCC's) como fase reforço, na fabricação de corpos de prova cerâmicos. Os materiais utilizados foram granito Asa Branca (RGAB) e os Produtos da Combustão do Carvão mineral (PCC's), nas concentrações de 0%p, 5%p, 10%p, 15%p, 20%p, 25%p e 30%p de PCC's. Para a caracterização das matérias primas e das amostras foram utilizadas as técnicas de: Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise termogravimétrica e térmica diferencial. Para a determinação das propriedades físicas e mecânicas foram realizados os ensaios de Retração Linear de Queima (RQL); Absorção de Água, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente, Microdureza Vickers e Resistência à compressão diametral. Os resultados obtidos permitem concluir que o uso do rejeito do Granito Asa Branca com a adição de PCC's para a fabricação de revestimento cerâmico é bastante viável.*

**Palavras-chaves:** Granito, resíduos, produto da combustão do carvão mineral, porcelanato.

## ABSTRACT

*The use of residues from the extraction of granite for the production of ceramic tiles has been proposed as an alternative to reduce the waste of raw material in the dimension stone industry. Moreover, during the burning of coal in power plants, are generated various kinds of waste or by-product called combustion of coal (CCP's.). Currently, such materials have been investigated, by presenting various technological applications, such as in the manufacture of ceramic. This study aimed to investigate the feasibility of using waste granite Asa Branca (RGAB) as raw material, added to the Products of Combustion of Coal (CCPs) as phase reinforcement in the manufacture of ceramic tiles with low water absorption for the construction industry. The materials used were granite Albite granite (GRAB) and the products of combustion of coal (CCP's) in concentrations of 0% wt, 5% wt, 10% wt, 15% wt, 20%wt, 25%wt and 30 wt% of CCP's. For the characterization of raw materials and samples were used techniques: X-ray diffraction, X-Ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis. To determine the physical and mechanical properties were performed testing retraction Linear Burn (RQL); Water Absorption, Apparent Porosity, Apparent Density, Microhardness Vickers and resistance diametrical compression. The results showed that the use of waste of Albite granite granite with the addition of CCP's for ceramic tile manufacturing is quite feasible.*

**Keywords:** Granite, waste product of the combustion of coal, porcelain.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1	Motivação.....	19
1.2	Objetivo geral.....	20
1.3	Objetivos Específicos.....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
2.1	Reciclagem dos resíduos industriais.....	21
2.2	Cerâmica.....	21
2.3	Revestimento cerâmico.....	23
2.3.1	Classificação dos revestimentos cerâmicos .....	23
2.4	Uso de rejeitos para a fabricação de revestimento cerâmica.....	24
2.5	Granito.....	25
2.5.1	Feldspato.....	27
2.5.2	Quartzo.....	28
2.6	Produtos da Combustão do carvão mineral.....	29
2.6.1	Mulita.....	30
2.7	Porcelanato.....	31
2.8	Processo de Fabricação.....	33
2.8.1	Moagem.....	34
2.8.2	Conformação por prensagem.....	35
2.8.3	Secagem.....	37
2.8.4	Sinterização.....	37
2.9	Técnicas de Caracterização das cerâmicas.....	40
2.9.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia e Raios X por Dispersão de Energia (MEV- EDS).....	40
2.9.2	Microscopia Óptica.....	40
2.9.3	Difração de Raios – X.....	40

2.9.4	Resistência à compressão diametral.....	41
<b>3.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>42</b>
3.1	Confecção dos corpos de prova cerâmicos.....	42
3.1.2	Moagem e peneiramento.....	42
3.1.3	Compactação.....	42
3.1.4	Sinterização .....	43
3.2	Caracterização dos corpos de prova cerâmicos e das matérias – prima.....	45
3.2.1	Caracterização Química e Microestrutural.....	45
3.2.1.1	Difração de Raios X (DRX).....	45
3.2.1.2	Fluorescência de Raios- X.....	45
3.2.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Raios por Dispersão de Energia (EDS).....	45
3.2.1.3	Microscopia Óptica(MO).....	46
3.3	Caracterização Térmica.....	46
3.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Termodiferencial (DTA).....	46
3.4	Caracterização Física.....	47
3.4.1	Análise Visual.....	47
3.4.2	Retração linear de queima (RLQ).....	47
3.4.3	Absorção de Água (AA).....	48
3.4.4	Massa específica aparente (MEA).....	48
3.4.5	Porosidade Aparente (PA).....	49
3.5	Caracterização Mecânica.....	50
3.5.1	Microdureza Vickers .....	50
3.5.2	Resistência à compressão diametral (RCD).....	52

3.6	Análise Estatística.....	53
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
4.1	Caracterização Físico – Química.....	56
4.1.1	Fluorescência de Raios –x.....	56
4.1.2	Difração de Raios –X.....	58
4.2	Análises Termogravimétrica (TGA) e Térmica Diferencial (DTA).....	68
4.3	Caracterização Morfológica e Microestrutural.....	69
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
4.4	Caracterização Física e Mecânica.....	72
4.4.1	Retração Linear de Queima (RLQ).....	72
4.4.2	Absorção de Água (AA).....	73
4.4.3	Porosidade Aparente (PA).....	74
4.4.4	Massa Específica Aparente (MEA).....	76
4.4.5	Microdureza Vickers .....	78
4.4.6	Resistência à compressão diametral.....	85
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>91</b>
<b>7.</b>	<b>PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO.....</b>	<b>92</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

RGAB - Resíduos do granito Asa Branca.

PCC's - Produtos da Combustão do Carvão mineral.

%p - porcentagem em peso.

MPa – MegaPascal.

DRX- Difração de Raios-X.

$2\theta$  – ângulo de incidência dos Raios-X.

$L_o$  - comprimento da peça verde.

$L_f$  - comprimento da peça após a sinterização.

$m_u$ - massa do corpo de prova úmido.

$m_s$ - massa do corpo de prova seco.

$m_i$  – massa do corpo de prova imerso.

AA – Absorção de água.

RLQ – Retração linear de queima.

MEA – Massa específica aparente.

PA – Porosidade aparente.

RCD – Resistência à compressão diametral.

CP – 0 - Corpo de prova Cerâmico a 0%p de PCC's.

CP – 5 - Corpo de prova Cerâmico a 5%p de PCC's.

CP – 10 - Corpo de prova Cerâmico a 10%p de PCC's.

CP – 15 - Corpo de prova Cerâmico a 15%p de PCC's

CP – 20 - Corpo de prova Cerâmico a 20%p de PCC's

CP – 25 - Corpo de prova Cerâmico a 25%p de PCC's

CP – 30 - Corpo de prova Cerâmico a 30%p de PCC's

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Grupos de absorção de água.....	24
Tabela 02- Propriedades do granito Asa Branca.....	26
Tabela 03 – Análise quantitativa do Granito por difratometria de pó.....	26
Tabela 04 – Composição ideal de três tipos de feldspatos.....	27
Tabela 05 – Nomenclatura das matérias - primas e dos corpos de prova cerâmicos.....	44
Tabela 06– Nomenclatura dos corpos de prova cerâmicos.....	55
Tabela 07– Composição química dos resíduos do granito Asa Branca.....	57
Tabela 08 - Composição química dos PCC's.....	58
Tabela 09 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no PCC's.....	60
Tabela 10 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no RGAB.....	62
Tabela 11- Análise semi - quantitativa de fases presentes no CP- 0.....	64
Tabela 12 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no CP-10.....	65
Tabela 13 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no CP-20.....	66
Tabela 14 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no CP-30.....	67
Tabela 15 - Média e o desvio padrão dos resultados de Retração Linear de Queima das quatro composições.....	73
Tabela 16 - Média e o desvio padrão dos resultados da Porosidade Aparente das cerâmicas.....	75
Tabela 17 - Média e o desvio padrão dos resultados Massa Específica Aparente dos quatro corpos de prova cerâmicos.....	77
Tabela 18 - Média e o desvio padrão dos resultados da Microdureza Vickers das amostras cerâmicas.....	79
Tabela 19 – Teste de Tukey para o teste de Microdureza Vickers.....	79
Tabela 20 – Valor da Microdureza Vickers x composição química.....	80
Tabela 21 - Média e o desvio padrão dos resultados da Resistência à compressão diametral das diferentes composições cerâmicas.....	86



## LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Piso revestido com porcelanato.....	32
Figura 02 – Fluxograma do processo de fabricação do gres porcelanato.....	33
Figura 03 – Moinho de bolas.....	35
Figura 04- Estágios da compactação: (a) Enchimento; (b) Fechamento;(c) Prensagem; (d) Ejeção.....	36
Figura 05 – Fornos a rolos utilizados na sinterização de placas de porcelanato....	38
Figura 06 - Etapas do processo de sinterização: a) Partículas de pó; b) Estágio inicial; c) Estagio intermediário; d) Estágio final.....	39
Figura 07- Moldes usados para compactação.....	43
Figura 08- Forno usado na fase de sinterização das peças cerâmicas.....	44
Figura 09- Ensaio de Massa Específica Aparente e Porosidade Aparente.....	49
Figura 10 – Corpo de prova utilizado no ensaio de microdureza Vickers.....	51
Figura 11- Parte interna do corpo de prova.....	51
Figura 12- Corpo de prova em posição antes do início do ensaio de compressão diametral após aplicação de uma pequena carga de compressão para acoplagem.	53
Figura 13 - Fluxograma da metodologia experimental adotada.....	54
Figura 14 – Corpos de provas cerâmicos.....	56
Figura 15- Difratoograma dos Produtos da combustão do carvão mineral (PCC's).....	59
Figura 16- Difratoograma do Rejeito do Granito Asa Branca (RGAB).....	61
Figura 17- Difratoograma do C – 0.....	63
Figura 18- Difratoograma do C – 10.....	64
Figura 19- Difratoograma do CP – 20.....	66
Figura 20- Difratoograma do CP – 30.....	67
Figura 21 –DTA e TGA dos PCC's.....	68
Figura 22- PCC's a verde.....	70
Figura 23 – Corpos de prova cerâmicos.....	71

Figura 24 – Retração Linear de Queima.....	72
Figura 25- Porosidade Aparente.....	74
Figura 26 – Massa Específica Aparente.....	76
Figura 27- Microdureza Vickers.....	78
Figura 28 – Microdureza Vickers (superfície x interna).....	81
Figura 29- Microscopia óptica interface superfície x interna CP-0.....	82
Figura 30- Microscopia óptica interface superfície x interna CP-10.....	83
Figura 31- Microscopia óptica interface superfície x interna CP-20.....	83
Figura 32- Microscopia óptica interface superfície x interna CP-30.....	84
Figura 33 – Resistência à compressão diametral.....	85



## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01 – Retração Linear de Queima (RQL).....	47
Equação 02 – Absorção de Água (AA).....	48
Equação 03 – Massa Específica Aparente (MEA).....	49
Equação 04 – Porosidade Aparente (PA).....	50
Equação 05 – Microdureza Vickers.....	50

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos das mais diversas atividades industriais é reconhecidamente imprescindível para a preservação do meio ambiente, além de reduzir custos dos materiais e contribuir para a prática do desenvolvimento sustentável (PINHEIRO et al, 2012). Além disso, quando esses resíduos não são reutilizados, vão para depósitos e aterros, podendo causar contaminação por lixiviação e outros processos e ocupando grandes espaços que poderiam ter outras finalidades.

O aproveitamento de resíduos da extração do granito na produção de revestimentos cerâmicos, além de contribuir para a preservação do meio ambiente, garante mais uma fonte de matéria prima para a fabricação desses produtos (MENEZES et al, 2002).

Devido ao crescimento industrial, que tem acarretado um aumento do consumo de energia, vem crescendo de maneira vertiginosa a utilização das termoelétricas a carvão, fonte de energia muito utilizada em países como Índia, China e Estados Unidos.

Embora pouco empregada no Brasil, a geração de energia por termelétrica a carvão tem aumentado nos últimos anos, com a entrada em operação de Usinas no Ceará (Pecém I e II).

Durante a queima do carvão mineral em usinas termelétricas, são gerados, em grande quantidade, vários tipos de resíduos e produtos, chamados de Produtos da Combustão do Carvão Mineral ou PCC's, os quais são motivos de preocupação por conta da presença de metais pesados e outros elementos potencialmente nocivos, como o Enxofre (SANTOS, 2002). Atualmente, tais materiais tem sido alvo de muitos estudos, por conterem cinzas cuja composição química é similar à de alguns produtos cerâmicos.

Em face dessa situação é imprescindível a realização de pesquisas com o objetivo de estudar a aplicabilidade desses produtos, contribuindo para a prática do desenvolvimento sustentável, além de permitir a formulação de novos materiais.

## **1.1 Motivação**

O presente trabalho se justifica devido à instalação, na região do Porto do Pecém no Ceará, de uma Usina Termelétrica a carvão, que tem uma produção estimada em mais de 30 toneladas de resíduos por hora. Caso esse material queimado não tenha nenhuma utilidade, simplesmente será depositado em aterro ou lago de contenção, o que do ponto de vista ambiental é indesejável.

Como sua composição química é semelhante à de vários materiais cerâmicos, os PCC's vem se tornando um material de grande potencial para atuar como fase reforço em materiais cerâmicos.

Esta tese está inserida no projeto “Caracterização das Cinzas da Combustão do Carvão Mineral de uma UTE da MPX e Avaliação de sua Aplicabilidade na Construção Civil e na Indústria Cerâmica” aprovado no âmbito do edital MCT/CNPq/FNDCT nº20/2009. A bolsa de doutorado (GD) do autor foi financiada pelo referido projeto.

## **1.2 Objetivo Geral**

Verificar os efeitos da adição dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCC's) a peças cerâmicas fabricadas com o Rejeito do Granito Asa Branca (RGAB). Em consequência, serão disponibilizadas técnicas para a fabricação de um novo material cerâmico, com caráter sustentável e de baixo custo.

## **1.3 Objetivos Específicos**

- Caracterizar matérias-primas utilizadas na preparação de corpos de prova cerâmicos a fim de identificar as propriedades físicas e químicas destes materiais.
- Estudar o comportamento, frente aos ensaios físico-mecânicos, dos corpos de prova confeccionados, para produção de revestimentos com diferentes concentrações de Produtos da Combustão de Carvão Mineral.
- Avaliar estatisticamente os resultados dos ensaios mecânicos.
- Selecionar e avaliar os resultados dos ensaios dos corpos de prova que estão de acordo com os valores limites recomendados pela ABNT para fabricação dos materiais cerâmicos.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Reciclagem dos resíduos industriais**

Considera-se reciclagem o reaproveitamento de materiais com potencial para serem utilizados como matéria-prima para um novo produto. Vários materiais podem ser reutilizados ou reciclados, como o papel, o vidro, o metal e o plástico. A vantagem da reutilização é a minimização da utilização de fontes naturais, muitas vezes não renováveis, além da redução da quantidade de resíduos que necessita de tratamento final, como aterramento, ou incineração (REIJNDERS, 2000).

Conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento (2010) de 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 600 mil toneladas, cerca de 22%, recebem tratamento adequado, os 78% restantes são depositados indevidamente em lixões, sem qualquer tipo de tratamento.

O aumento das taxas de produção de resíduos associado com o esgotamento de aterros sanitários e a dificuldade de encontrar novos locais para o depósito destes materiais, são fatores importantes para que governos invistam em pesquisas na reutilização de resíduos sólidos.

Pode-se afirmar, de forma convicta, que a reciclagem de resíduos sólidos é uma forma bastante eficaz de diminuir a poluição e o impacto ambiental ocasionado por estes. Daí, a importância do governo investir em campanhas e principalmente no financiamento de pesquisas que envolvam este problema.

### **2.2 Cerâmica**

A origem da palavra cerâmica vem do grego “*keramikos*” que tem como significado “matéria-prima queimada”. Diz que o material tem a necessidade de algum tratamento térmico para obter suas propriedades desejáveis (SANTOS, 2003).

A maioria das cerâmicas consiste em composto formado por elementos metálicos e elementos não-metálicos, e frequentemente composto por mais de dois elementos.

Pode-se, resumir algumas propriedades das cerâmicas, tais como:

- São geralmente isolantes de calor e eletricidade.
- Possuem baixa densidade.
- Em relação às propriedades mecânicas as cerâmicas são duras, porém frágeis.
- Geralmente são óxidos, nitretos e carbetos.
- São materiais inorgânicos e geralmente formados por um metal e um não-metal.
- São mais resistentes á altas temperaturas que metais e polímeros.
- Possui maior rigidez, porém menor plasticidade em relação aos orgânicos.

A variedade de composições dos materiais cerâmicos, assim como sua estrutura, bem como seus tipos de ligações, faz com que estes materiais possuam uma vasta aplicabilidade.

De acordo com Pinheiro (2010), de uma maneira sucinta, pode-se classificar os materiais cerâmicos:

- Vidros: Possui uma relativa facilidade de fabricação. São resistentes a choques térmicos e químicos. Além de possuir transparência ótica.
- Vitro - Cerâmica: Possuem uma alta condutividade térmica, logo podem ser aplicadas em louças para irem à mesa. Possui também elevados resistência mecânica.
- Cerâmicas avançadas: Bastante usadas em motores à combustão interna, chapas de blindagem e componentes eletrônicos.
- Refratários: Basicamente, são materiais que suportam alta temperatura, sem perder suas propriedades físico-químicas. Alguns autores dividem os refratários em quatro grupos: argila refratária, refratário de sílica, refratário básico e refratário especiais.
- Revestimento cerâmico: Existe uma vasta diversificação de produtos, que não diferem apenas na cor e no formato, mas também, nas propriedades mecânicas. Existem classificações quanto suas propriedades de acordo com a NBR 13817/97.
- Abrasivos: As cerâmicas abrasivas são usadas para cortar ou esmerilhar materiais mais moles.

- Cimento: A principal característica desses materiais é que quando misturados com água formam uma pasta, que pega e endurece. Possui propriedades pozolânicas.

### **2.3 Revestimentos cerâmicos**

De acordo com a NBR 13816 (1997) entende - se por placas cerâmicas para revestimentos, um material composto de argila e outras matérias prima inorgânicas geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformada por extrusão, por prensagem ou outros processos. As placas são secadas e queimadas a temperatura de sinterização, podendo ser esmaltadas ou não esmaltadas.

A fim de se obter produtos de acordo com as especificações técnicas do mercado, a fabricação de placas para revestimento cerâmico constitui diversas etapas, as quais requerem um rigoroso controle das variáveis envolvidas.

Existem diferentes tipos de revestimentos cerâmicos sejam nos formatos, tipologias, mas particularmente, nas características técnicas finais do produto.

Diversas características pertencentes às placas cerâmicas para revestimentos são responsáveis pelo constante crescimento do consumo desses produtos, entre essas características podem - se destacar: durabilidade, higienização, baixa condutividade elétrica e térmica. Além disso, o Brasil se destaca por possuir uma grande quantidade de fabricantes que disponibilizam uma vasta quantidade e variedade desses produtos (CABRAL, 2009).

#### **2.3.1 Classificação dos revestimentos cerâmicos**

De acordo com a NBR 13817 (1997), as placas cerâmicas para revestimento podem ser classificadas segundo os seguintes critérios:

- a) Esmaltadas e não esmaltadas;
- b) Métodos de fabricação:
  - (A) Placas cerâmicas extrusadas;
  - (B) Placas cerâmicas prensadas;
  - (C) Placas cerâmicas produzidas por outros processos;
- c) Grupos de Absorção de água

As placas cerâmicas para revestimento estão agrupadas conforme a tabela 01.

Tabela 01 – Grupos de absorção de água.

Grupos	Absorção de água (%)
Ia	$0 \leq \text{Abs} \leq 0,5$
Ib	$0,5 < \text{Abs} \leq 3,0$
IIa	$3,0 < \text{Abs} \leq 6,0$
IIb	$6,0 < \text{Abs} \leq 10,0$
III	Abs acima de 10,0

Fonte: ABNT 13818/97

- d) Quanto à resistência ao manchamento ou limpabilidade, o que indica a facilidade de remoção de manchas;
- e) Quanto à resistência a abrasão;
- f) Em relação à resistência ao ataque químico;
- g) Análise visual do aspecto superficial;

Cabral (2009) afirma que a forma mais usual de se classificar os revestimentos cerâmicos é quanto a absorção de água, pois a absorção de água tem influência direta sobre outras propriedades mecânicas, por exemplo, quanto for menor for a absorção de água da placa cerâmica, maior será sua resistência mecânica.

#### **2.4 Uso de rejeitos para a fabricação de revestimento cerâmico**

O uso de rejeitos, dejetos e outros produtos para fabricação de materiais cerâmicos vem crescendo de maneira vertiginosa, pois além de contribuir para a preservação do meio ambiente, o uso adequado reduz de maneira significativa os custos de produção desses materiais.

A escolha dos materiais para a incorporação em peças cerâmicas depende vários fatores, entre eles podemos citar: composição química, granulometria, temperatura de fusão e abundância desse material no Meio Ambiente.



São exemplos de trabalhos já realizados com o objetivo de estudar a viabilidade do uso de rejeitos, dejetos e outros produtos para a fabricação de materiais cerâmicos:

- Silva et al (1999) caracterizou e comprovou a viabilidade da utilização da cinza da combustão do carvão mineral como matéria prima cerâmica.
- Luz (2008) desenvolveu porcelanatos a partir de matérias primas da região da bacia da Parnaíba
- Cabral (2009) estudou a viabilidade técnica da utilização dos rejeitos do granito *Rain Forest* como matéria prima para a produção de revestimento cerâmico.
- Freires (2011) estudou a viabilidade do uso dos resíduos da exploração do granito e do caulim, visando à produção de revestimento cerâmico de baixa absorção de água.

## 2.5 Granito

Mello (2006) define granito como sendo uma rocha silicática composta em grande parte por feldspato e quartzo. Pode - se classificar o granito como uma rocha ígnea e metamórfica.

O Brasil possui grandes reservas de pedras ornamentais que são utilizadas como pisos e revestimentos. Estas pedras além da beleza trazem algumas características físico-químicas importantes (MOREIRA, FREIRE e HOLANDA, 2003).

O Ceará possui grandes reservas de granito, que são comercialmente exploradas para a fabricação de pisos e revestimentos. No ano de 2001, o Ceará ocupava a sexta colocação no Brasil entre os estados produtores de granito (FÉLIX, 2001).

Existem várias rochas silicáticas catalogadas no estado do Ceará, contendo informações importantes tais como: nome comercial e petrográfico, massa específica ( $\text{g/cm}^3$ ), porosidade (%), absorção (%), resistência a compressão (MPa) e resistência a flexão (MPa) (VIDAL, 1999).

O granito Asa Branca é um exemplo de um tipo de granito catalogado. Esse granito, com a jazida situada no município de Santa Quitéria – Ceará vem sendo alvo de estudo por alguns pesquisadores do Ceará. A tabela 02 fornece algumas propriedades desse granito.

Tabela 02- Propriedades do granito Asa Branca.

Nome comercial	Nome Petrográfico	Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água(%)	Resistência à Compressão (Mpa)	Resistência à Flexão (Mpa)
Granito Asa Branca	Albita Granito	2,560	2,92	1,140	66,60	11,90

Fonte: Vidal, 1999.

Félix (2001) realizou uma análise de difração de Raios-X e identificou os componentes do granito Asa Branca conforme a tabela 03 a seguir:

Tabela 03 – Análise quantitativa do Granito por difratometria de pó.

Composição Método	Albita	Quartzo	Microclina
Raio-x	31%	58%	11%

Fonte: Félix, 2001.

### 2.5.1 Feldspato

O termo feldspato vem do alemão *feld* (campo) + *spath* (pedra). Bragança (2002) define feldspato como um grupo de silicatos de alumínio combinados com sódio, potássio e cálcio, eventualmente com o bário. Sua ocorrência são em rochas de média ou fina granulação ou junto com o ferro, o que pode inviabilizar sua utilização.

Quanto à composição química podem ser classificados: i) ortoclásio (feldspato potássico:  $K_2O.Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ); ii) albíta (feldspato sódico:  $Na_2O.Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ); iii) anortita (feldspato cálcico:  $CaO.Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). A tabela 04 apresenta a composição química destes três tipos de feldspatos.

Tabela 04 – Composição ideal de três tipos de feldspatos.

	Feldspato potássico	Feldspato Sódico	Feldspato Cálcico
SiO <sub>2</sub>	65	68	43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	19	37
K <sub>2</sub> O	17	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	12	-
CaO	-	-	20

Fonte: Bragança, 2002.

Os feldspatos desempenham o papel de fundente, pois sua temperatura de fusão é menor do que o de outros componentes, proporcionando as primeiras fases líquidas que aparecem durante a sinterização. Portanto, os feldspatos são responsáveis pelo processo de densificação, contribuindo para diminuição da absorção de água das peças de porcelanato atribuindo - lhes as propriedades desejadas (LUZ, 2008).

Os elementos mais eficazes na formação da fase líquida são óxidos de metais alcalinos (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO), e estes interferem na característica durante a sinterização.

O feldspato é dividido em três categorias: feldspato para massa cerâmica ou corpo cerâmico, feldspato para vidrados e esmaltados e o feldspato para vidros.

Os feldspatos usados na indústria tem geralmente a seguinte composição:  $\text{SiO}_2$  (65 a 70%);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15 a 19%);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,05 a 0,10%);  $\text{K}_2\text{O}$  (0,8 a 1,2%);  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,3 a 5%) e  $\text{CaO}$  (menor que 1%) (LUZ, 2008).

As principais aplicações dos feldspatos são:

- Louça sanitária;
- Louça de mesa;
- Porcelana elétrica;
- Fita metálica;
- Esmaltes;
- Revestimentos cerâmicos, como por exemplo o porcelanato.

Na fabricação do grês – porcelanato, os feldspatos são os principais responsáveis pelas características finais do produto. Neste caso, utiliza - se principalmente o microclinio e a albita (em menor proporção) para evitar deformações na peça cerâmica durante a sinterização (BORBA *et al*,1996).

### **2.5.2 Quartzo**

O quartzo é um material não plástico, com elevada temperatura de fusão (apresentando pouca alteração durante o tratamento térmico), além disso, é relativamente duro e quimicamente não reativo (CABRAL, 2009).

Quartzo é a única forma estável da sílica a temperatura ambiente, apresentando-se em variedades cristalinas e criptocristalinas (utilizadas em rochas ornamentais) (BRAGANÇA, 2002).

A presença de quartzo nas massas cerâmicas de revestimento é fundamental, pois este elemento contribui para o controle da dilatação e para o ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização. Além disso, facilita a secagem e liberação de gases a queima (LUZ, 2008).

## 2.6 Produtos da Combustão do carvão mineral

As cinzas provenientes das usinas termoelétricas, que utilizam o carvão mineral como combustível, é resultado da combustão do carvão pulverizado a altas temperaturas no interior das caldeiras.

Devido à existência de diferentes zonas de temperaturas no interior das caldeiras, as partículas do carvão pulverizado irão apresentar, após a queima, características químicas, físicas e microestruturais, sendo possível classificá-las em cinzas leves (secas) e pesadas (úmidas). As temperaturas altas provocam nas partículas uma forma arredondada, por outro lado, as que foram submetidas a baixas temperaturas provocam um menor grau de arredondamento.

O processo mais simples da queima do carvão mineral é o seco. Neste processo o carvão pulverizado é queimado, e cerca de 80 % do material não queimado (cinzas leves) são conduzidos pelos gases de combustão através de dutos até os precipitadores eletrostáticos. Em seguida, as cinzas coletadas são armazenadas em silos concretos. Os 20% restantes do material não queimado é a cinza pesada, este material cai por gravidade, através da caldeira em um tanque (PINHEIRO, 2010).

Martins (2001) define as cinzas geradas durante a combustão da seguinte forma:

Escórias – são originadas durante a combustão de carvão granulado em grelhas móveis. São geralmente retiradas pelo fundo da fornalha, após serem apagadas em água. Apresentam granulometria grosseira e blocos sinterizados, contendo teores significativos (5 a 20%) de carbono e material orgânico incombusto.

Cinzas de Fundo (*bottom ash*) – São cinzas mais pesadas e de granulometria média, que caem para o fundo das fornalhas de queima de carvão pulverizados ou de leito fluidizado, podendo ser retiradas secas ou através de um fluxo de água. Geralmente, contem teores de carbono e material orgânico não queimado de 1-5%.

Cinzas Volantes (*fly ash*) – São cinzas leves constituídas de partículas muito finas, todas abaixo de 0,15mm e com alto teores de frações menores que 0,05mm. Este é o resíduo da combustão do carvão que entra no fluxo de gás da chaminé, podendo ser coletado nos precipitadores eletrostáticos ou em filtros mecânicos, ou ainda, serem exaladas pela atmosfera exterior.

Quando um material é formado por cinzas volantes, cinzas pesadas e escórias, sendo não imiscível, pode ser classificado como Produtos da combustão do carvão mineral (PCC's).

A composição química dos PCC's depende do tipo de carvão e do processo de combustão, mas os constituintes não voláteis presentes nos PCC's sempre estarão presentes nestes materiais independente da sua concentração (PINHEIRO, 2010).

As propriedades destas cinzas dependem de vários fatores, tais como: a composição do carvão de origem, a condição de combustão, o tipo e a eficiência do controle de emissões.

A discussão acerca dos fatores positivos e negativos sobre o uso dos produtos da combustão do carvão mineral (PCC's) tem sido amplamente divulgada nas publicações científicas. Há unanimidade quanto a importância da caracterização física – química dos PCC's visando a sua aplicação tecnológica. Vários estudos indicam os PCC's com um grande potencial para o uso em cerâmicas. (SABEDOT et al, 2011).

### **2.6.1 Mulita**

Rosário (2013) afirma que a mulita é um dos mais proeminentes materiais cerâmicos. Apesar de ser rara em rochas naturais, mulita é talvez a fase mais frequente em cerâmicas tradicionais, principalmente em materiais argilosos.

A mulita é uma das principais matérias primas da indústria cerâmica, com excelentes propriedades térmicas e mecânicas. Ela é formada quando a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se combinam em altas temperaturas para formar uma fase cristalina cuja a composição estequiométrica apresenta a fórmula ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), sendo classificado como silicato – aluminoso, com 71,8 %p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 28,2%p de  $\text{SiO}_2$  (DENG et al , 2001).

A mulita raramente é encontrada na natureza devido condições típicas para a sua formação as quais dependem de altas temperaturas e baixas pressões (FERNANDES, 2014).

Em um corpo cerâmico a mulita se divide em dois tipos: a mulita primária e secundária. A mulita primária é uma consequência direta da decomposição do caulim com o aumento de temperatura. A formação da mulita secundária se dá na fase vítrea

formada pela fusão do feldspato, sendo fortemente influenciada pela viscosidade e composição da fase vítrea (BRAGANÇA E BERGMANN, 2004).

A mulita primária pode ser descrita em forma de um agregado de cristais de dimensões muito pequenas ( $<0,5 \mu\text{m}$ ), já a mulita secundária como em forma característica de uma agulha prismática, formada na região do feldspato. A mulita secundária se origina a partir da superfície externa da mulita primária e cresce numa região de menor viscosidade (SHULLER, 2008).

A mulita pode ser aplicada em diversas áreas da engenharia por possuir propriedades importantes, tais como:

- Dureza;
- Alto ponto de fusão;
- Refratariedade;
- Estabilidade Térmica;
- Resistência à fluência;
- Estabilidade frente à corrosão.

## **2.7 Porcelanato**

Dentro do grupo das cerâmicas para revestimento encontra-se o porcelanato, conhecido também como grês porcelanato, ou ainda chamado de granito cerâmico. (MELO, 2006)

Os corpos de grês porcelanato são basicamente constituídos por quartzo, mulita e uma matriz vítrea. (JUNIOR, 2010).

O porcelanato é um produto de corpo colorido, podendo ser ou não decorado superficialmente. Tem como característica principal baixa absorção de água e elevada resistência mecânica (SANCHEZ et al , 2001).

Por possuir características técnicas e estéticas distintas das demais cerâmicas, o porcelanato vem sendo uma tendência em produtos cerâmicos para revestimentos (LUZ, 2008).

O porcelanato apresenta também características estéticas ocupando uma posição de destaque no mercado.

Figura 01- Piso revestido com porcelanato.



Fonte: BIFFI, 2002.

Devido a suas características o porcelanato é motivo de atenção para fabricantes como também para os pesquisadores, que procuram melhorar suas propriedades a fim de que, mesmo sendo composto por matérias - primas naturais, possa conquistar características semelhantes aos das cerâmicas técnicas, cujas tecnologias empregadas na fabricação são mais sofisticadas (IMOLA, 1996).

Heck (1996) destaca o porcelanato pelas seguintes características: altíssima resistência a abrasão (recomendável para as áreas de grande circulação), impermeabilidade, amplas possibilidades de composições, mais leves, menor espessura e maior resistência mecânica.

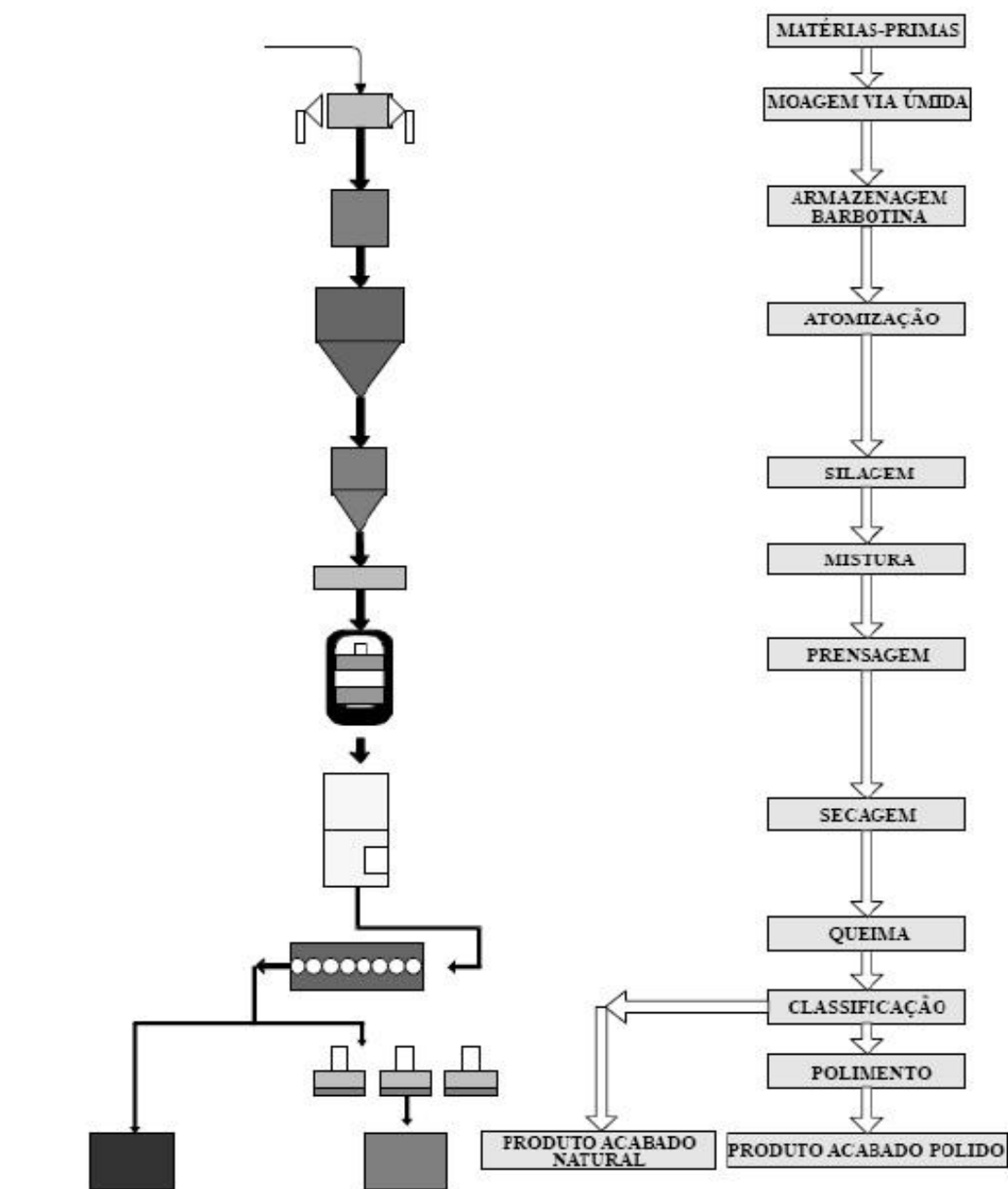
Além disso, podemos destacar outras características, tais como: dureza superficial, resistência à compressão, resistência ao ataque químico e resistência ao congelamento (OLIVEIRA, 2000).



## 2.8 Processo de Fabricação

A manufatura do grês porcelanato requer alta qualidade de matérias primas e o processo de produção de técnicas controladas, o processo de fabricação é similar ao dos demais revestimentos cerâmicos conforme a figura 02.

Figura 02 – Fluxograma do processo de fabricação do grês porcelanato.



Fonte: Heck, 1996.

Um dos aspectos fundamentais da produção do porcelanato está na obtenção de peças cerâmicas com baixa absorção de água, este aspecto está associada a característica da matéria prima, assim como as condições do processo de fabricação (PINHEIRO, 2006).

O critério de seleção da matéria prima cerâmica está diretamente associada as propriedades requeridas ao produto final, e estas propriedades estão essencialmente ligados a sua composição química.

### **2.8.1 Moagem**

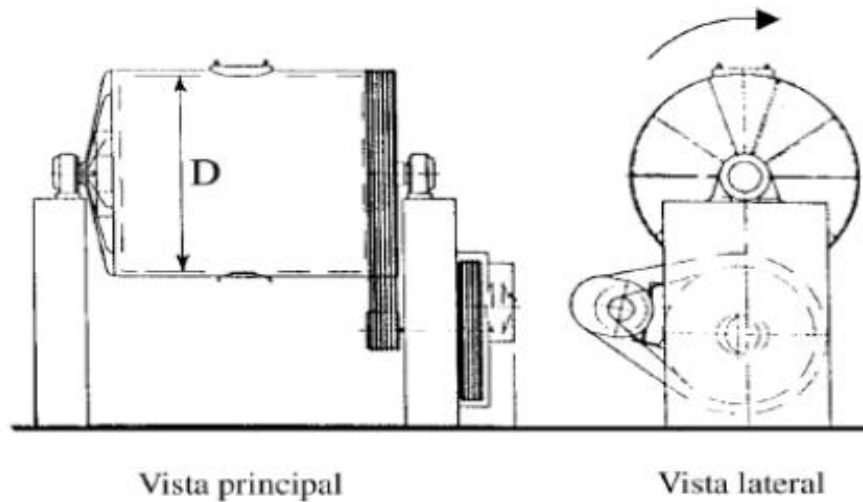
A moagem é um processo que utiliza forças mecânicas para diminuir o tamanho de partículas que constituem o pó cerâmico (MORAES, 2004).

A moagem é a etapa onde o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantir a compactação e as características do produto sinterizado (HECK, 1996).

Moraes (2007) afirma que quanto maior for o grau de finura do pó cerâmico, maior será sua reatividade na sinterização, ou seja, ocorre uma antecipação nas reações que ocorrem durante a sinterização.

Um equipamento bastante utilizado é o moinho de bolas, que consiste em um cilindro de rotação bastante resistente ao desgaste, cujo interior são colocados esferas de zircônia ou outro material de elevada dureza. Estas se chocam com o material a ser triturado, diminuindo assim o tamanho médio das dimensões das partículas.

Figura 03 – Moinho de bolas.



Fonte: Heck, 1996.

De acordo com Ribeiro e Abrantes (2001) a eficiência no processo de moagem é influenciada pelas características da matéria prima, tais como:

- Dimensão e forma inicial das partículas;
- Dureza do material;
- Estrutura homogênea ou heterogênea;
- Umidade e higroscopicidade;

### 2.8.2 Conformação por prensagem:

A prensagem é a etapa que além da conformação da peça cerâmica, busca se uma redução da porosidade interna. A NBR 13816 (1997) define a etapa de prensagem pelo processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento cujo corpo é conformado em prensas, a partir de uma mistura moída.

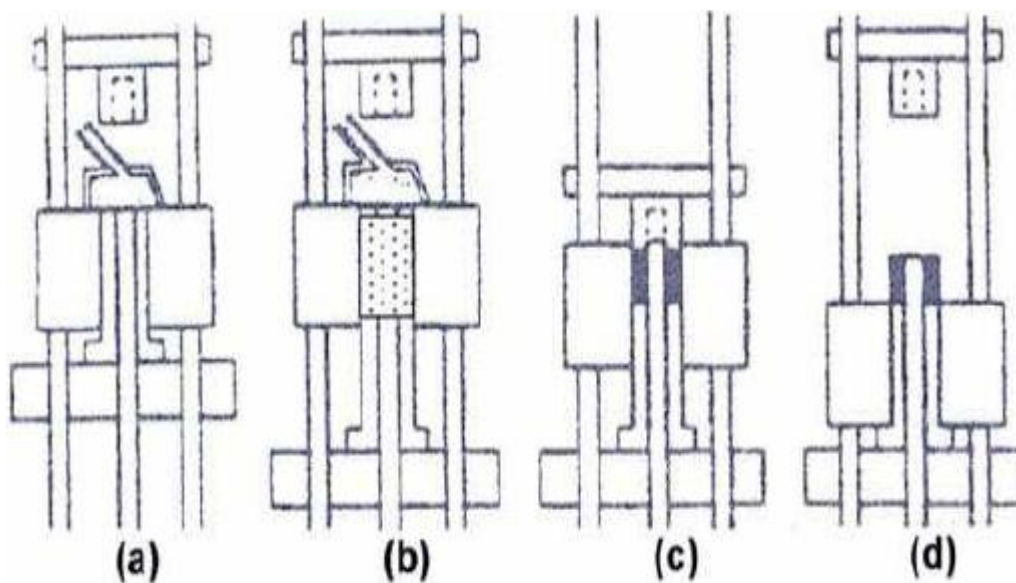
Atualmente, a conformação por prensagem destaca - se por sendo o processo mais utilizado na prensagem de materiais cerâmicos devido à alta precisão das dimensões dos produtos fabricados (CABRAL, 2009).

Nessa etapa, as partículas da matéria prima são comprimidas até um menor volume possível, por meio de uma pressão exercida, obtendo um empacotamento (preenchimento total ou parcial dos espaços) e agregação dessas partículas, podendo obter - se alta densidade aparente do corpo a verde.

Albaro (2000) afirma que elevada fluidez e densidade de preenchimento da massa, são características essenciais para o sucesso de operação de prensagem.

De acordo com Reed (1988) existem três procedimentos básicos de prensagem de pós: uniaxial, isostático (ou hidrostático) e prensagem a quente, sendo as duas principais modalidades de prensagem: uniaxial e isostática. A prensagem uniaxial consiste de quatro etapas: preenchimento da matriz, compactação e conformação, e por fim a ejeção.

Figura 04- Estágios da compactação: (a) Enchimento; (b) Fechamento;(c) Prensagem; (d) Ejeção.



Fonte: Cabral, 2009.

Richerson (2006) afirma que existem problemas associados a prensagem uniaxial, entres eles podemos citar: gradientes de densidade e a fratura (problema de difícil identificação). Entre as possíveis causas das fraturas pode - se citar:

- Desgaste do molde;
- Projeto inadequado do molde;
- Aprisionamento de ar;
- Outros.

Segundo Leite (2005) na prensagem uniaxial os pós cerâmicos são transformados em corpos de formato e densidade desejada, mas, sem ainda possuir as propriedades mecânicas desejáveis.

### **2.8.3. Secagem**

A secagem é a etapa que tem como objetivo eliminar a água remanescente do processo de conformação. A redução da umidade reduz a duração do ciclo de queima e melhora a resistência que é atribuída pela densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumenta as forças de ligação entre as mesmas do corpo a verde (OLIVEIRA, 2000).

Esta etapa é de importância fundamental no processamento de materiais cerâmicos, embora seja simples, esta etapa deve ser realizada com bastante critério, pois a retração volumétrica que ocorre simultaneamente a perda de água pode ocasionar trincas irreversíveis às peças moldadas (CABRAL, 2009).

### **2.8.4 Sinterização**

O processo de sinterização é uma técnica conhecida no mundo inteiro na produção de materiais cerâmicos convencionais (EROL, KUÇUKBAYRAK e MERIÇBOYU, 2008). Quase sempre é a última etapa no processamento cerâmico e é uma das mais importantes.

A sinterização é o conjunto de transformações sofridas por um material durante um tratamento térmico de alta temperatura. Nesta etapa, as partículas da matéria – prima, que antes possuía ligações fracas, agora se encontra fortemente ligadas entre si. Neste processo a peça moldada sofre retração no volume e tem sua porosidade reduzida, além disso, é na sinterização onde a peça cerâmica adquire as características mecânicas desejáveis.

A temperatura em que ocorre a sinterização dos materiais cerâmicos pode variar entre 700°C e 1800°C (depende da composição do material) e deve estar compreendida abaixo da temperatura de fusão do material (KINGERY, 1975).

A sinterização do porcelanato tem como objetivo a vitrificação da massa cerâmica com valores de absorção de água quase nulos e estabilidade dimensional. As placas cerâmicas de porcelanato são queimadas em fornos a rolos, que possuem regulagens que evitam gradientes de temperaturas entre o centro e o lado dos fornos (CABRAL, 2009).

Figura 05 – Fornos a rolos utilizados na sinterização de placas de porcelanato.



Fonte: Cabral, 2009.

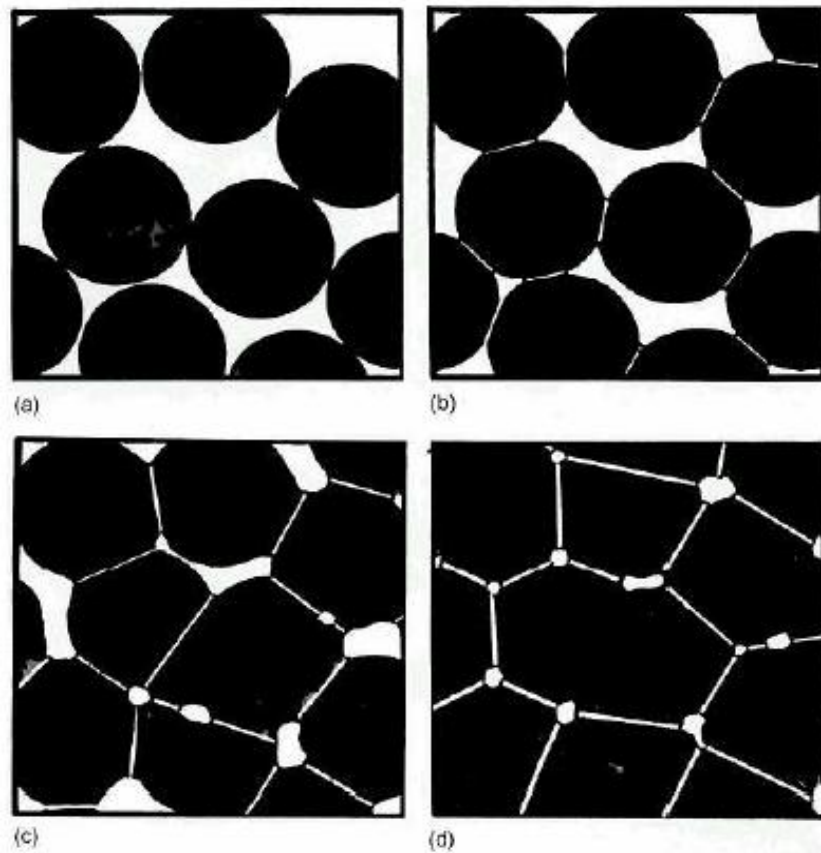
Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. Estes tipos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que a sinterização por fase sólida é possível se obter uma peça com porosidade controlada, enquanto a eliminação total da porosidade é mais facilmente obtida na sinterização por fase líquida.

A densificação do porcelanato se dá através da sinterização da fase líquida, devido a grande quantidade de fundentes presentes na composição (feldspatos). Na sinterização de fase líquida, a fase sólida apresenta uma solubilidade limitada no líquido durante a queima. Durante o processo ocorre a solubilização e a re-precipitação de sólidos, acarretando o aumento do tamanho do grão e a densificação.

De acordo com German (1997) o processo de sinterização pode ser dividido em três estágios:

- a) e b) Os contatos entre as partículas são transformados em ligações sinterizadas, denominados pescoços;
- c) Na etapa intermediária, as partículas começam a perder sua identidade e os poros são interconectados;
- d) No último estágio, a proporção relativa de poros fechados aumenta rapidamente. Há crescimento do grão.

Figura 06 - Etapas do processo de sinterização: a) Partículas de pó; b) Estágio inicial; c) Estágio intermediário; d) Estágio final.



Fonte: Félix, 2001.

A maior vantagem da sinterização com fase líquida é o aumento na cinética de sinterização, dentre as desvantagens da sinterização com fase líquida são: as cerâmicas densificadas por este processo tem uma maior susceptibilidade à distorção do formato e o controle dos parâmetros de sinterização pode se tornar complicado devido à presença da fase líquida (FÉLIX, 2001).

## **2.9 Técnicas de Caracterização das cerâmicas**

Este item constitui uma breve revisão de algumas técnicas de caracterização dos pós dos materiais cerâmicos e dos corpos de prova após a sinterização.

### **2.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia e Raios X por Dispersão de Energia (MEV- EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que produz informações fundamentais da morfologia dos materiais sólidos. Quando se trata de materiais opacos, acopla-se ao equipamento um detector capaz de captar os Raios – X emitidos por átomos (EDS) da amostra (ALBUQUERQUE, 2012).

O equipamento de MEV – EDS consiste em um sistema óptico – eletrônico formado por um canhão de elétrons, um sistema de demagnificação (redução do diâmetro do feixe eletrônico) e uma unidade de varredura (MALISKA, 2015).

### **2.9.2 Microscopia Óptica**

A microscopia óptica é uma ferramenta importante na área de caracterização dos materiais. Para os materiais sólidos, um estudo da superfície fornece inúmeras informações qualitativas a respeito da superfície do material estudado.

Comumente, um microscópio é composto por duas partes: mecânica e óptica. A parte mecânica é formada pela base, corpo do microscópio, tubos de suporte da lente e um prato plano com abertura para o posicionamento da amostra. A parte óptica é constituída por um conjunto de lentes, as quais possibilitam a ampliação da região analisada.

### **2.9.3 Difração de Raios – X**

A identificação de estruturas cristalográficas é frequentemente feita por difração de Raios – X e a grande vantagem nesta caracterização é a sua rapidez e seu caráter não-destrutivo, por outro lado, uma grande desvantagem é que esta técnica não pode ser aplicada para materiais amorfos (PINHEIRO, 2010).

A difração de Raios X ocorre quando um feixe incidente, com comprimento de onda do tamanho dos espaços interatômicos, incide sobre um material, sendo assim



espalhadas em todas as direções. Em parte, radiações espalhadas por certos átomos são anuladas por radiações espalhadas por outros átomos (SANTOS, 2003).

No entanto, quando as radiações atingem alguns planos específicos do cristal em certos ângulos, sendo  $\sin\theta = \lambda/2d$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o plano,  $\lambda$  é o comprimento do feixe incidente e  $d$  é a distância entre os planos, em vez de serem anuladas elas interferem construtivamente, esse fenômeno é denominado difração (PINHEIRO, 2010).

Através da difração de Raios – X, pode – se obter as seguintes informações sobre o material:

- Identidade: Cada fase cristalina tem seu conjunto de picos de difração próprios para um conjunto de ângulos de difração específicos;
- Pureza: A quantidade de fases presente no material;
- Parâmetro de rede;
- Orientação.

#### **2.9.4 Resistência à compressão diametral**

O ensaio de compressão diametral, conhecido como Brazilian Test, consiste na aplicação de um carregamento de compressão em amostras cilíndricas. O carregamento é aplicado em planos paralelos, diametralmente opostos. Esta configuração de carga gera um plano de tensões de tração, razoavelmente uniforme no plano perpendicular ao da aplicação da carga (COSTA, 2014).

O teste de compressão diametral é normalmente utilizado para medir a resistência à tração de materiais frágeis como cerâmicas, já que é impossível realizar o teste de tração nesses materiais:

- A vantagem desse ensaio é que a fratura se inicia dentro da amostra, e o valor medido, portanto, não depende da superfície da amostra;
- O teste também pode ser usado para se fazer uma comparação entre diferentes composições de materiais frágeis.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

Este capítulo constitui-se da descrição metodológica da confecção dos corpos de prova cerâmicos e suas técnicas de caracterização.

#### **3.1 Confecção dos corpos de prova cerâmicos**

##### **3.1.1 Seleção do material**

Devido possuírem semelhança em sua composição química e apresentarem grande potencial de aplicabilidade como explicado anteriormente, o Rejeito do Granito Asa Branca (RGAB) e os produtos da combustão do carvão mineral (PCC's) foram selecionados como matéria – prima para o desenvolvimento desta pesquisa.

O rejeito do granito Asa Branca foi cedido gentilmente pela empresa IMARF (Brasil), como sendo a matriz cerâmica, e o produto da combustão do carvão mineral (PCC's), fornecido pela empresa MPX (Estados Unidos da América, EUA), como sendo a fase reforço.

##### **3.1.2 Moagem e peneiramento:**

Após a escolha dos materiais, estes passaram por um processo de secagem em estufa a 110 °C por 24 horas e foram classificados por peneiramento para se obter uma granulometria inferior a 200 mesh (75 µm).

Para a realização deste trabalho se fez necessária a confecção de corpos de prova. O produto da combustão do carvão (PCC's) mineral foi adicionado ao pó de rejeito de granito em diferentes concentrações (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 %*p*). Logo após foi adicionada água (ligante) na proporção de 5% em volume, com o objetivo de melhorar as condições de processamento e consistência da massa, como também fornecer ao corpo a verde uma suficiente resistência mecânica para o manuseio da peça.

##### **3.1.3 Compactação:**

Após a adição do ligante, a pasta foi misturada manualmente até que toda a massa tivesse uma umidade uniforme em todo o volume. Em seguida, as massas cerâmicas preparadas foram submetidas à compactação por compressão uniaxial de 7 MPa, por ação única do pistão superior, utilizando uma matriz de aço de seção prismática 116 x 25 x 30 mm, esta metodologia foi adotada experimentalmente por

Pinheiro (2010). Após a compactação os corpos de provas foram submetidos à secagem a 130 ° C por um período de 24 horas. Para a realização dos ensaios de microdureza Vickers e compressão diametral, assim como os de difração de Raios – X e MEV-EDS foram confeccionados corpos de prova de formato circular (discos) com diâmetro de  $d = 18,90 \text{ mm}$  , utilizando a mesma carga de compressão para as peças prismáticas.

A figura a seguir mostra os moldes usados na etapa de compactação das peças cerâmicas.

Figura 07- Moldes usados para compactação.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

### 3.1.4 Sinterização

O processo de sinterização foi realizado em forno elétrico *Linn Elektro Therm* no Laboratório de Materiais Cerâmicos pertencente ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Os corpos de provas foram sinterizados a uma temperatura de 1170°C durante 60 minutos com uma taxa de aquecimento de 5°C/ min. Este procedimento foi determinado experimentalmente por Pinheiro (2010). A figura a seguir mostra o forno usado no processo de sinterização das peças cerâmicas.

Figura 08- Forno usado na fase de sinterização das peças cerâmicas.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A tabela a seguir mostra a nomenclatura adotada neste trabalho em relação à matéria – prima e os corpos de prova cerâmicos:

Tabela 05 – Nomenclatura das matérias - primas e dos corpos de prova cerâmicos.

Nomeclatura	Definição
RGAB	Rejeito do Granito Asa Branca
PCC's	Produtos da Combustão do Carvão Mineral
CP-0	Corpo de prova Cerâmico a 0%p de PCC's
CP-5	Corpo de prova Cerâmico a 5%p de PCC's
CP-10	Corpo de prova Cerâmico a 10%p de PCC's
CP-15	Corpo de prova Cerâmico a 10%p de PCC's
CP-20	Corpo de prova Cerâmico a 20%p de PCC's
CP-25	Corpo de prova Cerâmico a 25%p de PCC's
CP-30	Corpo de prova Cerâmico a 30%p de PCC's

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

## **3.2 Caracterização dos corpos de prova cerâmicos e das matérias – prima**

Este item apresenta a metodologia usada para a caracterização dos corpos de prova cerâmicos e as matérias – prima usadas neste trabalho.

### **3.2.1 Caracterização Química e Microestrutural**

#### **3.2.1.1 Difração de Raios X (DRX)**

Para a determinação das fases presentes as amostras sinterizadas e os pós (PCC's e RGAB) foram caracterizados por difração de Raios X em um difratômetro Philips X'Pert X-ray Diffraction System com tubo de cobre 0-2 $\theta$  com CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm) operando com uma voltagem de 40 KV e uma corrente 40 mA, pertencente ao Laboratório de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Os difratogramas foram obtidos varrendo uma faixa de (10° - 70°), esse intervalo é recomendado por Cabral (2009) que usou o rejeito do granito Rain Forest para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

A análise de DRX permitiu a identificação de fases cristalinas presentes no material. A técnica é não destrutiva e utiliza apenas pequenas quantidades das amostras. A identificação das fases foi realizada utilizando o programa *X'Pert High Score Plus*.

#### **3.2.1.2 Fluorescência de Raios- X**

O rejeito da extração do granito Asa Branca, já moído e devidamente peneirado até atingir uma granulometria inferior a 200 mesh foi submetido à análise química no Laboratório de Raios – X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, por fluorescência de Raios X (FRX), em um equipamento da Rigaku, modelo ZSX mini II .Os produtos da combustão do carvão mineral após peneiramento com a granulometria inferior a 200 mesh também foram submetidos à mesma análise.

#### **3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Raios - X por Dispersão de Energia (EDS)**

Para a análise microestrutural as amostras foram recobertas com três camadas de Carbono utilizando em sistema de deposição a vácuo Bal-Tec. As amostras foram visualizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30 no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC). A

análise química dos corpos de provas cerâmicos foi realizada por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado no equipamento EDX modelo SWIFT 3000 - EXTREAM pertencente ao Laboratório de Microscopia do Departamento de Geologia.

A microscopia permitiu obter dados sobre a morfologia do interior das amostras, com o intuito de esclarecer os resultados obtidos na compressão diametral. Foram utilizados aumentos de 1000x.

O EDS teve papel ímpar neste trabalho, pois através deste ensaio foi possível verificar a diferença entre as composições químicas da superfície e do interior das amostras, salientando a diferença do teor do Óxido de Ferro, entre estas duas regiões.

### **3.2.1.3 Microscopia Óptica(MO)**

A análise por microscopia óptica teve como objetivo à caracterização física das superfícies e do interior dos materiais investigados. Foi utilizado o equipamento de microscopia óptica AXIO IMAGER M2m ZEISS pertencente ao laboratório de caracterização de materiais (LACAM), em seguida, foi regulado o feixe de luz sobre a superfície do material, bem como a resolução pretendida. Neste trabalho as ampliações foram de 100x.

## **3.3. Caracterização Térmica**

### **3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Termodiferencial (DTA)**

A análise Térmica foi utilizada para prever o comportamento das matérias – prima durante a sinterização. As curvas térmicas foram obtidas em um equipamento TGA-50H Shimadzu, com uma variação de temperatura 20°C/min, na faixa de 25°C a 1200°C, no laboratório de Termoanálise Ivo Giolito, do Departamento de Química da UFC. A análise Termogravimétrica foi realizada em amostra de pós da matéria prima e teve como propósito confirmar a tendência da curva do teste de Retração Linear de Queima (RLQ), além de identificar as transformações endotérmicas e exotérmicas ocorridas durante a sinterização.

### 3.4 Caracterização Física:

A metodologia adotada para os testes físicos é a mesma usada por Rajamannan (2013) que usou para cada teste um lote de 3 (três) corpos de prova.

#### 3.4.1 Análise Visual:

Essa análise foi realizada com objetivo de estimar o brilho e os possíveis defeitos visuais superficiais nas peças fabricadas. Para tanto, todas as peças fabricadas foram colocadas a uma distância de 35 cm ( $\pm 5$  cm) do observador e foram estimadas a olho nu, seguindo a norma ABNT 13818/98.

#### 3.4.2 Retração linear de queima (RLQ)

O ensaio de retração linear permite avaliar a variação dimensional linear dos corpos de prova após estes serem submetidos ao processo de sinterização. Esta informação é fundamental para a confecção de peças cerâmicas. Neste trabalho foi avaliada a retração linear das peças produzidas com diferentes proporções de mistura a uma temperatura de sinterização de 1170 °C.

De acordo com a NBR 9623 (1986) retração linear pode ser determinada usando a equação 01:

$$RL (\%) = \left( \frac{L_0 - L_f}{L_0} \right) \times 100 \% \quad (1)$$

Onde  $L_0$  é o comprimento inicial do corpo de prova (após secagem) e  $L_f$  é o comprimento final do corpo de prova (após sinterização).

Quando o resultado da equação 01 é um valor positivo é por que houve retração, enquanto se o resultado for negativo é por que houve expansão.

### 3.4.3 Absorção de Água (AA)

A absorção de água é um fator chave que afeta a durabilidade de materiais cerâmicos (RAJAMANNAN et al, 2011). De acordo com a norma ABNT 13817/97 as cerâmicas podem ser classificadas de acordo com o valor da absorção de água e assim determinar sua aplicação e utilização. Além disso, pode se afirmar que cerâmicas de baixa absorção de água possuem elevada resistência mecânica.

Para determinar a absorção de água dos corpos de provas, estes foram secos em estufa a 110 °C por 24 horas e logo em seguida pesados. Após esta etapa os corpos de prova foram imersos em um recipiente contendo água destilada durante 24 horas.

Depois deste procedimento, os corpos de provas foram ligeiramente enxutos com uma flanela e em seguida pesados novamente a fim de verificar sua massa úmida.

Segundo a NBR 13818 (1997), a absorção de água é expressa percentualmente pela equação 02:

$$AA (\%) = \left( \frac{m_u - m_s}{m_u} \right) \times 100 \% \quad (2)$$

Onde  $m_s$  é massa do corpo de prova seco e  $m_u$  é a massa do corpo de prova úmido (saturado).

### 3.4.4 Massa específica aparente (MEA)

A figura a seguir mostra o esquema utilizado neste trabalho para ensaio de porosidade aparente e massa específica aparente. Os corpos de prova foram imersos em um recipiente contendo água destilada durante 24 horas. Depois deste procedimento, os corpos de provas foram ligeiramente enxutos com uma flanela e em seguida pesados novamente a fim de verificar seu peso úmido. Em seguida, os corpos cerâmicos colocados em um recipiente imerso em água destilada a fim de se obter o valor da massa imersa do corpo de prova.



Figura 09- Ensaio de Massa Específica Aparente e Porosidade Aparente.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os ensaios de massa específica e porosidade aparente reforçam o resultado do ensaio de absorção de água, pois estes testes mostram o “grau” de densificação, conseqüentemente, uma orientação sobre suas propriedades mecânicas. Segundo Torquato (2005) a massa específica aparente é obtida através da equação 03:

$$MEA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_{\text{água}} \quad (3)$$

Onde  $m_s$  é a massa do corpo de prova seco,  $m_u$  é a massa do corpo de prova úmido, e  $m_i$  é a massa do corpo de prova imerso e  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água.

### 3.4.5 Porosidade Aparente (PA):

Com o objetivo de calcular a porosidade aparente (PA) dos corpos de provas, logo após o teste de absorção de água, foi realizada a pesagem dos corpos de provas imersos em água destilada, após 24h do momento de sua imersão.

A porosidade aparente é expressa em forma de percentual de acordo com a equação a seguir (MORAES, 2007):

$$PA = \left( \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100 \% \quad (4)$$

Onde  $m_u$  é a massa do corpo de prova úmido,  $m_s$  é a massa do corpo de prova seco e  $m_i$  é a massa do corpo de prova imerso.

### 3.5 Caracterização Mecânica:

A metodologia adotada para os testes mecânicos é a mesma usada por Rajamannan (2013) que usou para cada teste um lote de 3 (três) corpos de prova. Considerando a aplicação desejada (revestimentos cerâmicos) foram realizados os ensaios mecânicos pertinentes: microdureza Vickers (dureza da superfície), que se relaciona com resistência ao desgaste, e resistência à compressão diametral.

#### 3.5.1 Microdureza Vickers:

Para determinar a microdureza dos corpos de provas, que é a resistência à deformação plástica localizada, optou-se pelo teste de microdureza Vickers. Para as medidas dos ensaios foi utilizado um microdurômetro SHIMADZU HMV no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LACAM) pertencente ao departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Foi aplicada uma carga de endentação de 980,7 mN durante 10 segundos. A equação para determinação da microdureza Vickers é dada a seguir:

$$H_v = 1,8544 \left( \frac{P}{d_v^2} \right) \quad (5)$$

Foi determinada a microdureza na superfície de cada corpo de prova, em seguida foi determinada a microdureza no interior da peça cerâmica. Para os ensaios de microdureza Vickers da superfície foram confeccionados corpos de prova de formato circular (discos) com diâmetro de  $d = 18,90 \text{ mm}$ , conforme a figura a seguir.

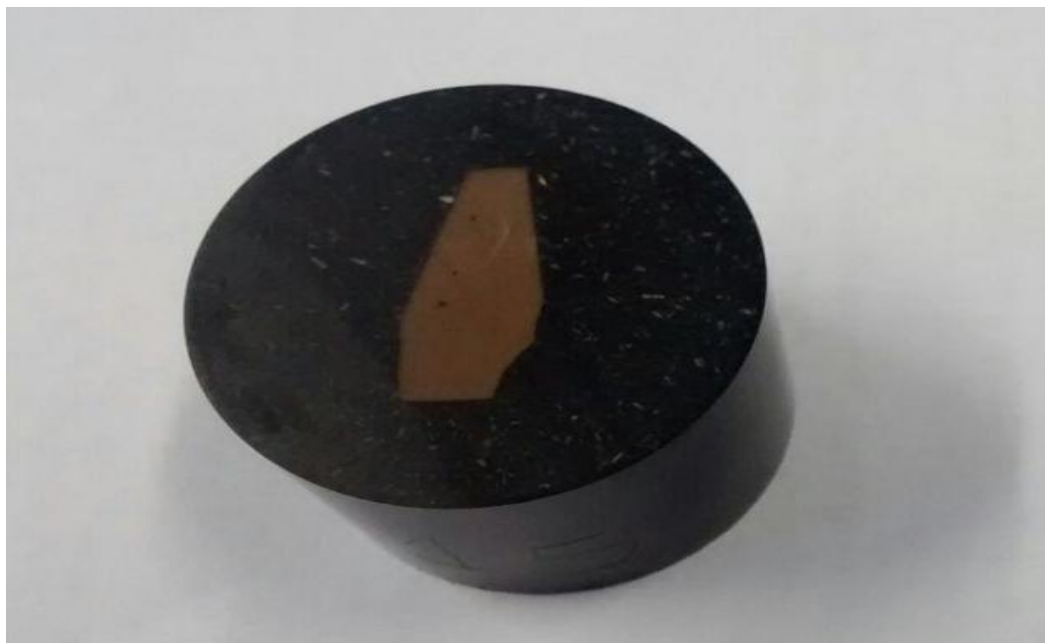
Figura 10 – Corpo de prova utilizado no ensaio de microdureza Vickers.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A microdureza da parte interna foi determinada fraturando os corpos de prova e a seguir embutindo e polindo as amostras no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LACAM) pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC). A figura a seguir mostra o dispositivo necessário para execução deste teste.

Figura 11- Parte interna do corpo de prova.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Esta metodologia teve como objetivo elucidar a diferença entre as propriedades mecânicas da superfície e do interior da peça cerâmica, atribuída à presença do óxido de

alumínio (presente na mulita), óxido de ferro, e feldspatos pressuposto localizado em maior concentração na superfície. Em decorrência dos resultados de EDS, indicaram a necessidade de se realizar ensaios de microdureza na superfície e no interior dos corpos de prova.

### 3.5.2 Resistência à compressão diametral

Inicialmente, para a realização deste teste foi feito o registro das medidas do diâmetro  $d$  e da espessura  $L$  de todas as peças, e por último, foram ensaiadas individualmente utilizando a técnica de compressão diametral.

Nos catálogos de pesquisa das normas ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e ASTM (*American Society for Testing and Materials*) não existe nenhuma norma específica que contenha a metodologia de ensaio para determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos em matriz-cerâmica de granito com fase-reforço de resíduos de carvão mineral. Para realização do ensaio, no entanto, foram adotados os procedimentos de ensaio conforme norma NBR 7222:2010 (Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos).

O equipamento com o qual se realizou o ensaio foi a máquina universal de ensaios EMIC 100kN, Célula – Trd 28 pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Federal do Ceará.

Admitiu-se em todos os corpos de prova uma relação  $L/d$  (espessura/diâmetro) entre 0,2 e 0,5, obedecendo à proporção estabelecida por Stanley (2001). Em questão de padronização, procurou-se deixar as peças após a sinterização com uma relação  $L/d$  de aproximadamente 0,5, ou seja, o valor da espessura da peça igual ao do raio.

Seguindo o modelo desenvolvido por Lopes (2011) o corpo de prova foi colocado em repouso no prato da máquina de compressão ao longo de uma geratriz, foram ajustados os pratos da máquina até que fosse obtida uma pequena compressão capaz de manter o corpo de prova em posição, conforme a figura 12.

Figura 12- Corpo de prova em posição antes do início do ensaio de compressão diametral após aplicação de uma pequena carga de compressão para acoplamento.



Fonte: Lopes (2011).

Após acoplamento, a carga foi aplicada continuamente, sem choque, a uma velocidade de 1mm/minuto, até a ruptura da peça. O valor da carga máxima suportada pela peça até sua fratura foi coletado.

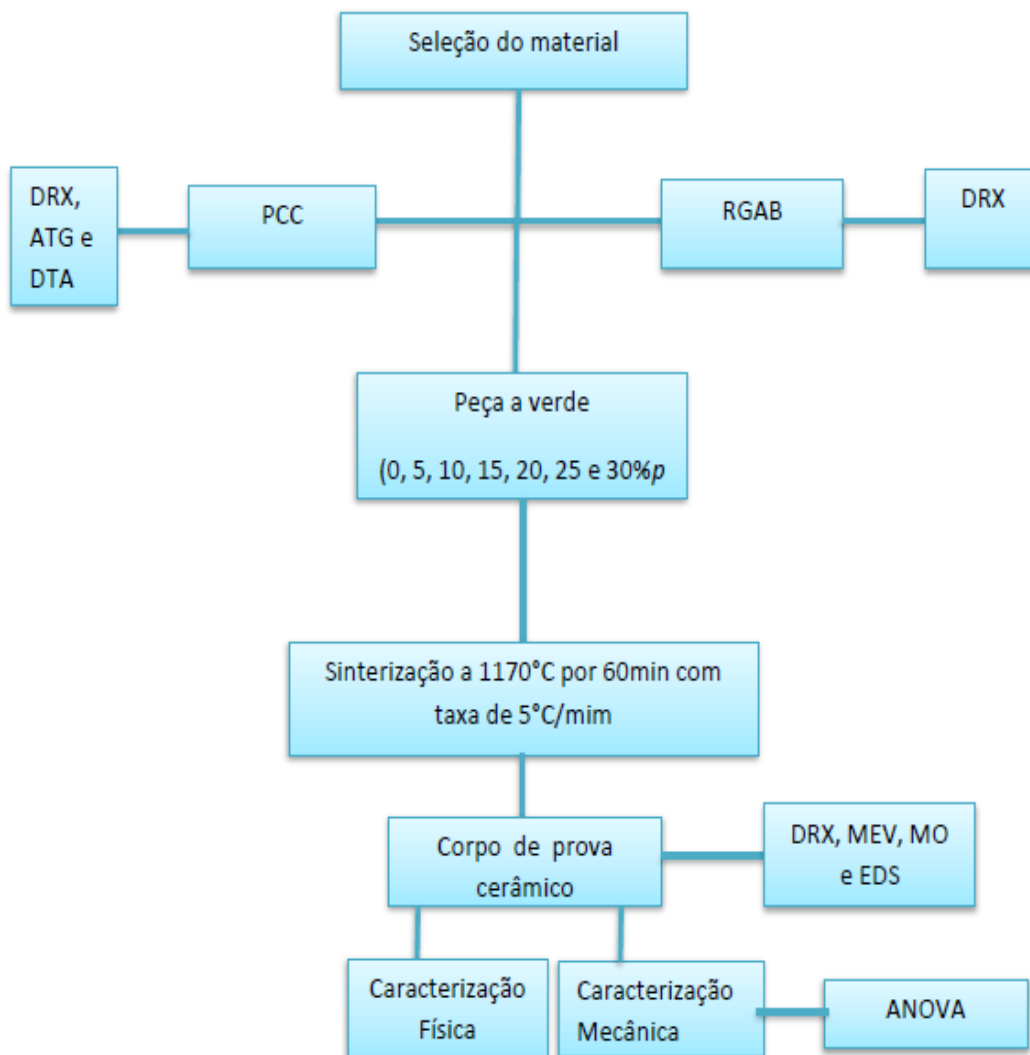
### **3.6 Análise Estatística**

Os dados obtidos foram sujeitos a tratamento estatístico em duas etapas. A primeira foi a análise descritiva dos resultados, com a construção de gráficos que permitiram visualizar as principais tendências observadas e a segunda foi a análise específica de cada uma das variáveis, onde foi utilizado o teste ANOVA (Análise de Variância de fator único), esta última foi aplicada somente para os testes mecânicos.

O teste de ANOVA, através do teste de Tukey, teve como objetivo comparar se as médias aritméticas obtidas nos testes mecânicos eram estatisticamente significantes.

Por fim, a figura 13 é o fluxograma que resume as diversas etapas realizadas para a execução deste trabalho.

Figura 13 - Fluxograma da metodologia experimental adotada.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de maior pertinência obtidos no decorrer da pesquisa, assim como os ensaios realizados para caracterização da matéria prima e dos corpos de prova cerâmicos obtidos após a sinterização.

Para facilitar a análise dos resultados das diferentes concentrações propostas neste trabalho, os corpos de prova cerâmicos foram nomeados conforme a concentração dos Produtos da combustão do carvão mineral (PCC's) em relação à matriz cerâmica - Rejeito do Granito Asa Branca (RGAB). A tabela 06 explica com maior detalhamento a nomenclatura dos corpos de prova cerâmicos deste trabalho.

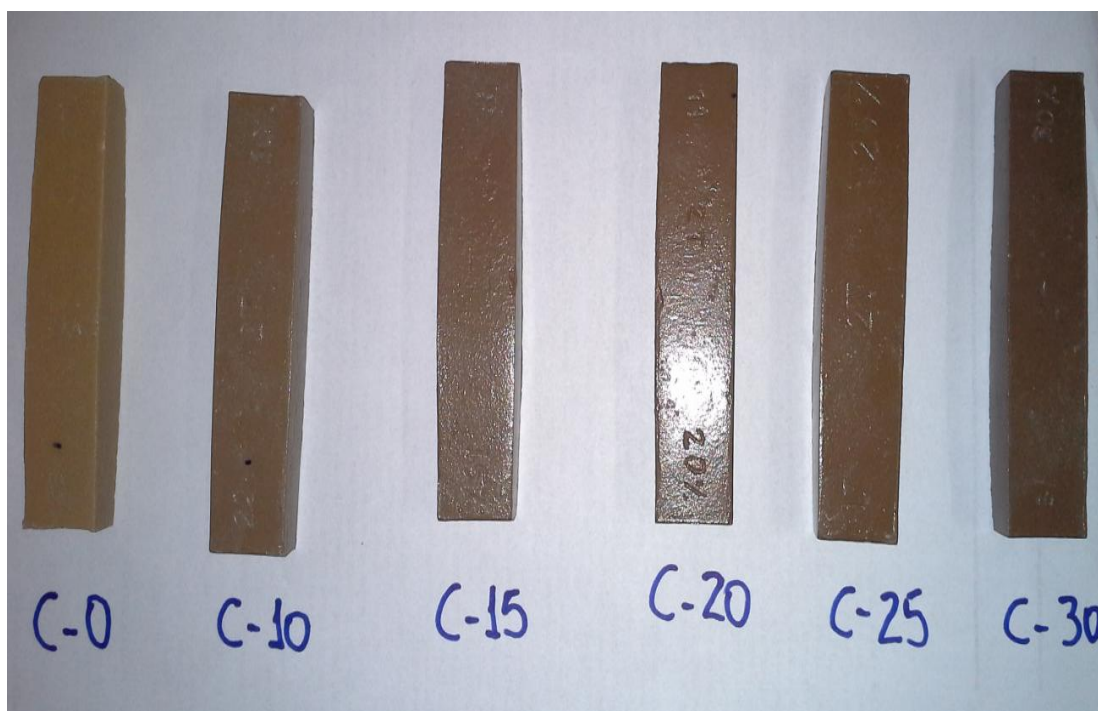
Tabela 06– Nomenclatura dos corpos de prova cerâmicos.

Cerâmica	Concentração de PCC's	Taxa de aquecimento	Temperatura de sinterização (T)	Tempo à Temperatura (T)
CP- 0	0%p	5°C/min	1170°C	60 min
CP-5	5%p			
CP-10	10%p			
CP-15	15%p			
CP- 20	20%p			
CP- 25	25%p			
CP- 30	30%p			

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 14 apresenta os corpos de prova cerâmicos após a sinterização. A cor escura (marrom avermelhado) é devido à presença de oxido de ferro nos PCC's. O aumento da concentração de PCC's em relação à matriz cerâmica resultou em: aumento do brilho superficial das peças cerâmicos e tendência de uma maior Retração Linear de Queima (RLQ), com isso as dimensões dos corpos de provas cerâmicos tenderam a diminuir e visualmente apresentarem uma evolução na sinterização.

Figura 14 – Corpos de provas cerâmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

#### **4.1 Caracterização Físico – Química:**

##### **4.1.1 Fluorescência de Raios -x:**

A tabela 07 apresenta o resultado da análise química por fluorescência de Raios - X (FRX) dos resíduos do granito Asa Branca, em percentual mássico, na forma de elementos.



Tabela 07– Composição química dos resíduos do granito Asa Branca.

Componente	Massa (%)
Si	72,0
Al	13,2
Na	7,9
K	4,9
Outros elementos	2,0

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Verifica-se que o resíduo do granito Asa Branca (RGAB) é essencialmente constituído por Si, Al, K, Na e outros elementos. Cabral (2009) afirma que teores de sódio e potássio garantem um ponto de fusão em temperaturas mais baixas. Esta particularidade é bastante relevante, considerando que, quanto menor for a temperatura de processamento cerâmico, menor será o consumo de energia, o que do ponto de vista energético é bastante vantajoso.

Lopes (2011) afirma que os feldspatos (materiais fundentes) presentes no resíduo do granito Asa Branca são componentes que promovem a formação de uma fase líquida (fase vítrea) durante a sinterização, auxiliando na diminuição da porosidade entre as partículas, aumentando a densidade relativa do material.

Outro componente importante do RGAB é o Si, esse constituinte tem como função reduzir a plasticidade das massas cerâmicas, aumenta a permeabilidade e aumenta o ponto de fusão (CABRAL, 2009).

A tabela a seguir apresenta o resultado da análise química por fluorescência de Raios X (FRX) dos PCC's.

Tabela 08 - Composição química dos PCC's.

Componente	Massa (%)
Si	59,17
Al	13,17
Fe	10,74
K	6,11
Ca	4,97
Ti	2,91
S	0,84
Outros elementos	2,09

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Após o ensaio de fluorescência de Raios-X, verificou-se que os principais componentes dos produtos da combustão do carvão mineral são: silício (59,17%), alumínio (13,17%), ferro (10,74%), potássio (6,11%) cálcio (4,97%), titânio (2,91%) e enxofre (0,84%). Logo, observa-se, uma grande quantidade de matérias-primas (Si, Ca e Al) adequadas à fabricação de peças cerâmicas.

#### **4.1.2 Difração de Raios -X**

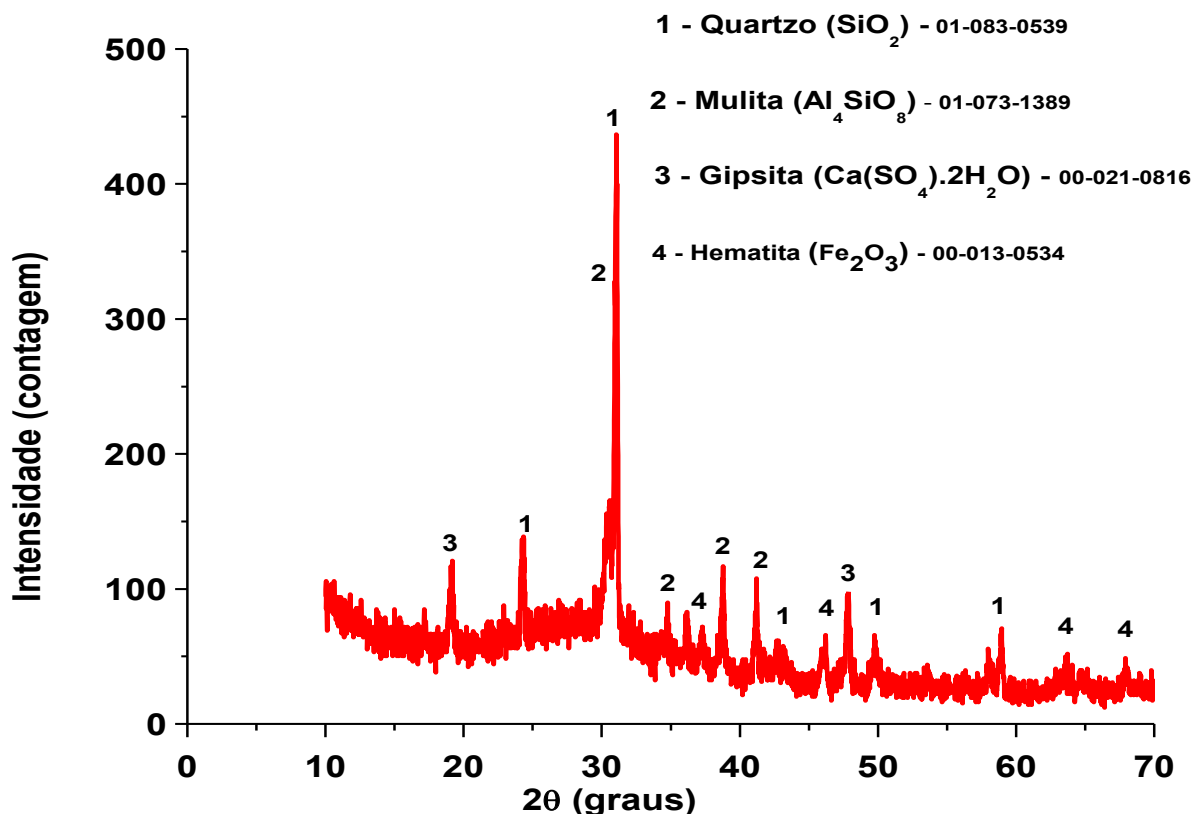
Neste item são apresentados os difratogramas e as fases cristalinas (informando o código de referência de cada fase) dos PCC's e RGAB, bem como os resultados mais relevantes encontrados neste trabalho. As tabelas 09 à 14 mostram uma análise semi - quantitativa dos materiais estudados.

Além de auxiliar na caracterização química, a difração de Raios - x teve como objetivo a análise do grau de cristalinidade, acompanhando o aumento da fase vítrea.

Como o objetivo do trabalho é a fabricação de revestimentos cerâmicos a partir de resíduos industriais, nota - se que as matérias - prima possuem elementos químicos semelhantes aos dos revestimentos encontrados na literatura (CABRAL, 2009).

Os resultados de DRX para os PCC's são apresentados no difratograma da figura 15. A análise por difração de raios-X revelou um padrão de difração de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $\text{Al}_4\text{SiO}_8$ ), gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Figura 15- Difratograma dos Produtos da combustão do carvão mineral (PCC's)



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Observa-se que em aproximadamente  $2\theta = 31,12^\circ$  a presença de uma sobreposição de picos de difração correspondente as fases ( $\text{SiO}_2$ ) [101] e ( $\text{Al}_4\text{SiO}_8$ ) [210]. O difratograma ainda apresenta picos de ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Revelou-se que as estruturas cristalinas do quartzo e da mulita são hexagonal e ortorrômbica, respectivamente.

Rajamannan et al (2013) afirma que o óxido de ferro é responsável pelo aspecto brilhoso ao corpo cerâmico.

Outras fases identificadas no difratograma foram o gesso e a hematita. A maior intensidade do pico de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )[104] é encontrada em aproximadamente  $2\theta = 39,1^\circ$ .

O acentuado halo amorfo entre  $2\theta = 10^\circ$  e  $20^\circ$  e  $2\theta = 50^\circ$  e  $60^\circ$  apresentado no difratograma, indica uma grande quantidade de material amorfo, referente à matéria orgânica do carvão (BRYES, 1996).

A tabela 09 a seguir mostra a análise semi - quantitativa de fases presentes no PCC's:

Tabela 09 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no PCC's.

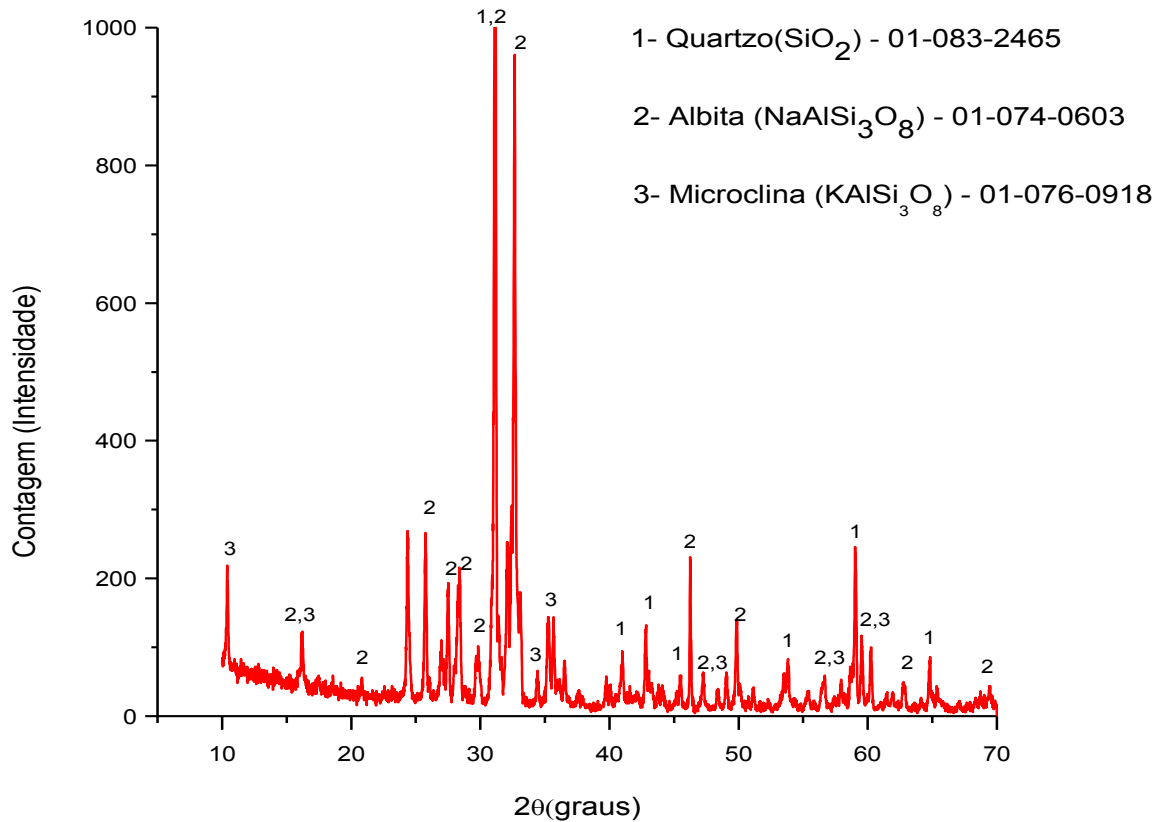
Fases	%
Mulita	54,5
Quartzo	37,5
Gesso	4,0
Hematita	4,0

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Este resultado está próximo do encontrado no trabalho desenvolvido por Sabedot et al (2011) e Santa (2012) onde as fases identificadas no difratograma foram a sílica e a mulita. Vale ressaltar, que a pequena diferença na composição química é devido ao carvão de origem e ao processo de combustão. Os resultados comprovam que componentes do PCC's são fases de grande potencial para incorporação como fase reforço em corpos de prova cerâmicos.

Na figura 16 está apresentada a curva padrão de difração de raios X da matriz cerâmica utilizada neste trabalho.

Figura 16- Difratoograma do rejeito do granito Asa Branca (RGAB).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O resultado da análise mostra que o granito Asa Branca é composto basicamente por três fases principais: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), albita( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). As fases cristalinas presentes nas massas cerâmicas são de grande importância na fabricação de revestimentos cerâmicos, pois exercem funções ao longo de todo o processamento cerâmico, influenciando diretamente as características finais dos produtos.

Em aproximadamente  $2\theta = 31,39^\circ$  observa-se uma sobreposição de picos correspondente às fases  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8[002]$  e  $\text{SiO}_2[011]$ . Pode-se observar que, para  $2\theta = 32,72^\circ$  ocorre uma grande intensidade de pico relativo à fase  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 [040]$ . A fase

$\text{SiO}_2$  apresenta estrutura cristalina hexagonal, enquanto as fases  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  e  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  estrutura da anortita.

A albita e o microclínio são feldspatos, sendo, portanto, os componentes formadores de fase vítrea em corpos cerâmicos e esmaltes.

Outro fator importante diz respeito à presença do feldspato do tipo sódico (Albita). A fase vítrea se apresenta a temperaturas mais baixas em corpos com proporções de sódio maiores que potássio, fazendo com que o material seja mais fundente. Este ponto é importante para uma análise em massas cerâmicas direcionadas à fabricação de produtos com valores menores de absorção de água.

A tabela a seguir apresenta a análise semi - quantitativa de fases presentes no RGAB:

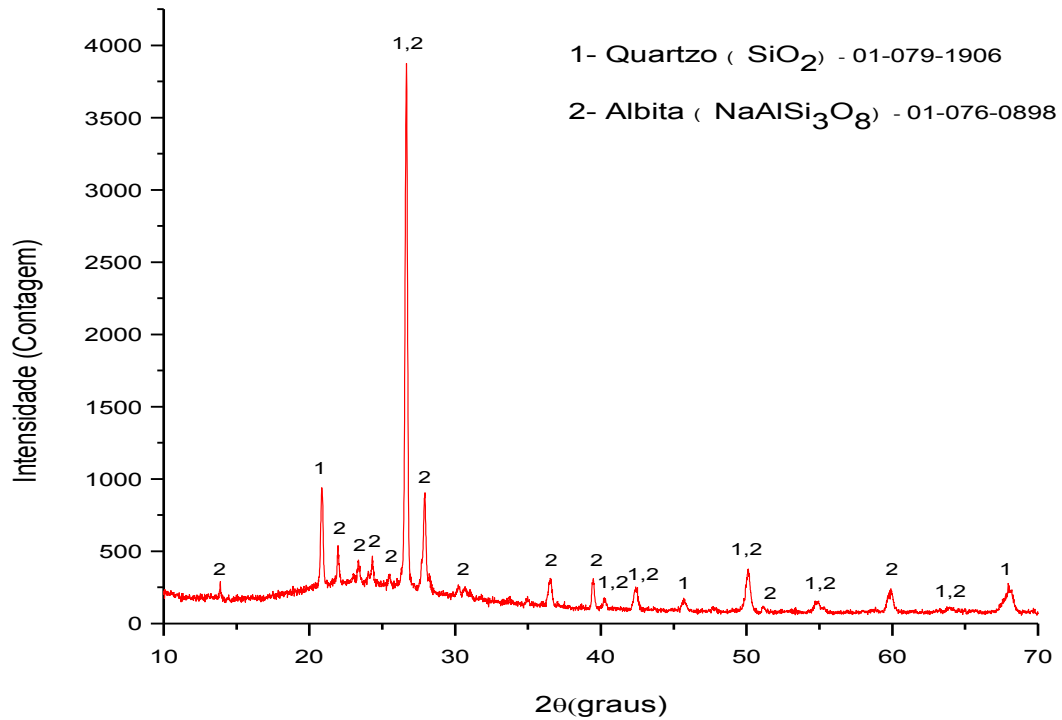
Tabela 10 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no RGAB.

Fases	%
Quartzo	49,0
Albita	33,0
Microclínio	18,0

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A figura a seguir apresenta o difratograma do C - 0 sinterizado a 1170°C.

Figura 17- Difratograma do CP – 0.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O difratograma mostra o aumento dos picos de quartzo, que atua como fase inerte (Cabral, 2009) e uma redução gradual do pico de albita e total do pico da microclina, respectivamente. Aproximadamente em  $2\theta = 26,57^\circ$  ocorre sobreposição de picos das fases  $\text{SiO}_2[101]$  e  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 [\bar{2} 21]$ . As estruturas cristalinas do quartzo e da albita são hexagonal e anortita, respectivamente.

A tabela a seguir mostra a análise semi - quantitativa do corpo de prova cerâmico 0%p sinterizado a 1170°C.

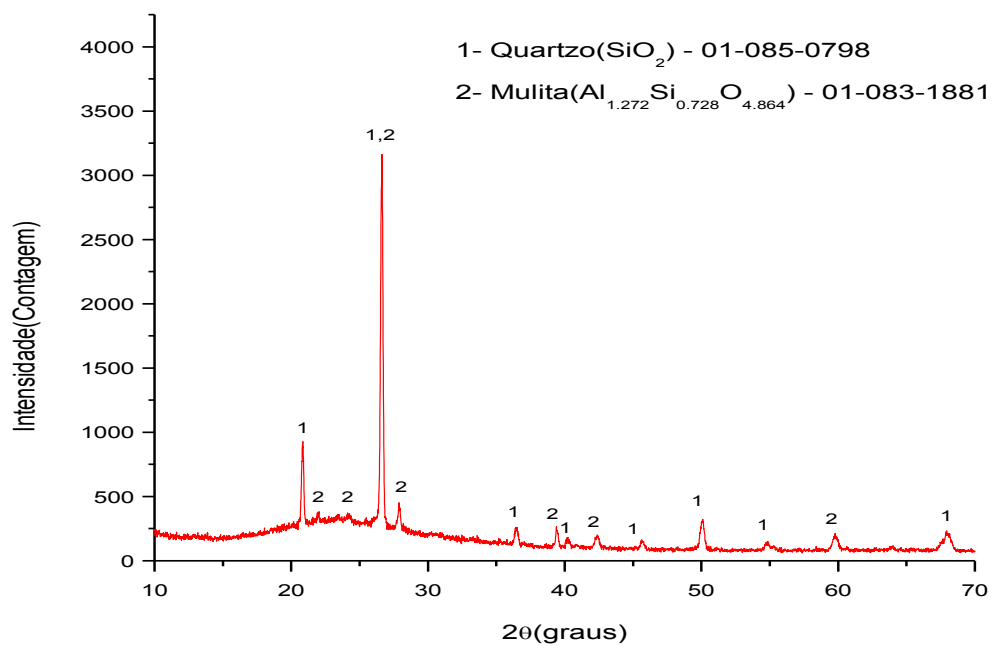
Tabela 11- Análise semi - quantitativa de fases presentes no CP- 0.

Fases	%
Quartzo	70,0
Albita	30,0

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A figura 18 apresenta o difratograma do corpo de prova cerâmico 10%p de PCC's sinterizado a 1170 °C.

Figura 18- Difratograma do CP – 10.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A tabela a seguir mostra a análise semi - quantitativa do corpo de prova cerâmico 10%p sinterizado a 1170°C.



Tabela 12 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no CP-10.

Fases	%
Quartzo	89,0
Mulita	11,0

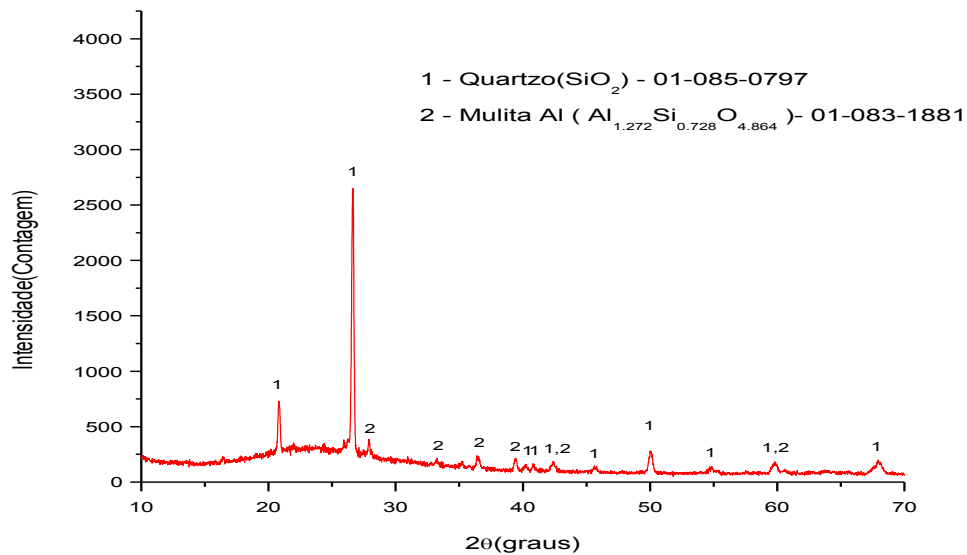
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Vale salientar, como foi mencionado anteriormente, que albita e microclina são feldspatos. O resultado mostra uma redução total da fase albita em relação ao pó do rejeito do granito Asa Branca (RGAB), indicando que a estrutura cristalina está se modificando para a formação da fase vítrea (CABRAL ,2009).

Junior (2010) afirma que os corpos de grês porcelanato são basicamente constituídos por quartzo, mulita e uma matriz vítrea.

A figura a seguir mostra o difratograma do corpo de prova cerâmico 20%p sinterizado a 1170°C.

Figura 19- Difratoograma do CP – 20.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O difratograma mostra o aparecimento de uma nova fase, a  $\text{Al}_4\text{SiO}_8$  presente no PCC's. Aproximadamente em  $2\theta = 26,57^\circ$  ocorre uma grande intensidade de pico referente à fase  $\text{SiO}_2[011]$ . As fases de quartzo e mulita apresentaram as estruturas cristalinas, hexagonal e ortorrômbica, respectivamente. A tabela a seguir mostra a análise semi - quantitativa do corpo de prova cerâmico 20%p sinterizado a  $1170^\circ\text{C}$ .

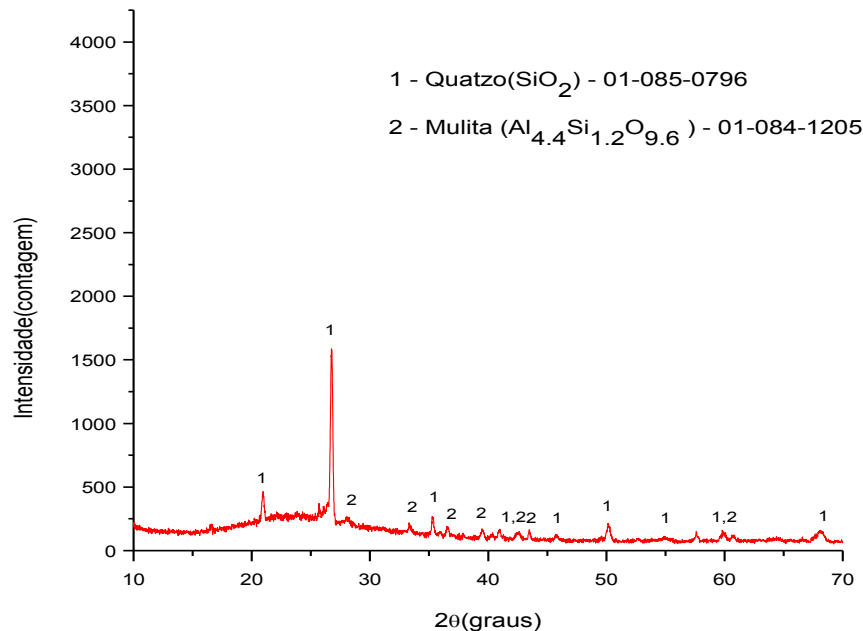
Tabela 13 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no CP-20.

Fases	%
Quartzo	86,0
Mulita	14,0

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Por fim, a figura 20 mostra o difratograma do corpo de prova cerâmico 30%p sinterizado a 1170°C.

Figura 20- Difratograma do CP – 30.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Este difratograma mostra a redução gradual do pico de  $\text{SiO}_2$  em relação ao corpo de prova cerâmico 20%p. Além disso, o gráfico mostra o desaparecimento das fases albita e microclina. Como dito anteriormente, estas fases são feldspatos e atuam como fases fundentes.

Análise semi - quantitativa do corpo de prova cerâmico 30%p sinterizado a 1170°C é apresentada na tabela 14 a seguir.

Tabela 14 - Análise semi - quantitativa de fases presentes no CP-30.

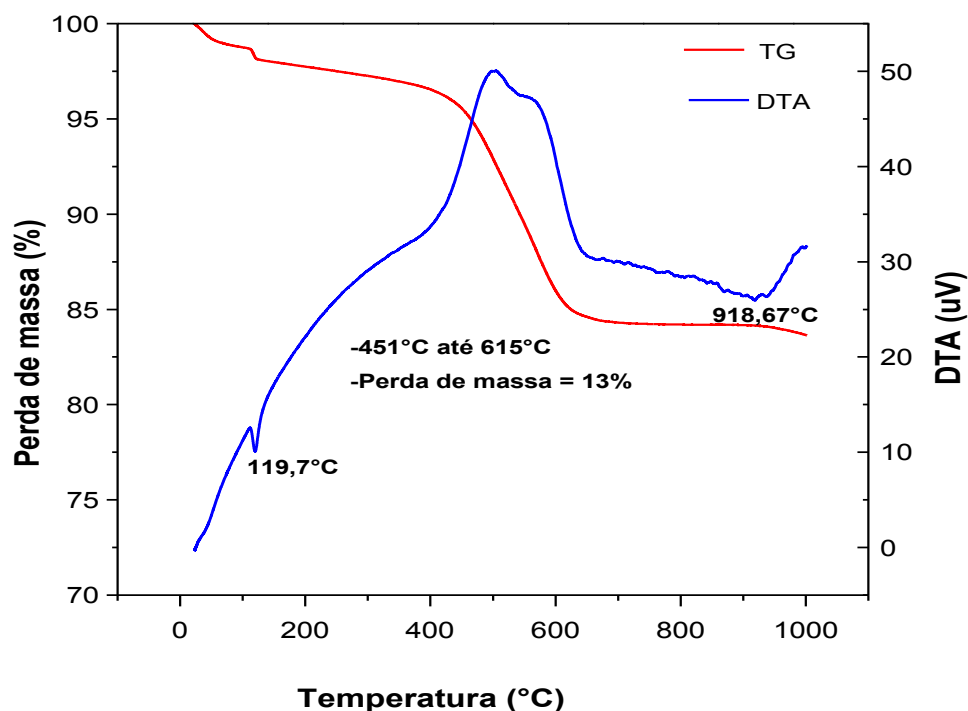
Fases	%
Quartzo	72,0
Mulita	28,0

Fonte : Elaborada pelo próprio autor.

## 4.2 Análises Termogravimétrica (TGA) e Térmica Diferencial (DTA)

Este item mostra o comportamento físico e químico da fase – reforço ao ser submetida a elevadas temperaturas. A figura 21 mostra as curvas de TGA e de DTA dos Produtos da combustão do carvão mineral.

Figura 21 –DTA e TGA dos PCC's.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A perda de massa da fase – reforço, de acordo com a curva de TGA, é uma perda de massa total de 13%. Os produtos da combustão do carvão mineral possuem elementos/compostos de baixo ponto de fusão, e assim quando submetidos a elevadas temperaturas, ocorre uma grande perda de massa por evaporação (PINHEIRO, 2010).

Entre 430° e 750°C ocorre uma perda um pouco mais intensa, provavelmente causada pela decomposição de  $\text{CaCO}_3$  e queima do carvão residual, composto por cinzas volantes. Acima de 750°C os PCC's atingiram a estabilidade termogravimétrica (SANTOS et al, 2014).

Este resultado é confirmado pela curva de DTA onde se verifica um pico exotérmico, por volta de 500°C e um “ombro” próximo a 600°C. Estes eventos podem estar associados à decomposição de alguma matéria orgânica.

A curva de DTA também apresenta um pico endotérmico de baixa intensidade a 119,7°C, o que pode indicar água livre e água adsorvida (SUDÉRIO, 2005).

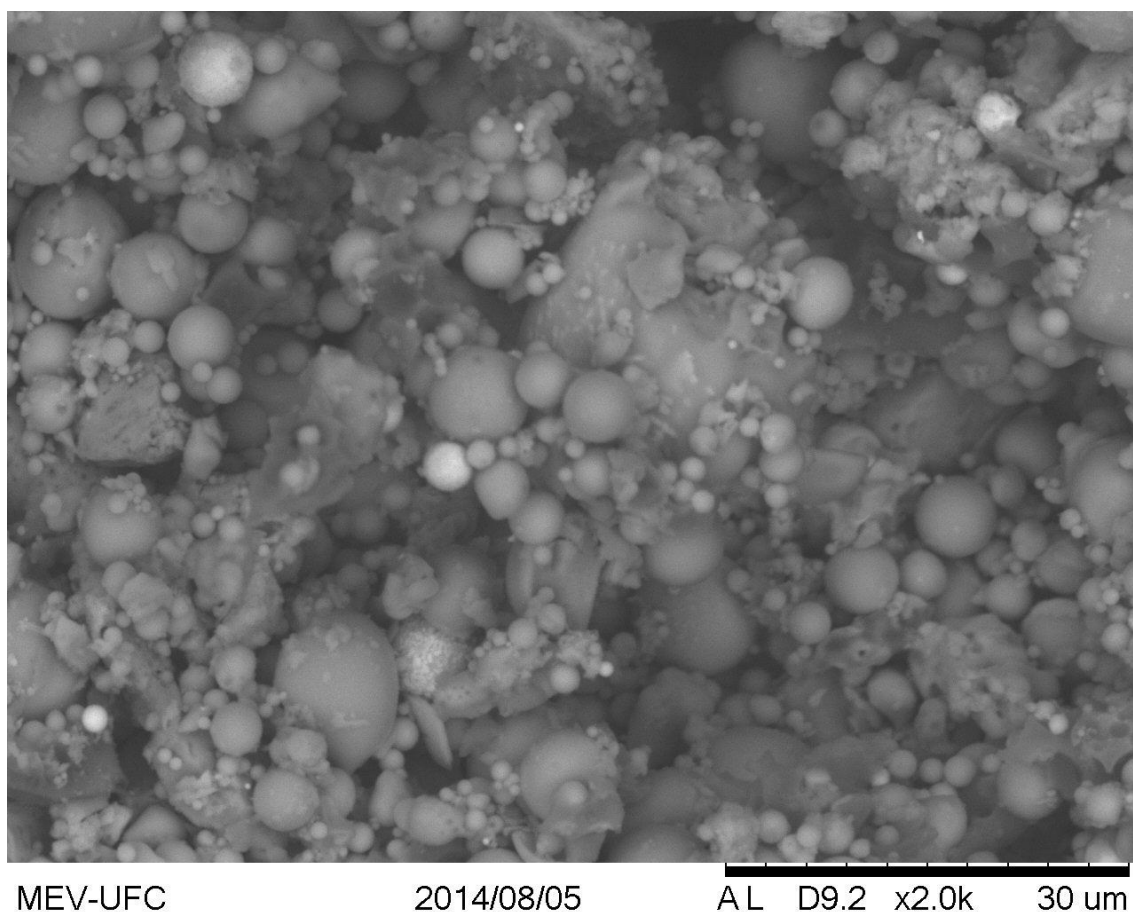
Por volta de 900°C identifica-se um pico exotérmico, que pode ser associado à nucleação da mulita (MELLO, 2006).

### **4.3 Caracterização Morfológica e Microestrutural**

#### **4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A figura a seguir mostra a Microscopia Eletrônica de Varredura dos PCC's antes de serem incorporados à matriz cerâmica. A figura mostra um aumento de 2000x e foi gentilmente cedida pelo Laboratório de Biomateriais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

Figura 22- PCC's a verde.



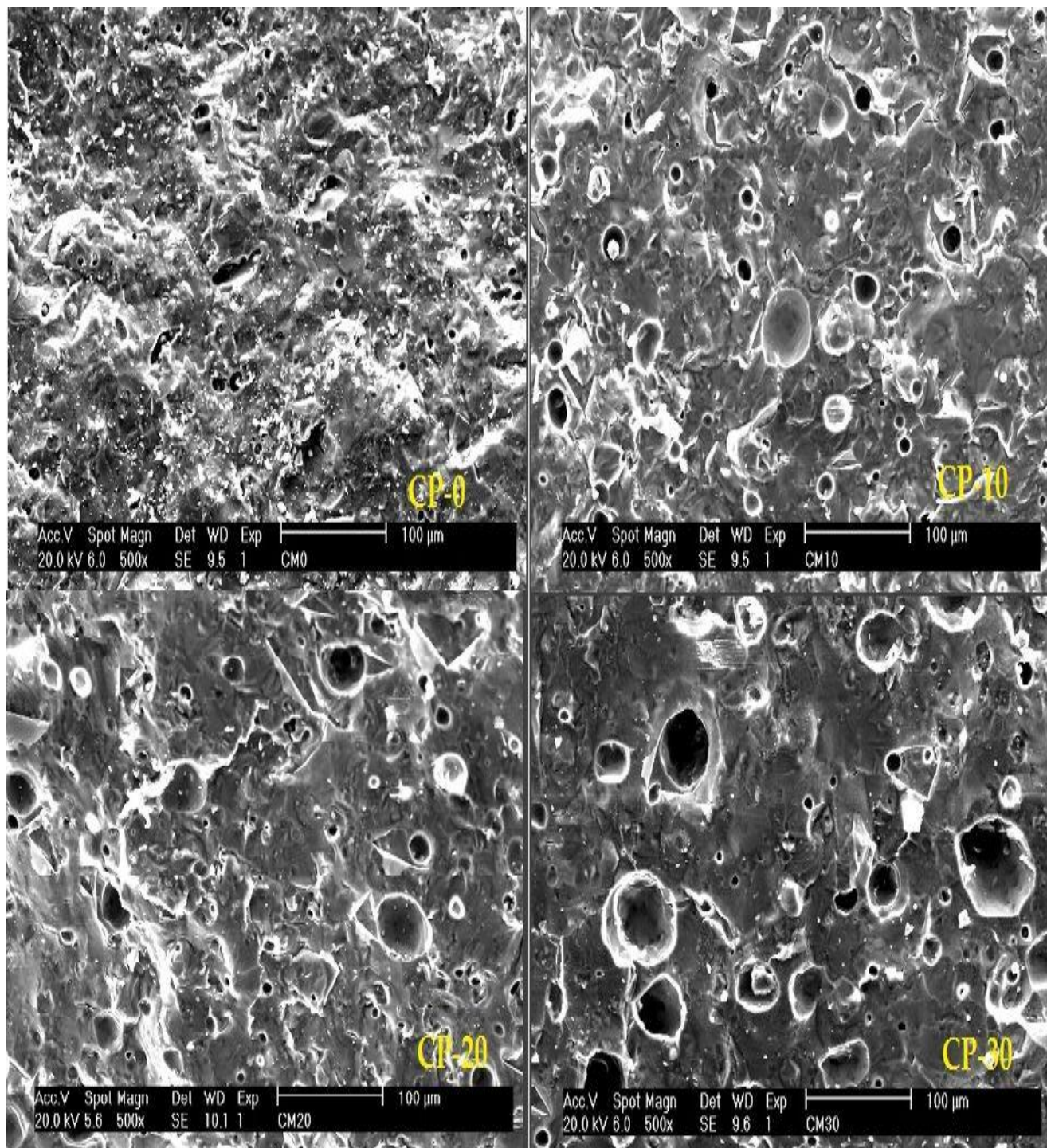
Fonte: Biomateriais UFC.

Observa-se uma morfologia predominantemente esférica e de tamanho irregular, provavelmente porque a cinza é formada por óxidos de diferentes composições.

Os estudos de caracterização pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura, realizados nas superfícies de fratura das amostras cerâmicas sinterizadas, evidenciaram, para os diferentes corpos de prova, um aspecto vitrificado. Foi observada uma diferença significativa no aspecto superficial das amostras estudadas, evidenciando-se um aumento do volume dos poros com o teor de PCC incorporado à massa. Esse aumento é bastante pronunciado para as amostras com 30% de PCC's, o que pode explicar a queda nas propriedades mecânicas das mesmas. Para a captura das imagens foi utilizada uma ampliação de 500x.

Rajamannan (2013) afirma que o aumento do volume dos poros é ocasionado devido à reação de redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a elevadas temperaturas), com a produção de oxigênio, que é a fase gasosa geradora de bolhas, originando grandes poros no corpo sinterizado.

Figura 23 – Corpos de prova cerâmicos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

#### 4.4 Caracterização Física e Mecânica

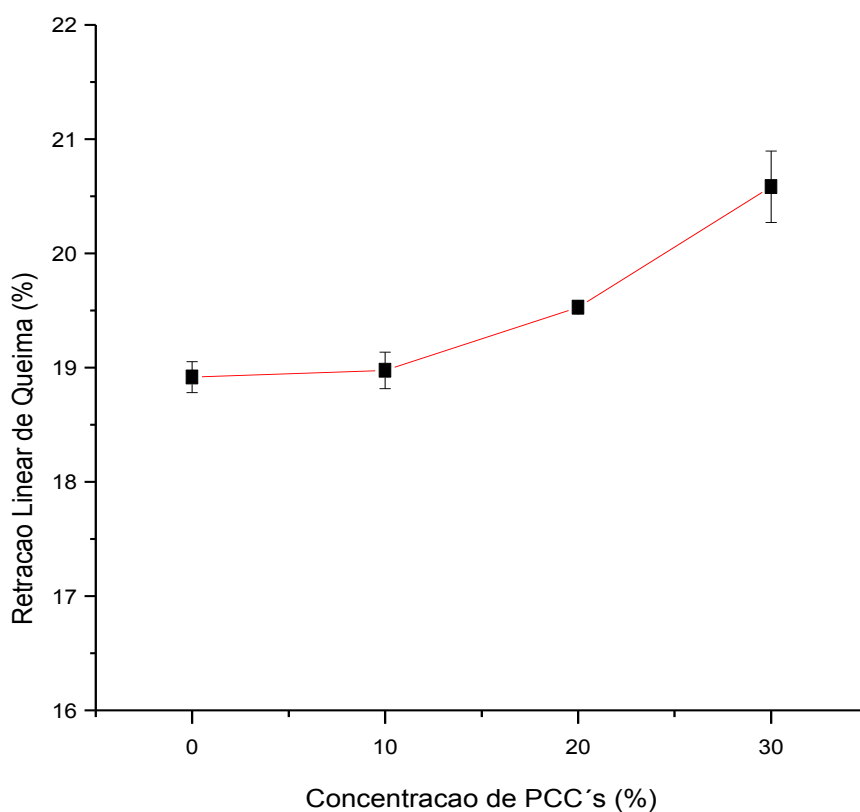
Neste item são apresentados os principais testes realizados nos corpos de prova cerâmicos com intuito de averiguar o efeito da adição do Produto da combustão do carvão mineral na matriz cerâmica.

##### 4.4.1 Retração Linear de Queima (RLQ)

A figura 24 apresenta o resultado do ensaio de Retração linear de queima para os corpos de prova cerâmicos sinterizados a 1170 °C.

A análise do gráfico mostra uma tendência do aumento da retração linear com aumento da concentração de PCC's nos corpos de provas.

Figura 24 – Retração Linear de Queima.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.



A tabela 15 apresenta a média e o desvio padrão dos resultados de retração linear de queima das quatro composições.

Tabela 15 - Média e o desvio padrão dos resultados de retração linear de queima das quatro composições.

Concentração de PCC's	Média (%)	SD
0	18,91	0,13
10	18,97	0,16
20	19,52	0,05
30	20,58	0,31

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Isto se deve ao fato de que os PCC's possuem elementos com baixo ponto de fusão, os quais, quando submetidos a temperaturas elevadas são eliminados. Com isso, a fase vítrea irá preencher o volume em alguns poros deixados pelos elementos evaporados, provocando uma retração tridimensional da peça cerâmica. O enxofre livre presente nos PCC's é eliminado aproximadamente a uma temperatura de 445 °C. De maneira análoga, o potássio presente na matriz cerâmica (RGAB) e na fase reforço (PCC's) é eliminado aproximadamente a 759 °C (LOPES, 2011).

A RLQ aumentou com o acréscimo da concentração de PCC's em relação à matriz cerâmica, o que sugere uma melhor densificação das peças cerâmicas, ou um excesso na vitrificação dos corpos de prova cerâmicos.

#### 4.4.2 Absorção de Água (AA)

Os resultados do ensaio de absorção de água para os diversos corpos de provas (10%, 20% p e 30%p de PCC's) apresentaram o valor de 0,00%. Com exceção do CP-0, que apresentou uma diminuta absorção de 0,05%. Este valor caracteriza os corpos cerâmicos como grês porcelanato em termos do teste de absorção de água, pois segundo NBR 13818 para o grês porcelanato absorção de água  $\leq 0,5\%$ .

Além disso, os valores obtidos são menores do que os encontrados por Pinheiro (2010), que ao adicionar o rejeito do granito Asa Branca aos produtos da combustão do carvão mineral com alto teor de enxofre, obteve absorção de água de 0,08%.

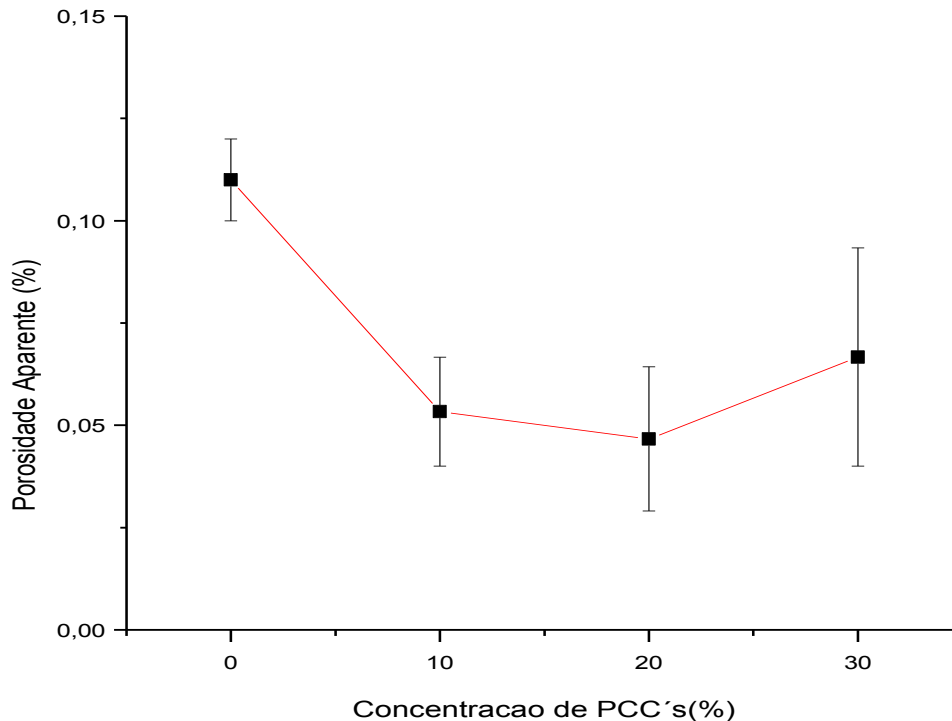
Estes resultados se devem ao fato da matriz cerâmica conter grande quantidade de feldspatos (responsáveis pela densificação do material). Luz (2008) afirma que os feldspatos contribuem para diminuição da absorção de água das peças de porcelanato atribuindo-lhes as propriedades desejadas.

Como todos os corpos de provas adicionados de PCC's apresentaram absorção d'água de 0%, pode se concluir que os produtos da combustão mineral não influenciaram de forma negativa a absorção de água. Além disso, do ponto de vista ambiental, o aproveitamento dos produtos da combustão do carvão mineral para revestimentos cerâmicos se mostrou tecnicamente viável.

#### 4.4.3 Porosidade Aparente (PA)

O gráfico a seguir é uma representação gráfica da variação da porosidade aparente (PA) com a adição de PCC's.

Figura 25- Porosidade Aparente.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A tabela 16 apresenta a média e o desvio padrão dos resultados da porosidade aparente das quatro cerâmicas.

Tabela 16 - Média e o desvio padrão dos resultados da porosidade aparente das cerâmicas.

Concentração de PCC's	Média (%)	SD
0	0,11	0,017
10	0,05	0,023
20	0,04	0,030
30	0,06	0,046

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A porosidade, por sua vez, tem influência direta na resistência mecânica das peças, pois, quanto menor o percentual de poros mais resistente será o corpo.

Os resultados mostram que houve uma redução na porosidade, apesar dos valores estarem muito próximos, isto pode ser explicado pela redução da viscosidade da fase vítrea, que acelera o processo de sinterização.

Sanches et al (2001) afirmam que para cerâmicas com alto teor de feldspato sódico, há porosidade fechada devido a excessiva formação da fase vítrea.

Apesar de ter ocorrido um acréscimo no volume dos poros com o aumento de teor de PCC's, não houve influência direta na porosidade. Possivelmente, os poros não estão interconectados e são poros fechados, uma vez, que a porosidade aparente leva somente em consideração o número de poros abertos (COSTA, 2009).

Os poros fechados podem ser causados pelo fechamento de poros abertos, devido à evolução na sinterização ou podem ser causados pela evolução de gases na fase sólida, os quais não conseguem sair do material. Os poros tendem a assumir a forma esférica.

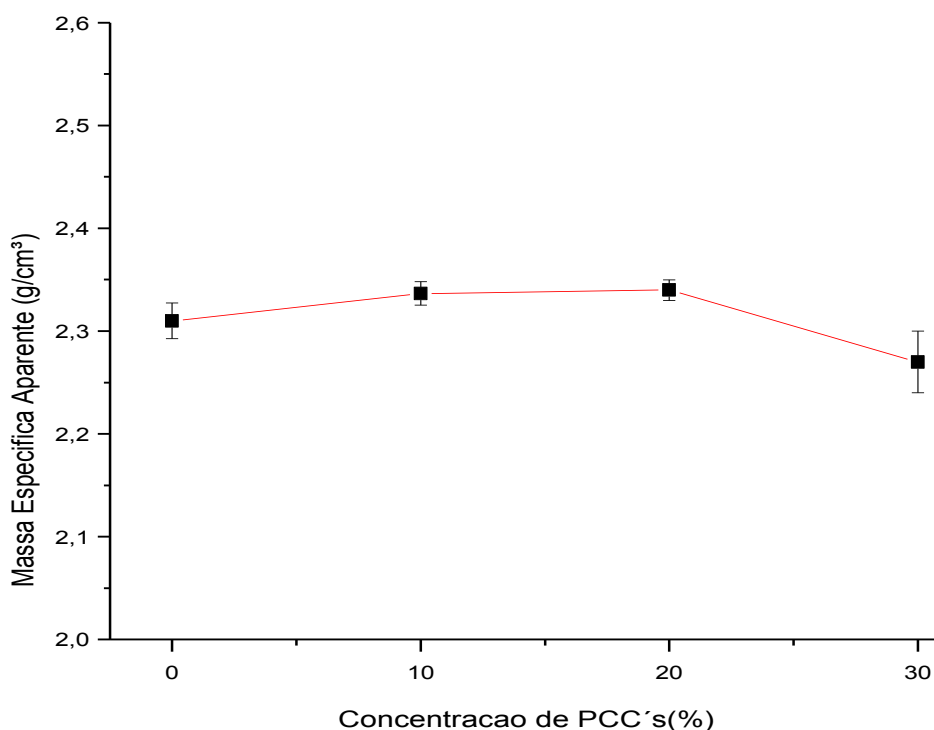
O gráfico anterior mostra que há proximidade entre os valores da porosidade aparente em peças cerâmicas. Vale lembrar que o ensaio de Absorção foi 0% para os corpos de prova adicionados de PCC's.

A porosidade aparente das peças desenvolvidas neste trabalho está muito menor que as porosidades de revestimento cerâmicos encontradas na literatura.

#### 4.4.4 Massa Específica Aparente (MEA)

O ensaio de massa específica aparente (MEA) está relacionado à quantidade de poros existentes no corpo cerâmico sinterizado. Embora haja um crescimento da densificação, a diferença entre o maior e o menor resultado é bastante pequena.

Figura 26 – Massa Específica Aparente.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Elementos tais como Fe, K, Na, Ca e Mg influenciam consideravelmente a densificação, na etapa de sinterização de materiais cerâmicos (RAJAMANNAN, 2013).

Além disso, a presença de Fe e Ti contribui para uma melhor densificação a temperaturas mais baixas (KANSEU et al, 2007).

Apesar do volume dos poros fechados aumentarem com o aumento da concentração de PCC's, a Retração Linear de Queima (RLQ) também aumentou

consideravelmente. Pode – se afirmar que nesse caso, a retração linear foi mais considerável do que aumento do volume dos poros fechados.

Observa-se que apesar da tendência de aumentar o valor do MEA com a adição de PCC's, os valores estão em torno de 2,30 g/cm<sup>3</sup>.

Estes resultados concordam com a Norma Europeia EN 87, que exige que a massa específica aparente para o grês porcelanato seja maior que 2,30 g/cm<sup>3</sup>.

A tabela 17 apresenta a média e o desvio padrão dos resultados da massa específica das quatro cerâmicas.

Tabela 17 - Média e o desvio padrão dos resultados massa específica aparente dos quatros corpos de prova cerâmicos.

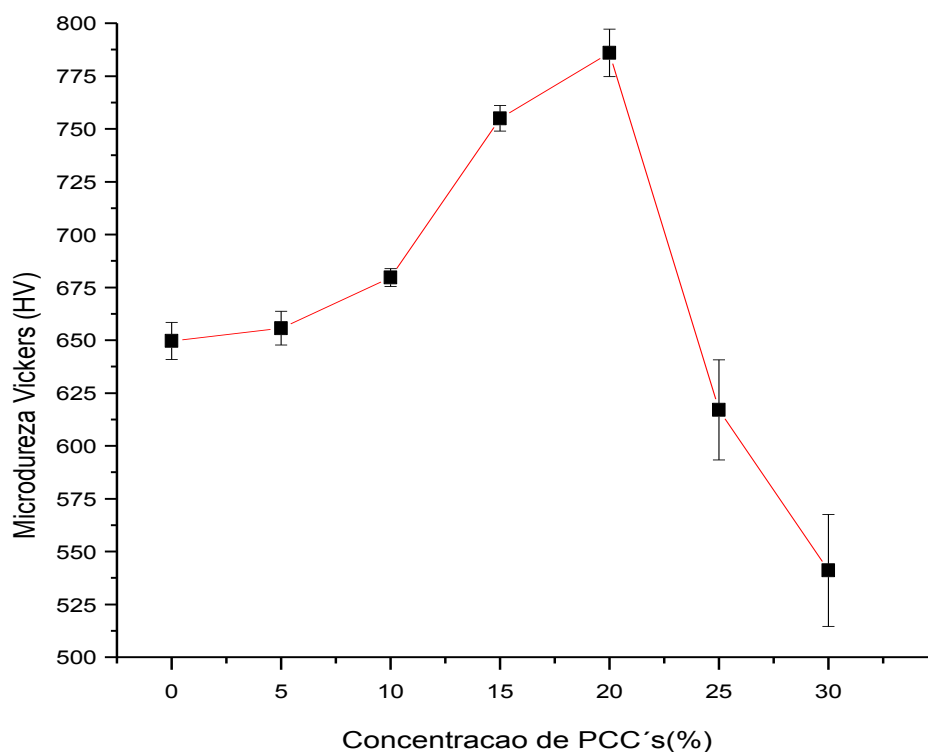
Concentração de PCC's	Média (g/cm <sup>3</sup> )	SD
0	2,31	0,01
10	2,33	0,01
20	2,34	0,01
30	2,27	0,03

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

#### 4.4.5 Microdureza Vickers

O gráfico a seguir é uma representação gráfica da variação da microdureza Vickers com a adição de PCC's.

Figura 27- Microdureza Vickers.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Pode – se afirmar que com o aumento da concentração de PCC's houve um aumento microdureza, até um valor máximo de 786 HV para uma adição de 20%p de PCC's. A tabela 18 mostra a média e o desvio padrão dos resultados da microdureza Vickers dos corpos de prova cerâmicos.

Tabela 18 - Média e o desvio padrão dos resultados da microdureza Vickers das amostras cerâmicas.

Concentração de PCC's	Média (HV)	SD
0	649,6	8,7
5	655,6	8,0
10	679,6	4,1
15	755,0	6,0
20	786,0	11,2
25	617,0	23,6
30	541,0	26,5

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A tabela 19 mostra o teste de Tukey para os pares, valor 0 para a coluna *sig* afirma que não houve diferença significativa entre as médias, e valor 1 a diferença é significativa.

Tabela 19 – Teste de Tukey para o teste de microdureza Vickers.

Comparação	Sig	Comparação	Sig	Comparação	Sig
5-0	0	20-5	0	25-20	1
10-0	0	20-10	0	30-0	1
10-5	0	20-15	0	30-5	1
15-0	1	25-0	1	30-10	1
15-5	1	25-5	1	30-15	1
15-10	1	25-10	1	30-20	1
20-0	1	25-15	1	30-25	1

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Pode – se afirmar que não houve diferença significativa entre as médias nos seguintes pares (5-0, 10-0, 10-5, 20-5, 20-10 e 20-15). Isso implica que peças cerâmicas com estes pares de concentrações produzem a mesma microdureza Vickers, e que os outros níveis testados de concentrações produzem microdureza Vickers diferentes, ou

seja, é possível concluir com 95% de confiança, que os outros pares de concentrações apresentam microdureza Vickers diferentes.

O aumento da microdureza com a concentração de PCC's na matriz cerâmica, pode ser devido à presença da mulita nos PCC's, pois este composto apresenta características tais como: elevada resistência mecânica, baixos valores de absorção de água e elevada dureza superficial. (SAINZ et al, 2002).

Sabe-se que cerâmicas contendo alumina (óxido de alumínio) apresentam alta dureza e resistência ao desgaste, embora tenham moderada resistência à flexão e tenacidade (TEIXEIRA et al, 2007).

Além disso, o óxido de ferro provavelmente contribuiu para o aumento da microdureza, pois este influenciou o processo de sinterização, além de contribuir para a formação da mulita (RAJAMANNAN et al, 2011).

Finalmente, a melhor vitrificação na superfície das amostras pode ser atribuída às presenças de sódio e potássio, já que esses elementos fundentes estão em maior concentração na superfície que no interior das amostras. Com o aumento do volume de poros internos devido ao aprisionamento de gases ( $O_2$  proveniente do  $Fe_2O_3$ ), parte da fase líquida formada pela fusão dos compostos feldspáticos (fundentes), impedida de preencher esses poros, irá migrar para a superfície, tornando-a mais rica em sódio e potássio.

A tabela 20 a seguir mostra detalhadamente os valores obtidos assim como faz referência aos valores do óxido de alumínio (presente na Mulita) e do óxido de ferro, tanto na superfície como no interior das peças.

Tabela 20 – Valor da microdureza Vickers x composição química.

Corpo de prova	Região de análise	Valor da microdureza (HV)	Teor de óxido de alumínio (%)	Teor de óxido de ferro (%)
CP-10	Superfície	679,60	16,30	0,780
	Interna	574,30	9,14	0,316
CP-20	Superfície	786,00	18,05	0,580
	Interna	698,00	16,13	1,190
CP-30	Superfície	541,00	17,71	1,644
	Interna	553,00	18,22	1,640

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

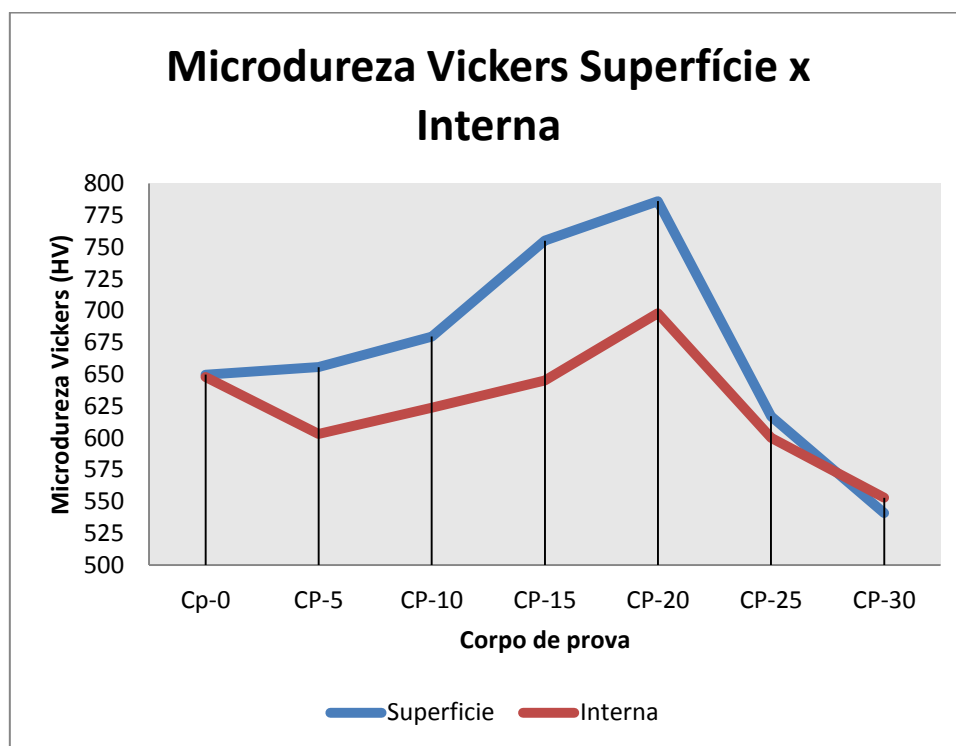


Nota – se para os corpos de prova CP-0, não houve diferença entre as duas regiões, assim como, para o corpo de prova CP-30, onde o teor de óxido de alumínio e óxido de ferro são muito próximos.

Como os resultados comprovam a microdureza Vickers estar associado ao teor de óxido de alumínio (presente na mulita) e óxido de ferro como mostraram os resultados dos testes de EDS e microdureza nas áreas da superfície e do interior das amostras cerâmicas. Com o aumento da concentração de PCC's em relação à matriz cerâmica, houve um aumento do teor de óxido de alumínio e óxido de ferro nas amostras. Com isso, a microdureza Vickers cresce até um valor limite (20 %p de PCC's).

A figura a seguir mostra a tendência da microdureza Vickers da superfície e da parte interna das peças cerâmicas.

Figura 28 – Microdureza Vickers (superfície x interna).

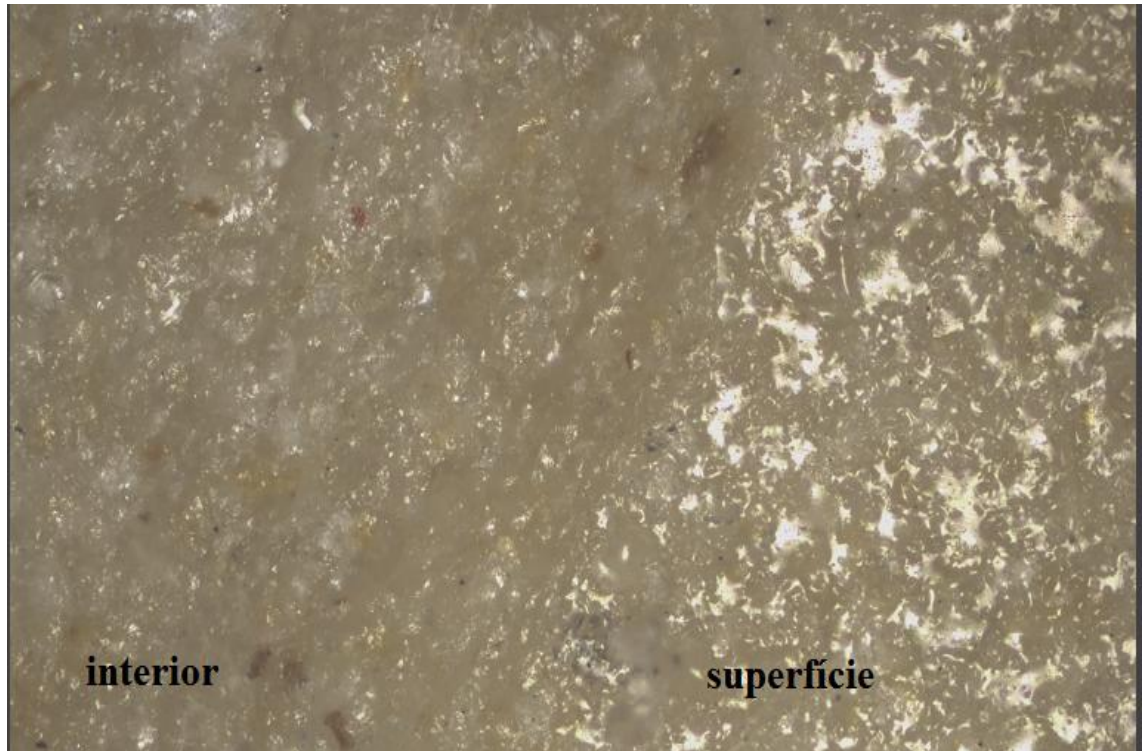


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Este resultado pode ser verificado na microscopia óptica, que mostra a superfície mais vitrificada do que a parte interna. Verifica-se, para o corpo de prova com 30%p um excesso de vitrificação, acompanhada por elevada retração linear de queima (RLQ).

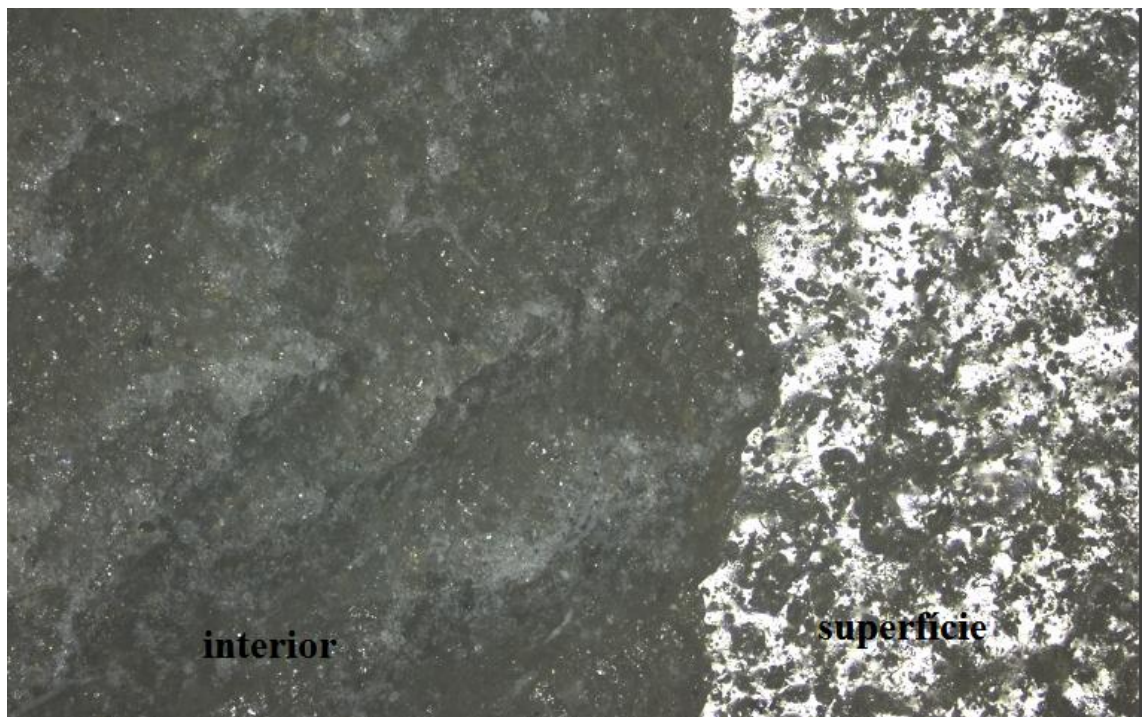
Para os corpos de prova sem adição de cinzas (0%*p*) a vitrificação da superfície é devido à maior presença de feldspatos, na superfície 10,3%*p* que no interior (6,0%*p*).

Figura 29- Microscopia óptica interface superfície x interna CP-0.



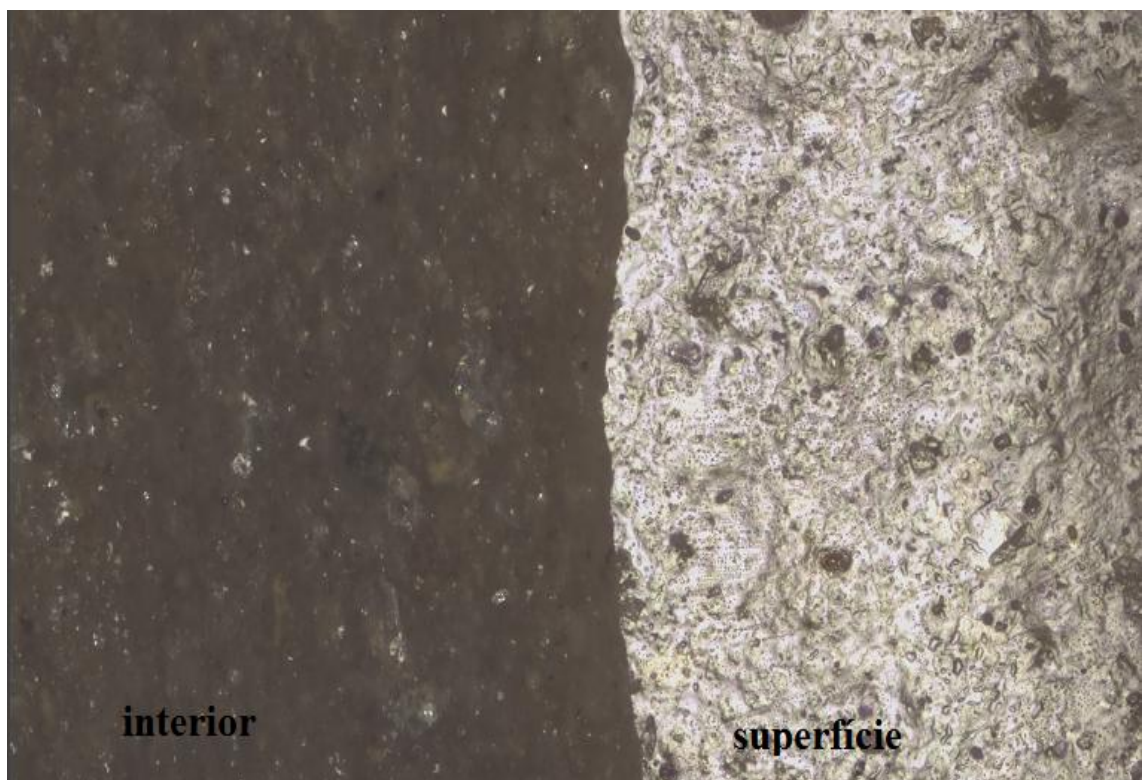
Fonte: Elaborada pelo próprio autor

Figura 30- Microscopia óptica interface superfície x interna CP-10.



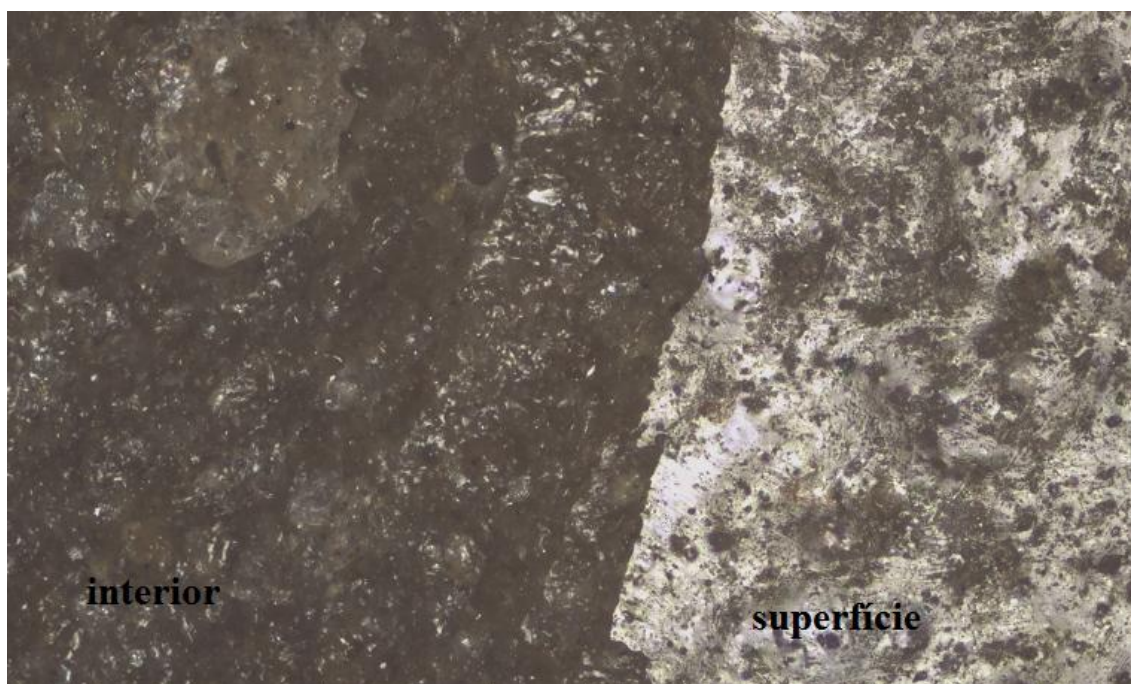
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 31- Microscopia óptica interface superfície x interna CP-20.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 32- Microscopia óptica interface superfície x interna CP-30.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Para os corpos de prova verifica-se a existência de uma camada externa ou “capa”, evidenciada pela microscopia óptica. Essa camada diferenciada se deve, muito provavelmente, à presença em maior concentração dos feldspatos, que vitrificaram a superfície, acarretando uma absorção de água igual a zero. Por sua vez, com adição de PCC’s, a formação de mulita, em maior concentração na superfície foi a principal responsável pelo aumento da microdureza.

Freires (2011) mediu e analisou a microdureza de corpos cerâmicos a partir do resíduo do granito Rain Forest e caulim e obteve um máximo valor de 595,88 HV, menor do que os valores encontrados neste trabalho.

Outro ponto importante a ser destacado é que os valores de durezas encontrados para estas peças são superiores aos medidos para um porcelanato comercial (556 HV).

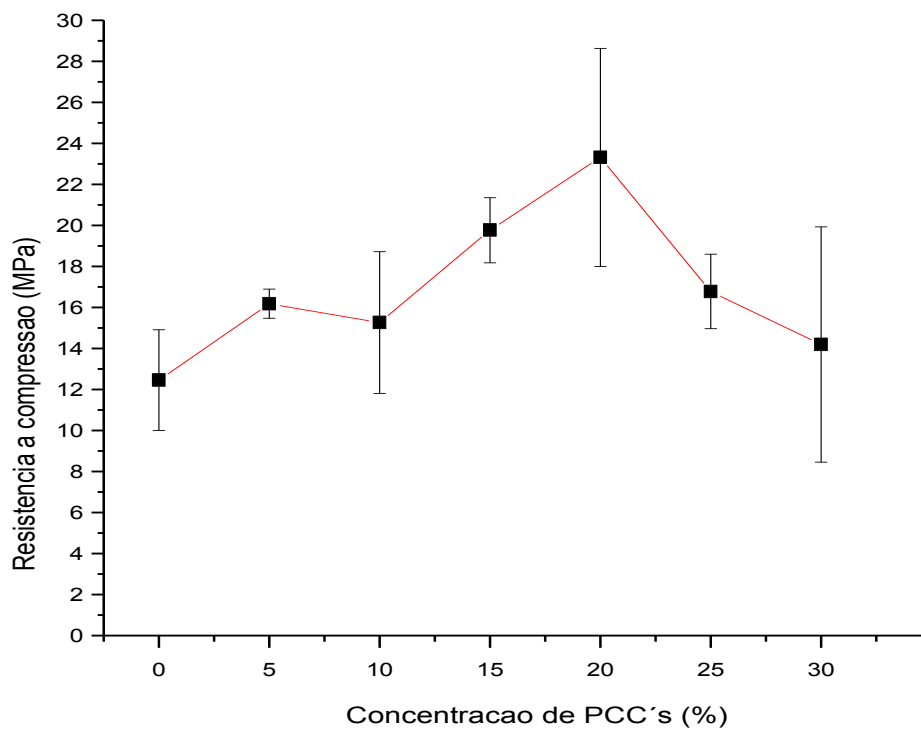
Logo, pode se concluir que o rejeito do granito Asa Branca (RGAB) com a adição de PCC’s para a fabricação de revestimento cerâmico é bastante viável, pois a presença de PCC’s melhora a dureza do material, aumentando a durabilidade do produto cerâmico. Esses produtos contribuíram de forma negativa quando adicionados em concentrações maiores que 20%p.

Além disso, para valores acima de 20%*p* houve uma *saturação* dos PCC's, que contribuiu de forma negativa, resultando em excesso de vitrificação.

#### 4.4.6 Resistência à compressão diametral

O gráfico a seguir mostra o comportamento da resistência à compressão diametral dos compósitos cerâmicos reforçados com PCC's:

Figura 33 – Resistência à compressão diametral.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Pode – se afirmar que com o aumento da concentração de PCC's houve um aumento da resistência mecânica, até que o limite seja atingido (cerca de 20%). A tabela 21 mostra a média e o desvio padrão dos resultados da resistência à compressão diametral das sete diferentes composições cerâmicas.

Tabela 21 - Média e o desvio padrão dos resultados da resistência à compressão diametral das diferentes composições cerâmicas.

Concentração de PCC's	Média (MPa)	SD
0	12,45	2,46
5	16,18	0,70
10	15,26	3,46
15	19,77	1,58
20	23,32	5,31
25	16,78	1,82
30	14,20	5,73

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A tabela 22 mostra o teste de Tukey para os pares, valor 0 para a coluna *sig* afirma que não houve diferença significativa entre as médias, e valor 1 a diferença é significativa.

Tabela 22– Teste de Tukey para o teste de resistência à compressão diametral.

Comparação	Sig	Comparação	Sig	Comparação	Sig
5-0	0	20-5	0	25-20	0
10-0	0	20-10	0	30-0	0
10-5	0	20-15	0	30-5	0
15-0	0	25-0	0	30-10	0
15-5	0	25-5	0	30-15	0
15-10	0	25-10	0	30-20	0
20-0	1	25-15	0	30-25	0

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A tabela 22 mostrou que não houve diferença significativa entre os pares, com exceção do par 20 – 0. Isso implica que peças cerâmicas com estes pares de concentrações produzem a mesma resistência à compressão diametral.

Existem dois fatores importantes a serem observados: o primeiro diz a respeito ao aumento do volume dos poros, que ocorreu com aumento da concentração de PCC's

em relação à matriz. O outro fator diz respeito à quantidade de mulita presente no composto cerâmico, que também aumentou com a concentração de PCC's em relação à matriz.

Esses fatores acontecem simultaneamente. O aumento do volume dos poros contribui de maneira negativa para as propriedades mecânicas, enquanto que o aumento da quantidade de mulita tem efeito benéfico sobre a resistência mecânica. Como estes dois fatores ocorrem de maneira simultânea, não houve de maneira geral, alteração na resistência à compressão diametral. Cabe ressaltar que a maior concentração de mulita ocorre próximo à superfície, enquanto que os poros, majoritariamente fechados, são internos.

Os trabalhos encontrados na literatura não mencionam a realização de análise estatística dos resultados dos ensaios de resistência à compressão diametral de peças cerâmicas com adição de PCC's.

## 5. CONCLUSÕES

A partir da comparação dos dados obtidos neste trabalho com os valores estabelecidos pela NBR 13818 (1997), conclui-se que os objetivos propostos foram atingidos, pois foi demonstrado o potencial da utilização dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral (PCC's) como fase reforço, adicionados aos resíduos do granito Asa Branca (RGAB), para a fabricação de peças cerâmicas.

A utilização desses resíduos pode trazer inúmeros benefícios ao meio ambiente e às indústrias beneficiadoras e de transformação, considerando-se a possibilidade da economia de recursos naturais.

O granito Asa Branca é essencialmente composto por quartzo, albita e microclínio. O primeiro tem função estrutural enquanto que os outros são feldspatos, sendo responsáveis pela fusibilidade da massa.

Foi verificado que o resíduo do granito Asa Branca (RGAB) é essencialmente constituído por Si, Al, Na, K e outros elementos, e que teores de sódio e potássio garantem um ponto de fusão em temperaturas mais baixas. Esta particularidade é bastante relevante, considerando que, quanto menor for a temperatura de processamento cerâmico, menor será o consumo de energia, o que do ponto de vista energético é bastante interessante.

Os feldspatos (materiais fundentes) presentes no resíduo do granito Asa Branca promoveram a formação de uma fase líquida (fase vítrea) durante a sinterização, auxiliando na diminuição da porosidade entre as partículas, aumentando a densidade relativa do material.

Foi constatado que existe um elevado teor de elementos, presentes nos PCC's, adequados à fabricação de peças cerâmicas (Si, Ca e Al). As fases identificadas no difratograma foram: quartzo, mulita, gipsita e hematita. Foi identificada uma morfologia predominantemente esférica e de tamanho irregular, devido aos diferentes tipos de óxidos presente nos PCC's.

Os difratogramas de Raios – X evidenciaram que as fases dos corpos de prova com adição de PCC's, são essencialmente, quartzo e mulita. E que a quantidade de mulita aumenta com a adição de PCC's.



A ATG dos PCC's demonstrou perda mássica de 13% e o DTA revelou dois picos exotérmicos e um endotérmico.

A microscopia eletrônica de varredura revelou, para os diferentes corpos de prova, um aspecto vitrificado. Foi observada uma diferença significativa no aspecto superficial das amostras estudadas, evidenciando-se um aumento do volume dos poros com o teor de PCC incorporado à massa. Esse aumento foi bastante pronunciado para as amostras com 30% de PCCs.

O aumento do volume dos poros foi ocasionado devido à reação de redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (a elevadas temperaturas), com a produção de oxigênio, que é a fase gasosa geradora de bolhas, originando grandes poros (fechados) no corpo sinterizado.

A retração linear de queima aumentou com o aumento da concentração de PCC's em relação à matriz cerâmica, o que sugeriu uma melhor densificação das peças cerâmicas, ou um excesso na vitrificação dos corpos de prova cerâmicos.

A absorção de água dos corpos de prova queimados em quaisquer concentrações foi sempre inferior a 0,5% (valor máximo para um revestimento cerâmico ser classificado como porcelanato pela NBR 13818/1997).

Apesar de ter ocorrido um acréscimo no volume dos poros com o aumento de teor de PCC's, não houve influência direta na porosidade. Possivelmente, os poros não estão interconectados e são poros fechados, uma vez que a porosidade aparente leva somente em consideração o número de poros abertos.

Apesar do volume dos poros fechados ter aumentado com o aumento da concentração de PCC's, a retração linear de queima (RLQ) também aumentou consideravelmente. Pode se afirmar que, nesse caso, a retração linear foi mais considerável do que o aumento do volume dos poros fechados. Além disso, a massa específica aparente de todas as composições ficou próxima de  $2,30 \text{ g/cm}^3$ .

Com o aumento da concentração de PCC's em relação à matriz, houve um aumento da microdureza, até um valor máximo de 786 HV para uma adição de 20%p de PCC's.

A melhor vitrificação na superfície das amostras foi atribuída às presenças de sódio e potássio, já que esses elementos fundentes estão em maior

concentração na superfície que no interior das amostras. Com o aumento do volume de poros internos devido ao aprisionamento de gases ( $O_2$  proveniente do  $Fe_2O_3$ ), parte da fase líquida formada pela fusão dos compostos feldspáticos (fundentes), impedida de preencher esses poros, migrou para a superfície, tornando-a mais rica em sódio e potássio.

A análise estatística (ANOVA) dos resultados dos ensaios mecânicos (microdureza e resistência à compressão diametral) permitiu verificar a verdadeira influência da adição dos diferentes teores de PCC's.

O teste de Tukey demonstrou que não houve diferença significativa entre as médias dos resultados de microdureza nos seguintes pares (5-0, 10-0, 10-5, 20-5, 20-10 e 20-15). Isso implicou que peças cerâmicas com estes pares de concentrações produziram a mesma microdureza Vickers, e que os outros níveis testados de concentrações produziram microdureza Vickers diferentes, ou seja, é possível concluir com 95% de confiança, que os outros pares de concentrações apresentaram microdureza Vickers diferentes.

O teste de Tukey demonstrou que não houve diferença significativa para o teste de resistência à compressão diametral. Dois fatores importantes foram observados: o primeiro diz respeito ao aumento do volume dos poros, que ocorreu com aumento da concentração de PCC's em relação à matriz. O outro fator diz respeito à quantidade de mulita presente no composto cerâmico, que também aumentou com a concentração de PCC's em relação à matriz.

Esses fatores foram produzidos simultaneamente. O aumento do volume dos poros contribuiu de maneira negativa para as propriedades mecânicas, enquanto que o aumento da quantidade de mulita teve efeito benéfico sobre a resistência mecânica. Como estes dois fatores ocorrem de maneira simultânea, não houve de maneira geral, alteração na resistência à compressão diametral.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho constituiu na formulação e caracterização de peças cerâmicas a partir do rejeito do granito Asa Branca (RGAB) com adição dos produtos da combustão do carvão mineral (PCC's). Vários resultados foram obtidos e foi possível ter um entendimento da influência dos PCC's nas propriedades mecânicas dos corpos de prova.

Entretanto, estes resultados são ainda preliminares e muito ainda deverá ser investigado para consolidar as ideias aqui desenvolvidas. Dessa forma, algumas sugestões seguem para trabalhos futuros:

- Realizar o ensaio de desgaste para os corpos de prova cerâmicos;
- Desenvolver um modelo matemático do comportamento difusivo dos elementos químicos presentes nas matérias prima;
- Estudar a influência da adição dos PCC's em outros pós de granito;
- Realizar a sinterização com maiores taxas de aquecimento, para otimizar a queima;
- Realizar outros ensaios mecânicos, como flexão.

## 7.PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO

PINHEIRO, H. S. ; Albuquerque, J.S.V. ; Sales, J.C. ; Nogueira, R.E.F.Q. . Caracterização de produtos sólidos da combustão do carvão mineral. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas. Caracterização de produtos sólidos da combustão do carvão mineral, 2011.

PINHEIRO, H. S. ; Nogueira, R.E.F.Q. ; Nobre, A. I. S ; Sales, J.C. ; Silva, C. J. M ; Lobo, C. J. S . Caracterização química das cinzas de fundo originadas pela combustão, em uma termoeletrica, de um carvão mineral do nordeste da Colômbia. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. Caracterização de produtos sólidos da combustão do carvão mineral, 2012.

PINHEIRO, H. S.; Nogueira, R. E. F. Q.; Nobre, A. I. S.; Teixeira, J. C.; Silva. S. A. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal. Caracterização de peças cerâmicas obtidas a partir do resíduo do granito Asa Branca com adição dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral, 2013.

TEIXEIRA, J. M. C. ; SILVA, S. A. ; PINHEIRO, H. S. ; Nogueira, R.E.F.Q. ; Albuquerque, J.S.V. ; PINHO, R. G. . Estudos dos produtos da combustão do carvão mineral visando seu aproveitamento como material cerâmico. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal. Estudos dos produtos da combustão do carvão mineral visando seu aproveitamento como material cerâmico, 2013.

SILVA, S. A. ; PINHEIRO, H. S. ; Nogueira, R.E.F.Q. ; TEIXEIRA, J. M. C. ; Albuquerque, J.S.V. ; Nobre, A. I. S . Síntese de mulita por moagem mecânica de alta energia a partir de borra de alumínio e produtos da combustão do carvão mineral. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal. Síntese de mulita por moagem mecânica de alta energia a partir de borra de alumínio e produtos da combustão do carvão mineral, 2013.

SILVA, S. A. ; PINHEIRO, H. S. ; Nogueira, R.E.F.Q. ; TEIXEIRA, J. M. C. ; Albuquerque, J.S.V. ; Júnior, F. N. A. . Study of the products of combustion of coal and white aluminum grounds for application in civil construction. In: XIII Encontro da

SBPmat, 2014, João Pessoa. Study of the products of combustion of coal and white aluminum grounds for application in civil construction, 2014.

TEIXEIRA, J. M. C. ; SILVA, S. A. ; Albuquerque, J.S.V. ; PINHEIRO, H. S. ; Nogueira, R.E.F.Q. ; Júnior, F. N. A. . Use of the products of combustion of coal as mortar additives in production for coating. In: XIII Encontro da SBPmat, 2014, João Pessoa. Use of the products of combustion of coal as mortar additives in production for coating, 2014.

TEIXEIRA, J. M. C. ; SILVA, S. A. ; PINHEIRO, H. S. ; Albuquerque, J.S.V. ; Nogueira, R.E.F.Q. . Geopolímeros a base dos produtos da combustão do carvão mineral e Hidróxido de Sódio. In: 59 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. Geopolímeros a base dos produtos da combustão do carvão mineral e Hidróxido de Sódio, 2015.

Albuquerque, J.S.V. ; Nogueira, R.E.F.Q. ; TEIXEIRA, J. M. C. ; SILVA, S. A. ; PINHEIRO, H. S. . Influência da adição dos Produtos da Combustão do Carvão Mineral na Morfologia e nas Propriedades mecânica e Tecnológica do Granito Asa Branca. In: 59 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros

SILVA, S. A. ; TEIXEIRA, J. M. C. ; PINHEIRO, H. S. ; Albuquerque, J.S.V. ; Nogueira, R.E.F.Q. . Obtenção da Mulita utilizando moagem mecânica de alta energia a partir dos resíduos da combustão do carvão mineral. In: 59 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. Obtenção da Mulita utilizando moagem mecânica de alta energia a partir dos resíduos da combustão do carvão mineral, 2015.

## 8.REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 13816 - Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia.*, 1997.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas .NBR 7222 - Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos., 2010.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 12763 - Rochas para revestimento - Determinação da resistência à flexão.*, 1992

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 13817 - Placas cerâmicas para revestimento - Classificação.*, 1997.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 9623 - Materiais de moldagem termofixos - Determinação da contração e pós contração em corpos-de-prova moldados por compressão e injeção em forma de barras.*, 1986

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 13818 - Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios.*, 1997.

ABIROCHAS. 2008. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br/noticias.php>> Acesso em: 25 de Janeiro de 2012.

ALBARO, J. L. A. *A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem.” Cerâmica Industrial*, Maio/Junho, 2001.

ANFACER. *Anfacer - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento*. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>> Acesso em 14 de Março de 2013.

BIFFI, G. *O Grês Porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego*. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

BORBA, C. D. G., et al. *Estudo de matérias-primas fundentes. Cerâmica Industrial*, Março/Abril, 1996.

BRAGANÇA, S. R; BERGAMANN, C, P. *Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. Cerâmica*, v. 50, p.145-155, 2004.

BRAGANÇA, S. R. **Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação com microestrutura e propriedades tecnológicas.** 2002. 216f. Tese (Tese em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

Bryers, R. W., **Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 22, n. 1, p. 29-120, 1996.

CABRAL, D. H. P. **Uso de rejeitos do granito rain forest para a produção de revestimentos Cerâmicos com baixa absorção de água.** 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Ceará.

COSTA, C. M. **Efeito da adição de alumina nas propriedades químicas e mecânicas de biocerâmicas de apatitas nanométricas sintetizadas via sol-gel.** 2014. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Ceará.

EROL, M.; KUÇUKBAYRAK, S.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of sintered coal fly ashes. *Fuel* . v.87 p.1334–40. 2008.

DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G. J.; OHJI, T. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide. *J. Am. Ceram. Soc.* v .84, n.11, p. 2638-2644, 2001.

FERNANDES, L. **Formação de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS’s).** 2014. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo.

FÉLIX, P. C. G.; **Estudo da Viabilidade Técnica da Moldagem por Injeção a Baixas Pressões de Pó Residual de Granito**. 2001. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Ceará.

FREIRES, P. F. **Efeitos da co-utilização dos resíduos do beneficiamento do caulim e da extração do granito Rain Forest para produção de revestimentos cerâmicos com baixa absorção de água**. 2011. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Ceará.

GERMAN, R. M. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. 1st. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1997.

HECK, C. *Grês Porcelanato*. **Cerâmica Industrial**, v. 1; p 21-24. 1996.

IMOLA, SACMI. Gres fine porcellanato. Imola .1996

Junior, J. A. B.; Koshimizu. L.; Gilbertoni. C.; Morelli, M. R.;. Study of the use of alternative fluxing agentes for feldspar in porcelainized stoneware tile compositions. *Ceramics*. v. 56; p 262-272. 2010.

KINGERY, W. D., et al. *Introduction to Ceramics*. 2nd Edition. Wiley-Interscience, 1975.

LEITE, J. P. **Caracterização microestrutural de Compósitos M2 / (FeNbc) visando geração de gás por eletrólise**. 2005. 78f. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.

Luz, J. C. **Desenvolvimento de formulações para a produção de grês porcelanato a partir de matérias primas da região da bacia da Parnaíba**. 2008. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2015.



MELO, M. M. **Formulação e caracterização de massa de grês porcelanato preparadas a partir de matérias primas naturais do Rio grande do Norte, com adição de chamote de telhas.** 2006. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Curso de Pós- graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.

MENEZES, R.R.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H. C., **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas.** R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental., v.6; n.2; p.303-313, 2002.

MELLO, R. M. de. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granito como matéria - prima em cerâmica vermelha.** 2006. 69f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações Materiais) – INEP/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, São Paulo.

MORAES, M. L. V. N. de. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico.** 2007. 153f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Curso de Pos – Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal.

MORAES, M<sup>a</sup>. C. C. de S. e B. de; **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias.** 2004. 256f. Proposta de Tese (Doutorado em Engenharia). Curso de Doutorado em Ciências dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro.

MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmicas*. v.49; p. 262-267. 2003.

OLIVEIRA, A. P. N. *Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. Cerâmica Industrial*. v.5. p 37-47. 2000.

PINHEIRO, A. S. *Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima a gás natural.* Natal: Dissertação de Mestrado, UFRN, 2006.

Pinheiro, H. S. **Processamento e caracterização de peças cerâmicas obtidas a partir do resíduo do granito Asa Branca com adição dos produtos da combustão do**

**carvão mineral**. 2010. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Curso de Pós- Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, Ceará.

Pinheiro, H. S.; Nogueira, R. E. F. Q.; Lobo, C. J. S.; Nobre, A. I. S.; Sales, J.C.; Silva, C. J. M.; **Caracterização química das cinzas de fundo originadas pela combustão, em usina termoeétrica, de um carvão mineral do nordeste da Colômbia**. 56° Congresso Brasileiro de cerâmica. Paraná, 2012.

RAJAMANNAN, B., RAMESH, M., VIRUTHAGIRI, G., PONNARASI, K. Mechanical properties of ceramic whiteware samples with different amounts of quartz addition. *Chemical Physic*. n.33; 2011.

RAJAMANNAN, B., SUNDARAM, C, K., G. VIRUTHAGIRI, G., SHANMUGAM, N. Effects of fly ash addition on the mechanical and other properties of ceramic tiles. *International Journal of Latest Research in Science and Technology International Journal of Latest Research*. v. 2; n.1; 2013.

RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. Boca Raton: CRC Press, 2006.

REED, J. S. **Introduction to the principles of ceramic processing**. New York: John Wiley & Sons, 1988.

RIBEIRO, M. J. P.M. ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. *Cerâmica Industrial*. v.6; n.2; 2001.

REIJNDERS, L. A normative strategy for sustainable resource choice and recycling. *Resources, Conservation and Recycling*. v.28; p.121–133; 2000.

ROHDE, G. M., ZWONOK, O., CHIES, O., Da SILVA, N. L. W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC, v. 1, 202 p., 2006.

ROSÁRIO, J. J. **Fabricação de esponjas cerâmicas à base de mulita e a avaliação de seu desempenho em queimadores porosos radiantes**. 2013. 126f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Mecânica) – Curso de pós – graduação em engenharia mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

SABEDOT, S., SUNDSTRON, M. G., BÖER, S. C, SAMPAIO, C. H., DIAS, R. G. O., RAMOS, C. G.; **Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas.** In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, Gramado. Rio Grande do sul: UFRGS, 2011.

SAINZ, M. A., SERRANO, F. J., AMIGO, J. M., BATISTA, J., CABALLERO, A. XRD microstructural analyses of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. *Journal of the european Ceramics Society.* v. 20, p. 403-412, 2002.

SANCHES. E; ORTS. M. J; GARCIA-TEN. J; CANTAVELLA. V.;. Efeito da composição das matérias primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial.** v. 6; p. 15 – 22. 2001.

SHULER, K. H. *Ceramics monographs – A handbook of ceramics.* 1981

SILVA, J. B. *et al.* Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. **Cerâmica.**v. 51; p. 325-330. 2005.

STANLEY, PETER – Mechanical strength testing of compacted powders. The Manchester School of Engineering, Simon Building, University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK. 2001.

TEIXEIRA, L. H . P., SANTOS, C. DAGUANO, J. K . M. F., KOIZUMI, M. H., ELIAS, C. N. Sinterização e propriedades mecânicas do compósito Y – TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Cerâmica.** V. 53; p. 227 – 233 .2007.

TORQUATO, M. F. B. *Rochas ornamentais do noroeste do Ceará (Brasil). Propriedades tecnológicas, alteração e alterabilidade dos granitos Vermelho Filomena, Meruoca Clássico e Verde Ceará.* Lisboa, Tese de Doutorado, Universidade Técnica de Lisboa, 2005.

VIDAL, F. W. H., BESSA, M. F., LIMA, M. A. B. Avaliação de rochas ornamentais do Ceará através de suas características tecnológicas, *CETEM/MCT, Série Tecnologia Mineral*. v. 74;1999.