

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGEM)

USO DA CINZA LEVE DE CARVÃO MINERAL COMO MATÉRIA-PRIMA
DE PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO

André Zimmer
Engenheiro de Materiais

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGEM)

USO DA CINZA LEVE DE CARVÃO MINERAL COMO MATÉRIA-PRIMA
DE PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO

André Zimmer

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para exame de qualificação de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre (RS)

2003

Esse trabalho foi julgado adequado como qualificação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann. ✓

Banca Examinadora:

Dr. João Marcos Hohemberger

Profa. Dra. Margarete Regina Freitas Gonçalves

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

Dedicatória

Dedico aos meus pais, os quais sempre me instigaram a busca de mais conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia se concretizar sem a participação de diversas instituições e pessoas que me auxiliaram durante a sua execução, portanto quero expressar meus agradecimentos:

Ao Orientador Professor Dr. Carlos Pérez Bergmann pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado sempre que requisitado.

Aos colegas da pós-graduação e também amigos Antônio, Hélio, Juliane e Márcio pela contribuição sempre contígua.

Ao colega Toniolo pelas fortíssimas revelações fornecidas.

Ao Professor Dr. Saulo Roca Bragança por estar sempre acessível e disposto para sanar minhas dúvidas.

Aos bolsistas de iniciação científica Andréa, Cassiano, Diego, João, Ricardo, Ricson e Sílvia pelo adjutório em alguma etapa da jornada do mestrado.

A minha namorada Carla pelas suas contribuições de um Mestre a um Mestrando.

Ao CNPq por proporcionar minha bolsa auxílio e fomentar a minha pesquisa e a muitas outras pessoas, as quais ambicionam um país com mais tecnologia.

Enfim, a todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
1 - INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Carvão Mineral	3
2.2 – Cinzas de Carvão Mineral.....	7
2.3 – Placas Cerâmicas para Revestimento	9
2.4 - Massa Cerâmica.....	11
2.5 – Matérias-Primas Cerâmicas.....	13
2.5.1 - Argila	14
2.5.2 – Calcita.....	17
2.5.3 – Feldspato.....	17
2.6 – Moagem.....	18
2.7 – Conformação	21
2.8 – Secagem	22
2.9 – Queima	23
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 – Materiais	28
3.1.1 – Análise Química na Forma de Óxidos das Matérias-Primas	30
3.1.2 – Principais Fases das Matérias-Primas	30
3.1.3 – Dilatometria.....	31
3.2 – Definição das Formulações.....	32
3.2.1 – Formulações Contendo Cinza e Argila (Grupo Cinza-Argila)	33
3.2.2 – Formulações Contendo Cinza, Argila e Calcário (Grupo Cinza-Argila- Calcário).....	34
3.2.3 – Formulações Contendo Cinza, Argila e Feldspato (Grupo Cinza-Argila- Feldspato)	35
3.3 – Moagem.....	36
3.4 – Conformação	38

3.5 - Secagem	39
3.6 – Queima	39
3.7 - Caracterização Tecnológica de Massas Cerâmicas Contendo Cinza de Carvão Mineral	40
3.7.1 - Resistência Mecânica	40
3.7.2 - Retração Linear Total	41
3.7.3 - Absorção de Água e Porosidade Aparente	42
3.7.4 - Perda ao Fogo	43
3.7.5 – Micrografia	44
3.7.6 - Erro das Medidas Experimentais	44
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 – Resultados das Formulações do Grupo Cinza-Argila	46
4.1.1 – Resistência Mecânica à Flexão dos Corpos Cerâmicos Verdes	46
4.1.2 – Curvas de Gresificação e Resistência Mecânica Versus Temperatura da Formulação C	47
4.1.3 – Resultados Tecnológicos do Grupo Cinza-Argila	49
4.2 - Resultados das Formulações do Grupo Cinza-Argila-Calcário	57
4.3 - Resultados das Formulações Cinza-Argila-Feldspato	65
CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Fluxograma das principais etapas do processamento de uma placa cerâmica para revestimento.	10
FIGURA 2.2 – Caminhos alternativos para o transporte de matéria durante os estágios iniciais da sinterização por fase sólida. Fonte: KINGERY, BOWEN & UHLMANN (1976).	25
FIGURA 2.3 – Fase líquida (mais clara) entre partículas sólidas (mais escura). Fonte: RANDALL (1991).	26
FIGURA 3.1 - Fluxograma das principais etapas utilizadas no procedimento experimental deste trabalho.	27
FIGURA 3.2 – Localização da bacia carbonífera na Região Sul de Santa Catarina, com principais cidades ligadas à exploração do carvão mineral. Fonte: SCHEIBE (2002).	29
FIGURA 4.1 – Resistência mecânica à flexão de peças verdes (R.M.F.V.) em função do teor de cinza das formulações.	47
FIGURA 4.2 – Curva de gresificação da formulação C (60% em peso de cinza e 40% em peso de argila). Onde: A.A.= absorção de água e R.L.Q. = retração linear de queima.	48
FIGURA 4.3 – Resistência mecânica a flexão (R.M.F.) da formulação C (60% em peso de cinza e 40% em peso de argila) com a variação de temperatura.	48
FIGURA 4.4 – Resistência mecânica à flexão em quatro pontos após queima (R.M.F.Q.) em função do teor de cinza das formulações.	49
FIGURA 4.5 - Diagramas ternário das formulações do grupo cinza-argila mostrando: (a) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, onde R = Na e K; (b) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$, onde R = Ca e Mg.	50
FIGURA 4.6 – Difratomogramas: (a) formulação A; (b) formulação B; (c) formulação C e (d) formulação D.	51

FIGURA 4.7 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura a um aumento de 1000X: (a) formulação A; (b) formulação B; (c) formulação C e (d) formulação D. ..	53
FIGURA 4.8 – Perda ao fogo (P.F.) em função do teor de cinza das formulações...	54
FIGURA 4.9 – Porosidade aparente (P.A.) em função do teor de cinza das formulações.....	55
FIGURA 4.10 – Retração linear total (R.L.T.) em função do teor de cinza das formulações.....	55
FIGURA 4.11 – Absorção de água (A.A.) em função do teor de cinza das formulações.....	56
FIGURA 4.12 – Resistência mecânica após queima (R.M.F.Q.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.	58
FIGURA 4.13 - Diagrama ternário das formulações do grupo cinza-argila-calcário mostrando: (a) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, onde R = Na e K (alcalinos); (b) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$, onde R = Ca e Mg (alcalinos terrosos).	59
FIGURA 4.14 – Difractogramas: (a) formulação C; (b) formulação E; (c) formulação F e (d) formulação G.....	60
FIGURA 4.15 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura a um aumento de 1000X: (a) formulação C, (b) formulação E, (c) formulação F e (d) formulação G.	61
FIGURA 4.16 – Perda ao fogo (P.F.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.	62
FIGURA 4.17 – Porosidade aparente (P.A.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.	62
FIGURA 4.18 – Absorção de água (A.A.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.	63
FIGURA 4.19 – Retração linear total (R.L.T.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.	64

- FIGURA 4.20 – Resistência mecânica a verde (R.M.V.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila..... 65
- FIGURA 4.21 – Resistência mecânica após queima (R.M.F.Q.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila..... 66
- FIGURA 4.22 - Diagrama ternário das formulações do grupo cinza-argila-feldspato mostrando: (a) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, onde R = Na e K (alcalinos); (b) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$, onde R = Ca e Mg (alcalinos terrosos). 66
- FIGURA 4.23 – Difratoogramas: (a) formulação C; (b) formulação H; (c) formulação I e (d) formulação J..... 67
- FIGURA 4.24 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura a um aumento de 1000X: (a) formulação C; (b) formulação G; (c) formulação H e (d) formulação I.68
- FIGURA 4.25 – Porosidade aparente (P.A.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila. 69
- FIGURA 4.26 –Absorção de água (A.A.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila. 70
- FIGURA 4.27 – Retração linear total (R.L.T.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila. 70
- FIGURA 4.28 – Resistência mecânica a verde (R.M.V.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila..... 72
- FIGURA 4.29 – Perda ao fogo (P.F.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila. 72

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Principais reservas brasileiras de carvão mineral. Fonte: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (2001).....	4
TABELA 2.2 - Exemplos de características do carvão. Fonte: INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS CENTRO TÉCNICO AEROESPACIAL (2002).....	5
TABELA 2.3 – Classificação de placas cerâmicas para revestimento em relação com sua absorção de água e resistência mecânica a flexão. Fonte: NBR 13818 (ABNT, 1997).....	11
TABELA 2.4 – Principais moinhos cerâmicos e seus princípios de funcionamento. Fonte: CARNEVALE & GUERRIERI (2001).....	20
TABELA 2.5 – Caminhos alternativos para transporte de matéria durante os estágios iniciais de sinterização. Fonte: KINGERY, BOWEN & UHLMANN (1976).....	25
TABELA 3.1 – Composição química na forma de óxidos das matérias-primas utilizadas nas formulações das massas cerâmicas utilizando cinza de carvão mineral.	30
TABELA 3.2 – Fases das Matérias-primas utilizadas.	31
TABELA 3.3 – Coeficiente de dilatação térmica da cinza e da argila.....	32
TABELA 3.4 – Formulações do grupo cinza-argila.	34
TABELA 3.5 – Formulações do grupo cinza-argila-calcário.	35
TABELA 3.6 – Formulações do grupo cinza-argila-feldspato.....	36
TABELA 4.1 – Coeficiente de dilatação térmica das formulações do grupo cinza-argila.	57
TABELA 4.2 – Coeficiente de dilatação térmica das formulações do grupo cinza-argila-calcário.	64
TABELA 4.3 – Coeficiente de dilatação térmica das formulações do grupo cinza-argila-feldspato.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A.A. = absorção de água (%);

b = base do corpo-de-prova (mm);

d = altura do corpo-de-prova (mm);

g = grama;

mm = milímetro;

Kg = quilograma;

L_s = distância entre os apoios superiores (mm);

L = comprimento de uma amostra (mm)

L_i = distância entre os apoios inferiores (mm);

L₁ = grandeza medida;

L_c = comprimento após conformação da peça (mm);

L_o = comprimento inicial da amostra (mm);

L_s = comprimento após a sinterização da peça (mm);

MPa = Megapascais = 10^6 Pascais;

MW = Megawatt = 10^6 watt;

M_c = massa após conformação e secagem (g);

M_i = massa da amostra imersa em água (g);

M_q = massa após queima (g);

M_s = massa da amostra seca (g);

M_u = massa da amostra saturada de água (g);

N = Newtons;

P = carga de ruptura (N);

P.A. = porosidade aparente (%);

P.F. = perda ao fogo (%);

R.L.T. = retração linear total (%);

T = temperatura (°K);

ΔF = erro da função calculada e as variáveis;

ΔL = variação no comprimento da amostra (%);

ΔT = variação de temperatura

α = coeficiente de dilatação linear médio (°K⁻¹)

σ = tensão de ruptura (MPa);

μm = micrometro;

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o estudo da cinza leve do carvão mineral da região de Criciúma (SC) para a sua utilização como fonte de matéria-prima na fabricação de placas cerâmicas para revestimento. Na cinza foram realizadas as seguintes análises: química, mineralógica, granulométrica, de área superficial específica e dilatométrica. Partindo destes resultados, foram definidas formulações do material em estudo com matérias-primas tradicionais. As formulações foram otimizadas com o desígnio de atender quesitos técnicos que viabilizassem o seu processamento e a obtenção de propriedades tecnológicas dos produtos cerâmicos após queima. Com teores de cinza variando entre 20 e 80% em peso, as formulações foram conformadas por prensagem uniaxial simples, secadas e queimadas a 1150°C. Todas as formulações contendo até 60% em peso de cinza apresentaram atributos suficientes para o seu processamento e atingiram propriedades tecnológicas para serem aplicadas na fabricação de placas cerâmicas para revestimento, atendendo a norma NBR 13818 (ABNT, 1997) nos diversos grupos de absorção (prensado). Os resultados obtidos indicam que a cinza de carvão mineral incorporada à matérias-primas tradicionais para a obtenção de massas cerâmicas apresenta grande potencial em uma utilização como matéria-prima de placas cerâmicas para revestimento.

PALAVRAS CHAVES: cinza leve, matéria-prima, massas cerâmicas.

ABSTRACT

The objective of this work is the study of the fly ash of the mineral coal from the region of Criciúma (SC) for its use as raw material source in the manufacture of ceramic tiles. Fly ash was analyzed by the following tests: chemical, mineralogical, grain size distribution, specific superficial area and dilatometric. In accordance with these results were defined batches containing the fly ash and traditional raw materials. The batches had been optimized with the design to suit technical queries feasibly their processing and obtaining technological properties of the ceramic products after it burned. With fly ash quantity varying between 20 and 80% in weight, the batches had been conformed by uniaxial pressing, drying and they were burned at 1150°C. All the batches containing up to 60% in weight of fly ash had presented enough attributes for their processing and they had reached technological properties for use in the manufacture of ceramic tiles, in accordance of standard NBR 13818 (ABNT, 1997) from groups of absorption (pressed) BIb, BIIa, BIIb and BIII. The results indicate that the incorporated fly ash added on the batches have great potential for use as raw material on ceramic tiles.

KEY-WORDS: fly ash, raw material, ceramic batching.

1 - INTRODUÇÃO

As cinzas de carvão mineral são objetos de muitos estudos no que tange sua utilização para obtenção de um produto ou subproduto útil. Entretanto, a enorme quantidade de cinzas geradas na queima do carvão mineral ainda está longe de ser empregada em sua totalidade como matéria-prima ou subproduto, deixando este campo com uma grande necessidade de obtenção de aplicabilidades para este material a fim de reduzir seu impacto negativo de acondicionamento.

Apesar da cinza possuir aplicações em diversos segmentos, sendo notória a sua maior aplicação como matéria-prima da indústria do cimento, existem poucos estudos para a utilização da cinza como matéria-prima para a indústria de placas cerâmicas para revestimento.

Segundo dados da ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA (ANFACER, 2002), em 2001 foram produzidos 473,4 milhões de metros quadrados de placas cerâmicas para revestimento. Em média, de acordo com PEDRASSANI (2001), são necessários 20 quilogramas de matérias-primas para produzir um metro quadrado de placa cerâmica para revestimento, então o consumo de matérias-primas por este ramo foi ao redor de 9461 milhões de quilogramas no ano de 2001. Sendo assim, estas indústrias poderiam vir a consumir uma quantidade expressiva de cinza.

As propriedades químicas e físicas das cinzas de carvão mineral, revelam indícios de que estas possuem potencial para vir a ser empregada como matéria-prima nas indústrias de placas cerâmicas para revestimento.

O uso da cinza como matéria-prima para a indústria de placas cerâmicas para revestimento minimizaria atividades de lavra das matérias-primas que a cinza estivesse substituindo. Portanto, além de presumíveis vantagens econômicas, a conversão da cinza em um produto ou subproduto oferece vantagens ambientais.

O principal objetivo deste trabalho é estudar a cinza leve de carvão mineral quando misturada com matérias-primas tradicionais com o intuito de obter massas cerâmicas com propriedades satisfatórias em termos técnicos a fim de mostrar o potencial da utilização deste material na fabricação de placas cerâmicas para revestimento. O desígnio é a obtenção de produtos prensados dos grupos de absorção BIb, BIIa, BIIb e BIII da NBR 13818 (ABNT, 1997).

Este trabalho caracterizou a cinza leve do carvão mineral da região de Criciúma (SC) quanto sua composição química, mineralógica, área superficial específica e análise dilatométrica.

A caracterização da cinza permitiu um maior esclarecimento para a definição das formulações deste trabalho. O primeiro passo foi avaliar o comportamento de uma massa cerâmica composta de cinza e argila.

Sob esse aspecto, os resultados das misturas de cinza e argila revelaram certas carências. A introdução de novas matérias-primas se fez necessária para suprir propriedades às massas cerâmicas que permitissem a obtenção de um leque maior de produtos. Uma das matérias-primas introduzidas à cinza e argila foi o calcário, que teve por objetivo minimizar a retração linear de queima. A outra matéria-prima empregada com a cinza e a argila foi o feldspato, objetivando promover uma maior densificação para obtenção de produtos de baixa absorção de água.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Carvão Mineral

Assim como outros combustíveis fósseis, o carvão mineral teve grande importância para o avanço da civilização. O carvão mineral é a maior fonte de energia na forma de combustível fóssil, mundialmente e no Brasil, e a humanidade precisa continuar utilizando este combustível no futuro próximo apesar do carvão ser o combustível mais sujo dos fósseis causando os maiores danos a saúde humana e ao meio ambiente. Em diversos países continuam sendo realizadas pesquisas para diminuir estes efeitos e um dos resultados promissórios é o sistema integrado de gaseificação e ciclo combinado, IGCC. INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS - CENTRO TÉCNICO AEROESPACIAL (2002).

Há fortes indícios de que nos próximos anos mais da metade da energia a ser gerada no mundo será através da combustão de carvão mineral, ressaltando as seguintes considerações: facilidade de acesso às jazidas; volumes das reservas geológicas existentes; níveis atuais de produção e tecnologia para produção e queima.

Segundo o U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (2002), o total de reservas de carvão mineral ao redor do mundo está estimado em 1089 bilhões de toneladas de carvão mineral, o que representa uma quantidade suficiente para 230 anos com os níveis atuais de consumo.

Em se tratando de Brasil, existem por volta de 7 bilhões de toneladas de carvão mineral em reservas medidas (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2001).

O carvão mineral é o maior recurso energético brasileiro não renovável e sua reserva já identificada em território nacional possibilitaria, considerado o consumo durante a vida média normal de usinas termelétricas, a instalação de cerca de 60000MW, ou seja, mais do que a capacidade hoje instalada em usinas brasileiras. Assim, o carvão sozinho daria para assegurar 150 anos de consumo energético brasileiro. Entretanto, o carvão mineral nacional apresenta alguns

problemas: seu poder calorífico é cerca da metade daquele encontrado nos carvões utilizados no exterior; seu elevado teor de cinza torna quase proibitivo o custo de transporte e agrava substancialmente os custos de proteção ambiental.

No Brasil, como pode ser visto na Tabela 2.1, as principais reservas de carvão mineral estão situadas no Estado do Rio Grande do Sul.

TABELA 2.1 – Principais reservas brasileiras de carvão mineral. Fonte: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (2001).

Unidade Federativa do Brasil	Reservas de Carvão Mineral em Bilhões de Toneladas
Rio Grande do Sul	5,717
Santa Catarina	1,576
Paraná	0,064
São Paulo	0,019
Maranhão	0,001

Até a crise energética mundial de 1972, o país não dava importância para o nosso carvão, alegando ser de baixa qualidade, pelo seu alto teor de minerais, com a crise, estudos foram realizados surgindo a CAEEB (Companhia Auxiliar de Estudos Elétricos Brasileiros) que ficou encarregada de conhecer mais detalhadamente as reservas de carvão nacional e desenvolver o seu consumo, traçando inicialmente um programa de suprir as fábricas de cimento.

Quatro classes são usadas comumente para expressar a qualidade de carvão: antracite, betuminoso, sub-betuminoso e linhito. As classes são divididas em subclasses. Subclasses de mais alta qualidade são definidas por teores de carbono e de materiais voláteis, excluindo umidade e materiais minerais. Meta-antracite é a subclasse de mais alta qualidade com o maior teor de carbono (>98%) e a menor inclusão de materiais voláteis (<2%). Antracite é a seguinte com 92 - 98% carbono e 2 - 8% voláteis. Semi-antracite contém 86 - 92% carbono

e 8 - 14% voláteis. As classes de mais baixa qualidade contêm altos teores de materiais voláteis e de umidade e, conseqüentemente, de baixas frações de carbono e baixos valores caloríficos. A última classe, linhito, refere-se ao carvão em processo inicial de metamorfose com altos teores de umidade e de materiais voláteis e baixo valor calorífico.

As classes betuminoso, sub-betuminoso e linhito são divididas em cinco, três e duas subclasses, respectivamente. As subclasses do betuminoso são baixo-volátil, médio-volátil e alto-volátil A, B e C; as do sub-betuminoso são A, B e C; e as do linhito são A e B. Subclasses mais baixas são definidas pelo valor calorífico. A Tabela 2.2 mostra exemplos de características destas classes.

TABELA 2.2 - Exemplos de características do carvão. Fonte: INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS CENTRO TÉCNICO AEROESPACIAL (2002).

classe	conteúdo (% em peso)					valor calorífico
	carbono	umidade	voláteis	cinza	enxofre*	$\times 10^3$ kcal/kg
antracite	81,8	4,4	4,8	9,0	0,6	7,3
semi-antracite	75,2	2,8	11,9	10,1	2,2	7,4
betuminoso	39,9-65,8	2,3-14,8	19,6-43,8	3,6-12,3	0,6-3,0	5,9-7,8
sub-betuminoso	38,4-41,0	13,9-25,8	31,1-34,2	4,3-10,9	0,3-0,6	4,8-5,7
linhito	30,2	36,8	27,8	5,2	0,4	3,9

*Enxofre é parte dos voláteis.

Atualmente, a combustão do carvão mineral é realizada através de três maneiras: pulverizado, em leito fluidizado e em ciclones. Esta combustão se dá

usualmente em temperaturas entre 1200 e 1650°C, num ambiente gasoso oxidante, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante, em média de 2 segundos, condição suficiente para a combustão da maior parte da matéria orgânica e fusão quase que total da matéria mineral.

Após a combustão do carvão mineral tem-se como resultado emissões de gases e particulados que desafortunadamente afetam o meio ambiente, particularmente a crosta terrestre e a qualidade do ar. Os principais gases e resíduos da combustão do carvão mineral são os seguintes: dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de carbono (CO_x), cinza leve e cinza pesada.

Cinzas volantes são as de granulação mais finas, arrastadas pelos gases da combustão e abatidas por precipitadores eletrostáticos. Já as cinzas pesadas são as mais grosseiras que caem no fundo das fornalhas, em tanque de resfriamento e que, após, são removidas hidráulicamente por fluxo de água.

A cinza é composto de silício, alumínio, ferro, outros elementos metálicos e materiais não-metálicos não-combustíveis e o seu conteúdo no carvão pode ser considerável, como mostra a Tabela 2.2. A cinza aumenta o peso do carvão, afeta as características de sua combustão, pode danificar o forno e complicar a operação de usinas. Também o tratamento da cinza é um problema considerável, visto a grandeza da sua quantidade. Nos Estados Unidos, por exemplo, cerca de 100 milhões de toneladas de cinza e outros produtos oriundos do uso de carvão são produzidas por ano. RUSTU (2002).

A cinza é produzida em três formas: cinza suspensa, comumente conhecida como cinza leve, a qual sai do forno junto com o gás de combustão, cinza do fundo, também conhecida como cinza pesada, a qual acumula no fundo do forno, e escória do fundo. Um outro produto da combustão de carvão é o material produzido no processo de remoção do enxofre, a maioria do qual é na forma de sulfato de cálcio hidratado, ou gesso. A cinza e o gesso são recursos valiosos com diversos usos, tais como substituto de cimento na fabricação de concreto, fabricação de placa de parede e estabilizador de aterragem. No caso dos Estados Unidos, em 1999, a quantidade dos materiais produzidos foi de 97,1 milhões de

toneladas (Mton), sendo 58,5% de cinza suspensa, 15,8% de cinza de fundo, 2,7% de escória de funda, e 23,0% de remoção de enxofre. Deste total, 30Mton foram usados. A cinza suspensa é retirada do gás de combustão por precipitação eletrostática, coletor mecânico, filtro, ou outros meios. RUSTU (2002).

Em decorrência dos aspectos apontados, uma maior e mais intensiva utilização do carvão mineral brasileiro deverá ocorrer a partir do momento em que:

- a) existir uma maior destinação para os seus resíduos sólidos;
- b) houver um aprimoramento das técnicas de mineração;
- c) forem desenvolvidas melhores técnicas de recuperação das áreas mineradas;
- d) obtidos significativos avanços tecnológicos no processo e em equipamentos de combustão de carvão mineral, de modo a controlar adequadamente as emissões de gases NO_x e CO_x e particulados sólidos na atmosfera.

2.2 – Cinzas de Carvão Mineral

Para CARLSON & ADRIANO (1993), o descarte da cinza tem como possíveis impactos nos ecossistemas terrestres: i) lixiviação de substâncias potencialmente tóxicas no solo e lençol freático; ii) redução no estabelecimento e crescimento de plantas devido principalmente às características químicas adversas da cinza; iii) mudança na composição elementar da vegetação crescendo na cinza; iv) aumento da mobilidade e acumulação de elementos potencialmente tóxicos através da cadeia alimentar. Os depósitos de cinzas podem influenciar diretamente ecossistemas aquáticos, através da entrada de cinza na bacia hidrográfica ou através de escoamento superficial, e indiretamente através da percolação e contaminação do lençol freático. Os maiores impactos estão geralmente associados com mudanças químicas na água, incluindo mudanças no pH e concentração de elementos potencialmente tóxicos.

Muitos estudos investigaram e investigam a conversão de cinzas de carvão mineral em um produto útil, entretanto, a enorme quantidade de cinzas geradas

na queima do carvão mineral ainda está longe de ser empregada em sua totalidade como um produto ou subproduto.

Dentre as aplicações atuais da cinza de carvão mineral, destacam-se as seguintes: fonte de pozolana para fabricação de cimento, adição em cimentos, em concretos e em materiais de pavimentação.

Um ramo que tem despertado bastante interesse dos pesquisadores é a obtenção de zeólitas a partir de cinza de carvão mineral, como exemplo os trabalhos de: STEENBRUGGEN & HOLLMAN (1998); LIN *et al.* (1998); BELARDI, MASSIMILLA & PIGA (1998); KIKUCHI (1999); PARK *et al.* (2000); BROUGH *et al.* (2001); QUEROL *et al.* (2001).

PALOMO, GRUTZECK & BLANCO (1998) e JAHANIAN & ROSTAMI (2000) utilizaram, em seus estudos, materiais alcalinos (NaOH e KOH) para ativar cinza volante de carvão mineral sem o uso de cimento Portland. Os materiais produzidos por eles são referidos como Alkali Ash Material, onde cinzas de carvão mineral e agregados são misturados e então um material alcalino é adicionado. A mistura é aquecida para cura em temperaturas entre 49 e 88°C e tem-se como resultado um material muito atrativo para aplicações em construção civil.

Os estudos de BARBIERI *et al.* (1999), EROL (2000) e LEROY *et al.* (2001) são exemplos da obtenção de vitro-cerâmicos utilizando cinza de carvão mineral.

A investigação de queralt *et al.* (1996) averiguou o comportamento da cinza de carvão mineral para o processamento de produtos cerâmicos utilizando prensagem. Neste trabalho foi avaliada a retração linear de queima, absorção de água e massa específica aparente de uma mistura de 60% em peso de cinza de carvão mineral e 40% em peso de argila de corpos cerâmicos queimados em temperaturas entre 900 e 1200°C. Os resultados da retração linear de queima e da massa específica aparente aumentaram de valores com o aumento da temperatura e em consequência houve redução da absorção de água.

2.3 – Placas Cerâmicas para Revestimento

A NBR 13816 (ABNT, 1997) define placas cerâmicas para revestimento o material composto de argila e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformadas por extrusão (representada pela letra A) ou por prensagem (representada pela letra B), podendo também ser conformadas por outros processos (representados pela letra C). As placas são secadas e então queimadas à temperatura de sinterização. Podem ser esmaltadas ou não esmaltadas. As placas são incombustíveis e não são alteradas pela luz.

O fluxograma da Figura 2.1 esquematiza as principais etapas do processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento. Este fluxograma pode apresentar pequenas variações na prática, podendo apresentar etapas adicionais, mas em suma parte-se de matérias-primas que devem ser dosadas para formarem a massa alvo; devem ser destorroadas e/ou moídas, homogeneizadas, conformadas, secadas e a partir desta etapa existe diferentes metodologias para chegar ao produto final, dentre as quais, pode-se destacar:

- i) queima, obtendo-se placas cerâmicas não esmaltadas (não-vidradas);
- ii) esmaltação e queima (processo monoqueima);
- iii) primeira queima, esmaltação e segunda queima (processo biqueima).

Em alguns casos, em função de decoração especial, no processamento de placas cerâmicas para revestimento pode haver outras queimas além da segunda queima.



FIGURA 2.1 - Fluxograma das principais etapas do processamento de uma placa cerâmica para revestimento.

A NBR 13818 (ABNT, 1997) fixa as características exigíveis para a aceitação de placas cerâmicas para revestimento. Dentre estas características, a classificação destes produtos é feita a partir de sua absorção de água, porém não única e exclusivamente em função desta propriedade. A Tabela 2.3 mostra a classificação de placas cerâmicas para revestimento em função de sua absorção de água e resistência mecânica à flexão para produtos prensados.

TABELA 2.3 – Classificação de placas cerâmicas para revestimento em relação com sua absorção de água e resistência mecânica a flexão. Fonte: NBR 13818 (ABNT, 1997).

Absorção de Água (A.A.)	Resistência Mecânica a Flexão	Classificação da Placa Cerâmica para Revestimento
$\leq 0,5\%$	$\geq 35\text{MPa}$	Grupo de absorção BIa (prensado)
$0,5\% < \text{A.A.} \leq 3\%$	$\geq 30\text{MPa}$	Grupo de absorção BIb (prensado)
$3\% < \text{A.A.} \leq 6\%$	$\geq 22\text{MPa}$	Grupo de absorção BIIa (prensado)
$6\% < \text{A.A.} \leq 10\%$	$\geq 18\text{MPa}$	Grupo de absorção BIIb (prensado)
$\text{A.A.} > 10\%$	$\geq 15\text{MPa}$	Grupo de absorção BIII (prensado)

2.4 - Massa Cerâmica

Para BARBA *et al.*, no que tange a fabricação de placas para revestimento cerâmico, o ponto de partida para a fabricação de um produto cerâmico é a mistura de matérias-primas, denominada comumente de massa cerâmica, a qual sofre diversas transformações físico-químicas até alcançar as propriedades requeridas pelo produto acabado.

As propriedades da massa cerâmica determinam o comportamento do produto cerâmico durante as etapas do processo de fabricação, e, aliadas aos parâmetros processuais praticados, definem as propriedades finais do produto. As massas utilizadas na indústria de placas cerâmicas para revestimento, por exemplo, são de natureza heterogêneas, geralmente constituídas por matérias-primas com constituintes plásticos e não-plásticos.

O controle das características de cada massa cerâmica é feito através da formulação, onde é possível então, através de blendagem de diferentes matérias-primas, corrigir determinada característica dos seus constituintes básicos que, embora sejam indispensáveis para o processamento cerâmico, não devem ser maximizados, sob pena de haver perda de economicidade e/ou qualidade no

processo produtivo. Por exemplo, a mesma hidroplasticidade, que permite a conformação de peças cerâmicas na forma final através de processos como prensagem e extrusão, tem influência decisiva na secagem e na repercussão desta na geração de defeitos no corpo cerâmico.

A condição da massa cerâmica deve ser escolhida em função das características do produto final que se deseja obter e do processo cerâmico que se deseja empregar. Para tanto, BARBA *et al.* (1997) acreditam que a qualidade do produto dependerá plenamente da mistura das matérias-primas empregadas e do procedimento seguido na fabricação. Em geral, uma massa cerâmica é idônea para a fabricação de um produto quando cumpre uma série de condições:

- i) A relação de materiais plásticos (principalmente minerais argilosos) a materiais não plásticos (quartzo, feldspato, cinza, etc.) deve ser tal que confira a massa cerâmica uma plasticidade necessária para moldar a peça conformada e dar resistência mecânica em verde e seco;
- ii) Se a preparação da massa se realiza em via úmida, ela deve ser facilmente defloculada;
- iii) Por último, a massa cerâmica deve possuir uma adequada composição química e mineralógica de maneira que, as transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima, confirmem ao produto acabado as características desejadas (coeficiente de dilatação, resistência mecânica, porosidade, etc.). Assim mesmo, a massa cerâmica deve ser o mais insensível possível às variações de temperatura de queima dentro de certos limites.

As massas utilizadas na fabricação de pisos cerâmicos são designadas por uma multiplicidade de variáveis, entre as quais se destacam as matérias-primas usadas na formulação da massa cerâmica e as características desejáveis no produto final.

A base da massa cerâmica para placas cerâmicas de revestimento é a argila, a qual sofre a adição de outros materiais, como as matérias-primas não plásticas, que devem estar presentes em quantidades adequadas, pois apresentam melhorias no empacotamento entre as partículas, reduzindo a

porosidade a verde e portanto a contração na queima, como também reduzem a plasticidade da composição.

Assim, o estudo do comportamento de massas para placas cerâmicas de revestimentos necessita de conhecimentos aprofundado que se sucedem desde a seleção de matérias-primas apropriadas até a etapa final, quando sofrem o tratamento térmico inerente ao processamento cerâmico.

2.5 – Matérias-Primas Cerâmicas

As matérias-primas empregadas na fabricação de produtos cerâmicos são classificadas em naturais e sintéticas. São consideradas matérias-primas naturais aquelas que são utilizadas como são extraídas da natureza ou que foram submetidas a algum tratamento físico para eliminação de impurezas indesejáveis, ou seja, sem alterar a composição química e mineralógica dos componentes principais.

São consideradas matérias-primas sintéticas aquelas que individualmente ou em mistura foram submetidas a um tratamento térmico, que pode ser calcinação, sinterização, fusão e fusão/redução e as produzidas por processos químicos.

A seleção de matérias-primas naturais, segundo VAN VLACK (1973), se faz segundo dois critérios: economia de mineração e transporte e ausência ou presença de impurezas. As demais matérias-primas são geralmente de ocorrência restrita.

Podem-se fazer duas generalizações sobre matérias-primas:

i) as matérias-primas para produtos de aplicação em grande escala (tais como tijolos, concreto, refratários, etc.) recebem pouco ou nenhum processamento prévio, ao passo aquelas que se destinam a produtos de aplicação em pequena escala (cerâmica para eletrônica ou eletrotécnica, ferramentas de corte, vidros ópticos) são intensamente beneficiadas. Tais fatos são consequência de requisitos econômicos e das propriedades dos materiais;

ii) há tendência geral para o processamento adicional de todas as matérias-primas, mesmo no caso das aplicações de grande escala, porque, hoje em dia, há maiores exigências quanto às propriedades dos materiais e porque os melhores depósitos e jazidas estão gradualmente se exaurindo.

A seguir são apresentadas algumas características das principais matérias-primas empregadas na cerâmica tradicional, mais especificamente na indústria de placas de revestimento cerâmico.

2.5.1 - Argila

Argila é um material natural constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc), matéria orgânica e outras impurezas.

Para BARBA *et al.* (1997), o termo argila se emprega para fazer referência a um material de granulação fina, que apresenta um comportamento plástico quando se mistura com uma quantidade limitada de água. É uma rocha industrial e, devido sua fácil extração, trabalhabilidade e relativa abundância, a tem-se explorado e utilizado desde milhares de anos. Atualmente, apesar de empregarem-se uma ampla variedade de matérias-primas na indústria cerâmica, as argilas exercem, todavia um papel muito importante.

As argilas são rochas de natureza e origem muito variáveis, estando constituídas por um certo número de minerais diferentes. Os minerais argilosos raramente se apresentam puros; assim, ainda que uma argila possa estar formada por um único mineral argiloso, em geral apresenta vários deles misturados com outros minerais não argilosos tais como os feldspatos, quartzo, carbonatos e minerais pesados.

Segundo SANTOS (1989), as argilas, com raríssimas exceções, são sistemas complicados devido às variadas condições geológicas de formação; podem variar: i) composição mineralógica qualitativa ou quantitativa dentro dos argilominerais; ii) cristalinidade iii) diferenças relativas dos vários minerais e no

grau de substituição isomórfica nos reticulados cristalinos; iv) os componentes não-argilominerais, cristalinos (silicatos, hidróxidos, óxidos, carbonatos, nitratos, sulfatos, sulfetos) ou amorfos (ácidos silícicos, hidróxidos, ácido húmico e humatos) que podem variar qualitativa e quantitativamente. Diferenças apreciáveis existem nas propriedades físico-químicas das argilas, tais como na capacidade de troca de cátions, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, potencial eletrocinético, viscosidade de suspensões, plasticidade e outras.

Desta forma, vemos que não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades levando à dificuldade na classificação das mesmas e ao conceito de que não existem duas argilas iguais.

Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros.

Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas.

Os principais grupos de argilominerais são: caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita. O que diferencia estes argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro, principalmente, e conseqüente neutralização das cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Dessa forma, na caulinita praticamente não ocorre substituição, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na montmorilonita também ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas. Como exemplo, argilas constituídas principalmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que os

outros, devido à presença de potássio, ferro e outros elementos, têm a refratariedade sensivelmente reduzida.

A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação; daí a razão, para muitas aplicações, de se eliminar por processos físicos os minerais indesejáveis, processo esse chamado de beneficiamento.

Em função principalmente das possibilidades de emprego tecnológico, que são influenciadas pela gênese e pela composição mineralógica do material, em muitos casos as argilas recebem designações como: caulins, bentonitas, argilas refratárias, flint-clays e ball clays.

As argilas apresentam uma enorme gama de aplicações, tanto na área de cerâmica como em outras áreas tecnológicas. Pode-se dizer que em quase todos os segmentos de cerâmica tradicional a argila constitui total ou parcialmente a composição das massas cerâmicas.

De um modo geral, as argilas que são mais adequadas à fabricação dos produtos de cerâmica vermelha apresentam em sua constituição os argilominerais illita, de camadas mistas illita-montmorilonita e clorita-montmorilonita, além de caulinita, pequenos teores de montmorilonita e compostos de ferro.

As argilas para materiais refratários são essencialmente cauliniticas, devendo apresentar baixos teores de compostos alcalinos, alcalinos-terrosos e de ferro; podendo conter ainda em alguns tipos a gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Já as argilas para cerâmica branca são semelhantes às empregadas na indústria de refratários; sendo que para algumas aplicações a maior restrição é a presença de ferro e para outras, dependendo do tipo de massa, além do ferro a gibbsita.

No caso de placas cerâmicas para revestimento são empregadas, tanto argilas semelhantes às utilizadas para a produção de cerâmica vermelha, como também são empregadas argilas utilizadas para produção de cerâmica branca e materiais refratários.

2.5.2 – Calcita

A calcita é um carbonato de cálcio (CaCO_3), correspondendo a um teor teórico de 54,5% de CaO e 45,5% de CO_2 . O carbonato de cálcio em temperaturas da ordem de 800 a 900°C se decompõe em óxido de cálcio com liberação de dióxido de carbono.

Segundo BARBA *et al.* (1997), a calcita presente em uma massa cerâmica reage com a sílica e a alumina procedentes da desidroxilação dos minerais argilosos e com o quartzo e o feldspato de pequeno tamanho de partícula para formar fases cristalinas cálcicas (silicatos e aluminosilicatos de cálcio).

2.5.3 – Feldspato

O termo feldspato abrange uma série de aluminosilicatos alcalinos ou alcalinos terrosos. Os feldspatos naturais são normalmente uma mistura em diversas proporções de aluminosilicatos de potássio, de sódio, de cálcio, de lítio e ocasionalmente de bário e de célio.

Para a indústria cerâmica os feldspatos de maior importância são o potássico e o sódico, por terem temperatura de fusão relativamente baixa e, assim sendo, empregados como geradores de fase vítrea nas massas cerâmicas e nos vidrados.

No entanto, eles dificilmente são encontrados puros, em geral se apresentam em mistura, podendo também estar associados a outras impurezas.

As maiores e mais comuns ocorrências de feldspatos puros estão presentes nos pegmatitos, estes permitem facilmente a obtenção de frações relativamente puras e têm sido as fontes mais usadas na indústria cerâmica. Entretanto, pegmatitos são ocorrências relativamente raras e de pequeno tamanho.

Uma fonte natural e muito mais abundante de feldspatos são as rochas graníticas, de ocorrência generalizada em todo país. Nestas rochas os feldspatos têm, entretanto granulometria muito menor que nos pegmatitos (da ordem de

milímetro a centímetro), exigindo mais trabalho para a obtenção de frações puras de feldspatos.

Para uma grande variedade de aplicações na indústria cerâmica a rocha poderia ser usada integralmente, exigindo beneficiamento apenas para a produção de massas cerâmicas muito brancas ou de vidrados, onde as impurezas (quartzo, biotita, turmalina, anfibólios, carbonatos) poderiam afetar o brilho, a fusibilidade e a cor ou causar problemas de efervescência.

As principais aplicações dos feldspatos são na fabricação do vidro, esmaltes (vidrados), placas cerâmicas para revestimento, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa e louça sanitária.

Para BARBA *et al.* (1997), os feldspatos normalmente sódicos e/ou potássicos começam a fundir em temperaturas superiores aos 1100°C, proporcionando as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima e diminuindo, deste modo, a temperatura de gresificação das misturas empregadas na massa cerâmica.

2.6 – Moagem

As matérias-primas utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos, tanto em seu estado natural quanto já industrializadas, não são constantes em sua composição nem possuem as características dimensionais adequadas à conformação dos objetos que se deseja produzir. Origina-se daí a exigência de prepará-las para lhes conferir as propriedades necessárias ou úteis à otimização da produção.

A moagem representa a primeira fase operacional importante do processo de fabricação de produtos cerâmicos tradicionais, é efetivamente aquela que confere às partículas as dimensões desejadas, que influem na qualidade do produto final.

Normalmente, as matérias-primas assim como saem da lavra apresentam dimensões relevantes, as argilas se apresentam em torrões de dimensões da

ordem de 150 a 200mm. Os materiais duros se apresentam em vários formatos, com dimensões maiores do que 200mm. A significativa redução de dimensões das matérias-primas necessárias ao processo de fabricação de produtos cerâmicos, impede que esse processo seja realizado em apenas uma máquina. De fato, são realizados: a operação de primeira moagem ou destorroamento, e a operação de acabamento ou moagem fina.

A primeira moagem implica numa redução de tamanho desde a retirada da lavra até que se obtenha grãos semelhantes a bolas de dimensões variáveis entre os 20 e 50mm. Esta pré-moagem é necessária para permitir um bom funcionamento e rendimento dos sucessivos moinhos de acabamento, assim são dimensionadas de modo a obter uma taxa de moagem adequada aos fins de produtividade e de consumo energético.

Em se tratando de moagem fina, a dimensão limite que as partículas devem assumir é a dimensão das partículas onde abaixo da qual não se obtém nenhum benefício qualitativo adicional e a granulação atingida satisfaça os requisitos necessários para as etapas seqüentes e também o produto final. Uma vez atingidos os resultados técnicos, é sempre importante uma análise de cunho econômico, pois pode ser necessário intervir na formulação da massa cerâmica caso o processo de moagem se torne oneroso demais.

Sob o ponto de vista dos equipamentos, tanto para se efetuar a primeira moagem e a moagem fina, podem ser empregados diversos tipos de moinhos, em função das características do material a tratar e de características do processamento tais como: moagem contínua, moagem intermitente, moagem a seco, moagem a úmido, entre outros.

Dentre toda a gama de moinhos existentes, os moinhos mais empregados pela indústria de placas cerâmicas para revestimento destacam-se na primeira moagem os moinhos trituradores de mandíbulas, cônicos, de cilindros e molaças e, na moagem fina destacam-se os moinhos de martelos, de projeção, de pinos, pendulares e Alsing (também ditos moinho de bola ou moinho a tambor descontínuo). Seus princípios de funcionamento são mostrados na Tabela 2.4.

TABELA 2.4 – Principais moinhos cerâmicos e seus princípios de funcionamento.
 Fonte: CARNEVALE & GUERRIERI (2001).

		Compressão	Cisalhamento	Atrito	Percussão por projeção	Percussão entre corpos de moagem	Percussão entre corpos a serem moídos
Primeira Moagem	Triturador de Mandíbulas	X					
	Moinho Cônico	X		X			
	Moinho de Cilindros	X	X				
	Molaças	X		X			
Moagem Fina	Moinho de Martelos				X	X	
	Moinho de projeção				X		
	Moinho de Pinos					X	X
	Moinho Pendular	X		X			
	Moinho de Tambor			X		X	

Durante a moagem fina, além de promover a redução das dimensões do material, de modo a desenvolver superfícies específicas adequadas aos processos de secagem e queima pode ocorrer também simultaneamente a mistura e homogeneização dos vários componentes da massa, caso este característico dos moinhos Alsing, uma vez que estes moinhos são cilindros fechados nas extremidades e giram ao longo do seu próprio eixo, disposto horizontalmente.

No interior destes moinhos estão contidos os corpos de moagem, normalmente constituídos por esferas de material com alta dureza, os quais, por efeito da rotação do moinho se misturam com choques e atritos entre si.

2.7 – Conformação

A maior parte dos processos de conformação de materiais cerâmicos iniciam com pós e consistem na compactação de um pó para adquirir alguma forma, a qual inevitavelmente apresenta porosidade. O objetivo é usualmente alcançar o máximo grau de empacotamento (baixo grau de porosidade) com alto grau de homogeneidade. Empacotamento fechado de partículas reduz a quantidade de porosidade a qual deve ser removida durante a sinterização e também reduz a retração linear de queima.

Para RICHESON (1991), uma variedade de parâmetros deve ser alcançada para se obter um ótimo empacotamento de partículas. Estes incluem: tamanho das partículas, distribuição do tamanho das partículas, grau de aglomeração ou dispersão, modo do escoamento do pó na matriz de conformação, tempo do ciclo de compactação e remoção do produto compactado de dentro da matriz de conformação.

A conformação de produtos cerâmicos consiste geralmente de: pós-cerâmicos, um fluido e compostos orgânicos e pode ser realizada por diversos métodos, os quais são escolhidos por questões de qualidade final do produto (acabamento final, propriedades físicas requeridas, constância dimensional, etc.), rendimento produtivo (quantidade de quebras e necessidades de acabamento), financeiras e de produtividade.

Segundo o CORPO TÉCNICO DA CERÂMICA PORTO FERREIRA (2000), a prensagem é o processo praticado com primazia e cobre quase a totalidade da produção nacional de placas cerâmicas para revestimento. O processo de extrusão é pouco praticado no Brasil, representa algo como 2 a 3% da produção nacional, mas inclui produtos de alta qualidade, para fins especiais. Outros métodos de fabricação são previstos, porém o espaço está vazio.

Para OLIVEIRA (2000), o objetivo da compactação através da prensagem é obter uma peça de elevada massa específica a verde, porém compatível com os problemas de coração negro ou de expulsão de gases, que podem manifestar-se durante a queima.

2.8 – Secagem

A operação de secagem consiste em expor a peça conformada à ação de uma corrente de ar com umidade e temperatura que permitam remover o líquido remanescente da conformação através de evaporação superficial.

Nos processos de fabricação de produtos cerâmicos a água é o líquido mais utilizado. A água pode ser considerada um veículo fugitivo, pois é utilizada para conferir plasticidade ou como meio de suspensão, e é eliminável por evaporação devido a sua alta pressão de vapor.

Segundo BARBA *et al.* (1997), quando um sólido úmido se submete à operação de secagem há dois fenômenos de transporte ocorrendo simultaneamente: um transporte de energia, em forma de calor, desde o centro do meio gasoso até o sólido úmido; e um transporte de matéria (água ou vapor de água) em sentido contrário.

Para VAN VLACK (1973) a secagem, do ponto de vista de engenharia, deve ser rápida para se tornar econômica, mas não deve ser tão rápida a ponto de danificar o produto com trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume.

Nesta operação há a evaporação da umidade residual da massa cerâmica concomitantemente com um aumento da resistência mecânica, atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumenta as forças de ligações entre as mesmas.

2.9 – Queima

A sinterização é o processo em que duas ou mais partículas sólidas se aglutinam pelo efeito do aquecimento a uma temperatura inferior à de fusão, mas suficientemente alta para possibilitar a difusão dos átomos, uma maneira de obter certas peças metálicas, cerâmicas e compósitos cerâmica-metal (cermet) a partir dos pós dos constituintes.

Segundo SILVA & ALVES (1998) a sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica.

Sua força motora é a mudança da energia livre do conjunto de partículas, o qual contribui para um aumento da densificação conseguido pela diminuição da área superficial e abaixamento da energia livre de superfície pela eliminação de interfaces sólido-vapor (material/poro), que é substituída pela interface material/material, tendendo a eliminar a porosidade.

A sinterização é realizada a partir de pós compactados com a finalidade de desenvolver as propriedades de uso. Para maximizar propriedades como resistência mecânica, translucidez, condutividade térmica é necessária eliminar tanto quanto possível a porosidade.

Durante a sinterização, a porosidade da estrutura tende a ser fechada. Para isto, o material deve ser deslocado para preencher os espaços vazios. É justamente o modo como este material é deslocado que indica o tipo de sinterização. Deste ponto de vista, a cinética de sinterização difere grandemente quando existe ou não um líquido presente na estrutura. Por isso, divide-se o processo de sinterização em dois tipos básicos: a sinterização por fase líquida e a sinterização por fase sólida. Todas as variações de cinética de sinterização encontradas ao se sinterizar materiais específicos podem ser enquadradas dentro destas duas classes básicas. Dentro destas classes básicas, existem muitas variações de cinética de sinterização, devido à enorme variedade de materiais

sinterizáveis, suas relações e as relações entre estas e os fatores geométricos significantes (tamanho e forma de partículas).

A forma como a sinterização procede, ou seja, a cinética de sinterização, que é caracterizada pelos mecanismos operantes responsáveis pelo fechamento da porosidade, pode evoluir, rigorosamente falando, através de dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida, que são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida.

Desde que a força motora seja a mesma (energia superficial) em todos os sistemas, grande quantidade de diferenças no comportamento de vários tipos de sistemas podem ser relacionadas à diferentes mecanismos de transferência de material. Alguns podem ser imaginados: evaporação e condensação, escoamento viscoso, difusão na superfície, difusão no contorno de grão ou rede cristalina e deformação plástica estão dentre aqueles que podem ocorrer para KINGERY, BOWEN & UHLMANN (1976). Se a pressão de vapor é baixa, transferência de material pode ocorrer mais prontamente por sinterização por fase sólida, alguns dos quais podem ser imaginados conforme mostrado na Figura 2.2 e Tabela 2.5.

TABELA 2.5 – Caminhos alternativos para transporte de matéria durante os estágios iniciais de sinterização. Fonte: KINGERY, BOWEN & UHLMANN (1976).

Mecanismo	Região de transporte	Fonte de matéria	Receptor de matéria
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão da rede cristalina	Superfície	Pescoço
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão da rede cristalina	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão da rede cristalina	Discordâncias	Pescoço

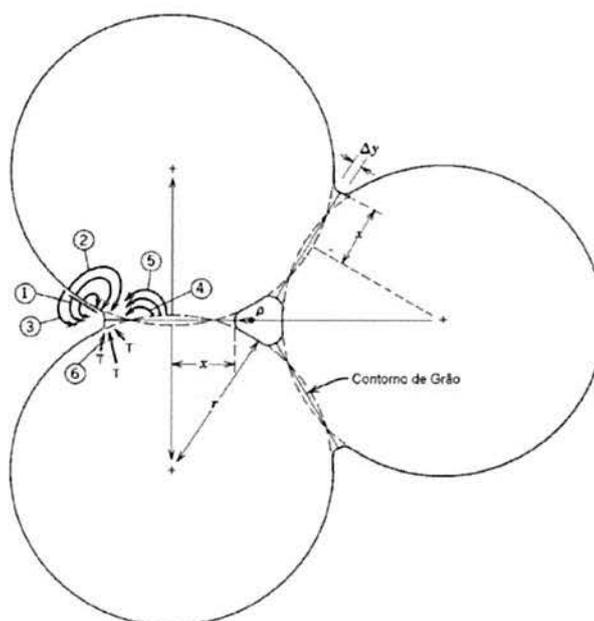


FIGURA 2.2 – Caminhos alternativos para o transporte de matéria durante os estágios iniciais da sinterização por fase sólida. Fonte: KINGERY, BOWEN & UHLMANN (1976).

Outro processo para promover a densificação é a sinterização em presença de fase líquida. Para KINGERY, BOWEN & UHLMANN (1976) são sistemas nos quais a fase sólida mostra uma certa limitada solubilidade no líquido na temperatura de sinterização e a parte essencial deste processo de sinterização é a solubilização e precipitação do sólido para dar aumento no tamanho de grão e na massa específica.

Estudos de um grande número de sistemas indicam que para a densificação rápida é essencial ter:

- i) uma apreciável quantidade de fase líquida;
- ii) uma apreciável solubilidade do sólido no líquido e
- iii) recobrimento do sólido pelo líquido.

A força motora para a densificação é derivada da pressão de capilaridade da fase líquida localizada entre as finas partículas do sólido, como ilustrado na Figura 2.3.

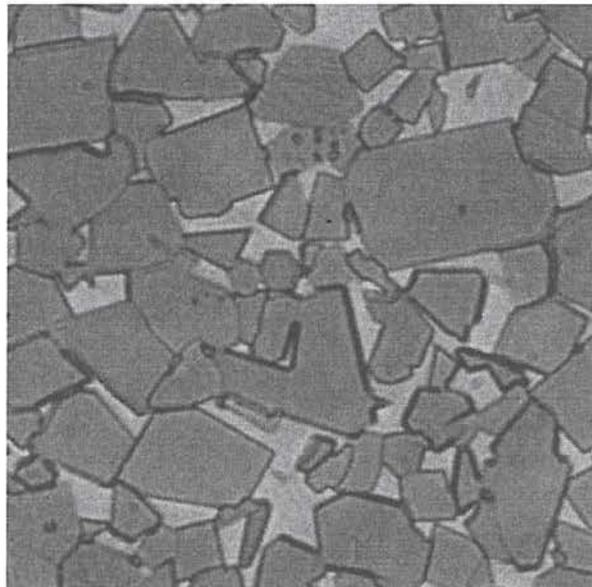


FIGURA 2.3 – Fase líquida (mais clara) entre partículas sólidas (mais escura).
Fonte: RANDALL (1991).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental adotado para o estudo do comportamento da cinza de carvão mineral como matéria-prima de massas cerâmicas de placas cerâmicas para revestimento é apresentado no fluxograma da Figura 3.1 abaixo.

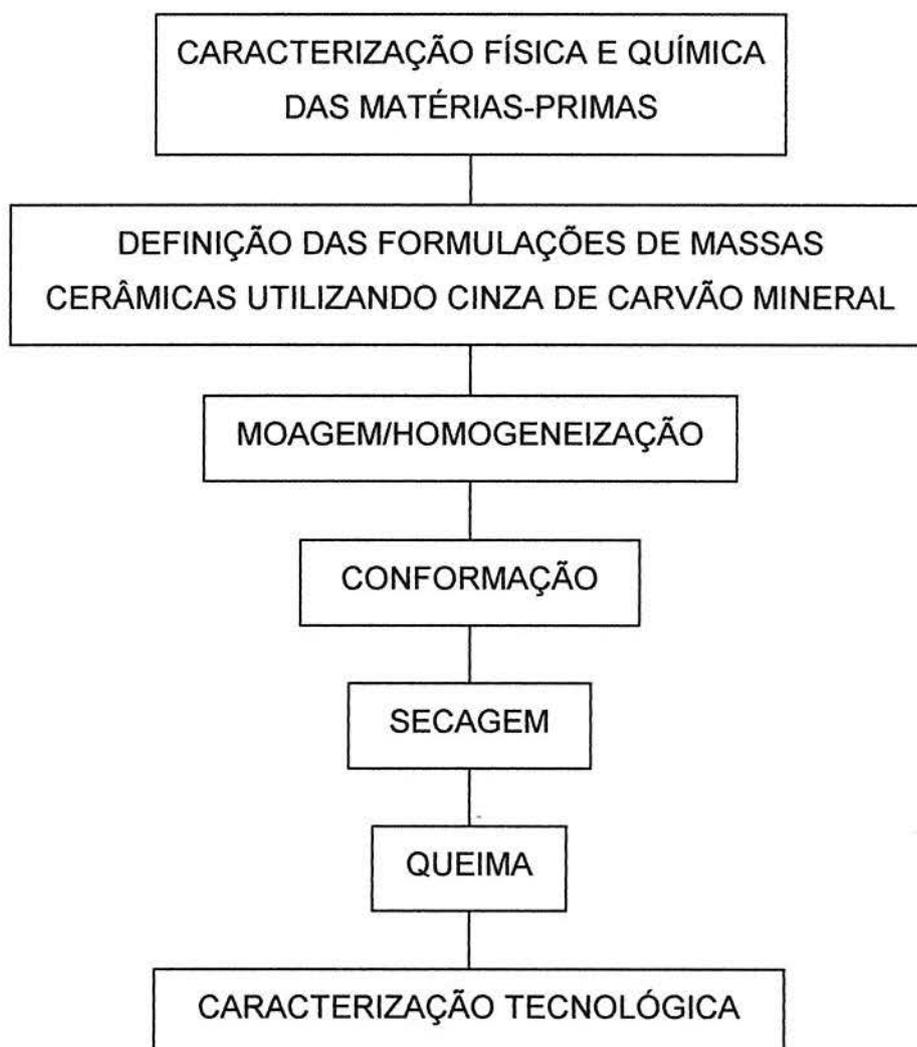


FIGURA 3.1 - Fluxograma das principais etapas utilizadas no procedimento experimental deste trabalho.

3.1 – Materiais

A cinza aqui investigada é oriunda da queima do carvão mineral da região de Criciúma (SC), esta última é mostrada no mapa da Figura 3.2. Esta cinza é do carvão mineral depois de utilizado pela Usina Termoelétrica Jorge Lacerda do grupo Tractebel, situada no município de Capivari de Baixo (SC), a qual gera em torno de 80% em peso de cinzas leves e 20% em peso de cinza pesada. Neste estudo foi empregada a fração leve (cinza leve) da planta B da Usina Termoelétrica Jorge Lacerda (denominada UTLB). Esta cinza apresenta 40% de material retido em peneira ABNT nº 325 e uma área superficial específica de $28\text{cm}^2/\text{g}$ (método BET).

Foi utilizada uma argila vermelha caolinítica com limite de plasticidade de 27% (método Atterberg), área superficial específica de $46\text{cm}^2/\text{g}$ (método BET) e 7% de resíduo na peneira ABNT nº 325. Esta argila foi fornecida pela empresa Cemapa e tem sua jazida na região de Criciúma, no município de Urussanga. Foi escolhida esta argila por esta ser da mesma região donde é gerada a cinza deste trabalho, conforme pode ser visto no mapa da Figura 3.2.

Além da cinza de carvão mineral e da argila, foram utilizadas neste trabalho: i) um feldspato potássico procedido de Poços de Caldas (MG), cedido pela empresa Prominex e ii) calcário calcítico, fornecido pela empresa Cominas, localizada na região de Criciúma. O propósito da utilização do feldspato foi à inserção de um material fundente para promover uma melhor densificação, já o calcário teve o desígnio de minimizar a retração.

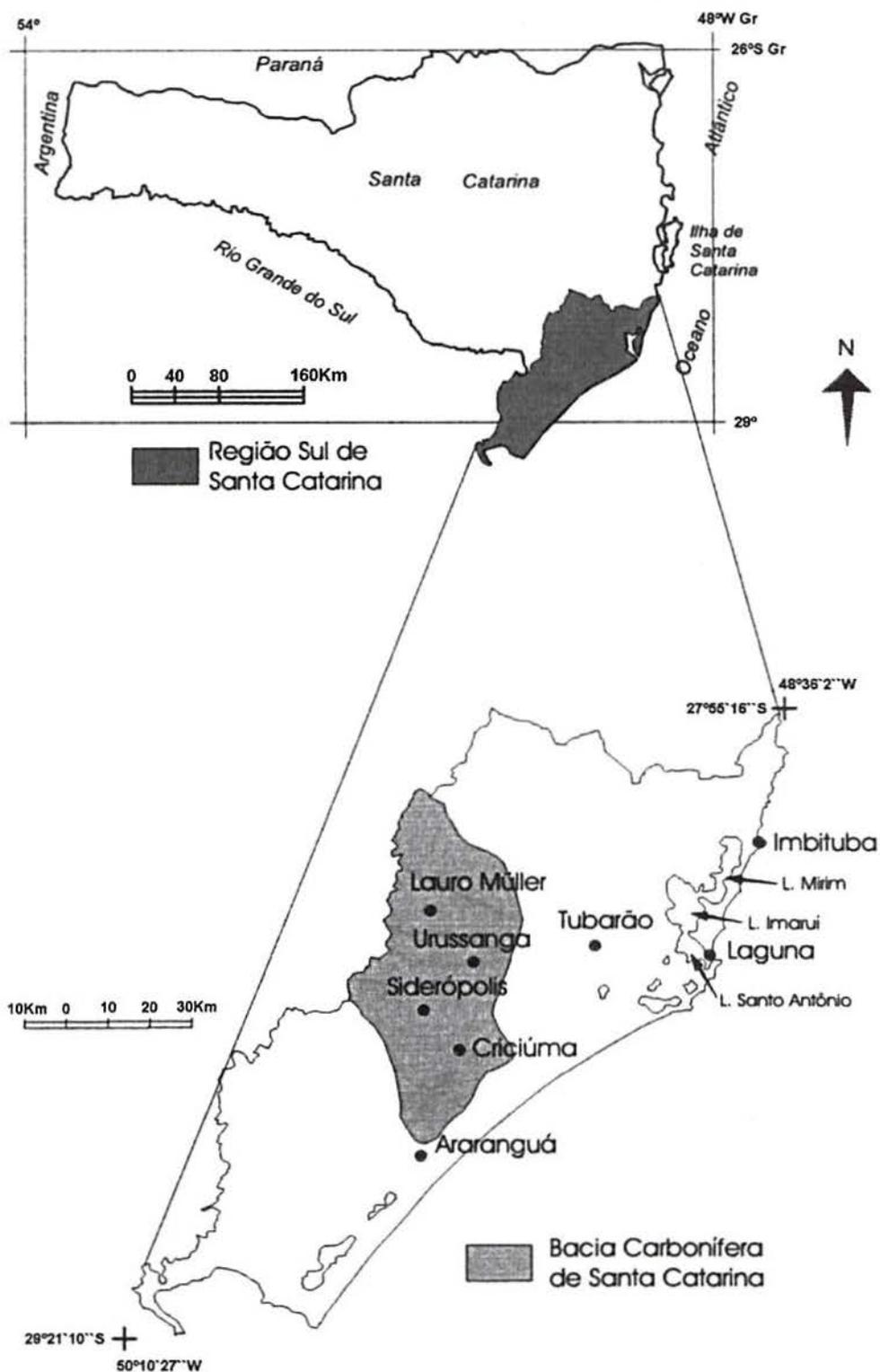


FIGURA 3.2 – Localização da bacia carbonífera na Região Sul de Santa Catarina, com principais cidades ligadas à exploração do carvão mineral. Fonte: SCHEIBE (2002).

3.1.1 – Análise Química na Forma de Óxidos das Matérias-Primas

As análises químicas na forma de óxido das matérias-primas foram feitas pela técnica de fluorescência de raios X e são apresentadas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Composição química na forma de óxidos das matérias-primas utilizadas nas formulações das massas cerâmicas utilizando cinza de carvão mineral.

	Cinza (%)	Argila (%)	Calcário (%)	Feldspato (%)
SiO ₂	57,93	66,55	5,19	69,39
Al ₂ O ₃	27,47	15,85	0,04	17,41
Fe ₂ O ₃	5,97	4,76	0,04	0,21
MnO	2,80	0,05	0	0,02
MgO	2,03	0,57	5,72	0
CaO	1,40	0,23	48,68	0,29
Na ₂ O	0,90	0,69	0,08	3,78
K ₂ O	0,37	1,91	0,01	7,75
TiO ₂	0,12	1,36	0,01	0,02
P ₂ O ₅	0,07	0,05	0,02	0,12
P.F.	0,22	8,00	40,20	1,00

3.1.2 – Principais Fases das Matérias-Primas

Para a detecção das fases presentes nas matérias-primas deste trabalho foi utilizada a técnica de difração de raios X. Na Tabela 3.2 constam as fases das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

TABELA 3.2 – Fases das Matérias-primas utilizadas.

Matéria-Prima	Fases Detectadas
Cinza	Mulita, Hematita, Quartzo e Material Amorfo
Argila	Caolinita, Albita, Microclínio e Quartzo
Calcário	Calcita, Dolomita, Quartzo e Microclínio
Feldspato	Microclínio, Albita, Moscovita e Quartzo

3.1.3 – Dilatometria

A dilatação que a maioria dos materiais sofre por ação do calor. É uma consequência do aumento de sua energia interna, que implica em uma maior amplitude das vibrações moleculares e, portanto, um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. Este aumento dimensional é característico de cada material e expresso por um fator que depende da temperatura, denominado coeficiente de dilatação. Esse coeficiente pode referir-se ao volume (coeficiente de dilatação volumétrico, γ), superfície (coeficiente de dilatação superficial, β), ou a uma só dimensão (coeficiente de dilatação linear, α). Quando a temperatura de um corpo sólido eleva-se de um valor T a um outro $T + \Delta T$, seu comprimento L sofre um aumento ΔL . AMORÓS (1997).

O coeficiente de dilatação linear médio entre as temperaturas T e $T + \Delta T$ é dado pela relação:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \times \Delta T} \quad \text{EQUAÇÃO 3.1}$$

Pode ser definido como o aumento sofrido pelo corpo por unidade de comprimento ao elevar sua temperatura de um grau. Seu valor é expresso em K^{-1} .

Este ensaio foi realizado na cinza e na argila com o propósito de possuir conhecimentos dos fenômenos que ocorrem na cinza de carvão mineral e na argila durante o ciclo de queima utilizado neste trabalho.

Foi conformada uma peça de cada um destes materiais, os quais foram umidificados em 7% em peso de água em relação à matéria-prima seca. Para a cinza foi necessária a adição de uma ligante comercial (álcool polivinílico) correspondendo 0,7% em peso da cinza seca. Os corpos-de-prova foram feitos por prensagem uniaxial com uma pressão de compactação de 20MPa em uma matriz com abertura de 60x5mm² resultando em uma peça de 60x5x5mm³.

Os resultados da cinza e da argila são mostrados na Tabela 3.3, mostrando que a cinza comparada com a argila deste trabalho apresenta coeficientes de dilatação menor, possivelmente devido a cinza apresentar uma maior quantidade de material amorfo, que conhecidamente apresenta menores coeficientes de dilatação térmica.

TABELA 3.3 – Coeficiente de dilatação térmica da cinza e da argila.

Intervalo de Temperatura (°C)	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) argila	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) cinza
650-1000	7,71	5,21
500-650	16,01	10,13
100-500	6,65	6,09

3.2 – Definição das Formulações

Uma formulação de uma massa cerâmica deve ser escolhida em função das características da peça cerâmica que se deseja obter e do processo de fabricação a ser empregado.

A escolha da formulação é um procedimento complexo, pois esse processo envolve uma grande quantidade de parâmetros para a formulação atingir todas as propriedades requeridas ou objetivadas. Isto porque, cada matéria-prima cerâmica utilizada em produtos cerâmicos tradicionais possui diversas fases, com diferentes dilatações térmicas, refratariedade, sinterabilidade, teor de material orgânico, dentre outros. Desta forma, fica difícil prever, com precisão, o efeito de

cada matéria-prima na formulação e conseqüentemente o seu comportamento durante as diversas etapas de fabricação de um produto cerâmico.

Portanto, faz-se necessário o conhecimento prévio das propriedades características e a expectativa das contribuições objetivadas de cada matéria-prima em separado na massa cerâmica. Desta maneira, são formuladas misturas nas quais cada matéria-prima adicionada tem seu determinado propósito.

Partindo-se destas premissas, com o desígnio de obter produtos que atendessem a NBR 13818 (ABNT, 1997), foram formuladas massas cerâmicas utilizando cinza de carvão mineral. Para tanto, levou-se em consideração, principalmente, adequada relação entre materiais plásticos e não plásticos, teor de materiais fundentes e teor de inibidores de retração linear de queima, entre outros.

3.2.1 – Formulações Contendo Cinza e Argila (Grupo Cinza-Argila)

Para fins de um maior aproveitamento das cinzas, o ideal seria uma formulação contendo 100% de cinza, porém, isto não é viável. Primeiro, a cinza por ser um material não plástico, não apresenta propriedades adequadas para uma conformação de cinza pura e por outro lado, como dito no item 2.4, a maximização de um componente da massa cerâmica não permite um controle satisfatório das características de uma massa cerâmica, o qual é feito através de blendagem.

Ainda de acordo com o item 2.4, a argila é a base da massa cerâmica para placas cerâmicas de revestimento, pois é ela que fornece à massa cerâmica propriedades ligantes, lubrificantes e plastificantes, as quais propiciam densificação e resistência mecânica a verde e seco de uma placa cerâmica para revestimento, lembrando que tanto seu excesso, quanto sua escassez não fornecem as propriedades desejadas.

Levando principalmente em conta o parágrafo anterior foi feito um estudo de formulações contendo cinza e argila. Foram feitas 4 formulações contendo cinza e

argila, onde os teores tanto de cinza quanto de argila variaram entre 20 e 80% em peso, a fim de avaliar principalmente o efeito do material não plástico cinza no material plástico argila e assim também chegar em uma quantidade adequada de plásticos e não plásticos. Na Tabela 3.4 são apresentadas as formulações deste grupo.

TABELA 3.4 – Formulações do grupo cinza-argila.

Formulação	% em Peso de Cinza	% em Peso de Argila
A	20	80
B	40	60
C	60	40
D	80	20

3.2.2 – Formulações Contendo Cinza, Argila e Calcário (Grupo Cinza-Argila- Calcário)

A partir dos resultados tecnológicos das formulações do grupo cinza-argila (item 3.2.1) viu-se que além da cinza e da argila seria necessário a adição de uma nova matéria-prima para o caso da obtenção de um formulação que tenha uma baixa retração linear de queima e que pertença ao grupo de absorção BIII (prensado) da NBR 13818 (ABNT, 1997).

Deste modo houve a necessidade da adição de calcário para promover uma redução da retração linear de queima.

Para a definição das formulações deste grupo utilizou-se sempre uma quantia de 40% em peso de argila, pois conforme resultados do grupo cinza-argila (item 3.1.1) é a quantidade necessária de argila para se obter propriedades plásticas suficientes na massa cerâmica. À primeira formulação foram adicionados 10% em peso de calcário e a partir desta viu-se que era possível a

adição de mais calcário para se obter menores retrações linear de queima, pois esta formulação apresentou propriedades tecnológicas bem superiores ao necessário. Assim foi adicionada à segunda formulação 20% em peso de calcário e na terceira formulação 30% em peso de calcário, onde se observou que uma maior adição de calcário poderia prejudicar as propriedades tecnológicas a tal ponto de não serem suficientes para atenderem as normas. Ficando definidas as formulações deste grupo na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 – Formulações do grupo cinza-argila-calcário.

Formulação	% em Peso de Cinza	% em Peso de Argila	% em Peso de Calcário
E	50	40	10
F	40	40	20
G	30	40	30

3.2.3 – Formulações Contendo Cinza, Argila e Feldspato (Grupo Cinza-Argila-Feldspato)

Pegando como base os resultados tecnológicos do grupo de formulações cinza-argila (item 3.1.1) vê-se que há a necessidade da adição de um agente que aumente a velocidade de sinterização para se obter peças mais densas, as quais tivessem condições de serem classificadas como grupo de absorção B1b (prensado) da norma NBR 13818 (ABNT, 1997). O estudo de formulações que atendessem os quesitos para se classificar como grupo de absorção B1a não serão realizados neste trabalho, pois a cinza apresenta uma quantidade relevante de óxido de ferro em sua composição química, o qual segundo SANCHEZ *et al* (2001) inibe a eficácia dos pigmentos que são adicionados à massa cerâmica para colori-la, condição esta que desqualifica o emprego da cinza para a obtenção de produtos do grupo de absorção B1b (prensado) da NBR 13818 (ABNT, 1997).

Em massas cerâmicas muitas vezes é utilizado o feldspato para se obter peças com maior densificação. Esta matéria-prima apresenta temperatura de fusão relativamente baixa e é geradora de fase vítrea para aumentar a velocidade e diminuir a temperatura de sinterização.

Também neste grupo foram avaliadas massas cerâmicas contendo 40% em peso de argila, pelo mesmo motivo do usado no item 3.2.2. À primeira formulação deste grupo foi adicionado 10% em peso de feldspato, porém esta quantia não foi suficiente para gerar uma formulação com propriedades que atendessem os requisitos do grupo de absorção B1b da NBR 13818 (ABNT, 1997), sendo assim foi adicionado 20% em peso de feldspato à segunda formulação, a qual também não obteve propriedades que atendessem os requisitos almejados, e por fim foi adicionado 30% em peso de feldspato, a qual possibilitou que a formulação atendessem os requisitos do grupo de absorção B1b da NBR 13818 (ABNT, 1997). A Tabela 3.6 mostra as formulações do grupo cinza-argila-feldspato.

TABELA 3.6 – Formulações do grupo cinza-argila-feldspato.

Formulação	% em Peso de Cinza	% em Peso de Argila	% em Peso de Feldspato
H	50	40	10
I	40	40	20
J	30	40	30

3.3 – Moagem

Primeiramente, como preparação para a moagem, foi quarteado 5Kg de cada matéria-prima e secas em estufa a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ até manterem massa constante em medidas sucessivas, estas devem ter um intervalo de tempo não inferior a uma hora. Após apresentarem massa constante foi realizada a primeira moagem, esta etapa foi efetuada pela aplicação de golpes de uma marreta de

1Kg nos grânulos, até que estes em sua totalidade fossem menores que 20mm. O uso da marreta foi em substituição ao uso de um moinho de mandíbulas.

A moagem a fino foi feita em moinho de bolas utilizando-se em média 50% do volume do moinho com 25% em volume de bolas e 25% em volume de matéria-prima. Este tipo de moagem é amplamente utilizado pela indústria de placas cerâmicas para revestimento e alcança com grande êxito e simplicidade o requisito moagem e homogeneização a nível laboratorial.

Na moagem a fino, todas as partículas das matérias-primas não deveriam apresentar uma quantidade superior a 5% em peso de pó com diâmetros esféricos equivalentes a $45\mu\text{m}$, caso contrário, retorna-se a moagem até que este valor seja atingido.

No momento que todas as matérias-primas da formulação passaram pela moagem a fino as formulações foram feitas em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,001\text{g}$.

Após a formulação feita, esta foi posta dentro do tambor do moinho de bolas para sua homogeneização durante 1 hora, onde a formulação ocupou aproximadamente 50% do volume do moinho com 25% em volume de bolas e 25% em volume de formulação.

Utilizando uma moagem até atingir um pó para se ter formulações com no máximo 5% de seu peso maior do que $45\mu\text{m}$ de diâmetros esféricos equivalentes, as formulações moídas obtiveram diâmetro esférico equivalentes muito próximo entre si, como pode ser visto na Tabela 3.7.

TABELA 3.7 – Diâmetro esférico equivalente acumulado em 10, 50 e 90%.

Formulações	D _{10%} (µm)	D _{50%} (µm)	D _{90%} (µm)
A	1,02	7,29	28,35
B	0,96	6,55	27,82
C	0,91	5,81	27,48
D	0,86	5,20	25,24
E	0,98	6,73	29,50
F	0,95	6,74	29,00
G	0,85	5,76	25,81
H	0,99	6,76	33,43
I	0,96	6,33	32,20
J	0,90	5,74	27,38

3.4 – Conformação

Por ser o método dominante na fabricação de placas cerâmicas para revestimento, os corpos-de-prova das formulações foram conformados por prensagem uniaxial de simples efeito utilizando uma prensa hidráulica com uma matriz com área de estampagem retangular.

Para a prensagem, as formulações foram umedecidas com 7% em peso de água em relação à massa seca. A umidificação foi feita borrifando água sobre a formulação e mexendo a mesma com auxílio de uma colher. Após, para promover uma melhor homogeneização da umidade na massa cerâmica, esta foi forçada a passar pela peneira ABNT nº 20 e então a formulação umidificada permaneceu em repouso durante 24 horas em um recipiente fechado, no qual a formulação ocupou todo o seu volume.

Terminada a homogeneização da umidade da formulação realizou-se a prensagem de 14 corpos-de-prova de cada formulação, a uma pressão de prensagem de 20MPa em uma matriz com área de estampagem de 60x20mm² resultando em peças com espessura média de 7mm e massa específica variando entre 1,7 e 1,8cm³/g.

Em seguida a prensagem, 7 corpos-de-prova foram destinados para a secagem e o restante foi utilizado no ensaio de resistência mecânica a verde.

3.5 - Secagem

A secagem dos corpos-de-prova prensados foi efetuada em duas etapas: secagem ao ar livre em temperatura ambiente durante 24 horas e secagem em estufa a 110°C ± 1°C durante mais 24 horas.

3.6 – Queima

Na indústria de placas cerâmicas para revestimento, a temperatura de queima varia da ordem de 1050°C até 1200°C. Neste trabalho, todas as formulações feitas foram queimadas a temperatura de 1150°C em forno elétrico com velocidade de aquecimento de 150°C/h, com patamar de 10 minutos na temperatura de queima e resfriamento não controlado.

Depois da queima, os corpos-de-prova foram inspecionados visualmente para averiguar se apresentavam defeitos visuais de queima, tais como trincas e empenamentos sistemáticos. No caso de ocorrer tal defeito, averiguou-se a fonte do problema para evitá-lo em formulações seguintes.

3.7 - Caracterização Tecnológica de Massas Cerâmicas Contendo Cinza de Carvão Mineral

Neste trabalho foram avaliadas as seguintes propriedades tecnológicas de massas cerâmicas contendo cinza de carvão mineral: resistência mecânica de corpos-de-prova verde, resistência mecânica de corpos-de-prova queimados, retração linear total, absorção de água, porosidade aparente e perda ao fogo. Para cada uma destas propriedades avaliadas foram utilizados 7 corpos-de-prova de cada formulação.

3.7.1 - Resistência Mecânica

O ensaio utilizado para a caracterização dos corpos-de-prova foi à flexão em quatro pontos. Este é o mais utilizado em materiais cerâmicos, a probabilidade da maior falha presente no material se encontrar na área sujeita à carga é mais elevada.

A Equação 3.2 apresenta a fórmula utilizada para o cálculo da resistência mecânica à flexão (σ) dos corpos-de-prova.

$$\sigma = \frac{3}{2} \times \frac{P \times (L_i - L_s)}{b \times d^2} \quad \text{EQUAÇÃO 3.2}$$

Onde:

σ = tensão de ruptura (MPa);

P = carga de ruptura (N);

b = base do corpo-de-prova (mm);

d = altura do corpo-de-prova (mm);

L_s = distância entre os apoios superiores (mm);

L_i = distância entre os apoios inferiores (mm).

Foi mensurada a resistência mecânica de peças verdes e queimadas de cada formulação. A primeira medida possui o propósito de avaliar a consistência assumida pela massa cerâmica depois da conformação, deve-se notar que, depois da prensagem, as peças cerâmicas são manipuladas, devendo estas suportar as solicitações que serão submetidas no decorrer do processamento enquanto não sinterizadas. Já a segunda medida é geralmente feita como um controle de qualidade do material. Por um lado este parâmetro é usado para determinar uma correção em um processamento cerâmico em relação a ter obtido o grau desejado de compacidade e consistência, por outro lado, para determinar quando um produto cerâmico é ou não capaz de suportar carregamentos estáticos ou dinâmicos a que o produto é sujeito.

Para mensurar a resistência mecânica das formulações feitas neste trabalho foram usadas distâncias entre apoios superiores de 0,015 e inferiores de 0,03m, e uma velocidade de carregamento de $0,85 \times 10^{-6}$ m/s até a ruptura do corpo-de-prova, ponto este utilizado para mensuração da resistência mecânica na Equação 3.2.

3.7.2 - Retração Linear Total

A partir da conformação de um produto cerâmico até o final de seu processamento há variações dimensionais neste, decorrentes das suas transformações físico-químicas inerentes as etapas de processamento. Estas variações dimensionais são conhecidas como retração linear, a qual pode ser usada para expressar a porcentagem de contração que um produto cerâmico obteve entre a sua conformação até o fim de sua secagem (retração linear de secagem) e também contrações decorrentes de sua sinterização (retração linear de queima).

No ensaio de retração linear foi procedida a medição do comprimento dos corpos-de-prova logo após de conformados e depois de queimados com um paquímetro de precisão $\pm 0,02$ mm, onde a partir da Equação 3.3 foi calculada a retração linear total de cada corpo-de-prova.

$$\text{R.L.T.} = \frac{L_c - L_s}{L_c} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.3}$$

Onde:

R.L.T. = retração linear total (%);

L_c = comprimento após conformação da peça (mm);

L_s = comprimento após a sinterização da peça (mm).

3.7.3 - Absorção de Água e Porosidade Aparente

A absorção de água é a quantidade de água na qual um corpo cerâmico pode absorver sob as condições de um experimento em particular, expressos como uma porcentagem em peso da peça seca. Já a porosidade aparente é uma estimativa da porosidade que um material apresenta.

Os procedimentos utilizados neste para a obtenção da porosidade aparente e absorção de água baseiam-se no método da absorção.

O método de absorção envolve o conhecimento da massa de amostras sinterizadas e postas em água fervente até que haja a saturação de água pela amostra (M_u), ou seja, até atingir massa constante entre sucessivas pesagens em uma balança analítica. Outro parâmetro necessário foi obtido de amostras secas em estufa a $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ até não variarem mais suas massas (M_s).

Na medida da porosidade aparente é necessária ainda à massa imersa da amostra (M_i), a qual é obtida de uma peça saturada de água dentro da água, ou seja seu peso menos o empuxo.

Este método é bastante simples e amplamente utilizado. A absorção de água pode ser calculada pela Equação 3.4 e a porosidade aparente pela Equação 3.5.

$$\text{A.A.} = \frac{M_u \times M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.4}$$

$$P.A. = \frac{M_u \times M_s}{M_u \times M_i} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.5}$$

Onde:

A.A. = absorção de água (%);

P.A. = porosidade aparente (%);

M_u = massa da amostra saturada de água (g);

M_s = massa da amostra seca (g);

M_i = massa da amostra imersa em água (g).

3.7.4 - Perda ao Fogo

Representa a variação de massa da peça cerâmica durante o processo de sinterização, a qual é obtida pela Equação 3.6, onde M_c é massa da peça cerâmica após sua conformação e secagem ao ar e em estufa a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ até sua não mais variar após sucessivas mensurações e, M_q , a massa da peça cerâmica após sua queima.

$$P.F. = \frac{M_c - M_q}{M_c} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3.6}$$

Onde:

P.F. = perda ao fogo (%);

M_c = massa após conformação e secagem (g);

M_q = massa após queima (g).

3.7.5 – Micrografia

A micrografia de cada formulação deste trabalho foi a partir de um corpo-de-prova, de onde foi retirada uma fatia de aproximadamente 5mm de espessura a partir de cortes transversais em seu centro. Esta fatia foi lixada na região do corte e polida em um feltro com pó de alumina com 1 μ m em média na sua granulometria.

Para a análise micrográfica foi depositada uma película de ouro na superfície polida da amostra. O instrumento utilizado para a obtenção das imagens micrográficas foi um microscópio eletrônico de varredura de elétrons secundários.

3.7.6 - Erro das Medidas Experimentais

Para análise do erro das medidas foi utilizado o método de Kleine e McClintock, onde o erro experimental é função das variáveis medidas, conforme Equação 3.7.

$$\Delta F = \left(\left(\frac{\partial F}{\partial L_5 \times \Delta L_5} \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial L_{10} \times \Delta L_{10}} \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial L_{15} \times \Delta L_{15}} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial L_n \times \Delta L_n} \right)^2 \right)^{0,5}$$

EQUAÇÃO 3.7

Nesta função ΔF é o erro da função calculada e as variáveis L_1, \dots, L_n são as grandezas medidas (HOLLMANN, 1996).

O erro nas medidas experimentais da retração linear total é oriundo das medidas feitas com o paquímetro, que tem um erro de $\pm 0,02$ mm, resultando em um erro por volta de $\pm 0,4\%$.

Nas medidas de absorção de água, porosidade aparente e perda ao fogo, calculadas respectivamente pelas Equações 3.4, 3.5 e 3.6, o erro será função da imprecisão da balança utilizada que é de $\pm 0,01$ g. Neste caso as medidas apresentam erro da ordem de $\pm 0,2\%$.

Para a resistência mecânica do material, que foi calculada utilizando-se a Equação 3.2, o erro será em função das medidas feitas com o paquímetro e da imprecisão da máquina de ensaios mecânicos. O erro do paquímetro é de $\pm 0,02\text{mm}$ do valor medido e o erro de leitura da máquina de ensaios mecânicos é de $\pm 1\%$ do valor da tensão de ruptura do material. O erro total calculado fica em torno de $\pm 1\%$.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados e suas discussões foram separadas por grupos de formulações, onde primeiramente são apresentados os resultados e discussões de formulações contendo cinza e argila no item 4.1; no item 4.2 as formulações contendo cinza, argila e calcário e finalizando com as formulações contendo cinza, argila e feldspato no item 4.3.

Os gráficos de resultados apresentados neste trabalho apresentam barras indicando o desvio padrão e os resultados indicados por pontos que são unidos por segmentos de finalidade única e exclusiva para facilitar a evolução dos resultados frente as diversas formulações estudadas, não querendo inferir resultados entre os pontos.

4.1 – Resultados das Formulações do Grupo Cinza-Argila

4.1.1 – Resistência Mecânica à Flexão dos Corpos Cerâmicos Verdes

Na avaliação do processamento cerâmico deve-se considerar a resistência a verde dos corpos cerâmicos após prensagem, a qual, segundo CARNEVALE & GUERRIERI (2001) devem ser o suficiente para o manuseio da peça cerâmica nas etapas posteriores a prensagem, o que na prática, em placas cerâmicas para revestimento, segundo os mesmos autores, deve ser acima de 0,7MPa.

Por ser um material não-plástico, a cinza operou na redução da plasticidade da massa cerâmica, o que explica o decréscimo da resistência mecânica a verde com o aumento do teor de cinza mostrado na Figura 4.1. A formulação D apresentou aproximadamente 0,25MPa de resistência mecânica a verde, abaixo portanto do satisfatório para o seu manuseio durante o processamento cerâmico em um ambiente industrial, sem o uso de aditivos.

Ainda conforme a Figura 4.1, verifica-se que a formulação C atingiu uma resistência mecânica a verde ao redor de 0,9MPa, um pouco acima do que CARNEVALE & GUERRIERI (2001) sugerem. Para tanto, sem o uso de aditivos,

se faz necessário o uso de 40% em peso da argila Cemapa para a obtenção de uma resistência mecânica a verde adequada.

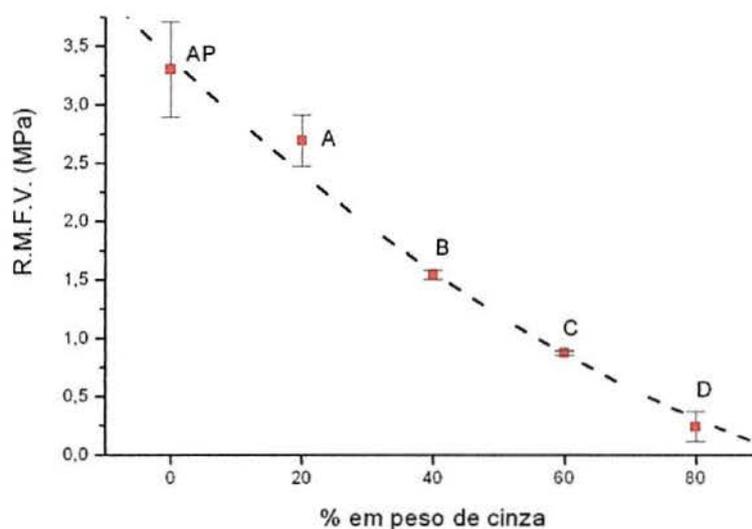


FIGURA 4.1 – Resistência mecânica à flexão de peças verdes (R.M.F.V.) em função do teor de cinza das formulações.

4.1.2 – Curvas de Gresificação e Resistência Mecânica Versus Temperatura da Formulação C

De acordo com as Figuras 4.2 e 4.3 tem-se que nas temperaturas de 1125, 1150 e 1175°C a formulação C poderia ser classificada como grupo de absorção BIII prensado da NBR 13818 (ABNT, 1997) e, somente a 1200°C, a formulação C teria condições de uma classificação no grupo de absorção BIIb prensado.

Partindo dos resultados apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3 é possível constatar que a formulação C apresenta a 1150°C um ganho expressivo na resistência mecânica com redução na absorção de água em relação a temperatura inferior (1125°C). Ainda, de acordo com as mesmas figuras, vê-se que o aumento da temperatura não produz significativa melhora nas propriedades da formulação C.

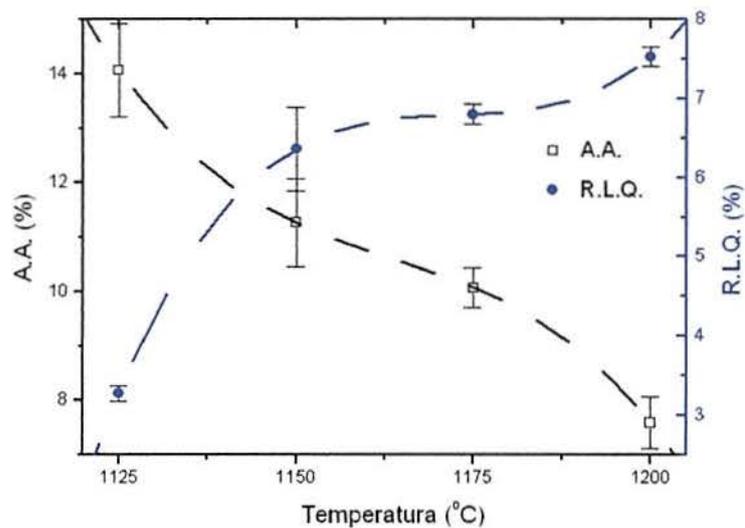


FIGURA 4.2 – Curva de gresificação da formulação C (60% em peso de cinza e 40% em peso de argila). Onde: A.A.= absorção de água e R.L.Q. = retração linear de queima.

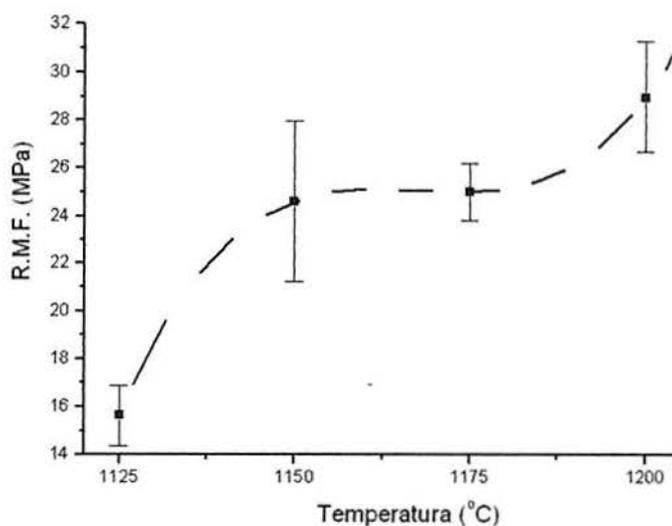


FIGURA 4.3 – Resistência mecânica a flexão (R.M.F.) da formulação C (60% em peso de cinza e 40% em peso de argila) com a variação de temperatura.

4.1.3 – Resultados Tecnológicos do Grupo Cinza-Argila

O gráfico da Figura 4.4 apresenta a variação da resistência mecânica do corpo cerâmico após queima em função do teor de cinza incorporado à massa cerâmica (formulações A, B, C, e D). Por esse gráfico, é possível observar que há uma clara tendência de aumento da resistência mecânica com a adição de cinzas à formulação da massa cerâmica. No mesmo gráfico, está indicada a resistência mecânica após queima da formulação sem cinza, isto é, da argila pura (designada no gráfico com formulação AP).

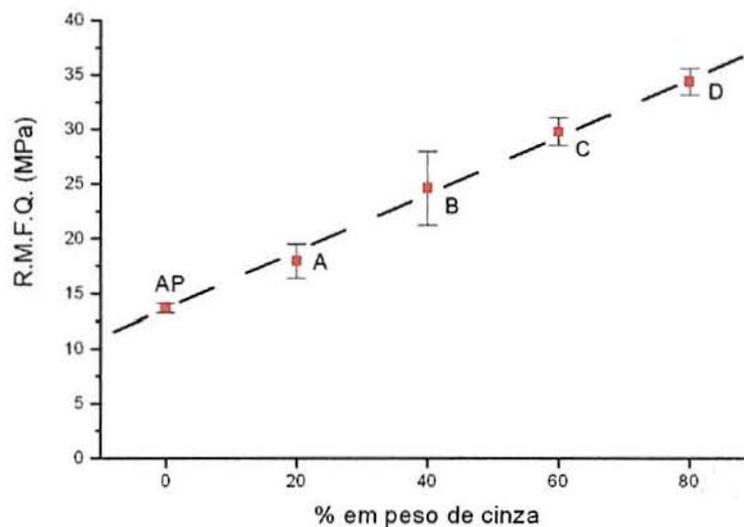


FIGURA 4.4 – Resistência mecânica à flexão em quatro pontos após queima (R.M.F.Q.) em função do teor de cinza das formulações.

Os valores de resistência mecânica após queima para as formulações investigadas variaram entre 13MPa para a argila pura (formulação AP) e 34MPa para a formulação com 80% de cinza (formulação D).

Conforme Figura 4.5, há um maior proporção de modificadores (R_2O e RO) do que de formadores de rede (SiO_2) na composição das formulações com maiores teores de cinza favorecendo uma maior formação de fase vítrea e conseqüentemente maior densificação, porém também neste mesmo sentido de

aumento dos teores de cinza nas formulações, há aumento de Al_2O_3 , o qual concorre para a refratariedade das formulações.

Logo, através das composições químicas das formulações deste grupo não se tem uma clara tendência do efeito da composição química nas propriedades destas formulações, pode-se dizer que o aumento do teor de cinza nas formulações atua de maneira neutra ou aproximadamente neutra na densificação sob o aspecto composicional de óxidos refratários e fundentes.

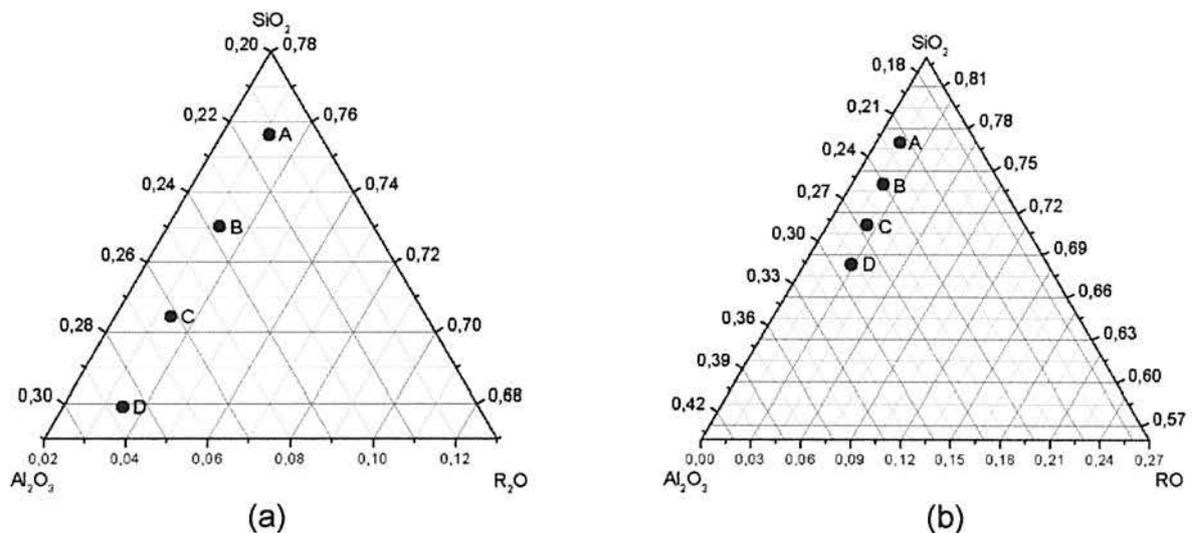


FIGURA 4.5 - Diagramas ternário das formulações do grupo cinza-argila mostrando: (a) sistema SiO_2 - Al_2O_3 - R_2O , onde R = Na e K; (b) sistema SiO_2 - Al_2O_3 -RO, onde R = Ca e Mg.

Quanto às fases mineralógicas, os difratogramas apresentados na Figura 4.6 confirmam a presença de fase vítrea. Esta é indiciada pela elevação do sinal de fundo entre 10 e 30 graus de 2θ de todas formulações deste grupo. Ainda em relação à Figura 4.6, vê-se que o aumento do teor de cinza confere menores contagem por segundo dos picos dos difratogramas e maior sinal de fundo entre 10 e 30 graus de 2θ . Estes poderiam confirmar a cinza como promotora na formação de fase vítrea.

De fato, conforme item 3.1.1, a cinza apresenta considerável quantidade de material amorfo em sua composição e isto, segundo BARBA *et al* (1997), tem grande relevância em substituições isomórficas, que é tanto maior quanto menor a cristalinidade. Isto poderia ter conferido um aumento da fase vítrea com melhora da densificação e acréscimo na resistência mecânica após queima no mesmo sentido em que houve aumento do teor de cinza nas formulações.

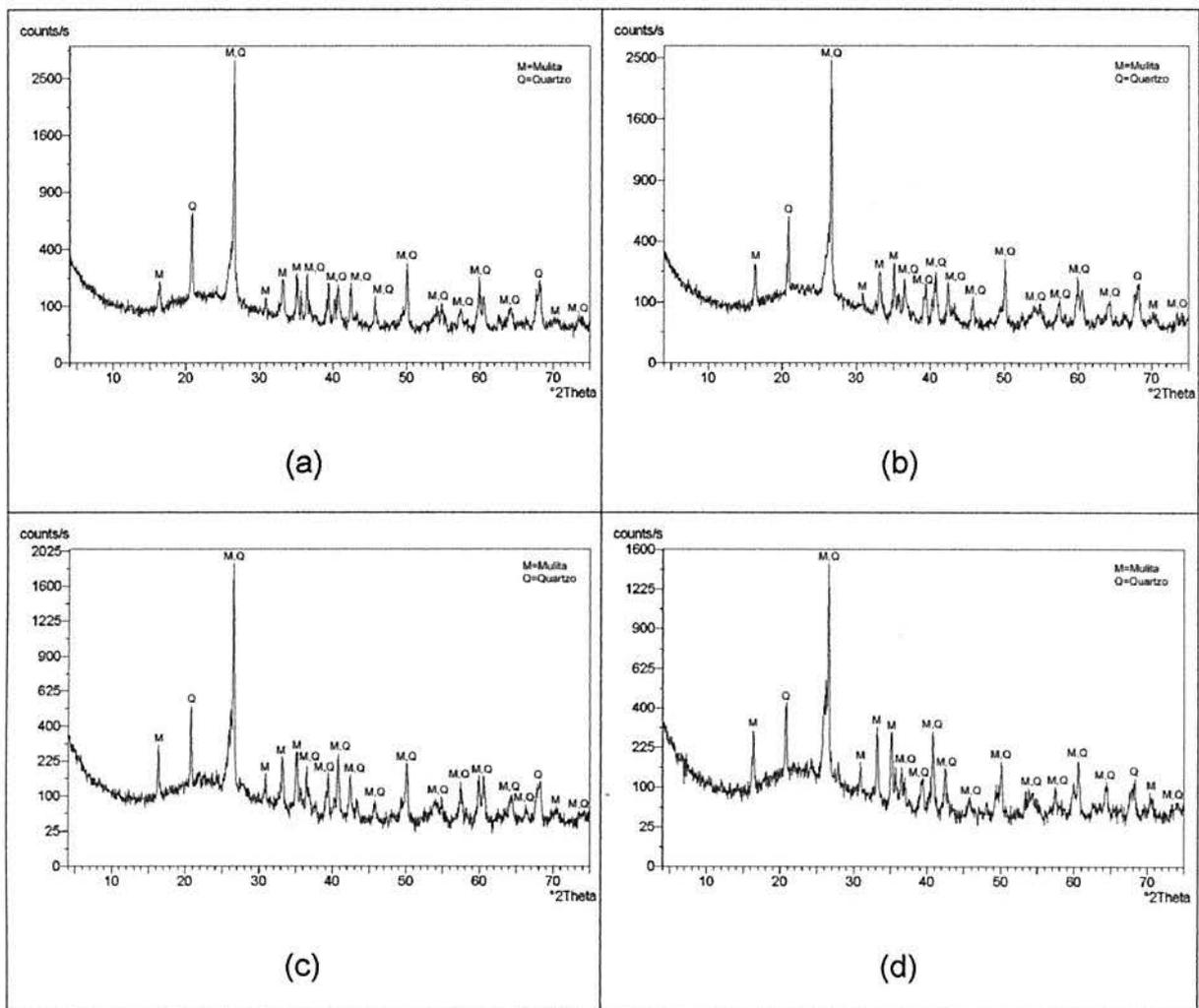


FIGURA 4.6 – Difratomogramas: (a) formulação A; (b) formulação B; (c) formulação C e (d) formulação D.

A análise microestrutural das formulações deste grupo revelou sinterização predominante por fase líquida, mostrando dominância de fase amorfa.

A porosidade das microestruturas obtidas com a queima das formulações do grupo cinza-argila possui forma irregular, conforme pode ser observado pelas micrografias da Figura 4.7. Ainda, pela análise das mesmas micrografias, não é possível verificar uma redução do tamanho dos poros com o aumento do teor de cinza, o que contribuiria para o aumento da resistência mecânica após queima, já que, como é sabido, a resistência mecânica de um corpo cerâmico é definida pelo maior defeito na sua microestrutura.

Se for considerada a perda ao fogo na discussão da diminuição da porosidade com o aumento do teor de cinza, verifica-se uma coerência: quanto maior o teor de cinzas na formulação, menor a perda ao fogo, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 4.8. Este fato é decorrente da contribuição quase nula da cinza na perda ao fogo, uma vez que esta possui baixíssima perda ao fogo (0,22%, item 3.1.1). De fato, a perda ao fogo passou de 2,6% em peso na formulação A para 5,8% na formulação D e apresentou valores intermediários a estes nas formulações B (3,5%) e C (4,5%).

O aumento da perda ao fogo é oriundo da perda de material na forma de gases, os quais são expelidos pelas matérias-primas das formulações durante a queima, o que pode contribuir significativamente na geração de porosidade, visto que a saída de material do corpo cerâmico gera um vazio em seu lugar. Assim, a redução da perda ao fogo nas formulações com maiores teores de cinza concorreria para a redução de defeitos (porosidade), promovendo a resistência mecânica após queima no sentido de aumento do teor de cinza nas formulações.

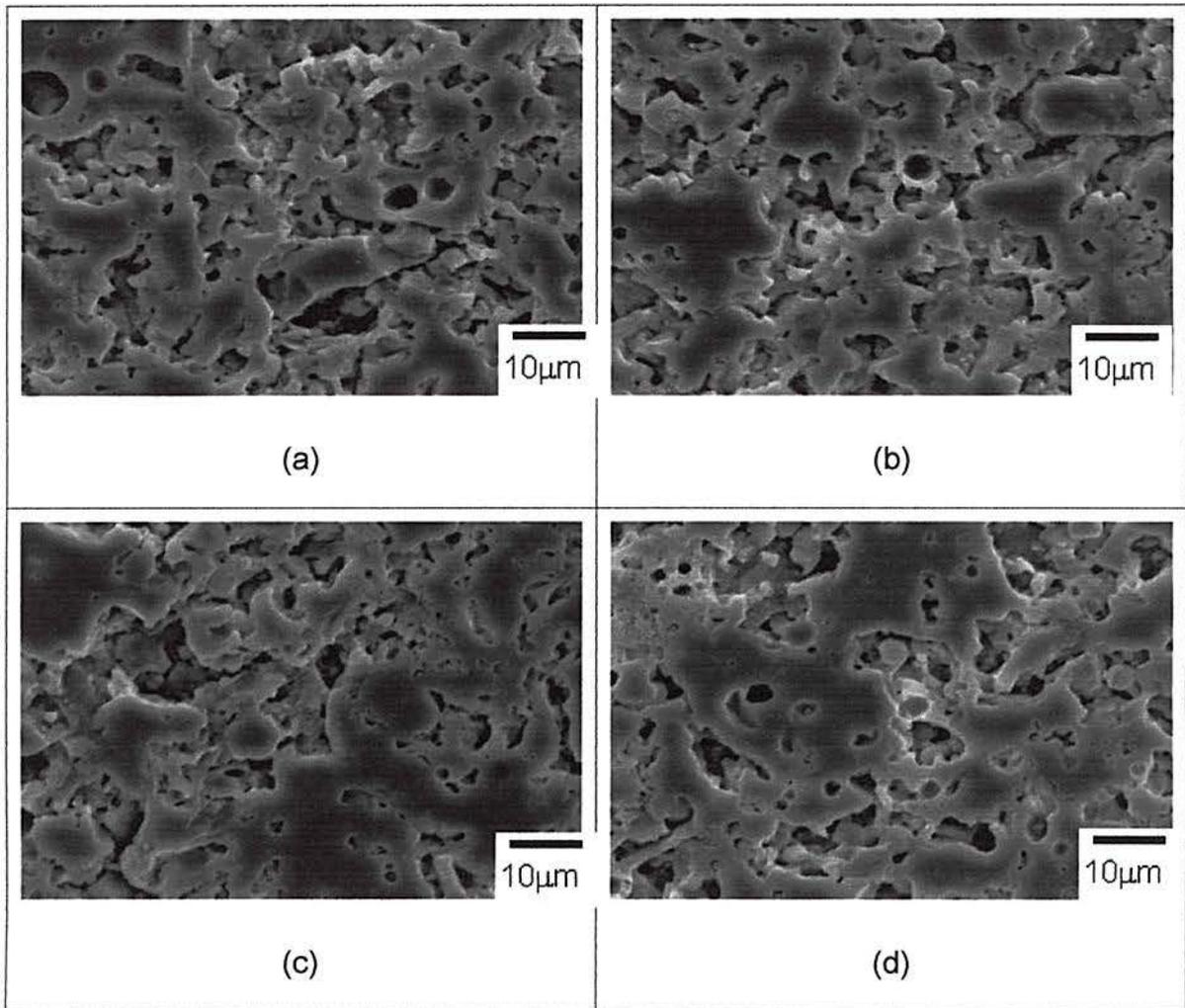


FIGURA 4.7 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura a um aumento de 1000X: (a) formulação A; (b) formulação B; (c) formulação C e (d) formulação D.

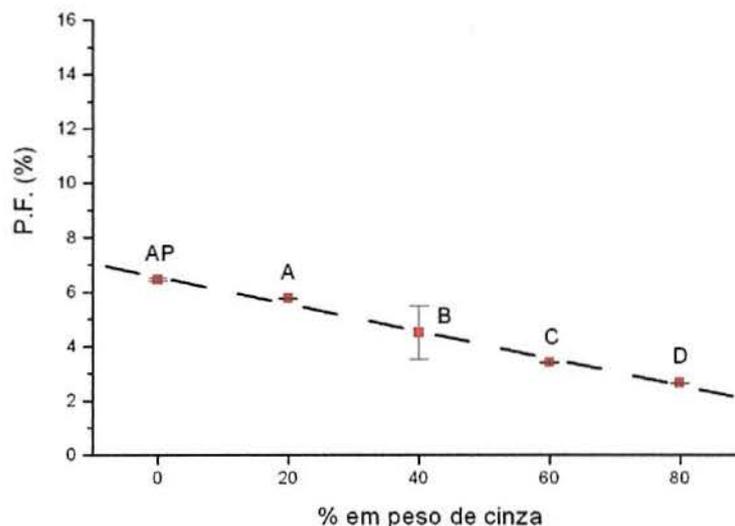


FIGURA 4.8 – Perda ao fogo (P.F.) em função do teor de cinza das formulações.

A porosidade aparente diminui com o aumento do teor de cinza nas formulações como pode ser visto pelo gráfico da Figura 4.9.

O fechamento da porosidade depende da densificação do material durante sua queima. Dentre os fatores que exercem influência neste parâmetro, destacam-se: temperatura, granulometria, área superficial específica, composição química e composição mineralógica.

A temperatura de queima foi mantida constante para todas as formulações. A argila apresenta menor granulometria e maior área superficial específica (ver item 3.1). Segundo os dois últimos aspectos citados anteriormente, o maior teor de argila seria mais favorável à densificação. Por outro lado, quanto maior este desprendimento de gases durante a queima, maior a porosidade. Por isso, devido a cinza apresentar uma baixíssima perda ao fogo e conseqüentemente pequena liberação de gases na queima, promove uma densificação mais efetiva.

Levando em conta as composições química e mineralógica da cinza e da argila, como vistas anteriormente, há maior atividade na sinterização devido a composição mineralógica da cinza ser predominantemente amorfa e assim mais reativa na sinterização.

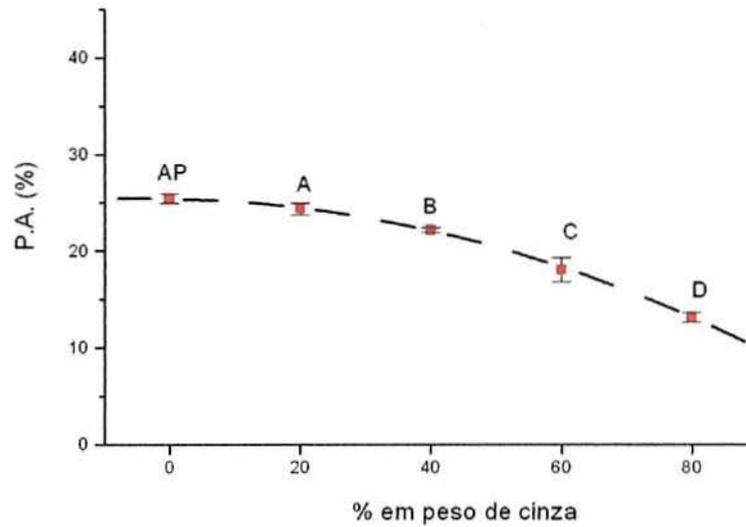


FIGURA 4.9 – Porosidade aparente (P.A.) em função do teor de cinza das formulações.

O gráfico da Figura 4.10 apresenta o aumento da retração linear total, à medida que os teores de cinza aumentam nas formulações, acompanhando assim a maior densificação, e associando-a redução da absorção de água do corpo cerâmico de acordo com a Figura 4.11.

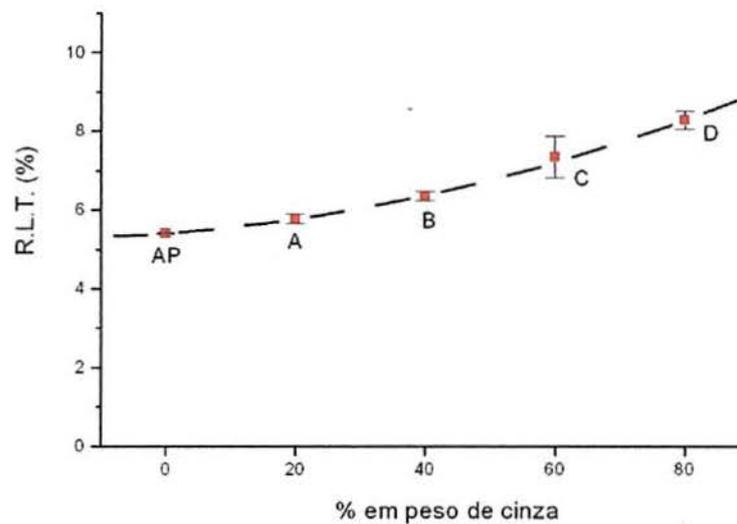


FIGURA 4.10 – Retração linear total (R.L.T.) em função do teor de cinza das formulações.

Tanto a resistência mecânica após queima (Figura 4.3), quanto a absorção de água (Figura 4.11) das formulações C e D permitem classificá-las como grupo de absorção BIIb (prensado), com base na NBR 13818 (ABNT, 1997). A resistência mecânica dessas formulações após queima foi superior a 18MPa e sua absorção de água ficou entre 6 e 10%. Já as formulações A e B ao apresentarem resistência mecânica após queima maior do que 15MPa com absorção de água superior a 10% poderiam ser classificadas pela mesma norma técnica como grupo de absorção BIII (prensado).

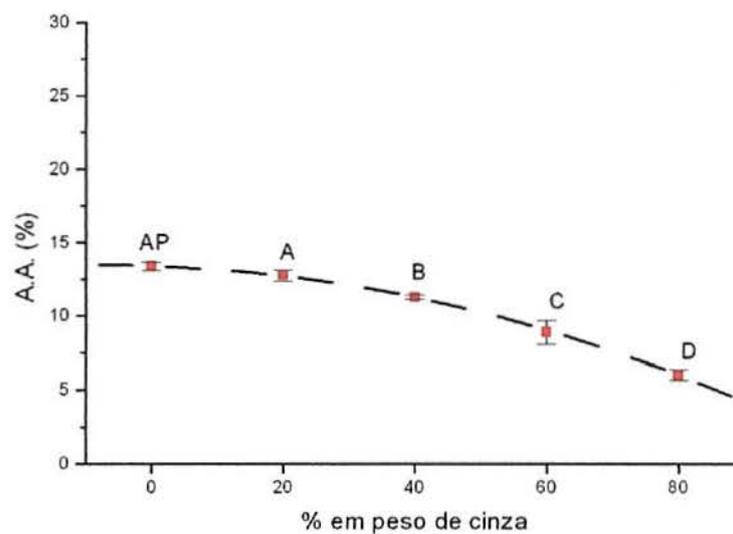


FIGURA 4.11 – Absorção de água (A.A.) em função do teor de cinza das formulações.

A dilatação de um produto cerâmico queimado depende consideravelmente da natureza e porcentagem das fases cristalinas e vítreas formadas durante o processo de queima, por conseqüência, a expansão térmica do produto queimado será função da composição da massa e da temperatura de queima, ainda que possa ser ligeiramente alterado pela porosidade. Pode ser inferido pela Tabela 4.1, que a medida que o teor de cinza aumenta nas formulações deste grupo (da formulação A para a D) há redução no coeficiente de dilatação térmica, possivelmente pelo aumento de material amorfo nas formulações com maiores teores de cinza.

De acordo com SICHIERI (2002), o coeficiente de expansão térmica linear para revestimentos cerâmicos situa-se entre 4×10^{-6} e $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Isto denota que a cinza e a argila utilizadas apresentaram coeficientes de dilatação térmica típicos de placas de revestimento cerâmico, conforme pode ser visto na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Coeficiente de dilatação térmica das formulações do grupo cinza-argila.

Intervalo de Temperatura ($^\circ\text{C}$)	α ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) Formulação A	α ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) Formulação B	α ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) Formulação C	α ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) Formulação D
650-1000	7,47	6,71	6,21	5,43
500-650	15,42	13,01	12,13	11,13
100-500	6,57	6,4	6,29	6,13

4.2 - Resultados das Formulações do Grupo Cinza-Argila-Calcário

Conforme a Figura 4.12, onde é apresentada a resistência mecânica após queima do grupo cinza-argila-calcário em função do teor de calcário na formulação, a presença de calcário (a custa do teor de cinzas) promoveu uma diminuição da resistência mecânica dos corpos cerâmicos. No mesmo gráfico consta o valor da resistência mecânica da formulação C, para efeito de comparação.

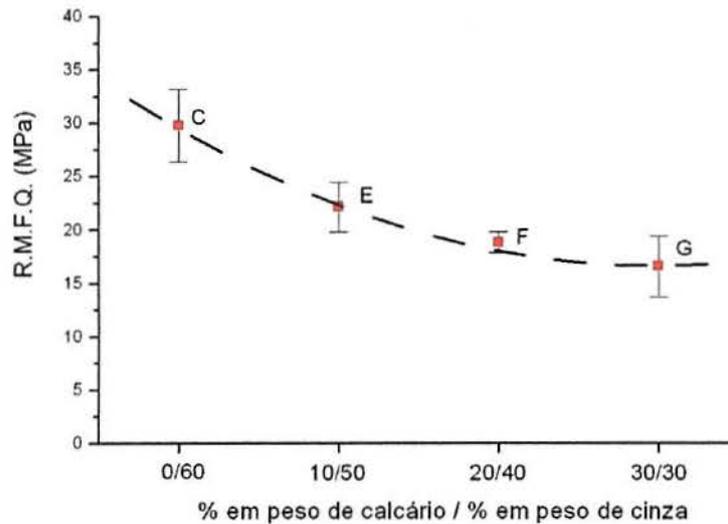


FIGURA 4.12 – Resistência mecânica após queima (R.M.F.Q.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

A resistência mecânica na formulação C é de aproximadamente 30MPa. Com 10% de calcário na formulação (formulação E), a resistência mecânica cai a cerca de 22MPa. A formulação G apresentou uma resistência mecânica próxima ao mínimo exigido pela NBR 13818 (ABNT, 1997). Assim, um teor de calcário ainda maior que 30% provavelmente inviabilizaria a obtenção de um produto cerâmico enquadrável na referida norma técnica.

Para explicar esta tendência, deve-se recorrer aos diagramas ternários da Figura 4.13.

Na Figura 4.13 (a), vê-se que o aumento do teor de calcário propiciou uma ligeira redução dos óxidos alcalinos (fundentes enérgicos), o que pode ter cooperado com a queda da resistência mecânica.

Como era de se esperar, a Figura 4,13 (b) indica um aumento de óxidos alcalinos terrosos frente à elevação dos teores de calcário, isto porque o calcário, como é sabido, é fonte de alcalinos terrosos, os quais estão associados a carbonatos. Estes últimos são responsáveis pela liberação de gás CO_2 em temperaturas elevadas. Deste modo, na queima de corpos cerâmicos contendo

calcário há liberação deste gás, o que acaba atuando como fonte geradora de porosidade.

Se por um lado, a perda de material gera um vazio e conseqüentemente um poro, por outro lado esta é uma reação endotérmica, a qual rouba calor do corpo cerâmico, prejudicando assim a densificação do corpo cerâmico.

Quanto maior o teor de calcário, maior será a liberação do gás CO_2 pelo corpo cerâmico e isto resulta em maior porosidade e conseqüentemente menor resistência mecânica.

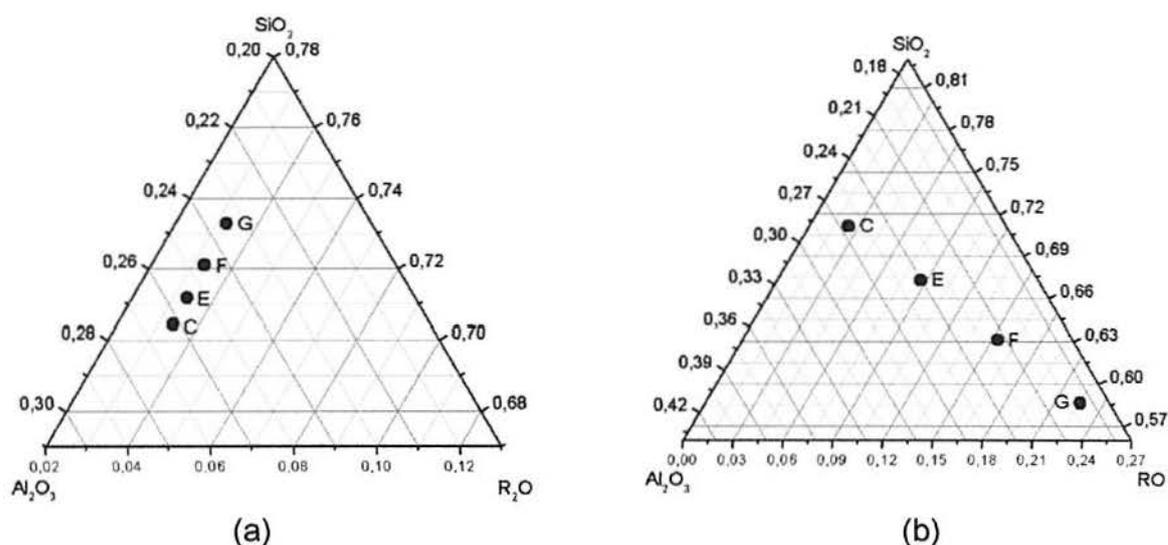


FIGURA 4.13 - Diagrama ternário das formulações do grupo cinza-argila-calcário mostrando: (a) sistema SiO_2 - Al_2O_3 - R_2O , onde R = Na e K (alcalinos); (b) sistema SiO_2 - Al_2O_3 -RO, onde R = Ca e Mg (alcalinos terrosos).

Neste grupo de formulações, também houve a formação de uma expressiva quantidade de fase amorfa, apontada por uma banda que eleva o sinal de fundo entre 15 e 35 graus de 2θ nos difratogramas da Figura 4.14.

Um problema usual de massas cerâmicas contendo calcário e nocivo às placas cerâmicas para revestimento é a expansão por umidade devido à cal, fase esta não presente nas formulações deste grupo.

A adição de calcário em lugar da cinza resultou na formação de uma nova fase: a anortita sódica. O aumento do teor calcário para valores iguais ou superiores a 20% em peso (formulações F e G) impediu provavelmente a formação de mulita. Este fato, pode ter concorrido para a redução das propriedades mecânicas das formulações F e G, pois a mulita é uma fase que confere aumento na resistência mecânica a produtos cerâmicos.

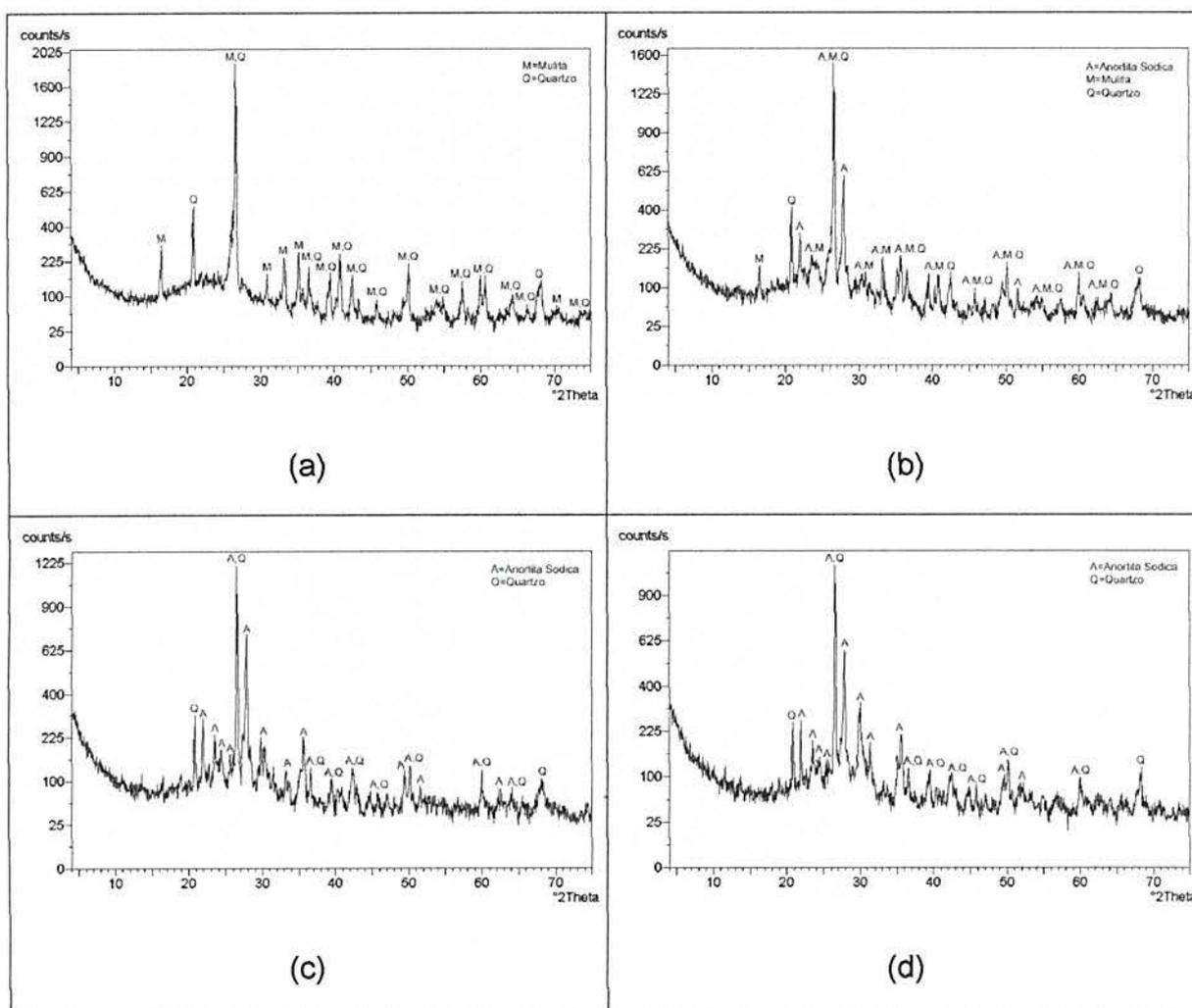


FIGURA 4.14 – Difratoogramas: (a) formulação C; (b) formulação E; (c) formulação F e (d) formulação G.

As micrografias apresentadas na Figura 4.15 sugerem que as formulações deste grupo levaram ao desenvolvimento de porosidade interconectada e sem

uma forma bem definida, apresentando-se de maneira aleatória. É também perceptível o aumento da porosidade conferido às formulações com maiores teores de calcário. Estes fatos apóiam a redução da resistência mecânica dos corpos cerâmicos deste grupo de formulações.

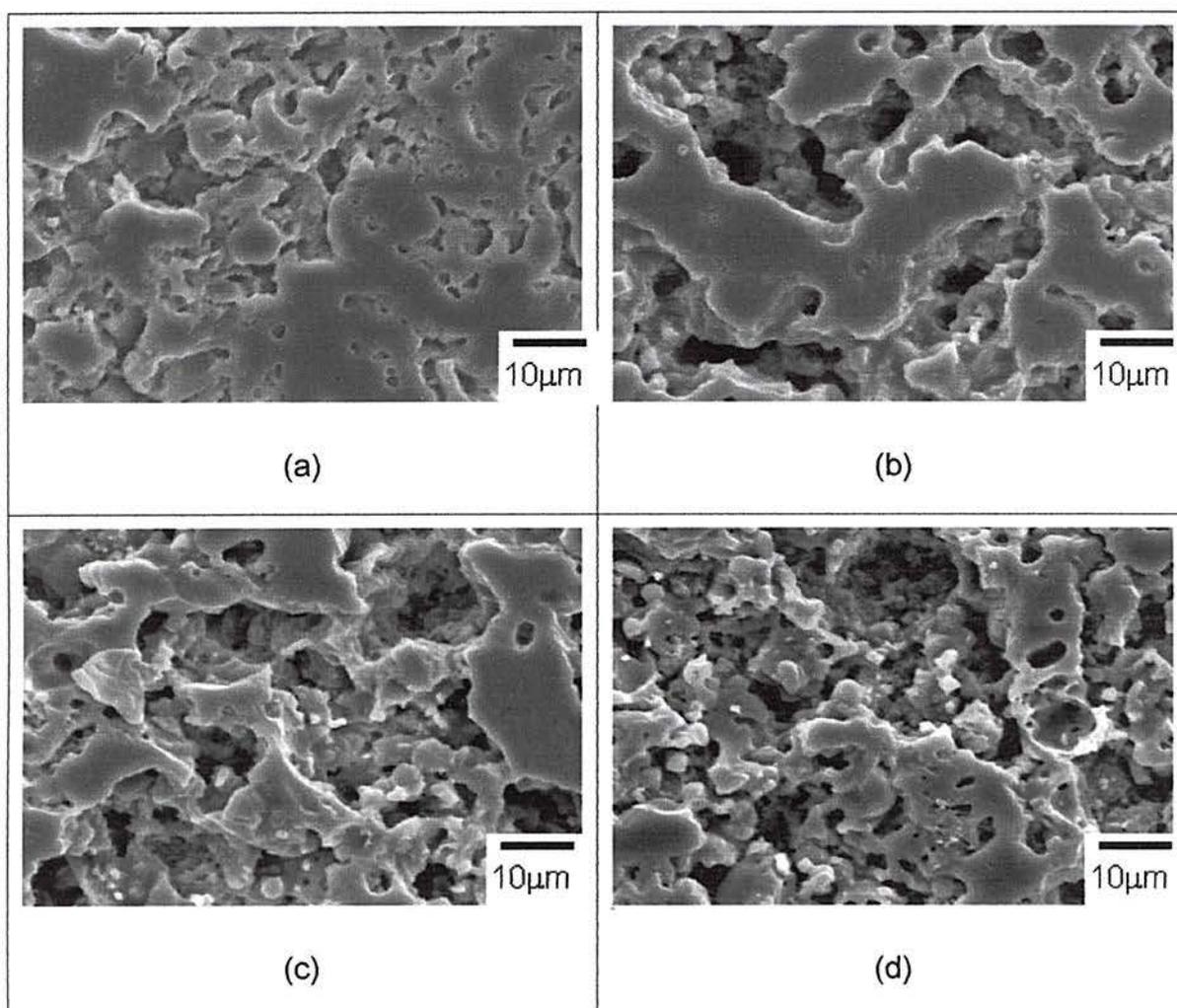


FIGURA 4.15 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura a um aumento de 1000X: (a) formulação C, (b) formulação E, (c) formulação F e (d) formulação G.

A Figura 4.16 mostra uma acentuada ascensão da perda ao fogo neste grupo de formulações. O principal responsável por esta ascensão é o calcário, visto que sua perda ao fogo é deveras mais significativa que a da cinza.

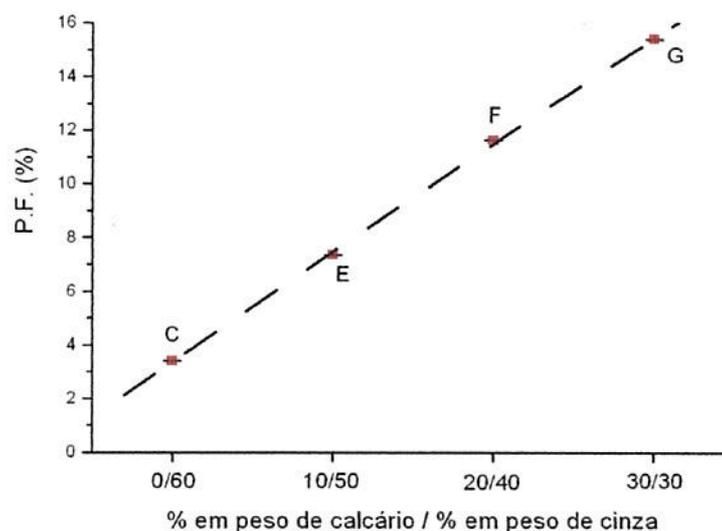


FIGURA 4.16 – Perda ao fogo (P.F.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

O aumento da porosidade aparente frente a crescentes teores de calcário apresentado na Figura 4.17 está provavelmente associado à ocorrência do fenômeno da liberação de gás CO_2 , durante a queima do calcário.

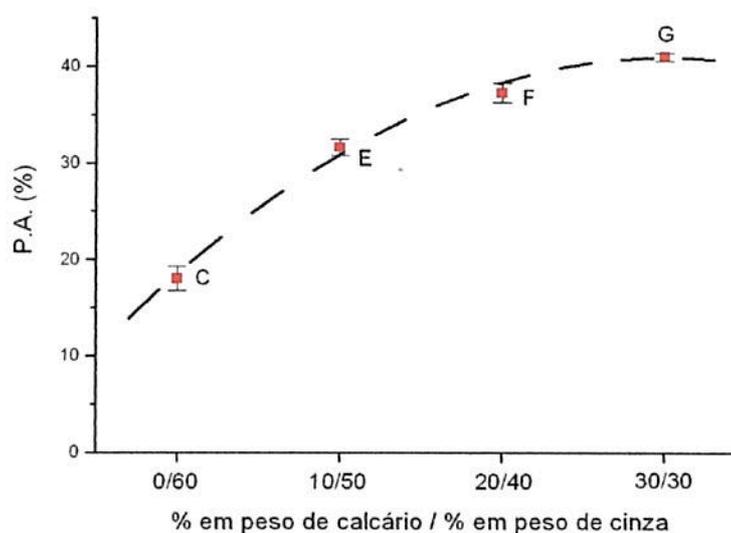


FIGURA 4.17 – Porosidade aparente (P.A.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

Com base na NBR 13818 (ABNT, 1997), as formulações E, F e G possuem condições para se classificar como grupo de absorção BIII (prensado), pois, conforme apresentado nas Figuras 4.12 e 4.18, apresentam respectivamente, resistência mecânica e absorção de água suficientes para isto.

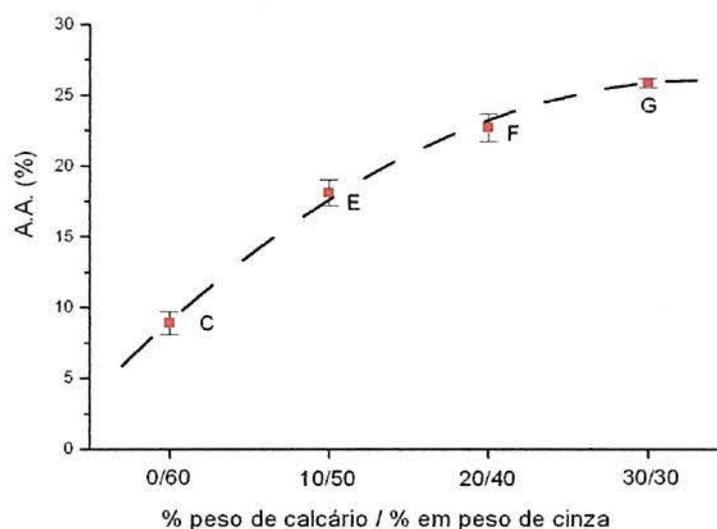


FIGURA 4.18 – Absorção de água (A.A.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

O calcário restringiu a retração linear total dos corpos cerâmicos. Este parâmetro teve seu valor reduzido a cada aumento do teor de calcário nas formulações ensaiadas (Figura 4.19). De acordo com o mesmo gráfico, verifica-se que a retração linear chegou a um valor ao redor de 1% na formulação G, valor este vislumbrado pelas indústrias de placas cerâmicas para revestimento na fabricação de produtos do grupo de absorção BIII (prensado).

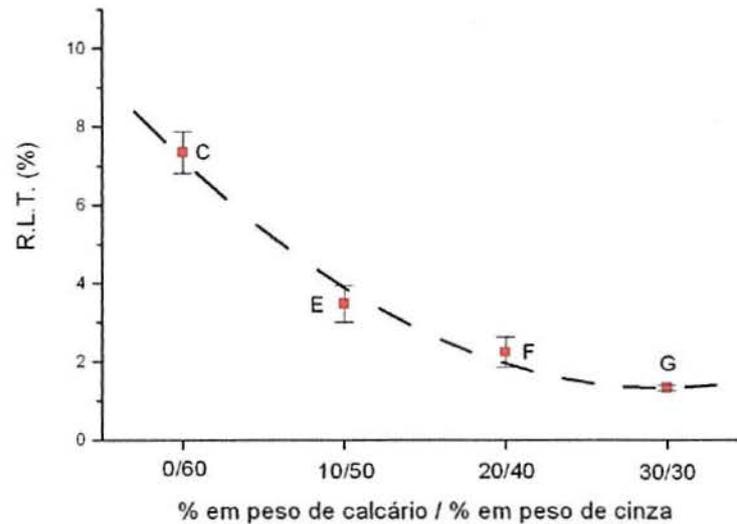


FIGURA 4.19 – Retração linear total (R.L.T.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

O aumento do coeficiente de dilatação das formulações deste grupo frente o aumento do teor de calcário e redução do teor de cinza pode estar correlacionado com o surgimento da fase anortita sódica (Figura 4.14), que segundo BARBA *et al* (1997) conferem aumento no coeficiente de dilatação térmica.

TABELA 4.2 – Coeficiente de dilatação térmica das formulações do grupo cinza-argila-calcário.

Intervalo de Temperatura (°C)	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) Formulação C	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) Formulação E	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) Formulação F	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) Formulação G
650-1000	6,21	6,85	7,38	8,15
500-650	12,13	12,15	12,84	13,06
100-500	6,29	6,35	6,43	7,04

Quanto ao efeito da adição do calcário na resistência mecânica a verde deste grupo de formulações, a Figura 4.20 revela resultados melhores para maiores teores de calcário, possivelmente a um melhor empacotamento devido a inserção do calcário.

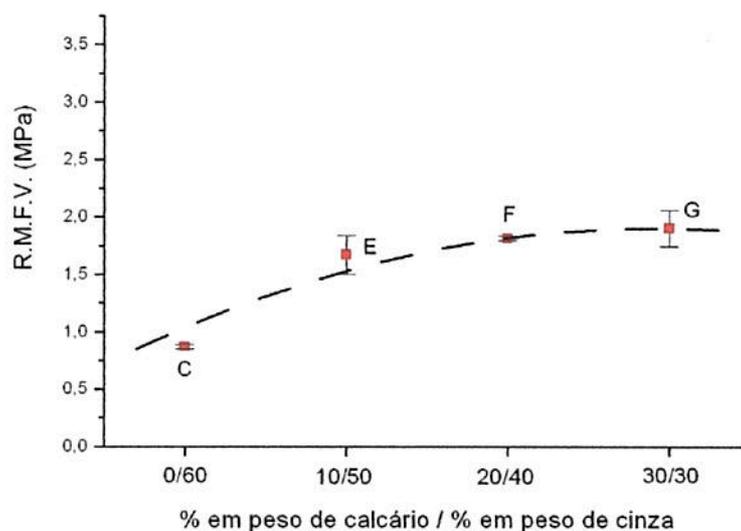


FIGURA 4.20 – Resistência mecânica a verde (R.M.V.) em função dos teores de calcário e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

4.3 - Resultados das Formulações Cinza-Argila-Feldspato

A Figura 4.21 apresenta a variação da resistência mecânica após queima em função de teores crescentes de feldspato (a custa das cinzas) nas massas cerâmicas. A formulação C consta neste mesmo gráfico para fins de comparação.

Na busca de uma justificativa para o aumento verificado da resistência mecânica, a Figura 4.22 apresenta as formulações do grupo cinza-argila-feldspato, destacando o relevante aumento dos óxidos alcalinos frente a crescentes teores de feldspato. Este aumento de óxidos alcalinos aumenta a formação de fase vítrea, promovendo uma melhor densificação e conseqüentemente maior resistência mecânica. Já os óxidos alcalinos terrosos tiveram reduzido suas proporções frente o aumento de feldspato.

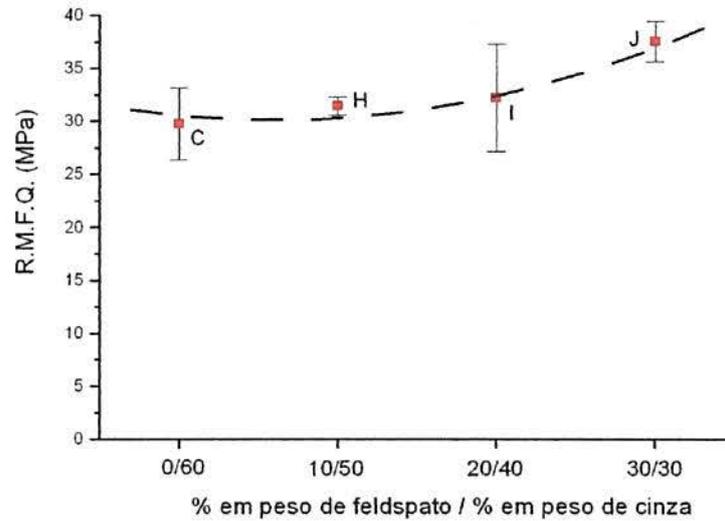


FIGURA 4.21 – Resistência mecânica após queima (R.M.F.Q.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

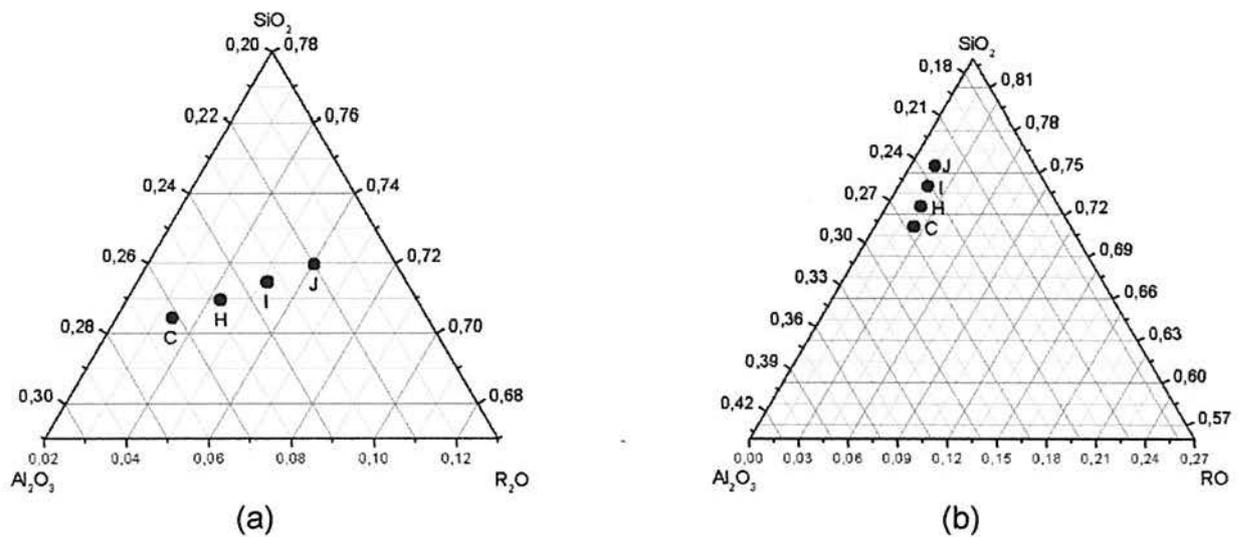


FIGURA 4.22 - Diagrama ternário das formulações do grupo cinza-argila-feldspato mostrando: (a) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, onde R = Na e K (alcalinos); (b) sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$, onde R = Ca e Mg (alcalinos terrosos).

Do mesmo modo que nos outros grupos de formulações, este também apresentou a formação de uma expressiva quantidade de fase amorfa, apontada

por uma banda que eleva o sinal de fundo entre 15 e 35 graus de 2θ (Figura 4.23).

Comparando o difratograma da formulação C (sem feldspato) com o das demais, vê-se que há uma queda na intensidade de seus picos, o que estaria indicando uma maior presença de fase vítrea nas formulações com maiores teores de feldspato.

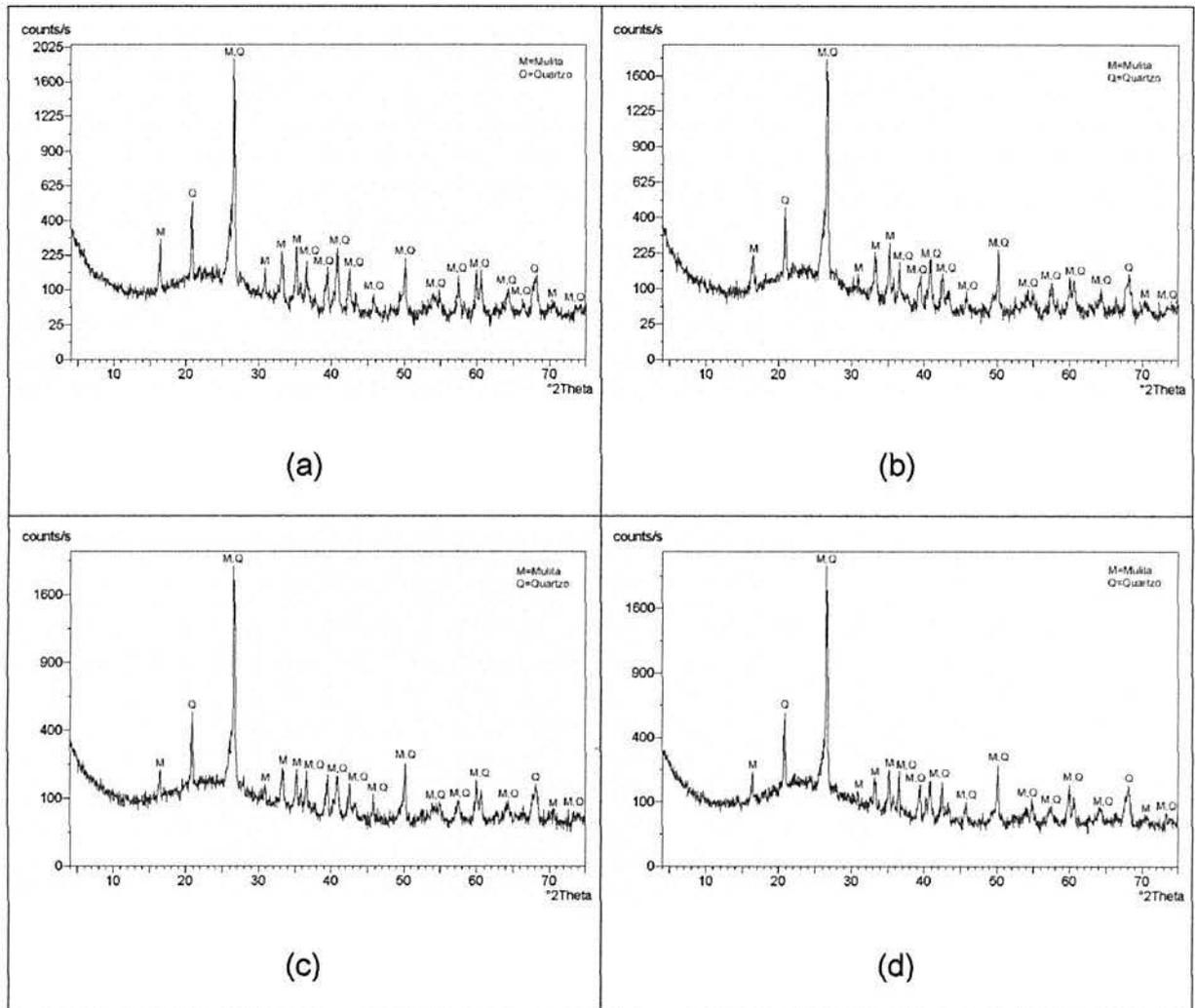


FIGURA 4.23 – Difratogramas: (a) formulação C; (b) formulação H; (c) formulação I e (d) formulação J.

As micrografias da Figura 4.24 mostram alta redução da porosidade nas formulações deste grupo e evidencia uma sinterização predominantemente via fase líquida.

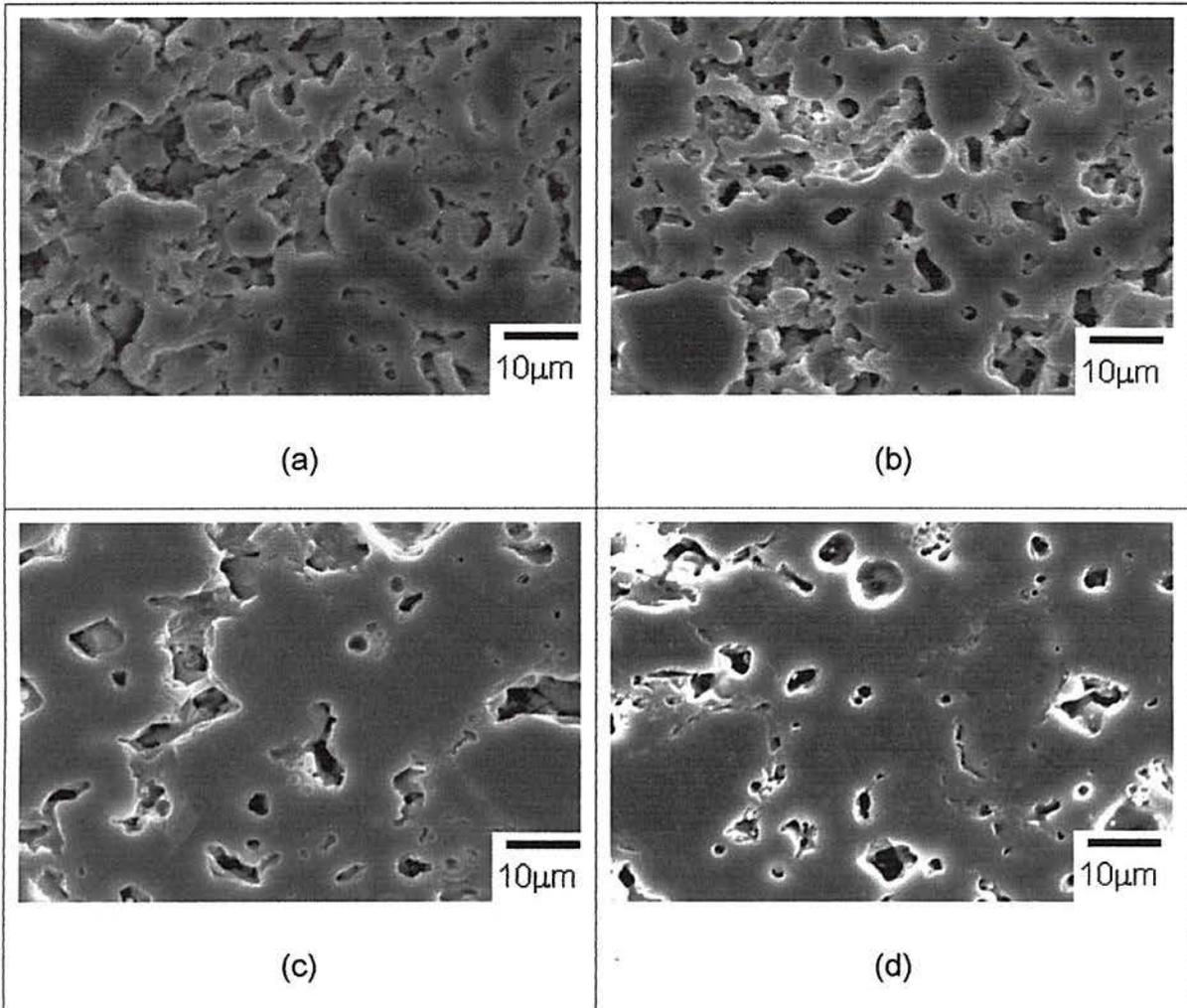


FIGURA 4.24 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura a um aumento de 1000X: (a) formulação C; (b) formulação G; (c) formulação H e (d) formulação I.

Esta ação do feldspato como fundente, promovendo uma densificação mais efetiva dos corpos cerâmicos, é mais claramente percebida no gráfico da Figura 4.25, onde se vê que a porosidade vai-se reduzindo à medida que se eleva o teor

de feldspato. Este fenômeno é promotor sem dúvida da resistência mecânica após queima.

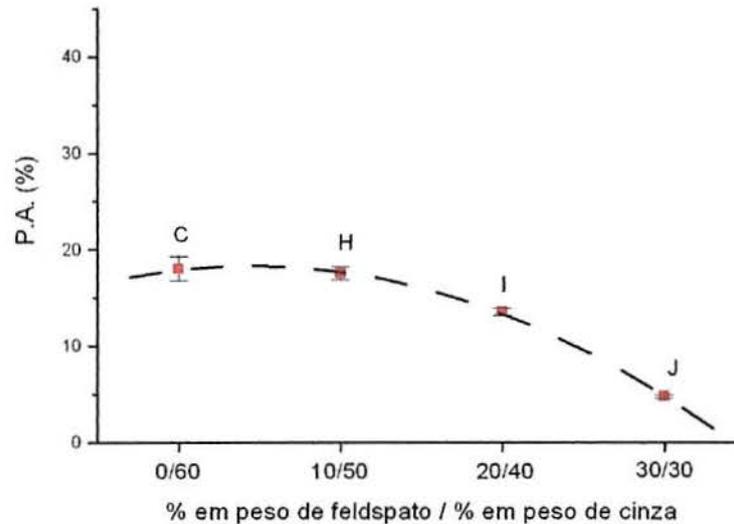


FIGURA 4.25 – Porosidade aparente (P.A.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

O feldspato neste grupo de formulações com a cinza e a argila promoveu também uma significativa redução da absorção de água (Figura 4.26). Com 30% de feldspato chegou-se a uma absorção de água de 2% e resistência mecânica após queima suficiente para classificar a formulação J como grupo de absorção BIb (prensado) da NBR 13818 (ABNT, 1997). De acordo com a mesma norma, a formulação I apresentou condições para ser classificada como grupo de absorção BIIa (prensado), enquanto que a formulação H manteve a mesma classificação da formulação C (grupo de absorção BIIb (prensado)).

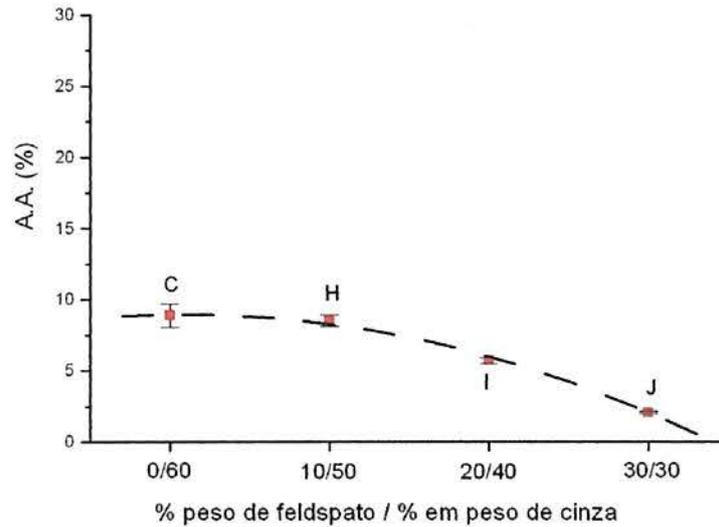


FIGURA 4.26 –Absorção de água (A.A.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

A retração linear total reportada na Figura 4.27 confirma a maior densificação, a custa da porosidade aberta, à medida que é introduzida nas formulações maior quantidade de feldspato em lugar a cinza.

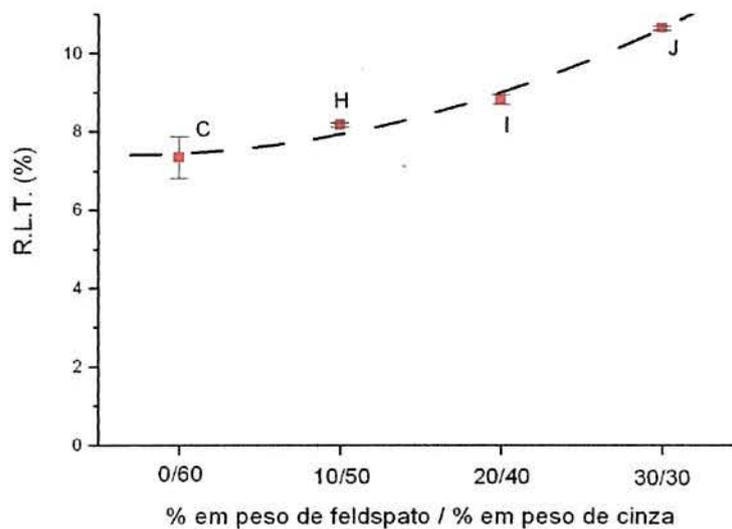


FIGURA 4.27 – Retração linear total (R.L.T.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

Conforme Tabela 4.3, o aumento do teor de feldspato frente a diminuição do teor de cinza, propiciou uma redução no coeficiente de dilatação térmica. Fato esse, pode confirmar a hipótese do aumento de material amorfo frente o aumento do teor de feldspato, pois corpos cerâmicos com maiores quantidades amorfas tendem a apresentar coeficientes de dilatação pequenos, como afirmado por BARBA *et al.* (1997).

TABELA 4.3 – Coeficiente de dilatação térmica das formulações do grupo cinza-argila-feldspato.

Intervalo de Temperatura (°C)	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) Formulação C	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) Formulação H	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) Formulação I	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) Formulação J
650-1000	6,21	6,10	6,03	5,95
500-650	12,13	12,01	11,57	11,11
100-500	6,29	6,13	6,02	5,92

Em se tratando da resistência mecânica dos corpos cerâmicos verdes apontada na Figura 4.28, há um pequeno incremento na resistência mecânica a verde frente o aumento do feldspato, o que pode ser explicado a um melhor empacotamento devido a inserção do feldspato, o qual contribuiu no melhoramento da distribuição granulométrica.

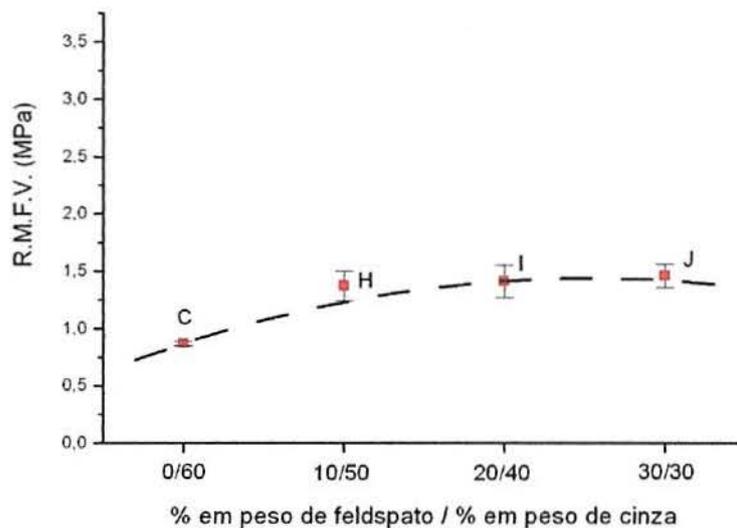


FIGURA 4.28 – Resistência mecânica a verde (R.M.V.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

A perda ao fogo na queima das formulações, apresentada pelo gráfico da Figura 4.29, praticamente não variou. Isto indica que o feldspato não contribui no aumento da perda ao fogo ou possui perda ao fogo análoga a da cinza.

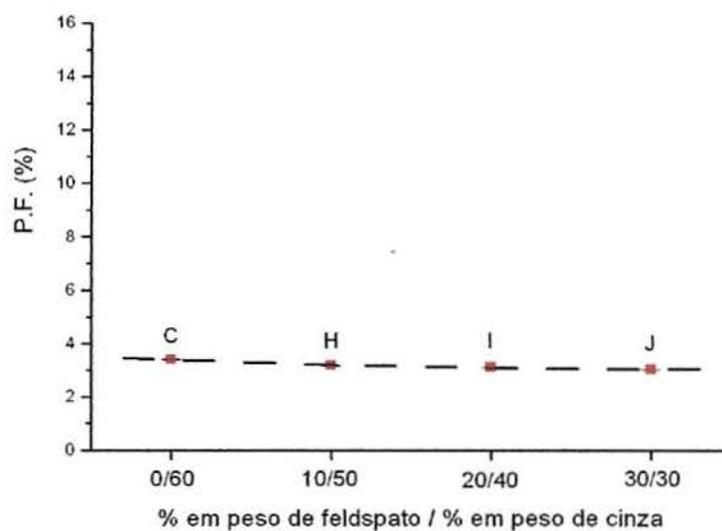


FIGURA 4.29 – Perda ao fogo (P.F.) em função dos teores de feldspato e cinza em formulações com 40% em peso de argila.

CONCLUSÕES

Foi possível obter corpos cerâmicos formulados a partir de argila e cinza de carvão mineral da região de Criciúma com propriedades tecnológicas que obedecem aos requisitos da NBR 13818 (ABNT, 1997) de placas cerâmicas para revestimento.

Por ser um material não-plástico, a cinza operou na redução da plasticidade da massa cerâmica de cinza e argila de estudo, o que explica o decréscimo da resistência mecânica a verde com o aumento do teor de cinza.

A análise microestrutural das formulações do grupo cinza-argila revelou sinterização predominante por fase líquida, mostrando dominância de fase amorfa. Através da análise microestrutural aliado à técnica de difração de raios X, conclui-se que a cinza promoveu uma maior formação de material amorfo em suas formulações com argila, devido a isto, contribuiu para a redução no coeficiente de dilatação térmica destas formulações.

O aumento do teor de cinza em misturas com argila levou a uma melhora da resistência mecânica dos corpos queimados e queda na absorção de água; isto se deve a cinza apresentar apreciável quantidade de material amorfo e baixa perda ao fogo, fatores estes que contribuíram para o aumento da densificação dos corpos cerâmicos destas formulações.

Das quatro formulações contendo cinza e argila, duas formulações (A e B) apresentaram resultados tecnológicos para serem classificadas como BIII e as outras duas (C e D) para serem classificadas como BIIb dos grupos de absorção (prensado) da NBR 13818 (ABNT, 1997). Entretanto, a formulação D (80% em peso de cinza) não obteve em seus corpos verdes a resistência mecânica suficiente para suportar as solicitações que precedem a queima.

A adição de calcário substituindo parte da cinza, em massas cerâmicas contendo 40% em peso de argila, propiciou, como era almejada, apreciável redução da retração linear total, porém esta última ocorreu às custas da perda da resistência mecânica e aumento da absorção de água, esta última é confirmada

pelo aumento da porosidade mostrado em suas micrografias. Mesmo assim, todas as formulações deste grupo (E, F e G) apresentaram resultados tecnicamente bons, suficientes para serem classificadas como grupo de absorção (prensado) BIII da NBR 13818 (ABNT, 1997).

Quando adicionado feldspato substituindo parte da cinza, em massas cerâmicas contendo 40% em peso de argila, foi obtido o fechamento da porosidade, aumento da resistência mecânica e redução da absorção de água.

A alta redução da porosidade nas formulações do grupo cinza-argila-feldspato foi por intermédio de sinterização via fase líquida, a qual é evidenciada pela suas análises micrográficas. Este efeito é devido ao feldspato e sua forte contribuição de elementos fundentes.

Com base nos grupos de absorção (prensado) da NBR 13818 (ABNT, 1997), a formulação H obteve resultados compatíveis a BIIb, a formulação I como BIIa e a formulação J como BIb.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORÓS J. L., BLASCO A., CARCELLER J. V. & SANZ V. 1997. Acordo Esmalte-Suporte (II) Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 02 (01/02). p. 8-16.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA – ANFACER. 2002. Desempenho. <<http://www.anfacer.org.br>>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1997. NBR 13816: Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro (RJ), ABNT, 4 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1997. NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento: especificações e métodos de ensaios. Rio de Janeiro (RJ), ABNT, 78 p.
- BARBA, A.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. & BELTRÁN, V. 1997. *Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas*. 1ª. Edição, Gráficas Castañ (Espanha), 292 p.
- BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I.; MANFREDINI, T.; QUERALT, I.; RINCON, J. M. & ROMERO M. 1999. Design, obtainment and properties of glasses and glass–ceramics from coal fly ash. *Elsevier, Fuel*, p. 271–276.
- BELARDI, G; MASSIMILLA, S. & PIGA, L. 1998. Crystallization of K–L and K–W zeolites from fly-ash. *Elsevier. Resources, Conservation and Recycling*, p. 167–181.
- BROUGH, A.R.; KATZ, A.; SUN, G.-K.; STRUBLE, L.J.; KIRKPATRICK, R.J. & YOUNG, J.F. 2001. Adiabatically cured, alkali-activated cement-based wastefoms containing high levels of fly ash. Formation of zeolites and Al-substituted C-S-H. *Pergamon. Cement and Concrete Research*, p. 1437–1447.
- CARLSON C. L. & ADRIANO D. C. 1993. Environmental impacts of coal combustion residues. *Journal Of Environmental Quality*, p. 227-247.

- CARNEVALE, G. & GUERRIERI, G. 2001. Moagem e Conformação na Fabricação de Pisos e Azulejos. São Paulo (SP): ICE. 211 p.
- CORPO TÉCNICO DA CERÂMICA PORTO FERREIRA. 2000. Análise Crítica das Novas Normas Técnicas de Revestimentos Cerâmicos, Capítulo Segundo: O Fundamental das Normas ISO/NBR sobre Placas Cerâmicas para Revestimento (ISO 13006, ISO 10545, NBR 13817 – NBR 13817 – NBR 13818). Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, p. 7-16.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. 2001. Anuário Mineral Brasileiro - 2001. 30ª edição. Brasília (DF). 404 p.
- EROL, M.; GENÇ, A.; ÖVEÇOĞLU, M. L.; YÜCELEN, E.; KÜÇÜKBAYRAK, S. & TAPTIK, Y. 2000. Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes. Journal of the European Ceramic Society, p. 2209-2214.
- HOLLMANN, J. P. 1996. Experimental methods for engineers. 6ª edição. Mc Graw-Hill, p. 49.
- INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS - CENTRO TÉCNICO AEROESPACIAL. 2002. Carvão, Gaseificação, IGCC. <<http://www.ieav.cta.br/hpenu/b/yuji/carvao.html>>.
- JAHANIAN S. & ROSTAMI H. 2001. Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement. Elsevier. Engineering Structures, p. 736–742.
- KIKUCHI, R. 1999. Application of coal ash to environmental improvement. Transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent. Elsevier. Resources, Conservation and Recycling, p. 333–346.
- KINGERY W. D., UHLMANN D. R. & BOWEN H. K. 1976. Introduction to ceramics. 2ª ed.. USA: John Wiley & Sons Inc. 1032 p.
- LEROY, C.; FERRO, M. C.; MONTEIRO, R. C. C. & FERNANDES, M. H. V. 2001. Production of glass-ceramics from coal ashes. Journal of the European Ceramic Society, p. 195-202.

- LIN, C.; LO, S.; LIN, H. & LEE, Y. 1998. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. Elsevier. *Journal of Hazardous Materials*, p. 217–226.
- OLIVEIRA, A. P. N. 2000. Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. *Revista Cerâmica Industrial*, São Paulo, p. 37-47.
- PALOMO A., GRUTZECK M. W. & BLANCO M. T. 1999. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. Pergamon, *Cement and Concrete Research*, p. 1323–1329.
- PARK M., CHOI C. L., LIM W. T., KIM M. C., CHOI J. & HEO N. H. 2001. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. Elsevier. *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 81–89.
- PEDRASSANI, J. 2001. Caracterização do sienito Piquiri como fundente cerâmico. Dissertação de Mestrado. PPGEM – UFRGS. Porto Alegre (RS) 115 p.
- QUEROL, X.; UMAÑA, J. C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M. J. & GARCIA-ROJO, E. 2001. Synthesis of zeolites from ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. Elsevier. *Fuel*, p. 857-865.
- RANDALL, M. 1991. Fundamentals of sintering. *Engineered Materials Handbook: ASM*, p. 268.
- RICHERSON, D. W. 1991. Forming and Predensification, and Nontraditional Densification Processes. *Engineered Materials Handbook: ASM*, p. 123 - 125.
- RUSTU S. K. 2002 *Coal Combustion Products*, American Coal Ash Association, <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/coal/874499.pdf>>.
- SANCHEZ, E.; ORTS, M. J.; GARCÍA-TEN, J. & CANTAVELLA, V. 2001. 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. *Revista Cerâmica Industrial*, São Paulo (SP), p. 15-22.

- SANTOS, P. S. 1989. Ciência e Tecnologia de Argilas. Volume 1. 2ª Edição. São Paulo (SP): Edgard Blücher Ltda. 408 p.
- SCHEIBE, L. F. 2002. O carvão em Santa Catarina: mineração e conseqüências ambientais. Meio Ambiente e Carvão. Impactos da exploração e utilização. Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental – nº 2. FEPAM. p. 45.
- SICHIERI, E. P. 2002. Guia para Revestimentos Cerâmicos. <<http://www.eesc.usp.br/sap/docentes/sichieri/sichieri.html>>.
- SILVA, A. G. P. & ALVES JÚNIOR, C. 1998. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. Revista Cerâmica, São Paulo (SP).
- STEENBRUGGEN, G. & HOLLMAN, G.G. 1998. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. Elsevier. Journal of Geochemical Exploration, p. 305–309.
- U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. 2002. Internacional energy outlook 2002. Electronic Access and Related Reports Energy Information Administration. Office of Integrated Analysis and Forecasting. <<http://www.eia.doe.gov>>.
- VAN VLACK, L. H. 1973. Propriedades dos materiais cerâmicos. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 319 p.